

ADSORÇÃO DE FIPRONIL E FIPRONILSULFONA EM NANOTUBOS DE CARBONO

Data de aceite: 03/07/2023

Felippo B. Lima

Estudante de graduação em Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ)

Thales das C. Vieira

Estudante de graduação em Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ)

Neubi F. Xavier Junior

Pesquisador na University of Surrey (Reino Unido)

Glauco F. Bauerfeldt

Professor do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ)

SWNT[10,0]. Os resultados sugerem modos de adsorção dissociativa de fipronil e fipronilsulfona na borda do nanotubo, no qual um átomo de oxigênio do grupo sulfona é transferido para um átomo de carbono da borda do nanotubo. Este modo de adsorção resulta na passivação da borda com átomo de oxigênio. Dessa forma, os resultados sugerem intensa adsorção de fipronil e fipronilsulfona em nanotubos de carbono, encorajando a adoção destes como sensores para determinação analítica.

PALAVRAS-CHAVE: CNT, inseticida, PM6, sensores eletroquímicos, zig-zag.

ADSORPTION OF FIPRONIL AND FIPRONIL SULFONE IN CARBON NANOTUBES

RESUMO: Este trabalho tem por objetivo caracterizar e quantificar a adsorção de fipronil e seu metabólito, fipronilsulfona, em superfície de nanotubo de carbono por métodos teóricos e verificar se nanotubos de carbono preenchem as características necessárias para serem adotados como sensores eletroquímicos na determinação destes compostos em matrizes ambientais. Cálculos teóricos foram conduzidos em nível PM6 adotando um modelo de nanotubo de carbono de paredes simples,

ABSTRACT: This work aims to characterize and quantify the adsorption of fipronil and its metabolite, fipronilsulfone, on carbon nanotube surface by theoretical methods and to verify if carbon nanotubes fulfill the necessary characteristics to be adopted as electrochemical sensors in the determination of these compounds in environmental matrices. Theoretical calculations were performed at the PM6 level using a single-walled carbon nanotube model, SWNT[10,0]. Results suggest

dissociative adsorption mode of fipronil and fipronil sulfone on the edge of the nanotube, in which an oxygen atom from the sulfone group is transferred to a carbon atom on the edge of the nanotube. This adsorption mode also results in passivation of the edge with oxygen atom. Thus, intense adsorption of fipronil and fipronilsulfone on carbon nanotubes is suggested, encouraging their adoption as sensors for analytical determination.

KEYWORDS: CNT, electrochemical sensors, insecticide, PM6, zigzag.

INTRODUÇÃO

Devido ao aumento na densidade populacional e, conseqüentemente, a alta demanda para a produção de alimentos, considerável aumento no uso de agrotóxicos vem sendo observado.

Fipronil é um inseticida da classe dos fenilpirazóis que atua no sistema nervoso, paralisando ou matando o organismo alvo (GANT et al., 1998). Este composto é amplamente utilizado devido à sua eficácia no combate a insetos resistentes a outros pesticidas. A Food and Agriculture Organization (FAO) define valores limite máximo de resíduos (MRL) de fipronil em diferentes culturas, e o valor mais baixo é 0,002 mg kg⁻¹ para cevada e trigo (FAO-WHO, 2022). A Agência Nacional de Saúde Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece que o valor inferior do MRL é de 0,01 mg kg⁻¹ para culturas como algodão, arroz, cevada, feijão, milho, soja e trigo (ANVISA, 2022). O fipronil é também encontrado como ingrediente ativo em formulações e medicamentos veterinários (ALVES-BRANCO et al., 2001).

A contaminação dos recursos naturais por grande parte de agrotóxicos gera um problema indescritível de poluição ambiental, sendo frequentemente detectados em corpos d'água, podendo atingir ecossistemas e causar inúmeros problemas de saúde a animais e seres humanos (MONTAGNER et al., 2017).

No Brasil, relatos da ocorrência de vestígios de fipronil foram reportados em três regiões distintas no Brasil: no estado do Rio Grande do Sul, em águas superficiais (MARCHESAN et al., 2010), no estado de São Paulo, em águas superficiais e água potável (BARIZON et al., 2020; MONTAGNER et al., 2019; SCHEEL e TEIXEIRA TARLEY, 2020) e no estado do Mato Grosso do Sul, em águas superficiais (SPOSITO et al., 2018). No estado do RJ, a ocorrência de Fipronil foi recentemente relatada na bacia hidrográfica do Guandu (FERREIRA et al., 2021).

