

RAQUEL BONATTO DO AMARAL

**Investigação do comportamento eletroquímico do inseticida fipronil
e desenvolvimento de metodologia eletroanalítica**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

São Carlos

2012

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao
Usuário do SBI/IQSC*

Amaral, Raquel Bonatto do
Investigação do comportamento eletroquímico do inseticida fipronil e
desenvolvimento de metodologia eletroanalítica. / Raquel Bonatto do Amaral.
-- São Carlos, 2012.
123 p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de
São Paulo, 2012.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

1. Fipronil. 2. Voltametria de onda quadrada. 3. Nanotubos de
carbono. I. Título.
*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedico este trabalho,

*À minha maior produção, minha filha **Alice**, que tão pequena soube ser paciente e compreensiva na minha ausência, sempre com suas palavrinhas ou desenhos de incentivos fundamentais para me fortalecer. Filha, você quem deu sentido a essa longa caminhada.*

*Aos meus pais, **Antonio Jorge e Celia**, pelo amor infinito e exemplo de vida, pelo apoio em todos os momentos, da realização à concretização dos meus sonhos. Obrigada por seus ensinamentos e pela educação que me proporcionaram.*

*Aos meus queridos irmãos, **Rafael e Renata**, pelo carinho e paciência. Amo vocês!*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me iluminado nos momentos mais difíceis e por ter me privilegiado por compartilhar da experiência profissional e de vida de tantas pessoas especiais ao longo desta pesquisa.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, pelo apoio institucional e infraestrutura necessária para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo pela orientação, confiança e aprendizado.

Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado, pelo conhecimento a cerca dos métodos eletroanalíticos.

Aos técnicos João Tiengo e Marcelo Calegari por toda a ajuda e dedicação.

À querida amiga Cláudia, pelo companheirismo, apoio e ajuda no final deste trabalho. Valeu minha amiga!

A todos os amigos que contribuíram direta e indiretamente para esta pesquisa me proporcionando muita alegria, seja em São Carlos ou em Jaú, em especial às amigas: Milena, Andressa, Alexandra, Juliana, Tatiana, Adriana e Andrea.

A todos os amigos e colegas que fiz no Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME) pelas horas de conversa e descontração.

A Sílvia e Andréia da secretaria da pós-graduação pelo bom atendimento.

Às funcionárias da biblioteca pela pronta ajuda sempre que necessário.

RESUMO

Essa tese de doutorado apresenta o estudo eletroquímico da oxidação do inseticida fipronil bem como o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação deste composto em amostras de águas naturais. Os experimentos foram realizados sobre os eletrodos de compósito grafite-poliuretana (GPU) e carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (GC-MWCNTs) utilizando a Voltametria de Onda Quadrada (SWV). A Voltametria Cíclica (CV) foi utilizada para diagnosticar o grau de reversibilidade da reação de oxidação do inseticida assim como a natureza do transporte do material eletroativo para a superfície dos eletrodos. Os resultados dos estudos da oxidação eletroquímica do fipronil utilizando o eletrodo de GPU mostraram que a oxidação do fipronil apresenta um em 0,70 V (vs. $E_{Ag/AgCl}$) e ocorre de forma totalmente irreversível e controlada por adsorção das espécies na superfície do eletrodo. Foram obtidas curvas analíticas para o fipronil no intervalo de 2,0 a 14,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, resultando um limite de detecção (LD) de 139 µg L⁻¹ e Limite de Quantificação (LQ) de 480 µg L⁻¹. Para a oxidação do fipronil no eletrodo GC-MWCNTs os resultados mostraram que a oxidação do fipronil apresenta apenas um pico em 0,50 V (vs. $E_{Ag/AgCl}$) e ocorre de forma totalmente irreversível e controlado por difusão a adsorção das espécies na superfície do eletrodo. Os LD e LQ obtidos foram de 26 µg L⁻¹ e 147 µg L⁻¹, respectivamente. O estudo por eletrólise a potencial controlado revelou que a oxidação do inseticida fipronil envolve a participação de um elétron. A metodologia desenvolvida para ambos os eletrodos foi aplicada em amostras de águas naturais, testes de recuperação foram realizados mostrando eficiência de recuperação 96,0% para o eletrodo de GPU e de 94,6% para o eletrodo de GC-MWCNTs.

