

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS NANOESTRUTURADOS PARA DETECÇÃO DE FIPRONIL

Yasmmin Antinareli Unger, DEQ/IT/UFRRJ – ungeriasmmmin@gmail.com

Mariana Correa Moreira, DEQ/IT/UFRRJ – marianacorreamo@gmail.com

Ms^a Juliana da Silva Xavier, PENT/COPPE/UFRRJ – juliana.xavier@coppe.ufrj.br

Dr^a Helen Conceição Ferraz, PEQ/COPPE/UFRRJ – helen@peq.coppe.ufrj.br

Dr João Victor Nicolini, DEQ/IT/UFRRJ – jvnicolini@ufrj.br

RESUMO

O fipronil (FIP) é um inseticida de amplo espectro utilizado nos setores industrial, residencial e agrícola, que apresenta riscos ambientais e à saúde humana. Este trabalho teve como objetivo desenvolver um sensor eletroquímico para detecção do fipronil, baseado em grafeno, nanotubos de carbono e nanotubos de titanato. Os nanomateriais foram caracterizados por análises de Difração de Raios X (DRX). As caracterizações eletroquímicas foram realizadas no par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e o desempenho dos sensores nanoestruturados foi avaliado em uma solução uma solução de 1×10^{-5} M de fipronil em tampão BR pH 10 como eletrólito base, pela técnica de voltametria cíclica. As caracterizações eletroquímicas mostraram que os nanomateriais tem capacidade de aumentar a área eletroativa do eletrodo e a atividade eletroquímica do mesmo, tendo o grafeno e o nanotubo de titanato melhor performance. Foram observados potenciais promissores de oxidação em 0,19, 0,25 e 0,29 V vs. Ag/AgCl em presença do fipronil para os sensores com nanotubos de carbono, grafeno e nanotubos de titanato, respectivamente.

Palavras-chave: Fipronil, Sensores nanoestruturados, Grafeno, Nanotubos de Carbono e Nanotubos de Titanato.

INTRODUÇÃO

O fipronil (FIP), é um inseticida fenilpirazol registrado em vários países comumente empregado em ambientes residenciais, industriais e agrícolas para o controle de formigas, baratas, cupins, pulgas, carrapatos e outras pragas (TESTA *et al.* 2019). O FIP é um risco ambiental e para a saúde humana, não sendo estável em habitats aquáticos e sua degradação produz diversos produtos, sendo o fipronil-sulfona (FIP-S) entre os mais comuns (LI *et al.*

2019). Estudo recente detectou a presença de FIP (0,132–2,44 $\mu\text{g/L}$) e FIP-S (<0,050–0,135 $\mu\text{g/L}$) na Bacia do Rio Guandu. As concentrações obtidas de contaminantes em águas superficiais podem ser consideradas significativas em termos de riscos ambientais (FERREIRA *et al.*, 2021).

Portanto, é necessário voltar a atenção para detectar de pesticidas, como fipronil, usando métodos de fácil preparação, de alta sensibilidade, precisão e precisão em baixa concentração. A detecção e validação de pesticidas, como o fipronil, são normalmente realizadas usando diferentes técnicas de cromatografia, como GC e HPLC (WANG *et al.*, 2018). Apesar de eficazes, essas técnicas requerem análise em várias etapas, são demoradas, caras e também precisam de pessoal treinado. Portanto, essas técnicas não são ideais para alternativas de pontos de atendimento portáteis. Abordagens sensíveis, para a detecção de pequenas moléculas como fipronil, são extremamente importantes e podem ser alcançadas por sistemas analíticos como sensores e biossensores eletroquímicos. Técnicas eletroquímicas são utilizadas entre diferentes tipos de sensores e têm demonstrado vantagens intrínsecas devido à sua sensibilidade, reprodutibilidade e facilidade de miniaturização (NICOLINI *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2020). Além disso, ao contrário de muitos outros métodos, é ideal para a detecção de pequenas concentrações, devido à sua simplicidade e baixo custo.

Atualmente, a modificação de eletrodos é a forma mais comum de melhorar o desempenho de sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas. Em geral, esses nanomateriais podem melhorar o desempenho dos sensores devido às suas propriedades únicas, como alta relação superfície-volume, alta condutividade elétrica, atividade catalítica, biocompatibilidade favorável e foram facilmente modificados pelos grupos funcionais (ZHAO, *et al.*, 2018).

