

ESTUDO ELETROANALÍTICO DO CARRAPATICIDA FIPRONIL PELA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Resumo 800

Este trabalho objetivou a caracterização eletroquímica do carrapaticida fipronil, por meio da técnica de voltametria cíclica. Foram testados diferentes eletrólitos de suporte e diferentes eletrodos de trabalho. O composto apresentou melhor resposta voltamétrica em eletrólito de suporte NaOH 0,1 mol L⁻¹, pH 13,1 e em eletrodo de trabalho de pasta de carbono na composição 70% grafite e 30% óleo mineral. A partir dos estudos de variação da velocidade de varredura, concluiu-se que o processo é irreversível e o transporte de massas é controlado por adsorção.

Introdução 1800

O carrapato dos bovinos (*Rhipicephalus microplus*) é um dos principais problemas sanitários dos rebanhos. O prejuízo econômico ocasionado pela infestação desse ectoparasita se dá pelo custo no tratamento dos bovinos e sem dúvida pela perda da produção (BRITO *et al.*, 2010). No Brasil, com base em estimativas atualizadas, as perdas econômicas causadas por esse parasita chegam a dois bilhões de dólares por ano (MONTEIRO *et al.*, 2010). Existem no mercado diferentes famílias de carrapaticidas, com formas de ação e maneiras de aplicação diferentes (FURLONG *et al.*, 2007). O uso incorreto e indiscriminado destes produtos tem causado sérios problemas de resistência dos carrapatos, bem como riscos de contaminação ao homem, ao ambiente, aos animais e, conseqüentemente, a alimentos como a carne e o leite (CLEMENTE *et al.*, 2010). Fipronil (FPN) (5-amino-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-4-[(trifluorometil) sulfínil]-1H-pirazol-3-carbonitrila) é um pesticida de amplo espectro derivado da família do fenilpirazol, altamente ativo e considerado de segunda geração (GUNASEKARA & TROUNG, 2007; WILDE *et al.*, 2001). As técnicas eletroanalíticas relacionam medidas de quantidades elétricas, tais como, corrente, potencial e carga, com parâmetros químicos de compostos de interesse (SKOOG *et al.*, 1998). A aplicação dessas técnicas na análise de amostras complexas são mais rápidas e de menor complexidade de execução, quando comparadas às metodologias cromatográfica (CODOGNOTO *et al.*, 2004; RUPP & ZUMAN, 1992). Objetivou-se assim, a aplicação da técnica de voltametria cíclica para caracterização eletroquímica do carrapaticida fipronil.

Material e métodos 1800

Reagentes e solução estoque de FPN

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico de pureza (P.A.). Padrão FPN foi adquirido da Sigma-Aldrich (FLUKA, USA), cloreto de potássio, hidróxido de potássio, fosfato de sódio monobásico, fosfato de sódio bibásico, hidróxido de sódio, ácidos bórico, fosfórico e acético foram obtidos da Vetec (Brasil).

A solução estoque de FPN 2,00 g L⁻¹ (4,575 mmol L⁻¹) foi preparada com água ultrapura deionizada e posteriormente, armazenada sob refrigeração.

Medidas voltamétricas

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 128 N Autolab potentiostat (Eco-Chemie, Utrecht, The Netherlands) interfaciado a um microcomputador pelo software General Purpose Electrochemical System (GPES, versão 4.9). Utilizou-se uma célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos (eletrodo de referência Ag|AgCl, KCl_{3M}, eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de trabalho). Testou-se os seguintes eletrodos de trabalho (Metrohm®): ouro, grafite

pirolítico, carbono vítreo e pasta de carbono (oito composições diferentes, incluindo modificações com líquido iônico, óxido de grafeno e nanotubos de carbono); e os seguintes eletrólitos de suporte: KOH, NaOH, tampão fosfato (pH 12,0) e tampão BR (pH entre 2,0 e 11,0), todos na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Detecção eletroquímica de FPN

As medidas eletroquímicas para caracterização dos processos eletródicos do carrapaticida foram realizadas pela técnica de voltametria cíclica (VC), em temperatura ambiente, em triplicata. Foi realizada uma investigação sobre a eletroatividade do composto, bem como o eletrodo de trabalho e o eletrólito de suporte em que o processo redox seria favorecido.

