

VI Semana Acadêmica de Pesquisa, Inovação e Extensão da UEMASUL
07 a 09 de novembro de 2023- Imperatriz - MA

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DE ATRAZINA EM AMOSTRAS DE INTERESSE AGROAMBIENTAL

MAYARA DE JESUS BRITO¹, JOSÉ FÁBIO FRANÇA ORLANDA¹

AFILIAÇÃO

¹Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas (CCENT) - Rua Godofredo Viana, 1300 - Centro, Imperatriz – MA, 65.900-000.

RESUMO

A atrazina, (2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina), pertence à classe química das triazinas e possui uma grande importância nas atividades agrícolas da Mesorregião do Oeste Maranhense. No entanto, seu uso indiscriminado pode causar danos ao meio ambiente e na saúde pública, ora pela sua capacidade bioacumulativa no organismo, ora pela sua alta toxicidade. Uma alternativa para realizar o controle desse insumo, em áreas de interesse agroambiental, é aplicar técnicas analíticas a qual, seja capaz de desenvolver um sensor colorimétrico que faça a detecção do herbicida. Para isso, foi necessário sintetizar nanopartículas de ouro, AuNP's, caracterizá-las utilizando espectrofotômetro uv-vis, coletar dados, tais como a construção da curva de absorção e padrão, realizar testes, quantificar o herbicida, degradar a atrazina na presença das AuNP's, construir o sensor e testar em áreas com histórico de contaminação de atrazina. Assim, o objetivo desse estudo é avaliar a eficácia desse sensor agregado a nanopartículas de ouro. Os resultados mostraram que a síntese das AuNPs foi confirmada por meio dos espectros de absorção máxima em 534 nm e efeito Tyndall da solução coloidal. O coeficiente de correlação linear das AuNP's, na faixa de concentração de 0,2 a 1,6 mol L⁻¹ apresentou coeficiente de correlação igual 0,99285 e equação da reta $Y = 1,374x - 0,1017$. O método espectrofotométrico de quantificação da atrazina apresentou concordância com Lei de Beer-Lambert na faixa de concentração de 1,0 a 19,0 mg L⁻¹. O coeficiente de correlação foi 0,99051 e equação da reta $Y = 0,1359x + 0,0372$.

PALAVRAS-CHAVE: Atrazina; AuNPs; Sensor Colorimétrico.

VI Semana Acadêmica de Pesquisa, Inovação e Extensão da UEMASUL
07 a 09 de novembro de 2023- Imperatriz - MA

INTRODUÇÃO

A agricultura é uma atividade de grande importância para a economia brasileira, tendo se expandido e modernizado ao longo de décadas baseada na utilização intensiva de agrotóxicos, insumos agrícolas, produtos transgênicos e mecanização. O uso indiscriminado de agrotóxicos representa um grande risco ao meio ambiente e saúde pública devido a sua toxicidade, a baixa degradabilidade e possível bioacumulação na cadeia alimentar (ZHANG et al., 2022).

A atrazina (2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina), pertence à classe química das triazinas (Figura 1), é um dos agrotóxicos mais consumidos na agricultura da Mesorregião do Oeste Maranhense. É classificada como herbicida sistêmico, seletivo, utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas de folhas largas, principalmente nas culturas de milho, cana-de-açúcar e soja (SALAHSHOOR et al., 2022).

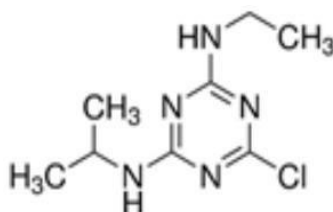


Figura 1. Fórmula estrutural da atrazina (C₈H₁₄ClN₅).
Fonte: ANVISA (2023).

Devido à frequência de uso, a alta persistência da atrazina no ambiente, pode ocorrer à permanência no sistema ecológico, podendo ser transferido para as águas superficiais pela enxurrada ou nas águas subterrâneas, através da infiltração, tornando-se prejudicial à saúde dos seres humanos, causando diversas alterações no funcionamento nos organismos vivos (LIU et al., 2017).