ABSTRACT

In this thesis a study of the electrochemical oxidation of the insecticide fipronil and the development of analytical methodologies for the determination of this compound in natural water samples is presented. The experiments were performed at graphite-polyurethane composite electrodes (GPU) and a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-GC). The electrodes were characterized using square wave voltammetry (SWV). Cyclic voltammetry (CV) was used to diagnose the degree of reversibility of the oxidation reaction of the insecticide as well as the nature of the transport of the electroactive material to the surface of the electrodes. The electrochemical oxidation of fipronil studies using the GPU electrode showed that fipronil oxidation presents a peak at 0.70 V (vs. $E_{Ag/AgCl}$) which is totally irreversible and controlled by adsorption of species on the electrode surface. Analytical curves were obtained for fipronil in the range 2.0 to $14 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, with a detection limit (LD) of $139 \mu\text{g L}^{-1}$ and a quantification limit (LQ) of $480 \mu\text{g L}^{-1}$. For the oxidation of fipronil in the GC-MWCNTs electrode the results showed that fipronil oxidation presents a peak at 0.50 V (vs. $E_{Ag/AgCl}$) which is totally irreversible and diffusion controlled the adsorption of species on the electrode surface. The LD and LQ were obtained $26 \mu\text{g L}^{-1}$ and $147 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The study by controlled potential electrolysis showed that oxidation of the insecticide fipronil involves the participation of one electron. The methodology developed for both electrodes was applied to natural water samples, recovery tests were performed showing recovery efficiency of 96.0% for the GPU electrode and 94.6% for MWCNTs-GC electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do Fipronil.	24
Figura 2: Caminhos de degradação do fipronil por: a) hidrólise, b) redução, c) oxidação e d) fotólise.	27
Figura 3: Forma de aplicação de pulso de potencial em voltametria de onda quadrada.	43
Figura 4: Representação esquemática das estruturas (a) SWCNT e (b) MWCNT.	49
Figura 5: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos onde: A) eletrodo auxiliar, B) eletrodo de trabalho e C) eletrodo de referência.	53
Figura 6: Célula eletroquímica utilizada na eletrólise onde: A) eletrodo auxiliar, B) eletrodo de trabalho e C) eletrodo de referência.	54
Figura 7: Espectros de absorção na região do UV-vis de uma solução de fipronil $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (10% etanol); cubeta de 1,0 cm de caminho óptico.	64
Figura 8: Representação do sinal de absorbância na região do UV-vis vs. o tempo para uma solução de fipronil $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (10% etanol).	65
Figura 9: Voltamogramas cíclicos do eletrodo GPU (—) em eletrólito e (—) em solução de fipronil $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em solução aquosa de etanol 20% (v/v). Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	66
Figura 10: Voltamogramas cíclicos de uma solução de fipronil $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em solução aquosa de etanol 20% (v/v).	

Velocidades de varredura: (—) 25, (—) 50, (—) 75, (—) 100, (—) 150, (—) 200, (—)250 e (—) 300 mV s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: GPU.	67
Figura 11: Dependência da corrente de pico vs. velocidade de varredura para o fipronil sobre o eletrodo de GPU (r = 0,995).	69
Figura 12: Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs. o logaritmo da velocidade de varredura para o fipronil sobre o eletrodo de GPU (r = 0,991 e b = 0,62).	69
Figura 13: Voltamogramas cíclicos para uma solução de fipronil 8,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ . Valores de pH: (—) 4,0, (—) 5,0, (—) 6,0, (—) 7,0, (—) 8,0, (—) 9,0 e (—) 11,0. Eletrodo de trabalho: GPU. v = 100 mV s ⁻¹	70
Figura 14: Gráficos de (—) corrente de pico e (—) potencial de pico em função do pH obtidos da Tabela 6.	72
Figura 15: Voltamogramas cíclicos para a oxidação do fipronil sobre GPU (8,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , em 20% etanol, pH = 12,0), nos seguintes eletrólitos suporte: (—) tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , (—) tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ e (—) NaOH 0,1 mol L ⁻¹	73
Figura 16: Voltamograma de onda quadrada de uma solução de 6,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de fipronil, mostrando as componentes de corrente (—) resultante, (—) direta e (—) reversa. Eletrodo de trabalho: GPU, f = 100 s ⁻¹ , a = 50 mV, ΔE _s = 2 mV.	74
Figura 17: Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de fipronil 6,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ preparada em solução aquosa de etanol 20% (v/v). Frequências: (—) 10, (—) 20, (—) 40, (—) 60, (—) 80, (—) 100 s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: GPU. a = 50 mV e ΔE _s = 2 mV.	76