Resultados e discussões 1800

Após observação do pico de oxidação do composto em aproximadamente $+0,700 \text{ V}$, foi realizado estudo para a escolha do eletrólito suporte que apresentasse melhor resposta eletroquímica. Observou-se que em eletrólitos de suporte com valores de pH ácido não houve solubilização do composto. O eletrólito que apresentou melhor resposta eletroquímica foi NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 1). Para a otimização da eletroatividade de FPN, realizou-se testes com os eletrodos de ouro, grafite pirolítico, carbono vítreo e pasta de carbono. Observou-se que o processo redox do padrão foi mais favorecido utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono. A proporção de pasta de carbono que apresentou melhor definição, intensidade de corrente e repetição do pico de oxidação foi 70% de grafite e 30% de óleo mineral, portanto, esta foi escolhida para as futuras análises voltamétricas. O experimento de variação da velocidade de varredura no intervalo de 25 a 300 mV s^{-1} foi realizado com o objetivo de avaliar o grau de reversibilidade e a natureza do transporte do material eletroativo para a superfície do eletrodo de trabalho. Os voltamogramas cíclicos de FPN podem ser observados na Figura 2. Como observado, houve um deslocamento do pico de oxidação para regiões mais positivas com aumento da velocidade de varredura e variação linear da corrente de pico de oxidação com a velocidade de varredura, indicando que o processo é irreversível e controlado por adsorção respectivamente (BARD & FAULKNER, 2001).

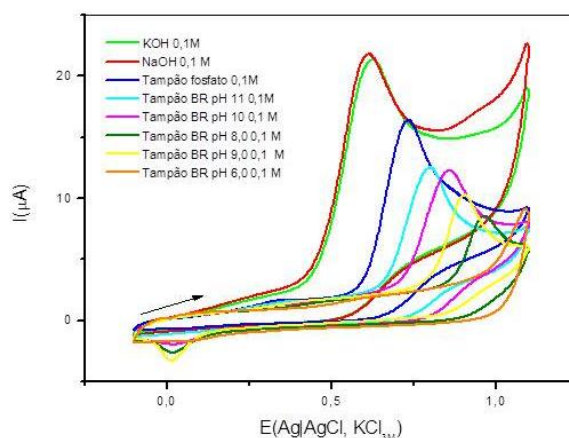


Figura 1. Voltamogramas cíclicos do composto FPN em diferentes eletrólitos de suporte.

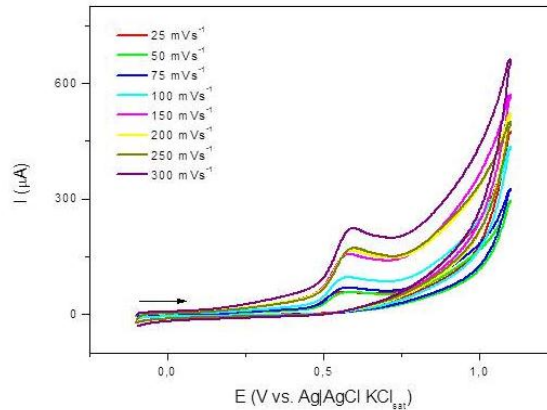


Figura 2. Voltamogramas cíclicos do composto FPN em diferentes velocidades de varredura.