Atualmente, as técnicas analíticas comumente utilizadas na detecção de atrazina em amostras agroambientais e alimentos são cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC/MS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), eletroforese capilar e teste Elisa (SALAHSHOOR et al., 2022). Em geral, essas técnicas apresentam limites de detecção e quantificação apreciáveis, entretanto, são técnicas que necessitam de equipamentos sofisticados, reagentes de preços elevados para seu funcionamento, longo tempo de preparo das amostras e difícil manuseio dos equipamentos, limitando suas aplicações no campo em tempo real (SALAHSHOOR et al., 2022).

VI Semana Acadêmica de Pesquisa, Inovação e Extensão da UEMASUL
07 a 09 de novembro de 2023- Imperatriz - MA

Os sensores colorimétricos são uma alternativa promissora aos métodos atuais para a detecção e quantificação de diferentes analitos. É um dispositivo fundamentado no planejamento de uma molécula ou sistema químico que contenha um sítio receptor específico, e que promova alteração de cor após a interação com o analito-alvo e facilmente detectado a olho nu, espectrofotômetros ou imagens de câmeras digitais (LIN et al., 2018).

Entre vários tipos de sensores colorimétricos, os baseados em nanopartículas de ouro (AuNPs) estão se tornando cada vez mais atraente devido ao elevado coeficiente de absorção, área de superfície e ressonância de plasmons de superfície localizada (LSPR) propiciando análises com alta sensibilidade, respostas rápidas, baixos custos, a partir de reagentes prontamente disponíveis, e procedimentos experimentais simples em papel - μ PADs (ZHU et al., 2022).

METODOLOGIA

A priori, foi necessário sintetizar nanopartículas de ouro AuNP's usando Ácido Cloroáurico (HAuCl_4) e Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) conforme discutido na metodologia de Brito (2021) no qual foi aquecido e agitada a solução de ácido até atingir o ponto de fervura, neste momento, foi adicionado na solução em aquecimento 1 mL de citrato de sódio no qual a solução adquire coloração avermelhada.

Em seguida, as nanopartículas foram caracterizadas conforme o método de Brito (2021) usando a técnica espectrofotométrica, no qual a solução foi diluídas em oito alíquotas de 10 mL com as respectivas concentrações de 0,2 a 1,6 mol L^{-1} e analisadas usando espectrofotômetro femto 800 XI numa faixa de 200 a 800 nm com varredura de 5 nm.

A quantificação do herbicida foi realizada empregando Piridina, Ácido Clorídrico, Hidróxido de Sódio e Ácido Sulfanílico como agente de acoplamento que resulta na formação de uma coloração amarela conforme o método elaborado por Shah e colaboradores (2008).

O sensor foi desenvolvido usando papel de filtro com porosidade de 25 μm no qual foi hidrofobizado com solução hipermeabilizante de polidimetilsiloxano (PDMS) por 1 min e em seguida, seco em estufa de secagem por 1 h conforme ZHU et al. (2022).

O μ PAD foi pré-tratado com 10,0 μL de AuNPs para detecção da atrazina (0 a 100 μg L^{-1}). Em seguida, foram adicionados 2,0 μL de atrazina em solução tampão na zona de pré-tratamento para gerar um sinal de cor específico. Após a estabilização da cor, as imagens do sensor colorimétrico foram capturadas com uma câmera digital e a intensidade de cor com imagem J.

A Image J traduziu a intensidade das imagens capturadas em três médias numéricas

VI Semana Acadêmica de Pesquisa, Inovação e Extensão da UEMASUL
07 a 09 de novembro de 2023- Imperatriz - MA

correspondentes aos elementos de cor vermelho, verde e azul. intensidade antes e depois da reação foram calculadas pelas seguintes fórmulas: $\Delta R = R_{antes} - R_{depois}$; $\Delta G = G_{antes} - G_{depois}$; $\Delta B = B_{antes} - B_{depois}$. Os valores de diferença das três cores foram representados por ΔR , ΔG e ΔB , respectivamente. Os valores de diferença entre o ponto de reação e o ponto em branco foi convertido em intensidade de cinza pela equação: $\Delta Gray = 0,30\Delta R + 0,59\Delta G + 0,11\Delta B$. A detecção mais precisa foi alcançada com a combinação do valor de cinza e o sinal de absorbância.

