

SENSOR ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO

BRUNO VASCONCELLOS LOPES¹; MARCELY ECHEVERRIA OLIVEIRA²; BETTY BRAGA GALLO³; RAPHAEL DORNELES CALDEIRA BALBONI⁴; ANDREI BORGES LA ROSA⁵; NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO⁶

¹Universidade Federal de Pelotas - UFPel – lopesbruno13@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas - UFPel – marcelyecheverria@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas - UFPel – bettybraga@yahoo.com.br

⁴Universidade Federal de Pelotas - UFPel – raphael.balboni@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas - UFPel – andreilarosa@hotmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas - UFPel – neftali@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

No início dos anos 1950 com a denominada "revolução verde" emergiu a utilização dos agrotóxicos que tem por definição simplificada substâncias químicas destinadas ao controle, destruição ou prevenção, direta ou indiretamente, de agentes patogênicos em culturas (LOPES e ALBUQUERQUE, 2018). Atualmente a comercialização e aplicação dos agrotóxicos em monoculturas transgênicas se dá em larga escala, dentre eles o mais utilizado no mundo é o glifosato (GLY), o qual é um produto orgânico sintético utilizado para controle e destruição de 'erva daninha' eliminando a competição por nutrientes, luz e água, assim, melhora a produtividade resistente a substância.

A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2017), admite que o GLY pode causar câncer em animais tratados em laboratório, isto é, carcinogênico além disso, possui potencial mutagênico ocasionando alterações na estrutura do DNA e nas estruturas cromossômicas das células humanas. Thongprakaisang e colaboradores (2013) salienta que mesmo em concentrações traço o glifosato induz a proliferação de células anômalas, causando o câncer de mama. Outros trabalhos ressaltam os malefícios do GLY para o meio ambiente com interações prejudiciais para insetos, artrópodes, vermes e animais marinhos (RICHMOND, 2018) o que torna o monitoramento do mesmo no ambiente cada vez mais importante. Segundo a legislação o nível máximo permitido de GLY na água potável no Brasil é de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$, nos EUA é 700 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e União Europeia é de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (ANVISA, 2016; REYNOSO et al., 2019).

Existem diversos métodos analíticos para detectar baixas concentrações de GLY em amostras ambientais e de alimentos, obtendo resultados com alta seletividade e precisão (HIRD, 2008). Todavia, a maioria deles é baseada em cromatografia gasosa e líquida acoplada a espectrometria de massa, no qual demanda pessoal qualificado, preparo de amostra oneroso e possui um alto custo para a realização e o custo (KUMAR et al., 2015; AKYÜZ et al., 2017; REYNOSO et al., 2019). Neste contexto, o monitoramento contínuo dos poluentes GLY tornam-se um desafio.

Uma alternativa viável aos desafios é a utilização de sensores eletroquímicos em que se fez possível com a adoção de nanomateriais possibilitando a aplicabilidade, seletividade e reprodutividade (MARTINS e TRINDADE, 2012). Dentre os materiais estão aqueles a base de carbono, como o óxido de grafeno, e nanopartículas metálicas, visto que possuem alta condutividade elétrica e alta área superficial proporcionando a identificação de diversos compostos.

São utilizados como substratos diversos materiais a base ultrafinas de carbono modificado como o filme polimérico de poliimida (comercialmente fita

Kapton®) em que é desenvolvido pela técnica de indução a laser de grafeno, tal técnica, é mais rápida, barata e simples, quando comparado às demais existentes para criação do óxido de grafeno (LIN et al., 2014). Os sensores são modificados pela técnica de *Drop-Casting* de nanocompósito de CuNPs/GO que a interação entre as estruturas de grafeno com as nanopartículas permitindo a modulação de propriedades e a aplicação dos sensores no monitoramento dos agrotóxicos.

2. METODOLOGIA

A metodologia utilizada para a síntese das CuNPs foi de QIU e colaboradores (2012), em que consiste na técnica de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas para formação de CuNPs para desempenho catalítico e eletroquímico.

Para a síntese do óxido de grafeno (GO) foi aplicado o método de Hummers e Offeman (1958) adaptado por Carreño e colaboradores (2015). Onde o grafite é oxidado para produção do GO.

Para formar o nanocompósito de CuNPs/GO foi preparado duas soluções com 4mg de GO (Item 2.2) diluídos e 8 mg de CuNPs diluído em 1 ml de água deionizada, homogeneizado em ultrassom e posteriormente em vórtex.

