

**APLICAÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM BLACK-TIO<sub>2</sub> PARA A DETECÇÃO DE FIPRONIL**

*Mariane Ribas Lourenço (marianelourenco@ufrj.br)*

*Miguel Lopes Rittmeyer Bartholomei (miguel.lopes.rb@gmail.com)*

*Neuman Solange De Resende (neuman@peq.coppe.ufrj.br)*

*Helen Conceição Ferraz (helen@peq.coppe.ufrj.br)*

*João Victor Nicolini (jvnicolini@ufrj.br)*

O Fipronil (FIP) é um inseticida da família N-fenilpirazol, muito utilizado pela agropecuária, devido a sua eficácia, para controle de pragas, como formigas, cupins e baratas (1). A modificação de eletrodos com nanomateriais otimiza o desempenho da resposta do sensor frente ao analito de interesse. O dióxido de titânio preto (BTiO<sub>2</sub>) é um fotocatalisador com propriedades elétricas superiores, tornando-o atraente para uso em sensores eletroquímicos. O eletrodo em pasta de carbono foi modificado com 10% em massa de BTiO<sub>2</sub>, e o eletrodo screen printed foi modificado com a deposição de 10 µL de uma solução suspensão aquosa de BTiO<sub>2</sub> de 2 mg mL<sup>-1</sup> na superfície por drop-casting. Os sensores foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica empregando solução padrão de ferrocianeto de potássio, utilizando o potenciostato PalmSens e o software PSTrace 5.11 A presença de BTiO<sub>2</sub> melhora o sinal e a reversibilidade do sistema de oxirredução do íon ferricianeto/ferrocianeto. A melhora na reversibilidade pode ser observada pela redução da diferença entre o potencial de pico de redução e oxidação ( $E_p$ ):

0,500 V para EPC, 0,340 V para EPCBTiO<sub>2</sub>. Houve também um aumento da área eletroativa: 0,0380 cm<sup>2</sup> para EPC e 0,0588 cm<sup>2</sup> para EPCBTiO<sub>2</sub>. A melhoria se dá pela alta capacidade catalítica, que facilitam o transporte de elétrons entre as espécies e o eletrodo modificado. Para a detecção do FIP, picos de oxidação para a molécula de FIP em torno de 0,850 V e 0,860 V para EPC e EPCBTiO<sub>2</sub>, respectivamente. Enquanto para SPEBTiO<sub>2</sub> e SPE-puro apresentam picos de oxidação para a molécula de FIP em torno de 0,680 V e 0,700 V, respectivamente. Não foram observados picos de redução, o que indica um processo eletroquímico irreversível. O limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para EPCBTiO<sub>2</sub> foram calculados pela curva analítica obtida por Voltametria de Onda Quadrada (VOQ) e foram, respectivamente, de 55 nM e 0,18 µM. Estudos de seletividade usando interferentes potenciais (atrazina, KCl, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>) em concentrações de excesso de cinco vezes mostraram baixos desvios-padrão relativos (RSD = 5,0%), confirmando forte seletividade do sensor. Testes de recuperação em amostras de água enriquecidas em 0,5, 1,0 e 1,5 µM de FIP mostraram excelente precisão, com recuperações de 98,5%, 106,5% e 101,8% (RSDs de 3,5%, 1,9% e 0,29%, respectivamente). Os estudos com SPEBTiO<sub>2</sub> ainda estão em andamento, e visam avaliar melhor seu desempenho analítico. Dessa forma, o estudo com o dióxido de titânio preto (BTiO<sub>2</sub>) em eletrodo de pasta de carbono para a detecção do FIP apresentou limites de detecção e quantificação promissores, devido à capacidade catalítica e sensibilidade do material. Estudos com SPEBTiO<sub>2</sub> estão em andamento a fim de testar melhores condições para modificar a superfície do eletrodo com o dióxido de titânio preto e obter melhores resultados para a detecção do FIP, utilizando baixas concentrações.

1. O Atlas dos Agrotóxicos. Fatos e dados do uso dessas substâncias na agricultura, Fundação Heinrich Böll (2023)

2. E. Laviron. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, J. Electroanal. Chem., 101, 19–28. 1979

3. FERREIRA, Aldo; Environmental investigation of psychiatric pharmaceuticals: Guandu River, Rio De Janeiro State, Southeast Brazil. J Chem Health Risks 4:25–32. 2014

Palavras-chave: fipronil; black-tio<sub>2</sub>; detecção eletroquímica.