

QUANTIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA DE AGROQUÍMICO EM EFLUENTES UTILIZANDO BIOSSENSORES ENZIMÁTICOS

Luiza Pereira Alves da Silva¹, Andreia de Araújo Morandim-Giannetti¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI

unieluizsilva@fei.edu.br e preamorandim@fei.edu.br

Resumo: A eficiência de três biossensores foi avaliada na quantificação de carbedazim em efluentes. O melhor dispositivo, composto por lacase, grafite, quitosana e acetato de *n*-butilamônio, detectou até 7,0 ppm de carbedazim. Posteriormente, a quantificação foi otimizada ajustando-se a concentração de carbedazim e o pH, permitindo determinar até 35,7 ppm de carbedazim em um pH igual a 7,7. Essa condição resultou em menos de 10% de perda da atividade da lacase, sendo, portanto, a máxima concentração detectável.

1. Introdução

Com o aumento da população, torna-se necessário intensificar a produção agrícola para suprir a demanda por alimentos. Nesse contexto, a utilização de agroquímicos tem auxiliado no processo de produção. No entanto, com o aumento da aplicação de compostos químicos, muitas vezes sem o controle necessário, observa-se um acúmulo crescente desses compostos em alimentos, bem como em águas provenientes de rios e lagoas [1].

Assim, existe a necessidade de controlar esse acúmulo de agroquímicos de maneira rápida, eficiente e de baixo custo. Nesse contexto, a utilização de biossensores tem se mostrado uma alternativa promissora [2-3]. Dessa forma, visando contribuir para os estudos que vêm sendo desenvolvidos, o presente trabalho avaliará a eficiência da utilização de biossensores enzimáticos produzidos com acetilcolinesterase e lacase (ambas comerciais).

2. Metodologia

Inicialmente, foram sintetizados e caracterizados via ressonância magnética nuclear (RMN) dois líquidos iônicos diferentes (acetato de *n*-butilamônio – IL1 e lactato de *n*-butilamônio – IL2) para avaliar a substituição do óleo mineral por esses compostos como aglutinantes. Após essa etapa, foram produzidos três diferentes biossensores utilizando tanto os líquidos iônicos quanto o óleo mineral, separadamente.

No processo de produção do biossensor, foram utilizados 330 mg de grafite, 40 mg de quitosana, 5 gotas de líquido iônico (acetato ou lactato de *n*-butilamônio) ou óleo mineral e 50 µL de extrato enzimático da lacase comercial. Os dados potenciométricos foram comparados com os dados do biossensor produzido utilizando óleo mineral como aglutinante. Os componentes foram homogêneos com o auxílio de um pistilo e inseridos em uma seringa de 1 mL para a produção dos biossensores. A caracterização foi realizada por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial quadrado em um Potenciostato AUTOLAB-BP25483.

Com a finalização dessa etapa e a verificação de que o biossensor que utilizou acetato de *n*-butilamônio como aglutinante foi o mais eficiente, avaliou-se a menor concentração de carbedazim detectável e, posteriormente, foram determinados o melhor pH de atuação do dispositivo, bem como a maior concentração de carbedazim detectável. Dessa forma, foram preparadas e analisadas soluções com diferentes pH e concentrações de pesticidas. Foram feitas análises nos pH 5,6; 7; 6; 8; e 8,4 e em concentrações de 1,72; 10; 30; 50 e 58,28 ppm. Todas as análises foram realizadas por voltametria de pulso quadrado. Por meio desses resultados, foi possível identificar as melhores condições de aproveitamento do biossensor, as quais incluem: pH, líquido iônico mais adequado e maior concentração possível detectada.

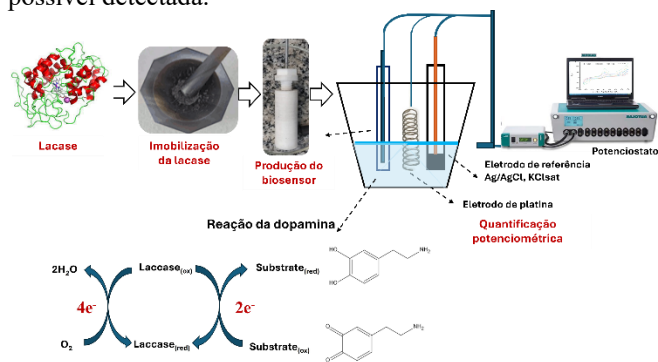


Figura 1 – Fluxograma do processo de quantificação de carbedazim

3. Resultados e Discussões

Durante o desenvolvimento do trabalho, inicialmente foram sintetizados e caracterizados via RMN-¹H e RMN-¹³C os líquidos iônicos IL1 e IL2 (Figura 2).

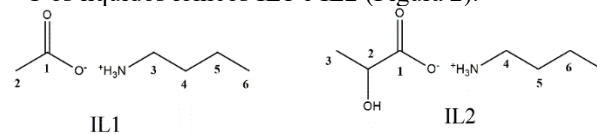


Figura 2 – Estrutura química dos líquidos iônicos

IL-1: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.89 (s, 3H), 2.80 (t, 2H), 1.61 (m, 2H), 1.38 (m, 2H), 0.92 (t, 3H), 7.22 (s, 3H). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 178.69, 30.16, 39.20, 24.12, 19.30, 13.39.

IL-2: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 4.03 (m, 1H), 2.86 (d, 3H), 3.26 (t, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.32 (m, 2H), 0.95 (t, 3H), 6.62 (s, 3H). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 181.78, 67.77, 21.22, 39.81, 29.67, 19.25, 13.81.