Figura 18: Variação da corrente de pico (I_p) em função da frequência da onda quadrada (f) para a solução de fipronil $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH-EtOH, $a = 50\text{mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. ($r = 0,998$).	77
Figura 19: Variação da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada da frequência ($f^{1/2}$) para a solução de fipronil $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH-EtOH, $a = 50\text{mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	78
Figura 20: Variação do potencial de pico (E_p) em função do logaritmo da frequência ($\log f$) para a solução de fipronil $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH-EtOH, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. ($r = 0,997$ e $b = 55,6 \text{ mV}$).	79
Figura 21: Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de fipronil $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em solução aquosa de etanol 20% (v/v). Amplitudes: (—) 10, (—) 20, (—) 30, (—) 40 e (—) 50 mV. Eletrodo de trabalho: GPU. $f = 100 \text{ s}^{-1}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	80
Figura 22: Variação linear da corrente de pico de oxidação do fipronil em função da amplitude de pulso.	80
Figura 23: Voltamogramas de SWV de uma solução de fipronil $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em solução aquosa de etanol 20% (v/v). Incremento de varredura: (—) 2, (—) 4, (—) 6, (—) 8 e (—) 10 mV. Eletrodo de trabalho: GPU. $f = 100 \text{ s}^{-1}$ e $a = 50 \text{ mV}$	81
Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada variando-se a concentração de fipronil adicionada. Concentrações: (—) 0, (—) 2,0, (—) 4,0, (—) 6,0, (—) 8,0, (—) 10,0, (—) 12,0 e (—) 14,0 $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de trabalho: GPU. $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $f = 100 \text{ s}^{-1}$	83
Figura 25: Dependência da corrente de pico com a concentração para o fipronil, sobre eletrodo de GPU ($r = 0,998$).	84

Figura 26: (A) Voltamograma de onda quadrada de uma amostra de água de córrego fortificada com fipronil em solução NaOH 0,1 mol L ⁻¹ preparada em solução aquosa de etanol 20% (v/v). f = 100 s ⁻¹ , a = 50 mV, ΔE _s = 2 mV. Amostra de água contaminada artificialmente (—),adições de fipronil nas concentrações de: (—) 10, (—) 20, (—) 30 e (—) 40 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ . (B) Curvas de recuperação aparente (r = 0,998).	87
Figura 27: Imagem de microscopia eletrônica de varredura – FEG do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas....	88
Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada para uma solução de fipronil de 6,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ preparada em solução aquosa de etanol 20%. Eletrodos: (—) GC-MWCNTs e (—) GC. f = 100 s ⁻¹ , a = 50 mV, ΔE _s = 2 mV.	89
Figura 29: Voltamogramas cíclicos do eletrodo GC-MWCNTs (—) em eletrólito e (—) em solução de fipronil 4,1 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ . Eletrólito: solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ preparada em solução aquosa de etanol 20% (v/v). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	90
Figura 30: Voltamogramas cíclicos de uma solução de fipronil 4,1x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ preparada em solução aquosa de etanol 20% (v/v). Velocidades de varredura: (—)10, (—)20, (—)30, (—)50, (—)75, (—)100, (—)150, (—)200 e (—)250 mV s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: GC-MWCNTs.....	91
Figura 31: Dependência da corrente de pico vs. a velocidade de varredura para o fipronil sobre o eletrodo de GC-MWCNTs.....	92
Figura 32: Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs. o logaritmo da velocidade de varredura para o fipronil sobre o eletrodo de GC-MWCNTs. (b = 0,77 e r = 0,994).	93

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