O desenvolvimento de nanomateriais e tecnologia eletrônica acelerou a desenvolvimento de técnicas de (bio)sensores eletroquímicos que fornece um novo método para detecção rápida em biomarcadores de doenças metabólicas (ZHANG & DU, 2020) e analitos diversos, incluindo pesticidas. E, entre estes, o fipronil. Zhang e Du (2020) sugerem que biossensores e sensores eletroquímicos podem igualar ou até superar métodos tradicionais de análise devido ao seu excelente desempenho.

Entendendo a boa ação de materiais nanoestruturados na composição de sensores para determinação de fipronil, estendemos a questão à determinação de seu metabólito: fipronilsulfona. E levantamos a dúvida: nanotubos de carbono (CNT) seriam bons nanomateriais para a determinação deste metabólito?

Modificações estruturais podem eventualmente potencializar algumas propriedades moleculares de especial interesse visando as aplicações de CNT como catalisadores e sensores eletroquímicos. Especificamente como sensores, modificações estruturais podem efetivamente acelerar a transferência de elétrons (ZHAO et al., 2018), permitindo transdução aprimorada de sinais eletroquímicos e melhor desempenho do sensor para a detecção da molécula alvo.

O objetivo central deste trabalho é obter, através de cálculos teóricos, as propriedades moleculares e energias de adsorção de fipronilsulfona em modelos de CNT.

MATERIAL E MÉTODOS

Cálculos Mecânico-Quânticos: Cálculos teóricos foram conduzidos em nível semi-empírico PM6 com o programa Gaussian g09 (FRISCH et al., 2009) visando a otimização de geometria das espécies fipronil, fipronilsulfona, o modelo de CNT (assumindo como SWNT[10,0] de comprimentos 13, 15, 17 e 20 Å) e fipronil e fipronilsulfona adsorvidos no CNT. Cálculos de frequências vibracionais foram adotados para a caracterização do ponto estacionário e para a obtenção das propriedades espectroscópicas vibracionais. A energia de adsorção foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$E_{ads} = E_{fip/CNT} - E_{fip} - E_{CNT} \quad (1)$$

onde E_{ads} é a energia de adsorção e $E_{fip/CNT}$, E_{fip} e E_{CNT} são as energias eletrônicas, corrigidas por energia vibracional de ponto zero, dos adsorbatos, fipronil/fipronilsulfona e do CNT, respectivamente. Correções de efeito de solvente não foram incluídas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geometria de fipronil e fipronilsulfona. Devido à complexidade molecular, foram exploradas algumas possibilidades conformacionais tanto para fipronil quanto para a fipronilsulfona, todas resultantes das rotações dos anéis. A estrutura mais estável obtida para fipronil (Figura 1) apresenta uma forte interação eletrostática entre os átomos de hidrogênio do grupo NH_2 do anel pirazólico e a ligação do oxigênio com o enxofre. A estrutura de menor energia para fipronilsulfona (Figura 1) foi obtida também mostrando uma forte interação eletrostática entre o átomo de hidrogênio do grupo NH_2 do anel pirazólico e o átomo de oxigênio do grupo OSO da sulfona (distância $NH \cdots O$ igual a 1,964 Å e ângulo $NH - O$ igual a 127,3°) com formação de um pseudo-anel de seis membros.

Adsorção de Fipronil. Observando os parâmetros de adsorção do fipronil (Figura 2) é visível que o CNT tenha a preferência de adsorver fipronil através da interação com o átomo de enxofre na borda, observando também forte interação entre o carbono do anel aromático e um dos cloros de seu grupo funcional com os átomos de carbono do CNT. A energia de adsorção obtida foi -8,87 eV.

Adsorção de Fipronilsulfona. A estrutura de menor energia obtida para a adsorção de fipronilsulfona em modelo SWNT[10,0] do nanotubo de carbono (comprimento de 13 Å) sugere adsorção dissociativa na borda. No caminho de adsorção, um dos oxigênios do grupo sulfona dissocia e reconecta ao carbono da borda do CNT. A estrutura adsorvida é, portanto, o fipronil que apresenta ainda interações com o CNT através de um dos átomos de cloro do anel fenílico, além do próprio carbono do anel formando um novo anel de seis membros. A estrutura é apresentada na Figura 2. A energia de adsorção é de -14,158 eV.

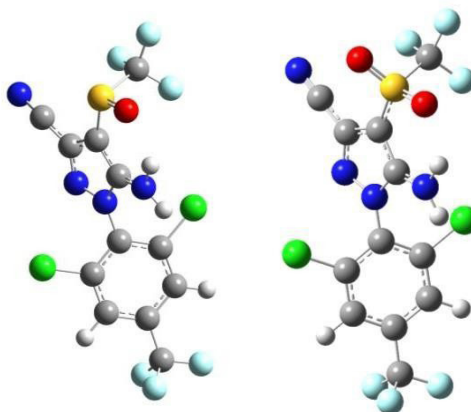


Figura 1. Geometria otimizada, obtida em nível PM6, para fipronil (esquerda) e fipronilsulfona (direita).