METODOLOGIA

Para este estudo foram empregados nanotubos de carbono de parede múltipla (NTC) (NANOCYL-3100) adquiridos da Nanocyl com pureza acima de 95%; grafeno (ref 900439) adquirido da Sigma Aldrich; e nanotubos de titanato (NTT) gentilmente cedidos pelo Laboratório de Engenharia de Fenômenos de Interface (LABEFIT) – UFRJ, sintetizados conforme Nicolini *et al.* (2014). Para as caracterizações eletroquímicas, foram empregados grafite (< 20 μm), óleo mineral e fipronil (CAS 120068-37-3) adquiridos da Sigma Aldrich. Os reagentes cloreto de potássio (KCl), hidróxido de sódio (NaOH) e ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) foram adquiridos da VETEC. A solução tampão Britton-Robinson (tampão BR)

foi preparada empregando ácido fosfórico (H_3PO_3), ácido bórico (H_3BO_3) e ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) adquiridos da VETEC. Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura, originadas de uma unidade de purificação Milli-Q.

Para a caracterização dos nanomateriais, a difração de raios X (DRX) foi realizada no equipamento Rigaku Miniflex II com monocromador de grafite e utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30 kV and 15 mA) (Núcleo de Catálise - PEQ/COPPE/UFRJ). A análise foi realizada com variação angular de 5° até 90° com incremento de $0,05^\circ$ a cada 2 s entre cada ponto. As fases foram identificadas pelas fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), através do programa X'Pert Highscore.

Para a caracterização eletroquímica, os nanomateriais foram caracterizados pela técnica de voltametria cíclica no potenciostato PalmSens com o programa PSTrace no Laboratório de Nanotecnologia, Cerâmicas e Compósitos (LNanoC₂). Para isso, foi empregada uma célula eletroquímica de vidro, empregando os eletrodos: o Ag/AgCl como eletrodo de referência, o eletrodo de fio de platina de 10 mm de diâmetro como eletrodo auxiliar ou contra eletrodo; e o eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho, que consiste em uma cavidade de 3 mm onde é inserida a pasta de carbono. A pasta de carbono foi preparada na proporção de 75% em massa de pó de grafite com óleo mineral. A mistura foi homogeneizada por cerca de 15 minutos com gral e pistilo. Finalmente, a esta pasta foi inserido 20% em massa (m/m) de nanomaterial em relação à mistura. Novamente, a mistura foi homogeneizada por cerca de 15 min, e inserida na cavidade do eletrodo de trabalho.

O caráter eletroquímico dos nanomateriais foi avaliado em solução de 5 mM de ferrocianeto de potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de potássio (KCl). As medidas realizadas no intervalo de potencial de -0,3 a 1,0 V vs. Ag/AgCl com velocidade de varredura variando de 0,05 a $0,3 \text{ V s}^{-1}$, pela técnica de voltametria cíclica. Para avaliação da detecção do fipronil, foi empregada uma solução de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de fipronil em tampão BR, pH 10. Foi empregada a técnica de voltametria cíclica no intervalo de potencial de -0,3 a 1,0 V vs. Ag/AgCl com velocidade de varredura variando de 0,05 a $0,3 \text{ V s}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização dos Nanomateriais

Para os nanomateriais de carbono, grafeno e NTC, conforme Figura 1, as amostras apresentam linhas de difração características do carbono grafite, de acordo com as fichas

JCPDS. Para o grafeno, observa-se um pico de difração de maior intensidade em torno de $26,5^\circ$, que corresponde a um espaçamento basal de 0,334 nm, e que está relacionado ao fato de ter sido usado na análise folhas de grafeno empilhadas, conferindo ao grafeno apresentado, uma maior cristalinidade quando comparado aos NTC. Outro pico de destaque é em torno de $54,92^\circ$, também característico do grafite (MCALLISTER *et al.*, 2007). Para os NTC, observa-se picos de maior intensidade em $2\theta = 25,7^\circ$ e $43,45^\circ$, sendo consistente com picos padrão deste nanomaterial (LEE *et al.*, 2005). Para os NTT, o difratograma apresenta picos em 10° , relacionado com a distância interlamelar dos NTT, enquanto os picos em $25,3^\circ$, $37,85^\circ$ e $48,15^\circ$ são característicos dos trititanatos. Este conjunto de picos de difração correspondem ao óxido de titânio na fase anatase (GAO *et al.*, 2008). Também foi possível identificar a presença de sódio, conforme a ficha JCPDS, dada a síntese hidrotérmica em ambiente altamente alcalino.

