

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS IMPRESSOS MOLECULARMENTE PARA SENSORES ELETROQUÍMICOS DE PESTICIDAS

Manuela de Menezes Ridolfi (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Paulo Sérgio Alves Scarparo (PQ), Jean Halison de Oliveira (PQ), Marcos Rogério Guilherme (PQ), Andrelson Wellington Rinaldi (Coorientador), Emerson Marcelo Giroto (Orientador). E-mail: emgirotto@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Química / Química Inorgânica

Palavras-chave: Glifosato, Quitosana, Sensor Eletroquímico

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados preliminares do desenvolvimento de sensores baseados em quitosana para detecção eletroquímica de glifosato. A partir de técnicas eletroquímicas foi possível identificar os picos de oxidação e redução da quitosana, e para o material quitosana contendo glifosato, foi possível observar que não houve variação do potencial de oxirredução, quando comparou-se os materiais puros e aqueles contendo o glifosato, além disso, não foi observada variação expressiva na corrente capacitiva, a penas o surgimento de um pico de redução discreto do material contendo o glifosato.

INTRODUÇÃO

O glifosato (GLI), quimicamente conhecido como N-(fosfonometil) glicina, consolidou-se como um dos herbicidas mais amplamente utilizados em escala global desde sua introdução comercial pela Monsanto na década de 1970 sob a marca Roundup. Sua eficácia, versatilidade e custo relativamente baixo o tornaram uma ferramenta indispensável para o controle de ervas daninhas em diversas culturas agrícolas, desde a soja e o milho até o algodão, tanto em sistemas de cultivo convencional quanto em culturas geneticamente modificadas para serem resistentes ao glifosato. (De Castilhos Ghisi et al., 2020)

No entanto, apesar de sua utilidade agrônômica, o glifosato tem sido objeto de crescente preocupação devido aos seus potenciais impactos toxicológicos e ambientais. Estudos científicos indicam que o glifosato é quimicamente estável em água e resistente à degradação fotolítica, o que lhe permite persistir no ambiente por longos períodos. Sua alta solubilidade em água facilita sua dispersão em corpos d'água, solos e até mesmo na atmosfera, elevando o risco de contaminação ambiental e exposição humana. Em 2015, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), uma agência da Organização Mundial da Saúde (OMS), classificou o glifosato como "provavelmente carcinogênico para humanos", com base em evidências limitadas de carcinogenicidade em humanos e evidências suficientes

em animais. Além dos riscos carcinogênicos, pesquisas indicam que a exposição ao glifosato pode estar associada a problemas reprodutivos, distúrbios endócrinos e danos ao fígado e rins, além de toxicidade para a vida aquática. A persistência ambiental a longo prazo e o amplo perfil toxicológico do glifosato, apesar de sua utilidade agrícola, sublinham um desafio global crítico e contínuo que exige soluções de monitoramento robustas e acessíveis.(De Castilhos Ghisi et al., 2020)

A detecção precisa e sensível do glifosato em amostras ambientais representa um desafio significativo, dadas suas baixas concentrações e a presença de interferentes complexos. Métodos analíticos tradicionais, como a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS) e a cromatografia gasosa (GC), embora ofereçam alta sensibilidade e especificidade, são dispendiosos, demorados e exigem equipamentos sofisticados e pessoal altamente treinado. A complexidade e o custo dessas técnicas limitam sua aplicação em monitoramento de campo e em larga escala. Em resposta a essas limitações, os sensores eletroquímicos surgem como uma alternativa altamente promissora para a detecção de glifosato. Estes dispositivos oferecem diversas vantagens, incluindo simplicidade operacional, baixo custo de fabricação, resposta rápida e a capacidade de serem miniaturizados para aplicações em campo.(Feng; Soric; Boutin, 2020)

A quitosana (CS), um polímero natural derivado da desacetilação da quitina, foi a escolha de material para a fabricação dos MIPs neste projeto. Suas propriedades biocompatíveis, biodegradáveis, baixa toxicidade e múltiplas funcionalidades químicas (grupos hidroxila e amino) a tornam altamente versátil para aplicações em sensores. A quitosana pode ser facilmente modificada e utilizada para criar MIPs através de processos de eletrodeposição, onde o polímero é depositado eletroquimicamente em um substrato condutor. Suas notáveis propriedades de adsorção também contribuem para a ligação a uma variedade de moléculas orgânicas, incluindo pesticidas.(Karrat et al., 2020)

Nesse contexto, a presente trabalhou desenvolveu um substrato baseados em quitosana contendo moléculas de glifosato para detecção do próprio glifosato. Esses sítios são criados durante um processo de polimerização na presença de uma molécula alvo (o glifosato), e após a remoção do molde, os MIPs retêm cavidades que são complementares em tamanho, forma e funcionalidade química ao analito de interesse, permitindo uma religação seletiva e com alta afinidade. Os MIPs são altamente atrativos para o desenvolvimento de ferramentas analíticas devido a uma série de propriedades vantajosas: são robustos, exibem alta resistência física e química, são inertes, de baixo custo e relativamente fáceis de sintetizar.(Pichon; Delaunay; Combès, 2020)

MATERIAIS E MÉTODOS

O sensor foi desenvolvido utilizando quitosana e glifosato como materiais principais, com macroeletrodos de platina como substrato. A Figura 1 apresenta uma foto do aparato utilizado para promover a síntese eletroquímica dos materiais. A síntese dos polímeros impressos molecularmente (MIPs) de quitosana foi realizada

por eletrodeposição via voltametria cíclica, seguida de ligação cruzada e remoção do molde.