As amostras agroambientais (água, solo e alimentos) foram fortificados com atrazina em diferentes concentrações (0 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$). A extração com solvente dos resíduos foi realizada com adição de 40 mL de acetonitrila em funil de separação. Após a extração, os resíduos foram concentrações em evaporador rotativo e ressuspensos com clorofórmio para posterior análise com o sensor colorimétrico de AuNP- μPAD .

As imagens das amostras medidas por espectroscopia UV-Vis também foram capturadas usando um smartphone. As mesmas cubetas analisadas pelo espectrômetro foram colocadas em uma superfície branca com fundo branco e as fotos foram tiradas com o smartphone em posição estatística de 19,5 cm de distância entre a câmera e a cubeta. Além disso, imagens em branco (imagens de cubetas cheias com água deionizada) também foram gravadas para evitar interferências de luz ambiente e usadas para obter a absorbância. Os espectros e imagens foram adquiridos imediatamente após a preparação das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta as nanopartículas de AuNPs obtidas utilizando o citrato de sódio.

Figura 2. Nanopartículas de ouro sintetizadas em laboratório.

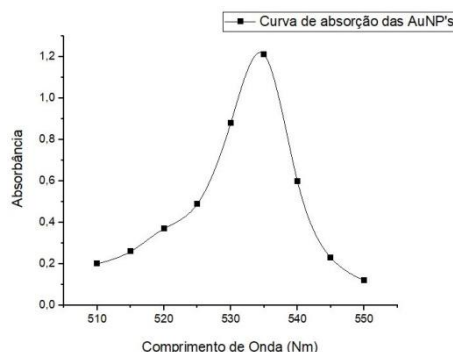


Fonte: elaboração do autor, 2023.

A formação das AuNPs pode ser confirmada por meio dos espectros de absorção máxima em 534 nm e tempo de reação de 100 min., como mostra o Gráfico 1.

Gráfico 1. Espectros de absorção do coloide de AuNPs sintetizado.

VI Semana Acadêmica de Pesquisa, Inovação e Extensão da UEMASUL
07 a 09 de novembro de 2023- Imperatriz - MA



Fonte: elaboração do autor, 2023.

Na Figura 2 (a) e (b), são apresentadas fotografias mostrando a presença de AuNPs suspensas, por meio da incidência do laser em água destilada (sem efeito observado) e no coloíde, no qual o efeito Tyndall, típico de um sistema coloidal é observado.

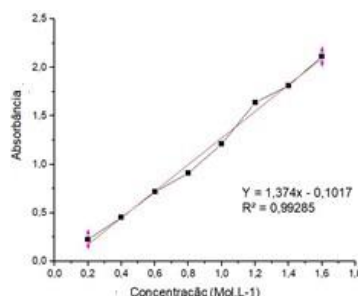
Figura 4. Avaliação do efeito Tyndall com a incidência de um feixe de luz laser. (A) água destilada; (B) AuNPs.



Fonte: elaboração do autor, 2023.

Após a caracterização espectrofotométrica e efeito Tyndall das nanopartículas, o estudo de estabilidade das AuNPs foi avaliado em diferentes concentrações (Gráfico 2).

Gráfico 2. Curva padrão de AuNPs no intervalo de concentração de 0,2 a 1,6 mol L⁻¹.

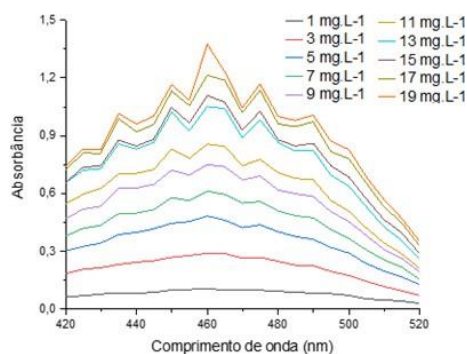


Fonte: elaboração do autor, 2023.

A quantificação do herbicida atrazina foi realizada por meio da curva padrão com medidas de absorbâncias em 460 nm (Gráfico 3).

Gráfico 03. Espectro de absorção da atrazina nas concentrações de 1,0 a 19,0 mg L⁻¹.