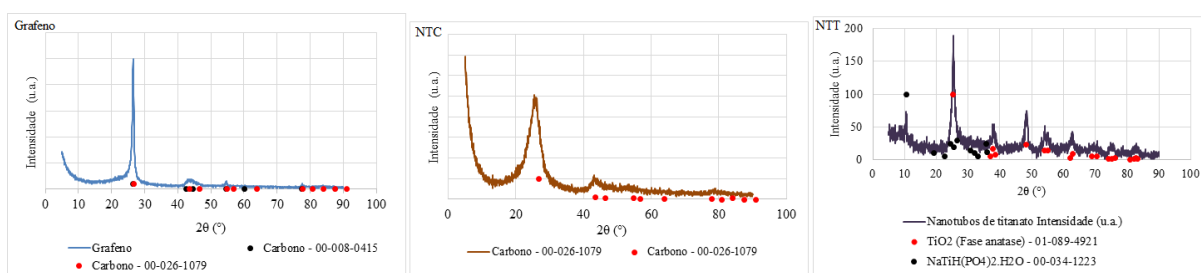


Figura 1 – Difratogramas de Raios-X dos nanomateriais: Grafeno, NTC e NTT

Caracterização eletroquímica

A Figura 2 apresenta os voltamogramas cíclicos para os eletrodos na velocidade de varredura de 0,1 V/s, para o eletrodo de pasta de carbono (EPC), eletrodo de pasta de carbono modificado com 20% de grafeno (EPCG), eletrodo de pasta de carbono modificado com 20% de NTC (EPCNTC) e eletrodo de pasta de carbono modificado com 20% de NTT (EPCNTT), no par $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$. Observando os resultados, é possível verificar que os NTT e o grafeno promoveram maiores correntes I_{pa} e I_{pc} . Os NTC apresentaram desempenho praticamente igual ou inferior à pasta de carbono. O EPC apresentou uma separação de picos ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) de 49,1 mV para o par redox $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$, enquanto o EPCG e EPCNTT apresentaram um ΔE_p de 20,1 e 21,2 mV, respectivamente. Isso mostra que tanto o grafeno como os NTT melhoram a reversibilidade do sistema quando comparado com a pasta de carbono, além de aumentar a sensibilidade, como mostram os maiores valores de I_{pa} e I_{pc} . Já o EPCNC apresentou um ΔE_p de 56 mV, ou seja, reduziu a reversibilidade do sistema. Essa

piora nos resultados observada para os NTC, pode estar relacionada a maior incidência de defeitos nos NTC.

A Figura 2 apresenta os resultados das análises de voltametria cíclica para os sensores nanoestruturados em presença de solução de fipronil $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Para o EPCNTC, o pico de oxidação foi observado em 0,19 V, enquanto para os sensores EPCG e EPCNTT, os picos de oxidação foram observados em 0,25 e 0,29 V, respectivamente. Desta forma, ocorre um deslocamento no potencial de oxidação de acordo com o nanomaterial empregado, devido a possíveis propriedades eletrocatalíticas de cada nanomaterial. Um ponto a se destacar é que a molécula de fipronil tem um caráter hidrofóbico ($\text{Log } P = 3,62$), o que pode favorecer sua adsorção na superfície dos eletrodos, principalmente os eletrodos em presença de nanomateriais de carbono, que são hidrofóbicos. Isso facilita a oxidação química, e pode explicar os resultados para o EPCNTT, que anteriormente não apresentou um bom caráter eletroquímico para o par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