2.1. SÍNTESE DO SENSOR

Para obtenção dos sensores foi desenvolvido um chip de três eletrodos em que utilizou-se como transdutor substrato vítreo de carbono-grafeno que consiste na utilização de filme polimérico Kapton (Poliimida) fixado em uma fina lâmina transparente de poliéster e submetido a um processo de gravação por indução a laser de grafeno (LIG) elaborado por Lin e colaboradores (2014), baseado em um padrão projetado no software de imagens vetoriais Inkscape, utilizando uma máquina de gravação a laser de CO₂, marca Visutec modelo Router V52020, com duas diferentes potências de 3,08 e 3,44 W com velocidade de 100 mms⁻¹. A irradiação do laser resulta em altas temperaturas (> 2500 °C) e devido ao efeito fototérmico ocorre a quebra das ligações C-O, C=O e N-C. Tais átomos buscam se rearranjar por meio de ligações com átomos de carbono vizinhos, sendo possível assim a criação de eletrodos a base de óxido de grafeno com as dimensões desejáveis, formando um eletrodo de referência (em que a área do mesmo é recoberto com uma tinta especial de cloreto de prata (Ag/AgCl)), contra-eletrodo e eletrodo de trabalho. Após foi realizado a caracterização do sensor em que encontrou-se o melhor desempenho modificou-se o eletrodo de trabalho pelo método *drop-casting* com 10µL de nanocompósito de CuNPs e deixou-se em repouso por 6h secando em temperatura ambiente.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR

Para avaliar a melhor condição do mecanismo desenvolvido foi aplicada a técnica de voltametria cíclica (CV) em um potenciostato/galvanostato Metrohm AUTOLAB - PGSTAT 302N, acoplado a um computador utilizando o Software NOVA2.1 utilizando eletrólito de ferricianeto de potássio (K₃[Fe (CN)₆]) proporcionando a observação dos picos anódicos e catódicos dos sensores aplicando-se uma faixa de potencial de -0,2 a 0,65 V com taxa de varredura de 20 mV.s⁻¹.

Para realizar a identificação do analito de estudo foram aplicados a técnica de CV em duas soluções uma de 100 e outra de 1000µM de glifosato em tampão fosfato de sódio 0,1M (PBS, pH 7,0) aplicando-se uma faixa de potencial de -0,65 a 0,6 V com taxa de varredura de 50 mV.s⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mediante a caracterização do sensor observou-se que a potência mais elevada do laser (3,44 W) na velocidade de 100 mm^s⁻¹, apresentou maiores resultados quanto aos picos anódicos e catódicos como pode ser observado na Figura 1.

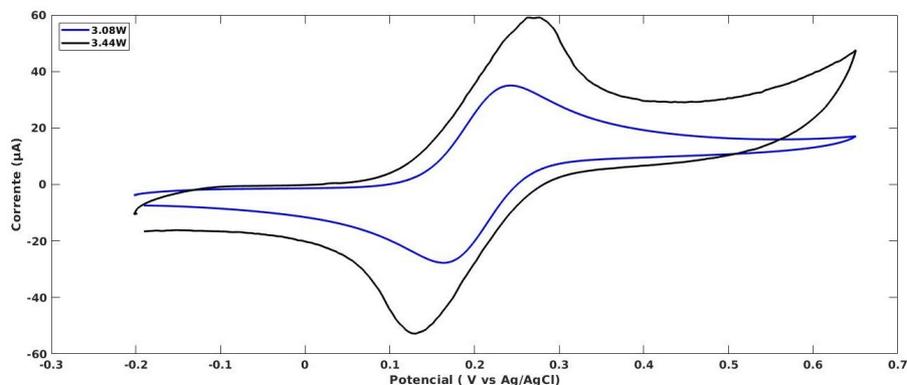


Figura 1: Aplicação de VC em $K_3[Fe(CN)_6]$ com diferentes potências do laser CO_2 .

Os resultados de Lin et al. (2014) colaboram explicando que o aumento da potência do laser leva a um maior grau de grafitação, porém, à medida que, a energia térmica aumenta acima de 4,2 W, a oxidação começa a desempenhar um papel cada vez mais deletério na qualidade dos filmes.

A Figura 2 refere-se a CV na ausência e com a presença do GLY em duas diferentes concentrações (100 e 1000 µM) em que é observado uma diminuição no pico de oxidação (-0,25 V) indicando interação das moléculas de glifosato com o eletrodo em comparação com o eletrólito sem analito, demonstrando que o eletrodo possui capacidade de detecção.

