

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS ETAPAS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DE
FIPRONIL ADSORVIDOS EM NANOTUBOS DE CARBONO**

Thales Chagas Vieira (thalesvchagas@gmail.com)

Glauco Favilla Bauerfeldt (bauerfeldt@ufrj.br)

O fipronil é um inseticida sistêmico da classe dos fenilpirazol, que tem sido amplamente utilizado nos setores agrícola e veterinário. O sucesso desse ativo, porém, contrasta com episódios de contaminação de águas superficiais e, em decorrência do uso excessivo e desordenado, o fipronil e seus metabólitos têm sido detectados e quantificados em importantes corpos hídricos, como a bacia do Rio Guandu. Portanto, a análise química e o monitoramento do fipronil em corpos hídricos são imprescindíveis. Sensores eletroquímicos compostos por nanotubos de carbono têm sido indicados para a determinação rápida e eficiente de pesticidas, incluindo o fipronil. Para avaliar e quantificar a adsorção e etapas de transformação eletroquímicas de fipronil em nanotubos de carbono, foram realizados cálculos teóricos adotando a teoria do funcional de densidade polarizada por spin (DFT) com condições de contorno periódicas, assumindo os funcionais PBE e pseudopotenciais ultrasoft (USPP) para a descrição dos elétrons internos. Uma célula P tetragonal $25 \times 25 \times 17 \text{ \AA}^3$ foi adotada para garantir a continuidade do nanotubo de carbono ao longo da direção z e evitar possíveis interações entre o fipronil e suas imagens periódicas. Além disso, os cálculos foram realizados usando um ponto de corte de 90 Ry e pontos k $1 \times 1 \times 3$. Os resultados sugerem modos de adsorção fracos, com energias relativas variando de -2,81 a -7,92 kJ mol⁻¹. A

estabilização do melhor modo de adsorção é controlada pelas interações de empilhamento π , nas quais as distâncias mais próximas entre o fipronil e o nanotubo de carbono variam de 4,44 a 4,91 Å. Os mecanismos redox revelam as principais etapas eletroquímicas e permitem a previsão dos potenciais elétricos em que tais etapas serão permitidas. O mecanismo de redução é iniciado pela adsorção de fipronil, sendo a etapa crítica é a transferência de um átomo de oxigênio do fipronil para a superfície do nanotubo, formando o fipronilsulfeto, o que requer cerca de 89 kcal/mol (3,9 V). Esse potencial é muito alto e torna esse processo improvável. O mecanismo de oxidação, por sua vez, iniciado pela interação entre o fipronil e grupos OH adsorvidos na superfície do nanotubo, mostra etapas exergônicas, sugerindo a formação espontânea de fipronilsulfona. Neste mecanismo, a etapa de transferência de elétrons requer 1,39 V, o que é experimentalmente viável. Nossos resultados poderão contribuir para a compreensão das observações experimentais acerca da determinação eletroquímica de fipronil em águas superficiais usando sensores eletroquímicos construídos a partir de nanomateriais de carbono e finalmente incentivam o projeto de sensores eletroquímicos baseados em nanotubos de carbono de parede simples para determinação de fipronil.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; fipronil; teoria de funcional de densidade; cinética eletroquímica; sensores eletroquímicos.