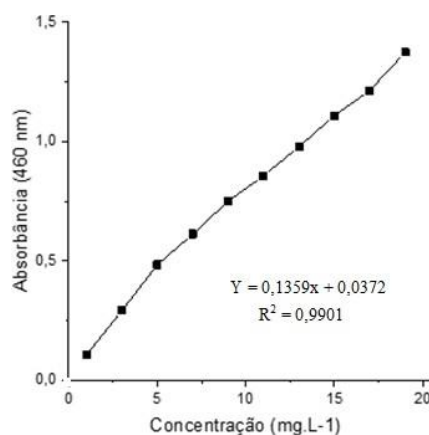
VI Semana Acadêmica de Pesquisa, Inovação e Extensão da UEMASUL
07 a 09 de novembro de 2023- Imperatriz - MA



Fonte: elaboração do autor, 2023.

No Gráfico 4, temos o coeficiente de correlação linear entre a absorbância e as diferentes concentrações do herbicida atrazina.

Gráfico 4. Curva padrão da atrazina na faixa de concentrações de 1,0 a 19,0 mg L⁻¹.



Fonte: elaboração do autor, 2023.

As etapas experimentais de fabricação do papel microfluídico, desenvolvimento e validação do sensor colorimétrico de AuNP- μ PAD estão em andamento, com previsão de término no final do mês de outubro.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos com este trabalho, verificamos que a síntese das AuNPs foi confirmada por meio dos espectros de absorção máxima em 534 nm e efeito Tyndall da solução coloidal. O coeficiente de correlação linear das AuNP's, na faixa de concentração de 0,2 a 1,6 mol L⁻¹ apresentou coeficiente de correlação igual 0,99285 e equação da reta $Y = 1,374x - 0,1017$.

O método espectrofotométrico de quantificação da atrazina apresentou concordância com Lei de Beer-Lambert na faixa de concentração de 1,0 a 19,0 mg L⁻¹. O coeficiente de

VI Semana Acadêmica de Pesquisa, Inovação e Extensão da UEMASUL
07 a 09 de novembro de 2023- Imperatriz - MA

correlação foi 0,99051 e equação da reta $Y = 0,1359x + 0,0372$.

APOIO FINANCEIRO

Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão - FAPEMA e Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão (UEMASUL)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ZHANG, Yang; DONG, Zhaomin; PENG, Zheng; ZHU, Jingquan; ZHUO, Fuyan; LI, Yang; MA, Zhihong. A nation wide survey on the endosulfan residues in Chinese cotton field soil: Occurrence, trend, and ecological risk. **Environmental Pollution**, [s.l.], 2022. In press.

SALAHSHOOR, Zahra; HO, Khanh-Van; HSU, Shu-Yu; LIN, Chung-Ho; CORTALEZZI, Maria Fidalgo de. Detection of atrazine and its metabolites by photonic molecularly imprinted polymers in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal Advances**, [s.l.], v. 12, n. 1, 1-15, 2022.

LIU, Zhenzhen; FU, Zhengwei; JIN, Yuanxiang. Immunotoxic effects of atrazine and its main metabolites at environmental relevant concentrations on larval zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, United Kingdom, v. 166, n. 1, p. 212-220, 2017.

LIN, Chenwen; ZHU, Ying; YU, Jingjing; QIN, Xingcai. Gradient-based colorimetric sensors for continuous gas monitoring. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 90, n. 8, p.5375- 5380, 2018.

ZHU, Jingyang; YIN, Lifeng; ZHANG, Weiyi; CHEN, Meilian; FENG, Dongsheng; ZHAO, Yong; ZHU, Yongheng. Colorimetric measurement of deltamethrin pesticide using a paper sensor based on aggregation of gold nanoparticles. **Coatings**, Switzerland, v. 12, n. 38, p. 1-12, 2022.

BRITO, Elen C. P. de; MADALENA, Ludmila dos S.; LIMA, Richard H.; BERNADES, Gabriel S.; SILVA, Luís Antônio da; ALVES, Valeria A. Alves. Quantificação de nanopartículas de prata em um produto farmacêutico por espectrofotometria e potenciometria: uma proposta para aulas práticas de química analítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 44, n. 1, p. 105-111, 2021.

SHAH, Jasmin; RASUL Jan, M.; ARA, Behisht. Spectrophotometric method for determination of atrazine and its application to commercial formulations and real samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 88, n. 15, p. 1077-1085, 2008.