A solução de quitosana foi preparada a partir de 1,0 g do polímero, que foi dissolvido de 100 mL de ácido acético 0,1 mol/L, seguido de agitação à temperatura ambiente por 24 h, para formação de uma solução homogênea. Em seguida, foi adicionado 1 mg de glifosato para cada 1 mL de solução de quitosana.

Com um auxílio do equipamento da AUTOLAB de modelo PGStat10, foi realizado a técnica de voltametria cíclica, com placas de platina como eletrodo de trabalho e contra eletrodo, e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo referência. Realizou-se 15 varreduras, variando o potencial de -1,0 V a 1,0 V, com taxa de varredura de 80 mV/s, na solução de quitosana e suspensão de GLI-CS.



Figura 1 – Equipamento para realização da técnica de potenciometria

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O procedimento de síntese se deu a partir de voltametria cíclica, para determinar o potencial de oxirredução dos materiais. Vale destacar que empregou-se eletrodos de Pt como contra eletrodo e trabalho e como referência utilizou-se eletrodo saturado de Calomelano (ESC). O voltamograma da solução de quitosana pura (Figura 2A) apresenta um par de picos de oxidação e redução característicos. Com a adição de glifosato (Figura 2B), o pico de redução se torna mais proeminente, enquanto o pico de oxidação também sofre alterações, as análises voltamétricas revelaram uma interação significativa entre a quitosana e o glifosato. Além disso, essas mudanças indicam que a quitosana, atuando como um material sensor no eletrodo, interage eletroquimicamente com o glifosato.

A diferença observada na corrente de pico demonstra que a técnica é eficaz para a detecção da presença de glifosato na solução. A alteração no sinal, sem mudança no potencial, é a base para o uso da quitosana na detecção de glifosato.

Os voltamogramas revelaram que, tanto na presença de quitosana pura quanto na solução com glifosato, os picos de redução e oxidação permanecem nos mesmos potenciais, aproximadamente -0,25 V e 0,1 V, respectivamente. A constância desses potenciais sugere que o mecanismo fundamental da reação eletroquímica da quitosana não é alterado pelo glifosato, fato que potencializa possíveis estudos para a aplicação do material como substrato para detecção desta espécie.

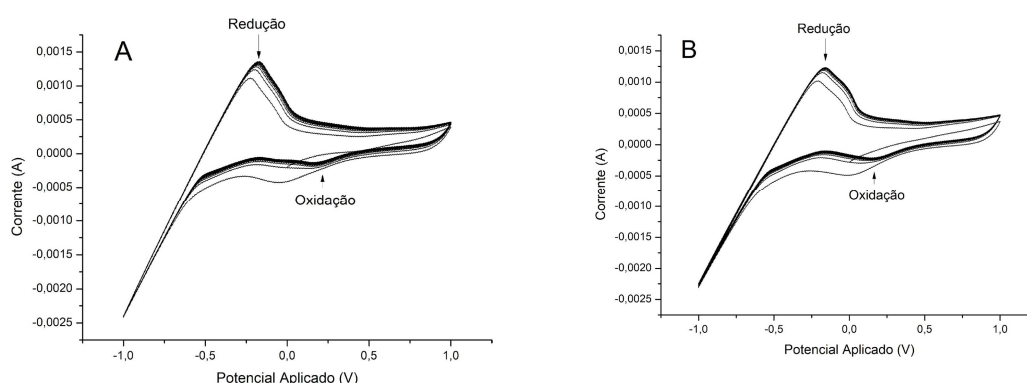


Figura 2 – Voltamograma cíclico da (A) solução de quitosana e da (B) suspensão GLI-CS.

CONCLUSÕES

Os resultados revelaram o potencial da quitosana para ser aplicada como substrato para detecção eletroquímica de glifosato, contudo, estes resultados são apenas os primeiros realizados para detecção de espécies consideradas poluentes emergentes, que promovem danos diversos ao meio ambiente e ao ser humano.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro, à Universidade Estadual de Maringá (UEM), ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) e aos Grupos LMSen e Rinaldi Research Group.

REFERÊNCIAS

- DE CASTILHOS GHISI, Nédia *et al.* Glyphosate and its toxicology: A scientometric review. **Science of The Total Environment**, v. 733, p. 139359, set. 2020.
- FENG, Dan; SORIC, Audrey; BOUTIN, Olivier. Treatment technologies and degradation pathways of glyphosate: A critical review. **Science of The Total Environment**, v. 742, p. 140559, nov. 2020.
- KARRAT, Abdelhafid *et al.* Applications of Chitosan in Molecularly and Ion Imprinted Polymers. **Chemistry Africa**, v. 3, n. 3, p. 513–533, set. 2020.
- PICHON, Valérie; DELAUNAY, Nathalie; COMBÈS, Audrey. Sample Preparation Using Molecularly Imprinted Polymers. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 16–33, 7 jan. 2020.