

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA DETECÇÃO SENSÍVEL DE ATRAZINA

Wesithon A. de Lima¹; Samuel A. M. Braga^{1 1}; Ruan S. Santana¹; Marília de A. Oliveira²; Roselayne F. Furtado³; Carlucio R. Alves⁴.

¹Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia, CCT, email: wesithon.auday@aluno.uece.br

¹Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia, CCT, email: samuel.menezes@aluno.uece.br

¹Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia, CCT, email: ruan.santana@aluno.uece.br

²Universidade Estadual do Ceará, Rede Nordeste de Biotecnologia – RENORBIO, email:

marilia.albuquerque@uece.br

³Embrapa Agroindústrias Tropical, Laboratório de Embalagens, email: roselayne.furtado@embrapa.br

⁴Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia, CCT, email: carlucio.alves@uece.br

Palavras-Chave: MIP; Voltametria; Potenciometria.

Introdução

Alguns dos principais agrotóxicos utilizados no Brasil são dos tipos inseticidas, herbicidas e fungicidas. Segundo a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) os herbicidas são produtos químicos capazes de matar ou inibir o crescimento específico de plantas indesejadas. Um destes herbicidas amplamente utilizados é a atrazina (DA COSTA GONZAGA et al., 2024), a qual atua como inibidor da fotossíntese (GOMES DE ÁVILA et al., 2009) e pode atuar como disruptor endócrino ou causar efeitos carcinogênicos, dependendo da concentração (CHEN et al., 2022), porém detectar sua contaminação costuma ser cara e difícil.

Um método alternativo para detecção de atrazina são os sensores eletroquímicos nanoestruturados baseados em polímeros molecularmente impressos (MIPs). Eles podem operar potenciodinâmico ou potencioestaticamente, tendo como resposta a variação na corrente elétrica que é proporcional a concentração do analito. A versatilidade das técnicas eletroquímicas e os menores limites de detecção entre várias outras técnicas analíticas, associados aos baixos custos de aquisição fazem com que sejam, amplamente, recomendados para a determinação de contaminantes.

A impressão molecular é uma técnica baseada no conceito de interações biomoleculares (por exemplo, enzima-substrato) em que a partir de uma molécula modelo (template) se sintetiza uma estrutura rígida tridimensional (polímero) com cavidades que possuem afinidade para com esse template. No fundo imprime-se uma “memória” na fase de produção do polímero, que passa a ter cavidades complementares em forma, tamanho e posição dos grupos funcionais a essa molécula modelo permitindo criar um efeito de reconhecimento molecular (DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015; HOREMANS et al., 2010)

Este trabalho teve como objetivo desenvolver sensores eletroquímicos nanoestruturados para detecção de atrazina, baseados em polímeros molecularmente impressos, a partir de síntese química, na presença de nanomateriais.

Material e Métodos

Síntese do Polímero Molecularmente Impresso (MIP)

Para a síntese do MIP, foi adaptada a metodologia descrita por Zhao *et al.*, e exposta na Figura 1. Uma outra amostra nomeada de NIP também foi preparada seguindo a mesma metodologia, porém sem adicionar atrazina.