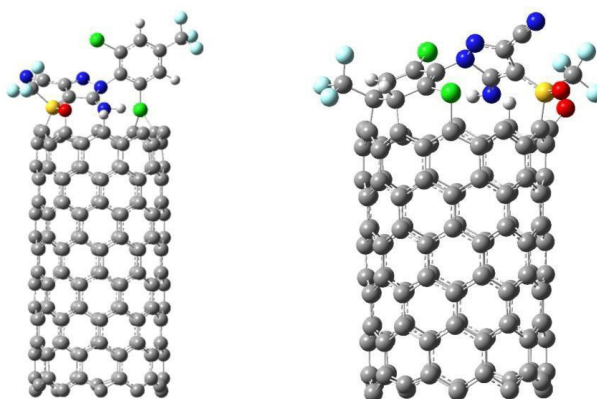


Figura 2. Geometria otimizada, obtida em nível PM6, para fipronil (esquerda) e fipronilsulfona (direita) adsorvidos em SWNT[10,0].

Este modo de adsorção é particularmente interessante, uma vez que se deseja aplicar o CNT para determinação eletroanalítica de fipronil e seus metabólitos. O resultado obtido permite concluir que o fipronil, uma vez adsorvido poderá ser oxidado à fipronilsulfona, caso a borda no CNT esteja passivada por um átomo de oxigênio. Cálculos adicionais são necessários para reconhecer as barreiras deste processo e avaliar a viabilidade cinética deste processo.

CONCLUSÕES

O caminho de menor energia de adsorção de fipronilsulfona em modelo de nanotubo de carbono SWNC[10,0] de 15 Å de comprimento encontrado revelou a dissociação de um átomo de oxigênio do grupo sulfona, com consequente adsorção de fipronil e passivação da borda com átomo de oxigênio. A energia de adsorção obtida, -14,15 eV, corrobora a forte quimiosorção sugerida pela interpretação estrutural. Ainda que esse resultado seja encorajador, novos cálculos ainda são necessários para certificar esse modo de adsorção e, principalmente, as barreiras encontradas no caminho de oxidação do fipronil à fipronilsulfona em superfície de CNT.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da FAPERJ (Edital N° 47/2021 – APOIO AO DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO REGIONAL NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (DCTR) – 2021). LIMA e VIEIRA agradecem ao CNPq pela bolsa PIBITI.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALVES-BRANCO, F.P.J.; PINHEIRO, A.C.; SAPPER, M.F.M. O controle da mosca das miíases ou bicheiras (*Cochliomyia hominivorax*). **Comunicado Técnico 40**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2001. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/55722/1/ct40-2001.pdf>>. Acessado em 12 de setembro de 2022.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **F43 – Fipronil, 2022**. Disponível em : <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/f/4351json-file-1/view>>. Acessado em 12 de setembro de 2022.

BARIZON, R.R.M. et al. Pesticides in the surface waters of the Camanducaia River watershed, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, Londres, v. 55, p. 283–292, 2020.

FERREIRA, T.P. et al. Determination of fipronil and fipronil- sulfone in surface waters of the Guandu River basin by high-performance liquid chromatography with mass spectrometry. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 108, p. 225-233, 2021.

FAO-WHO. Food and Agriculture Organization of the United Nations – World Health Organization. **Codex Alimentarius, International Food Standards**, 2022. Disponível em: <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticide-detail/en/?p_id=202>. Acesso em 12 de setembro de 2022.

FRISCH, M.J. et al. **Gaussian 09**, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

GANT, D.B. et al. Fipronil: action at the GABA receptor. **Reviews in Toxicology**, Londres, v. 2, n. 1, p. 147-156, 1998.

MARCHESAN, E. et al. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 5, p. 1053–1059, 2010.

MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MONTAGNER, C. et al. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo state, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019.

SCHEEL, G.L.; TARLEY, C.R.T. Simultaneous microextraction of carbendazim, fipronil and picoxystrobin in naturally and artificial occurring water bodies by water- induced supramolecular solvent and determination by HPLC- DAD. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 297, 111897, 2020.

SPOSITO, J.C.V. et al. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryo **Chemosphere**, Amsterdam, v. 209, p. 696–704, 2018.

ZHANG, C.; DU, X. Electrochemical sensors based on carbon nanomaterial used in diagnosing metabolic disease. **Frontiers in Chemistry**, Lausanne, v. 8, p. 651, 2020.

ZHAO, F. et al. Carbon nanomaterial-enabled pesticide biosensors: Design strategy, biosensing mechanism, and practical application. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 106, p. 62-83, 2018.