

## Detecção do fungicida/parasiticida tiabendazol via SERS: análise quantitativa e mecanismo de adsorção

Marcelo J.S. Oliveira<sup>1</sup>, Rafael J.G. Rubira<sup>1</sup>, Leonardo N. Furini<sup>1</sup>, Augusto Batagin-Neto<sup>2</sup>, Carlos J.L. Constantino<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física, Presidente Prudente-SP.

<sup>2</sup>UNESP, campus de Itapeva, Itapeva-SP.

\*carlos.constantino@unesp.br

Palavras Chave: SERS, pesticida, tiabendazol

### Introdução

O tiabendazol (TBZ) é um fungicida e parasiticida amplamente utilizado em vegetais e frutas para prevenir o crescimento de fungos e outras pragas causadas por longo período de transporte. O TBZ também é usado na indústria farmacêutica como um anti-helmíntico em várias espécies de animais, e também no controle da infecção parasitária em seres humanos. Este trabalho tem por objetivo a detecção de TBZ em solução alcoólica diluída em concentrações distintas em colóide de Ag. A detecção foi realizada via espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS), possibilitando obter uma curva analítica para um intervalo específico de concentração de TBZ. Por fim, o mecanismo de adsorção do TBZ na superfície da Ag foi determinado contando com o auxílio de cálculos teóricos.

### Resultados e Discussão

A síntese do colóide de Ag seguiu o procedimento descrito por Leopold e Lendl [1] por meio da redução de nitrato de prata com hidroxilamina hidrocloreada. Os espectros SERS de TBZ foram obtidos adicionando uma alíquota de 980  $\mu\text{L}$  de colóide de Ag em uma cubeta seguida pela adição de 20  $\mu\text{L}$  da solução de TBZ em metanol com a concentração desejada. Este procedimento foi repetido, de forma independente, três vezes para cada concentração, utilizando um lote de colóide de Ag.

Os espectros de extinção mostram que o TBZ induz a agregação das nanopartículas de Ag (AgNPs) na suspensão coloidal. Esta agregação é dependente da concentração de TBZ e favorece a amplificação do sinal Raman do TBZ (SERS). Tais espectros são mostrados na Figura 1a para diferentes concentrações, proporcionando a detecção do TBZ em nível de ppb. É importante mencionar que a aplicação de SERS como ferramenta analítica (Figura 1b) ainda apresenta seus desafios, não sendo um procedimento de rotina devido a dependência do fator de amplificação SERS com parâmetros como tamanho, forma e agregação das AgNPs. No detalhe da Figura 1a é ilustrado o mecanismo de

adsorção do TBZ por meio de seu átomo de S sobre as AgNPs, o qual foi determinado considerando-se as regras de seleção SERS e cálculos teóricos DFT.

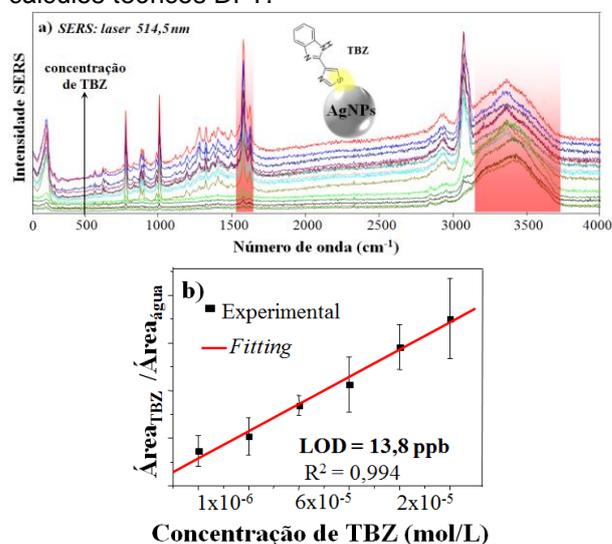


Figura 1. a) Espectros SERS para diferentes concentrações de TBZ em colóide de Ag. Detalhe: mecanismo de adsorção do TBZ sobre as AgNPs por meio de seu átomo de S. b) Curva analítica obtida a partir dos espectros SERS em (a).

### Conclusões

A diluição de TBZ em colóide de Ag permitiu a obtenção de espectros SERS para diferentes concentrações, revelando uma relação linear do sinal SERS em função da concentração no intervalo de  $1,6 \times 10^{-7}$  a  $8,0 \times 10^{-8}$  mol/L, levando a um limite de detecção (LOD) de 13,8 ppb. Além disso, determinou-se que a adsorção do TBZ nas AgNPs se dá por meio de seu átomo de S. Estes resultados abrem caminho para detectar TBZ diretamente em cascas de frutas e vegetais em baixas concentrações.

### Agradecimentos

FAPESP (2013/14262-7, 2016/0634-0, 2019/07179-2), CNPq (304100/2018-8 e 420449/2018-3), CAPES (PNPD) e NCC/GRID-UNESP.

<sup>1</sup> Nicolae Leopold and Bernhard Lendl, J. Phys. Chem. B, 2003, v. 107, pp. 5723–5727.