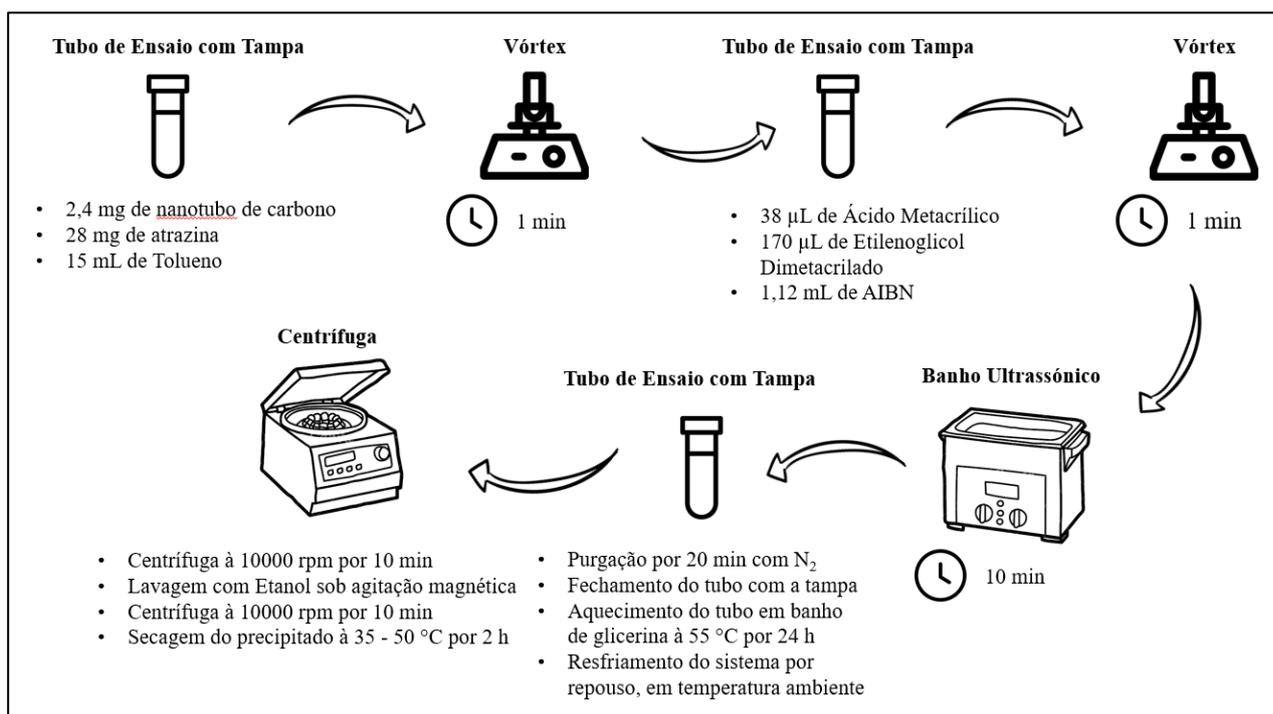


Figura 1: Metodologia para síntese do MIP

Espectroscopia de Infravermelho FTIR

Espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer Brand FT-IR, modelo Spectrum Two. As análises foram realizadas usando pastilhas KBr em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

Voltametria Cíclica

As medições eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato (Autolab/PGSTAT12), software NOVA (v.4.9.007) e uma célula com três eletrodos: uma referência de Ag/AgCl, um auxiliar de platina e um de carbono vítreo como eletrodo de trabalho com 3 mm de diâmetro.

Foram preparadas suspensões de 0,003% do MIP e do NIP em 1 mL de água destilada, seguido de sonicação por 30 min. O eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi limpo esfregando suavemente sua superfície em uma flanela embebida com uma suspensão de alumina de 0,3 µm e então lavado com água destilada e sonicado por 25 min. Então, 8 µL de cada suspensão previamente preparada foi pingada na superfície do GCE, seguido de secagem por 40 min com

uma lâmpada infravermelha. Após esta etapa, o eletrodo com o MIP foi imerso em solução de metanol/ácido acético 7:3 (v/v) por 15 min para remover a atrazina, lavado com água destilada e seco por 3 a 5 min usando uma lâmpada infravermelha.

O MIP foi imerso em soluções de atrazina de 1, 3, 10, 30 e 50 mg/L por 60 min, seguido de lavagem e secagem por 3 a 5 min usando uma lâmpada infravermelha. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos usando 4 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e solução de KCl 1 M como meio eletrolítico em uma janela de potencial de -0,20 a 0,80 V a 50 mVs^{-1} . A análise de voltametria de pulso diferencial (DPV) foi realizada usando 4 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em 1 M KCl e tampão fosfato pH 4,0 em uma janela de potencial de -0,20 a 0,80 V a 50 mVs^{-1} , com um passo de 0,001 V, amplitude e tempo de modulação de 0,04 V e 0,05 s, respectivamente, e tempo de intervalo de 0,5 s.