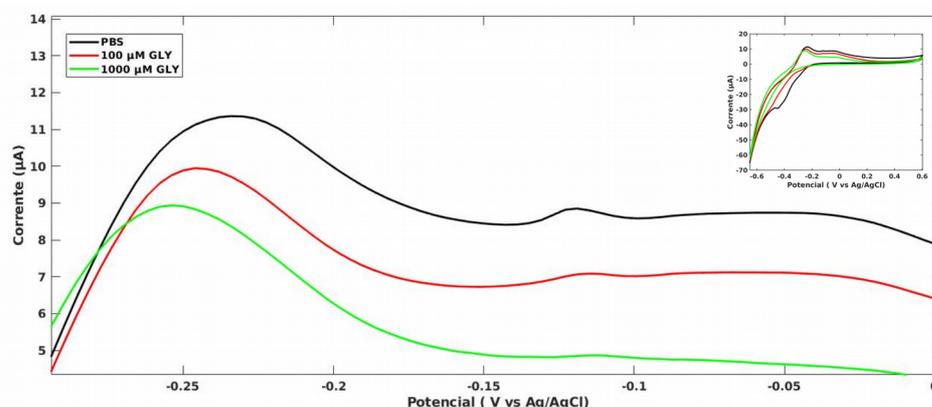


Figura 2: Aplicação de VC em PBS (pH 7) com diferentes concentrações de GLY.

O Glifosato não é uma molécula eletroativa não sendo possível a sua detecção diretamente, todavia, devido à sua propriedade de formar complexos com os íons cúpricos, como demonstrado nos trabalhos com eletrodos metálicos de cobre GARCIA; ROLLEMBERG (2007), SIERRA et al. (2008) e PINTADO et al. (2012), e nos trabalhos utilizando CuNPs de SETZNAGL; CESARINO (2020) e REGIART et al. (2020) torna-se viável.

4. CONCLUSÕES

Este prospecto apresenta uma solução alternativa para detecção de glifosato. Ademais, estes sensores são de baixo custo e fácil manuseio, o que facilitaria o monitoramento ambiental e a mitigação dos danos ocasionados por poluentes do agronegócio, entretanto, ainda será necessária a realização de outros estudos como por exemplo a realização de curva analítica, análises das substâncias interferentes e aplicação em amostras reais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKYÜZ, D. et al. Electrochemical pesticide sensors based on electropolymerized metallophthalocyanines. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.804, n.June, p.53–63, 2017.
- ANVISA. **Relatório das análises de mostras monitoradas no período de 2013 a 2015. Programa De Análise De Resíduos De Agrotóxicos Em Alimentos**. p.246, 2016.
- CARREÑO, N. L. et al. Adsorbent 2D and 3D carbon matrices with protected magnetic iron nanoparticles. **Nanoscale**. v.7, n.41, p.17441–17449, 2015.
- GARCIA, A. F.; ROLLEMBERG, M. D. C. Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre. **Química Nova**. v.30, n.7, p.1592–1596, 2007.
- HIRD, S. **Analysis of Pesticides in food and Environmental Samples**. José L. Tadeo, 2008. 59–95p. v.1, n.978-0-8493-7552-1.
- KUMAR, P. et al. Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides. **Biosensors and Bioelectronics**. v.70, p.469–481, 2015.
- LIN, J. et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. **Nature Communications**, [S.l.], v.5, p.1–8, 2014.
- LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. de. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**. v.42, n.117, p.518–534, 2018.
- MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**. v.35, n.7, p.1434–1446, 2012.
- PINTADO, S. et al. Electrochemical determination of glyphosate in waters using electrogenerated copper ions. **International Journal of Electrochemical Science**. v.7, n.3, p.2523–2530, 2012.
- QIU, G. et al. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO nanomaterials and their catalytic and electrochemical properties. **Journal of Physical Chemistry C**. v.116, n.1, p.468–477, 2012.
- REGIART, M. et al. Nanostructured electrode using CMK-8/CuNPs platform for herbicide detection in environmental samples. **Microchemical Journal**. v.157, p.105014, 2020.
- REYNOSO, E. C. et al. Trends and perspectives in immunosensors for determination of currently-used pesticides: The case of glyphosate, organophosphates, and neonicotinoids. **Biosensors**. v.9, n.1, 2019.
- RICHMOND, M. E. Glyphosate: A review of its global use, environmental impact, and potential health effects on humans and other species. **Journal of Environmental Studies and Sciences**. v.8, n.4, p.416–434, 2018.
- SETZNAGL, S.; CESARINO, I. Copper nanoparticles and reduced graphene oxide modified a glassy carbon electrode for the determination of glyphosate in water samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v.00, n.00, p.1–13, 2020.
- SIERRA, E. V. et al. Electrooxidación de glifosato sobre electrodos de níquel y cobre/ Electrooxidation of glyphosate on nickel and copper electrodes. **Química nova**. v.31, n.2, p.220–226, 2008.
- THONGPRAKASANG, S. et al. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. **Food and Chemical Toxicology**. v.59, p.129–136, 2013.
- WHO, World Health Organization. **Some organophosphate insecticides and herbicides**. X Volume 112. [S.l.: s.n.], 2017. 451p. v.112.