Conclusão 600

O estudo eletroanalítico mostrou que a partir do eletrodo de pasta de carbono (composto por 70% grafite e 30% óleo mineral) e eletrólito suporte NaOH 0,1 mol L⁻¹ obtém-se sinal analítico em aproximadamente +0,700 V para o processo de oxidação do carrapaticida fipronil. A partir da variação de velocidade de varredura foi possível concluir que o processo oxidativo é irreversível e o transporte de massas é controlado por adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPEMIG pelos apoios financeiros concedidos.

Referências

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2^a ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.

BRITO, L.G.; ROCH, R.B.; SILVA NETTO, F.G.S; BARBIERI, F.S.; OLIVEIRA, M.C.S.; GONÇALES, M.A.R. e CARVELHO, G.L.O. Eficácia de carrapaticidas em rebanhos leiteiros de Rondônia. **EMBRAPA**, Circular técnica, 2010.

CLEMENTE, M. A.; MONTEIRO, C. M. O.; SCORALIK, M. M. G.; GOMES, F. T.; PRATA, M. C. A.; DAEMON, E. Acaricidal activity of the essential oils from *Eucalyptus citriodora* and *Cymbopogon nardus* on larvae of *Amblyomma cajennense* (Acari: Ixodidae) and *Anocentor nitens* (Acari: Ixodidae). **Parasitology Reserch**, v. 107, p. 987-992, 2010.

CODOGNATO, L.; ZUIN, V. G.; De SOUZA, D.; YARIWAKE, J. H.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Electroanalytical and chromatographic determination of pentachlorophenol and related molecules in a contaminated soil: a real case example. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 177, 2004.

FURLONG, J.; MARTINS, V; PRATA, M. C. A. O carrapato dos bovinos e a resistência: temos o que comemorar? **A Hora Veterinária**. Ano 27, nº 159, 2007.

GUNASEKARA, A.S. & TROUNG, T. **Environmental fate of fipronil**: California Environmental Protection Agency, Department of Pesticide Regulation. 2007. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/758a/ed685ce8580266f55f728204c8e5b9daa96a.pdf> >. Acesso em: 01 ago 2017.

MONTEIRO, C.M.; DAEMON, E. ; SILVA, A.M.R.; MATURANO, C.A. Acaricide and ovicide activities of thymol on engorged females and eggs of *Rhipicephalus* (Boophilus) *microplus* (Acari: Ixodidae). **Parasitology Research**, 615-619. 2010

RUPP, E. B.; ZUMAN, P.; SESTAKOVA, I.; HORAK, V. Polarographic- determination of some pesticides- application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 2016-2020, 1992.

SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; "Fundamental of Analytical Chemistry", 5th., Saunders Golden Sunburst Series: Philadelphia, 1998.

WILDE, G.E.; WHIWORTH, R.J.; CLAASSEN, M.; SHUFRAN, R.A. Seed treatment for control of wheat insects and its effect on yield. **J. Agr. Urban. Entomol.**, v.18, p.1-11, 2001.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. 2^a ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.

BRITO, L.G.; ROCH, R.B.; SILVA NETTO, F.G.S; BARBIERI, F.S.; OLIVEIRA, M.C.S.; GONÇALES, M.A.R. e CARVELHO, G.L.O. Eficácia de carrapaticidas em rebanhos leiteiros de Rondônia. **EMBRAPA**, Circular técnica, 2010.

CLEMENTE, M. A.; MONTEIRO, C. M. O.; SCORALIK, M. M. G.; GOMES, F. T.; PRATA, M. C. A.; DAEMON, E. Acaricidal activity of the essential oils from *Eucalyptus citriodora* and *Cymbopogon nardus* on larvae of *Amblyomma cajennense* (Acari: Ixodidae) and *Anocentor nitens* (Acari: Ixodidae). **Parasitology Research**, v. 107, p. 987-992, 2010.

CODOGNATO, L.; ZUIN, V. G.; De SOUZA, D.; YARIWAKE, J. H.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Electroanalytical and chromatographic determination of pentachlorophenol and related molecules in a contaminated soil: a real case example. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 177, 2004.

