

Estudos preliminares do comportamento redox do inseticida *clorpirifós* utilizando m-CuSAE e parâmetros da voltametria de onda quadrada

Luisa Célia Melo Pacheco¹ (PG), Lúcia Helena Mascaro² (PQ), Pedro de Lima-Neto¹ (PQ), Djenaine De Souza¹ (PQ), Adriana N. Correia¹ (PQ)

(1) DQAFQ - UFC, Fortaleza-CE, (2) DQ - UFSCar, São Carlos-SP - Brasil
e-mail: celialcm@yahoo.com.br

Palavras Chave: *clorpirifós*, eletrodo sólido de amálgama de cobre modificado com menisco de mercúrio.

Introdução

O *clorpirifós* (O,O-dietil, O-3,5,6-tricloro-2-piridil-fosforotionato) é um inseticida organofosforado que é eletroquimicamente determinado por meio de eletrodos de mercúrio ou eletrodos modificados com a enzima acetil-colinesterase. O primeiro apresenta a desvantagem da elevada geração de resíduos tóxicos, e o segundo, a baixa estabilidade em meio orgânico.

Assim o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento redox do *clorpirifós* sobre eletrodo sólido de amálgama de cobre modificado com menisco de mercúrio (m-CuSAE) utilizando-se os critérios de diagnóstico de sistemas redox definidos pela Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)¹.

Resultados e Discussão

O m-CuSAE foi preparado como descrito na literatura². Inicialmente a reprodutibilidade na formação do menisco foi cuidadosamente avaliada, onde se observou boa reprodutibilidade e excelente estabilidade do filme formado. Entre cada um dos experimentos, ativação da superfície foi necessária para completa renovação do eletrodo.

Foi necessária a utilização de um meio misto, composto de 75% tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e 25% etanol, devido à baixa solubilidade do analito. Nestas condições observou-se a presença de um pico de redução bem definido em torno de -1,2 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻ (KCl saturado). Este pico foi fortemente influenciado pelo pH e o máximo de corrente foi observado em pH 6,0. A relação entre o potencial de pico (E_p) e o pH não apresentou linearidade, indicando que a protonação não é a etapa determinante da velocidade da reação redox. Uma etapa de pré-concentração aplicando-se -1,0 V por 30 segundos foi necessária para obtenção de melhor sensibilidade e reprodutibilidade analítica.

Os parâmetros voltamétricos foram avaliados e para a frequência de aplicação de pulsos de potencial (f), observou-se que não há relação linear entre as correntes obtidas e os valores de f empregados, comportamento típico de processos quase-reversíveis. Além disto, a separação das componentes de corrente mostrou a presença de corrente direta e reversa com diferentes potenciais de pico.

De acordo com os critérios de diagnóstico da VOQ, como o pico catódico surgiu em potenciais mais positivos e sua intensidade é maior que a do pico anódico, pode-se considerar que o coeficiente

de transferência eletrônica deste processo redox (α) é maior que 0,5. Além disto, a relação entre as correntes direta e reversa é maior que a unidade, confirmando que $\alpha > 0,5$ e que há forte adsorção do reagente à superfície eletródica.

A relação entre as correntes de pico e a frequência em função da frequência ($\Delta I_p/f$ vs. f) é caracterizada, por um máximo em 100 s⁻¹ (f_{max}). Este máximo é chamado de “máximo quase-reversível”, que pode ser empregado para avaliação da constante cinética do processo redox, por meio da relação: $k_s = \kappa_{max} \cdot f_{max}$, onde κ_{max} é um parâmetro cinético crítico calculado teoricamente. Quando o valor de α não é conhecido, utiliza-se $\kappa_{max} = 1,18 \pm 0,05$. Assim, o valor de k_s para a redução do *clorpirifós* sobre m-CuSAE é 118 s⁻¹.

O fator αn , onde n é o número de elétrons, neste tipo de processo redox pode ser calculado pela relação: $\Delta E_{p/2} = 63,5/\alpha n$, onde $\Delta E_{p/2}$ é a variação na largura de meia-altura dos picos obtidos em diferentes amplitudes de pulso. Como $\Delta E_{p/2}$ observado foi 55 mV, então o valor de αn calculado foi 1,71.

Considerando-se ainda que se $\kappa_{max} = 1,18 \pm 0,05$, o valor máximo de α neste processo redox é 0,85. Assim, n é 2, correspondendo a uma transferência eletrônica quase-reversível de dois elétrons em um processo com forte adsorção do reagente à superfície eletródica.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que é possível obter boa reprodutibilidade na construção de m-CuSAE. Além disto, o uso adequado dos parâmetros voltamétricos permitiu avaliação do comportamento redox do *clorpirifós*. A determinação do “máximo quase-reversível” é importante para o desenvolvimento de procedimento eletroanalítico baseado na adsorção acumulativa do *clorpirifós* sobre m-CuSAE, pois a sensibilidade analítica depende dos fatores envolvidos na formação deste máximo, tais como a constante cinética e o coeficiente de transferência eletrônica.

Agradecimentos

UFC, CNPq (processo 473470/2006-3) e FUNCAP (processo DCR-0039-1.06/09), FINEP.

1 – Mirčeski, V.; Komorsky-Lovrić, S.; Lovrić, M.; Square-wave voltammetry; Springer, Berlin, 2009.

2 - Yosypchuck, B.; Novotný, L.; *Talanta*, **56** (2002) 971.