Resultados e Discussão

Espectroscopia de Infravermelho FTIR

O processo de polimerização para obtenção do MIP foi caracterizado por análise de FTIR, com bandas características do polímero sintetizado presente na figura 1. Trabalhos prévios observaram a presença de poli(ácido metacrílico) no espectro de infravermelho na região de 3452 cm^{-1} referente as vibrações do grupo hidroxila (ADU et al., 2020; PAVIA, [s.d.]), nas frequências de estiramentos assimétricos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ entre 2989 e 2953 cm^{-1} (PAVIA, [s.d.]; SEGATELLI et al., 2010), uma banda em 1725 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ e uma banda na região em torno de 1634 cm^{-1} , característica do alongamento das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ de grupos vinílicos não reagidos do ácido metacrílico (SEGATELLI et al., 2010).

A literatura apresenta o espectro do agente reticulante utilizado na preparação do MIP, o etilenoglicol dimetacrilato, revelou bandas em 1455 e 1386 cm^{-1} , correspondentes à deformação angular dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente, e em 1164 cm^{-1} , atribuída ao $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$ do grupo éster (PAVIA, [s.d.]; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, [s.d.]). As bandas características da molécula de atrazina se sobrepuseram às do polímero, como a de 3260 cm^{-1} , associada às ligações $\text{N}-\text{H}$ das aminas secundárias, e a de 3117 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}-\text{H}$. Também foram identificadas bandas na faixa de 1350 a 1000 cm^{-1} , indicando estiramento $\text{C}-\text{N}$, e um estiramento $\text{C}=\text{N}$ em 1640 cm^{-1} , que provavelmente se deslocou para 1634 cm^{-1} . A ligação $\text{C}-\text{Cl}$ foi observada a 1044 cm^{-1} no MIP-WA (GOMES DE ÁVILA et al., 2009; PAVIA, [s.d.]; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, [s.d.]).

A Figura 2 apresenta o espectro da atrazina, destacando suas bandas de vibração características. Em 3262 cm^{-1} , foi detectada a deformação axial $\text{N}-\text{H}$, tanto simétrica quanto assimétrica. As ligações $\text{N}-\text{H}$ das aminas secundárias absorveram próximo a 1500 cm^{-1} , com deformação angular fora do plano por volta de 800 cm^{-1} . O estiramento das ligações $\text{C}-\text{H}$ alifáticas foi observado entre 3117 e 2872 cm^{-1} , com a deformação do grupo $-\text{CH}_3$ em torno de 1407 cm^{-1} . Estiramentos de ligações $\text{C}-\text{N}$ foram encontrados na faixa de 1350 a 1000 cm^{-1} , enquanto os estiramentos $\text{C}=\text{N}$, situados entre 1690 e 1640 cm^{-1} , apresentaram deformação em torno de 1550 cm^{-1} . A ligação $\text{Cr}-\text{Cl}$, característica da atrazina, foi detectada entre 1100 e 1035 cm^{-1} (GOMES DE ÁVILA et al., 2009; PAVIA, [s.d.]).

Os estiramentos referentes ao nanotubo de carbono estão presentes entre $1.350 - 1.550 \text{ cm}^{-1}$ associado às vibrações de ligação $\text{C}=\text{C}$ na estrutura dos nanotubos, $1.580 - 1.590 \text{ cm}^{-1}$ referente a vibração tangencial relacionada às ligações sp^2 do grafeno e $500 - 1.000 \text{ cm}^{-1}$

dependendo da configuração dos nanotubos, pode-se observar bandas relacionadas às vibrações radiais e axiais.

O NIP é composto por polímeros reticulados, cujas frequências de espectro refletem as características do ácido metacrílico e do etilenoglicol dimetacrilato. As bandas específicas do polímero estão associadas a grupos OH, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$, enquanto as bandas específicas do agente reticulante correspondem às ligações $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ e $\text{OC}(\text{O})-\text{C}$, todas elas também presentes no espectro do NIP.