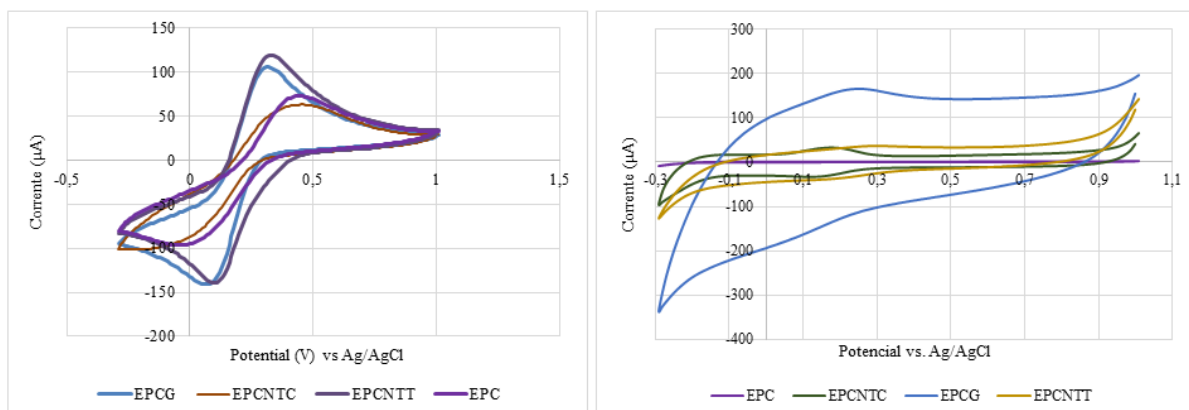


Figura 2 - Voltamogramas cíclicos para os sensores em solução 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e 0,1 mol L^{-1} de KCl (Esquerda) e em solução de Fipronil $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e tampão BR 0,1 mol/L pH 10 (direita), na velocidade de varredura de 0.1 V/s.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sensores construídos para detecção do fipronil, se mostraram bastante promissores, com baixos potenciais detecção para os picos de oxidação, em 0,19, 0,25 e 0,29 V vs. Ag/AgCl para os sensores com NTC, grafeno e NTT. Diferentemente do que foi observado para o par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, os NTC se mostraram promissores para detecção do fipronil, visto que o seu caráter hidrofóbico contribui para a adsorção da molécula de fipronil, que também é hidrofóbica, na superfície do eletrodo.

REFERÊNCIAS

- AMAURO, Nicéa Quintino; DE SOUZA, Paulo Vitor Teodoro; MORI, Rafael Cava. As funções pedagógicas da experimentação no ensino de Química. *Multi-Science Journal*, v. 1, n. 3, p. 17-23, 2015.
- FERREIRA, T.P., BAUERFELDT, G.F., CASTRO, R.N. *et al.*; Determination of Fipronil and Fipronil-Sulfone in Surface Waters of the Guandu River Basin by High-Performance Liquid Chromatography with Mass Spectrometry. *Bull Environ Contam Toxicol*, v. 108, p. 225-233, 2021.
- GAO, T., FJELLVAG, H., NORBY, P. Crystal Structures of Titanate Nanotubes: a Raman Scattering Study. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 4, pp. 1423-1432, 2008.
- LEE, D.Y., LEE, M.H., KIM, K.J., HEO, S., KIM, B.Y., LEE, S.J. Effect of multiwalled carbon nanotube (M-CNT) loading on M-CNT distribution behavior and the related electromechanical properties of the M-CNT dispersed ionomeric nanocomposites. *Surf. Coat. Technol.* 200, 1920–1925, 2005.
- LI X, CHEN J, HE X, WANG Z, WU D, ZHENG X, ZHENG L, WANG B. Simultaneous determination of neonicotinoids and fipronil and its metabolites in environmental water from coastal bay using disk-based solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, V. 234, p. 224-231, 2019.
- MCALLISTER, M.J., LI, J-L., ADAMSON, D.H., *et al.*, Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, v 19, n. 18, pp 4396-4404, 2007.
- NICOLINI, J.V., FERRAZ, H.C. & DE RESENDE, N.S. Immobilization of horseradish peroxidase on titanate nanowires for biosensing application. *J Appl Electrochem* 46, 17–25, 2016.
- SILVA, T. A.; ZANIN, H.; SAITO, E.; MEDEIROS, R. A.; VICENTINI, F. C.; CORAT, E. J.; FATIBELLO-FILHO, O. Electrochemical behaviour of vertically aligned carbon nanotubes and graphene oxide nanocomposite as electrode material. *Electrochimica Acta*, v. 119, n., p. 114 - 119, 2014.
- TESTA, CECILIA & SALIS, SEVERYN & RUBATTU, NICOLA & RONCADA, PAOLA & MINIERO, ROBERTO & BRAMBILLA, GIANFRANCO. Occurrence of Fipronil in residential house dust in the presence and absence of pets: a hint for a comprehensive toxicological assessment. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 54. 1-8, 2019.
- ZHAO, L.; QI, L.; WANG, H. Sodium titanate nanotube/graphite, an electric energy storage device using Na⁺-based organic electrolytes. *Journal of power Sources*, v. 242, p. 597-603, 2013.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), por meio do projeto E-26/210.147/2022, pelo suporte financeiro.