FURLONG, J.; MARTINS, V; PRATA, M. C. A. O carrapato dos bovinos e a resistência: temos o que comemorar? **A Hora Veterinária**. Ano 27, nº 159, 2007.

GUNASEKARA, A.S. & TROUNG, T. **Environmental fate of fipronil**: California Environmental Protection Agency, Department of Pesticide Regulation. 2007. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/758a/ed685ce8580266f55f728204c8e5b9daa96a.pdf> >. Acesso em: 01 ago 2017.

MONTEIRO, C.M.; DAEMON, E. ; SILVA, A.M.R.; MATURANO, C.A. Acaricide and ovicide activities of thymol on engorged females and eggs of *Rhipicephalus* (Boophilus) *microplus* (Acari: Ixodidae). **Parasitology Research**, 615-619. 2010

RUPP, E. B.; ZUMAN, P.; SESTAKOVA, I.; HORAK, V. Polarographic- determination of some pesticides- application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 2016-2020, 1992.

SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; "Fundamental of Analytical Chemistry", 5th., Saunders Golden Sunburst Series: Philadelphia, 1998.

WILDE, G.E.; WHIWORTH, R.J.; CLAASSEN, M.; SHUFRAN, R.A. Seed treatment for control of wheat insects and its effect on yield. **J. Agr. Urban. Entomol.**, v.18, p.1-11, 2001.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. 2ª ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.

BRITO, L.G.; ROCH, R.B.; SILVA NETTO, F.G.S; BARBIERI, F.S.; OLIVEIRA, M.C.S.; GONÇALES, M.A.R. e CARVELHO, G.L.O. Eficácia de carrapaticidas em rebanhos leiteiros de Rondônia. **EMBRAPA**, Circular técnica, 2010.

CLEMENTE, M. A.; MONTEIRO, C. M. O.; SCORALIK, M. M. G.; GOMES, F. T.; PRATA, M. C. A.; DAEMON, E. Acaricidal activity of the essential oils from *Eucalyptus citriodora* and *Cymbopogon nardus* on larvae of *Amblyomma cajennense* (Acari: Ixodidae) and *Anocentor nitens* (Acari: Ixodidae). **Parasitology Research**, v. 107, p. 987-992, 2010.

CODOGNOTO, L.; ZUIN, V. G.; De SOUZA, D.; YARIWAKE, J. H.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Electroanalytical and chromatographic determination of pentachlorophenol and related molecules in a contaminated soil: a real case example. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 177, 2004.

FURLONG, J.; MARTINS, V; PRATA, M. C. A. O carrapato dos bovinos e a resistência: temos o que comemorar? **A Hora Veterinária**. Ano 27, nº 159, 2007.

GUNASEKARA, A.S. & TROUNG, T. **Environmental fate of fipronil**: California Environmental Protection Agency, Department of Pesticide Regulation. 2007. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/758a/ed685ce8580266f55f728204c8e5b9daa96a.pdf> >. Acesso em: 01 ago 2017.

MONTEIRO, C.M.; DAEMON, E. ; SILVA, A.M.R.; MATURANO, C.A. Acaricide and ovide activities of thymol on engorged females and eggs of *Rhipicephalus* (*Boophilus*) *microplus* (Acari: Ixodidae). **Parasitology Research**, 615-619. 2010

RUPP, E. B.; ZUMAN, P.; SESTAKOVA, I.; HORAK, V. Polarographic- determination of some pesticides- application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 2016-2020, 1992.

SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; "Fundamental of Analytical Chemistry", 5th., Saunders Golden Sunburst Series: Philadelphia, 1998.

WILDE, G.E.; WHIWORTH, R.J.; CLAASSEN, M.; SHUFRAN, R.A. Seed treatment for control of wheat insects and its effect on yield. **J. Agr. Urban. Entomol.**, v.18, p.1-11, 2001.