Após a confirmação da formação dos líquidos iônicos, avaliou-se o efeito do aglutinante na produção dos biossensores visando à quantificação de carbedazim. Analisando os resultados (Figura 3), verifica-se que a utilização de acetato de *n*-butilamônio levou aos melhores resultados durante as quantificações realizadas,

mostrando uma maior sensibilidade das detecções via voltametria de pulso quadrado. Após a seleção do aglutinante ideal, foi realizada a otimização das quantificações de carbedazim com o biossensor produzido. Dessa forma, avaliou-se a influência das variáveis nas quantificações. Analisando os resultados (Figura 4), é possível evidenciar uma forte influência do pH, o que pode ser explicado pela melhor atuação das enzimas em pHs específicos.

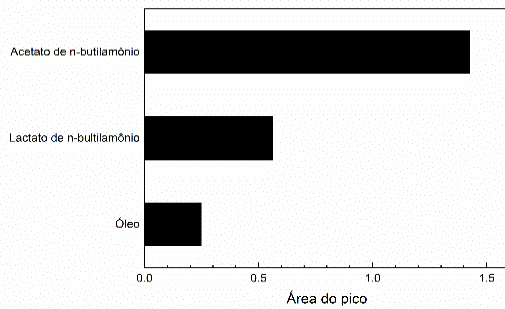


Figura 3 – Comparação da eficiência de diferentes biossensores.

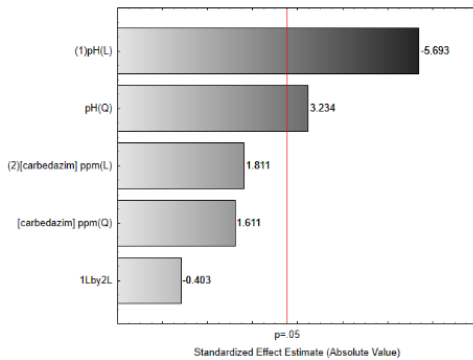


Figura 4 – Influência das variáveis concentração de carbedazim e pH na resposta potenciométrica

Após essa etapa, verificou-se o comportamento da variação da concentração de carbedazim e do pH na resposta do biossensor (Figura 5), sendo possível evidenciar que a utilização de pHs entre 7 e 8 resultou em menor perda de atividade da enzima e, consequentemente, em melhores respostas do biossensor. Com relação à concentração de carbedazim, valores entre 15 e aproximadamente 40 ppm levaram a menor inibição da enzima lacase.

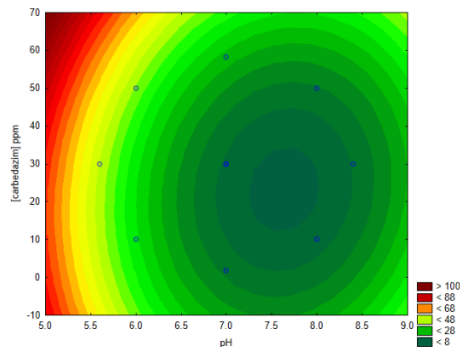


Figura 5 – Efeito do pH e concentração de carbedazim na redução do sinal potenciométrica,

Posteriormente, foi determinado o pH ideal para a quantificação do agroquímico carbedazim com o biossensor produzido, bem como a concentração máxima possível a ser determinada sem que fosse observada uma perda significativa de atividade enzimática (Figura 6). Assim, estipulou-se o pH de 7,7 e a concentração máxima do composto analisado (35,7 ppm) como as condições ideais para a realização das quantificações, com baixa perda de atividade (menos de 10%).

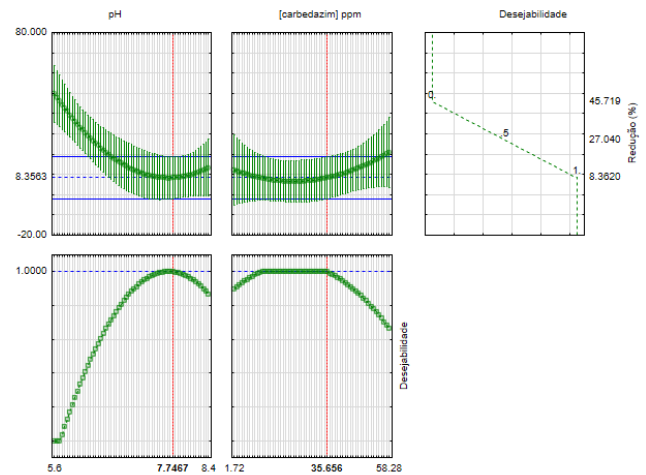


Figura 6 – Otimização da condição de quantificação potenciométrica de carbedazim.

4. Conclusões

Durante o desenvolvimento do presente projeto, foi possível avaliar a influência da substituição do óleo por líquidos iônicos como aglutinante na sensibilidade do biossensor produzido para quantificações de agroquímicos, especificamente o carbedazim, em efluentes e alimentos contaminados. Além disso, foi possível determinar a condição ideal de operação do biossensor nas quantificações do pesticida, visando minimizar a perda de atividade enzimática.

5. Referências

- [1] V.A. Esquivel-Blanco et al. *Materials*, 14 (2021) 1992.
- [2] H. Maanak et al. *Biosensors and Bioelectronics: X*, 15 (2023) 100402.
- [3] S. Rafaqat et al. *Materials Chemistry and Physics*, 290 (2022) 126545.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI pelo suporte para a realização do projeto e à FAPESP pela bolsa concedida.

¹Aluno de IC do Centro Universitário FEI (bolsista FAPESP). Projeto com vigência de 01/04/2024 a 31/03/2025.