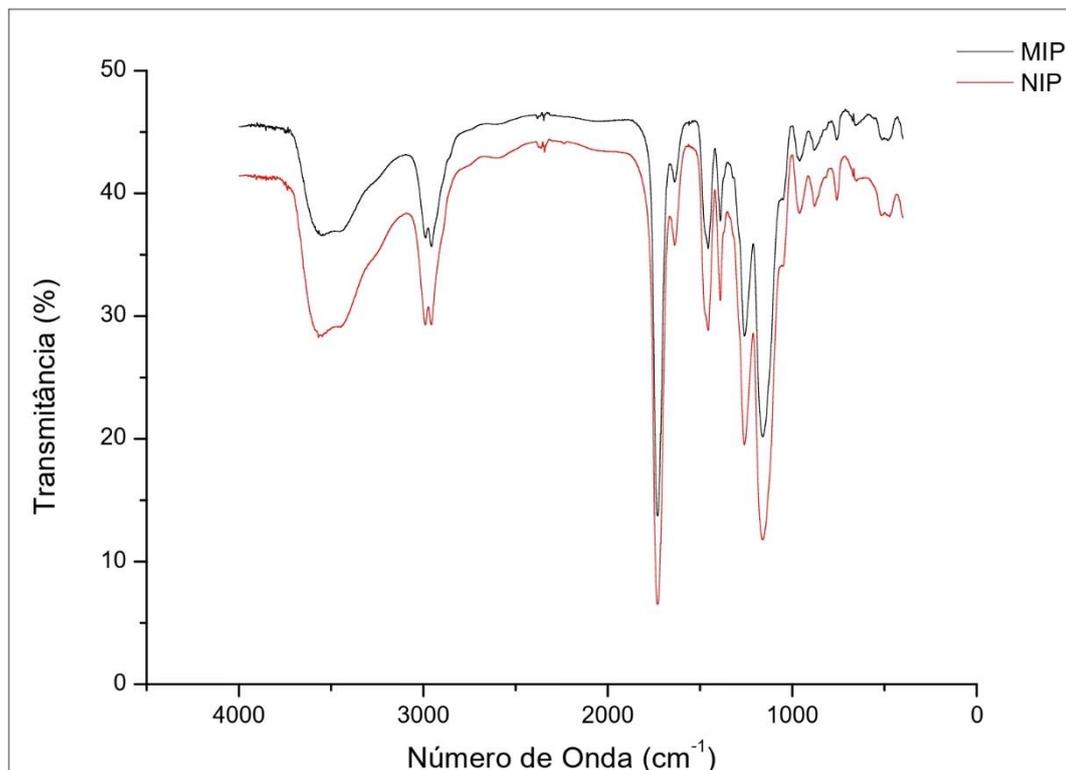


Figura 2. Espectros de FTIR do polímero molecularmente impresso (MIP) e o polímero sem impressão (NIP).

Voltametria Cíclica

As medições eletroquímicas demonstraram que houve diferenciação na corrente elétrica para o polímero molecularmente impresso com atrazina (MIP) e sem atrazina (MIP SA) em relação ao seu controle (NIP). A figura 2 mostra esse comportamento incluindo o teste de adição de atrazina, após a primeira retirada, variando sua concentração de 1 a 50 mg/L. Os valores de oxidação e redução através da corrente de pico para o MIP foram $-3,33$ e $2,67 \mu\text{A}$. Após a retirada da atrazina do MIP aos picos de oxiredução subiram para $-3,53$ e $2,91 \mu\text{A}$ respectivamente.

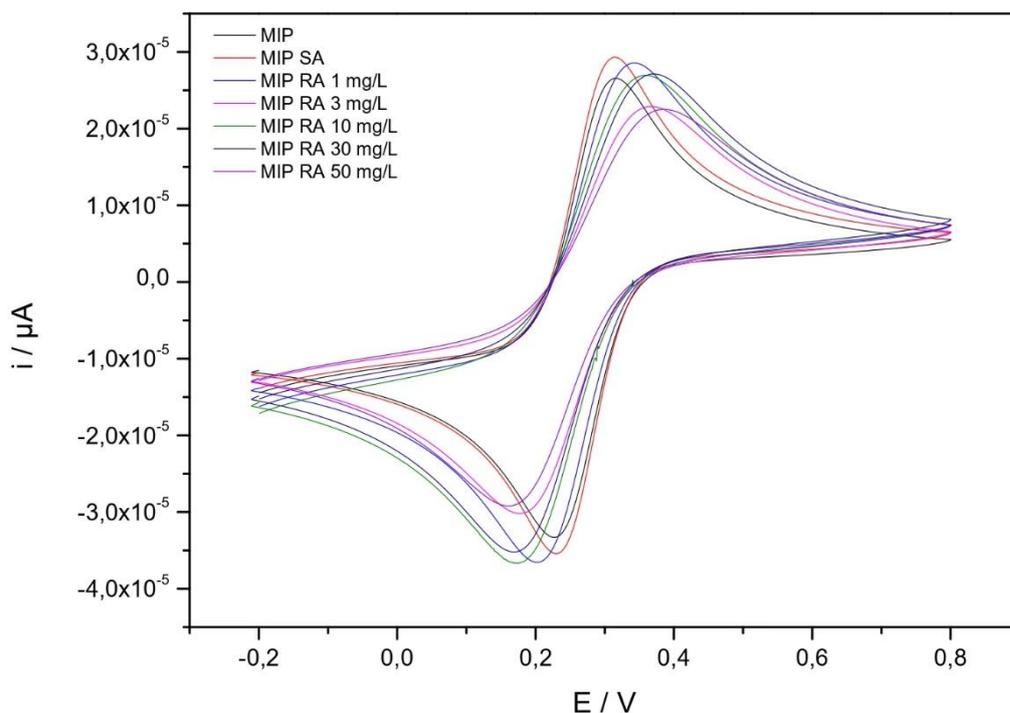


Figura 3. Voltamogramas cíclicos para polímeros molecularmente impressos com atrazina (MIP), sem atrazina (MIP SA) e após imersão em soluções de atrazina variando a concentração de 1 a 50 mg/L (MIP RA).

Após a retirada de atrazina da matriz polimérica foi avaliado o teste de recolocação variando a concentração para observar o pico de oxidação onde ocorre a saturação. Observou-se que a concentração é inversamente proporcional a corrente elétrica nesse sistema, pois os valores de corrente de oxidação decresceram para os MIP RA de 1 mg/L (-3,64 μ A) a 10 mg/L (-3,61 μ A). os valores da corrente de para concentrações maiores de 30 e 50 mg/L foram de -3,51 e -2,90 μ A respectivamente.

Conclusões

Esses resultados sugerem o potencial do polímero molecularmente impresso nanoestruturado como ferramenta alternativa para detecção de atrazina na forma de traços durante o monitoramento ambiental de pesticidas, o que contribui para a segurança ambiental e a saúde pública.

Agradecimentos

Em agradecimento a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento (FUNCAP) e ao Sistema de Laboratórios em Nanotecnologia e Biomateriais (SisNaBio).

Referências



ADU, A. A. et al. Synthesis, characterization and evaluation of swelling ratio on magnetic p53-poly-(MAA-co_EDGMA)@GO-Fe₃O₄(MIP@GO-Fe₃)₄ based p53 protein and graphene oxide from kusambi wood (*Schleichera oleosa*). **Journal of Materials Reserch and Technology**, p. 1–9, 2 ago. 2020.

CHEN, Q. et al. Visible-light-driven molecularly imprinted self-powered sensor for atrazine with high sensitivity and selectivity by separating photoanode from recognition element. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 360, p. 131670, jun. 2022.

DA COSTA GONZAGA, M. L. et al. Synthesis and application of poly(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) as molecularly imprinted polymer in electrochemical sensor for atrazine detection. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2024.

DE OLIVEIRA ALVES, L. T. et al. Síntese e caracterização de MIP com fenilalanina visando sua aplicação na técnica de SPE. **Polimeros**, v. 25, n. 6, p. 596–605, 1 nov. 2015.

GOMES DE ÁVILA, L. et al. FORMULAÇÕES DE ATRAZINA EM XEROGÉIS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO. **Quim. Nova**. [s.l: s.n.].

HOREMANS, F. et al. MIP-based sensor platforms for the detection of histamine in the nano- and micromolar range in aqueous media. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 148, n. 2, p. 392–398, 15 jul. 2010.

PAVIA, D. L. ; L. G. M. ; K. G. S. Introduction to Apectroscopy: A guide for students of organic chemistry. 3o ed. Bellingha, Washington: [s.n.].

SEGATELLI, M. G. et al. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 6, p. 325–333, jun. 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7o ed. New York: [s.n.].