Perfil eletroquímico de fungicidas (estrobilurinas) no eletrodo de filme de bismuto e de antimônio

Rafael M. Dornellas*(PG), Ana Paula A. Moreira (IC), Ricardo Q. Aucélio(PQ) *rafaeldornellas@oi.com.br

Laboratório de Espectroanalítica e Eletroanalítica Aplicada, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

Palavras Chave: *Fungicida, filme de bismuto, filme de antimônio, voltametria de pulso diferencial.*

Introdução

Os fungicidas são pesticidas que destróem ou inibem a ação dos fungos fitopatogênicos e podem ser classificados em inorgânicos e orgânicos[1]. Azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxistrobina, kresoxim-metil, picoxistrobina pertencem a uma classe relativamente nova de fungicidas, as estrobilurinas. A sua atividade baseia-se na inibição da respiração mitocondrial pela ligação ao centro $Q_{0,}$ chamado de citocromo B (inibidores Q_0)[2]. Existem poucos estudos a respeito da toxicidade das estrobulirinas, no entanto, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, que segue os padrões mundiais, a ingestão diária aceitável de picoxistrobina é 0,043 $mg.kg^{-1}$. Neste trabalho foi realizado o estudo do perfil eletroquímico das estrobilurinas utilizando eletrodos de filme de bismuto e antimônio.

Resultados e Discussão

O estudo foi realizado em um potenciostato/galvanostato BASi Epsilon com uma célula eletroquímica, na qual foram usados eletrodos de trabalho (carbono vítreo modificado *in-situ* com filme de bismuto, BiFE, e filme de antimônio, SbFE), eletrodo de referência ($Ag/AgCl_{(sat)}$) e eletrodo auxiliar (Pt). Voltamogramas cíclicos foram feitos para cinco pesticidas da classe, utilizando os dois filmes metálicos. Nestas análises, foi observado que a tendência do processo redox era de irreversibilidade. A partir desta tendência adotou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial para as análises seguintes. O tempo de deposição (120 s), o pontencial de deposição (-900 mV), o tempo de equilíbrio (10 s), as concentrações de bismuto e de antimônio (9.9 mg L^{-1}) e a composição do eletrólito suporte (HCl 1,00 mol L^{-1}) foram escolhidos baseados na experiência do laboratório em estudos envolvendo filmes metálicos e estrobilurinas. Cada um dos pesticidas (3,86 x 10^{-6} $mol.L^{-1}$) foi analisado tanto no BiFE como SbFE na faixa de potencial entre -1000 mV a +1000 mV.

No SbFE as estrobilurinas que apresentaram um pico resolvido foram: Dimoxistrobina (+ 301 mV); Fluoxistrobina (+321 mV) e kresoxim-metil (+ 374 mV). Azoxistrobina e picoxistrobina tem seus potenciais coincidentes com o do antimônio em +100 mV não podendo ser analisado neste filme.

No BiFE, a azoxistrobina e picoxistrobina apresentaram um pico resolvido nos potenciais + 855 mV e + 873 mV respectivamente. Dimoxistrobina e kresoxim-metil apresentaram 2 picos, que não apresentam resposta linear, nos pares de potenciais + 365 mV / + 873 mV e + 355 mV / + 890 mV respectivamente. Fluoxistrobina não apresentou pico neste filme metálico.

A picoxistrobina (Pico) foi e escolhida para um estudo de caso e seu comportamento eletroquímico no BiFE foi avaliado. Foi observado que o sinal deste analito cresce progressivamente e se estabiliza a partir da quinta medição, se tornando reprodutível a partir daí. Este procedimento foi então adotado como regra para as análises.

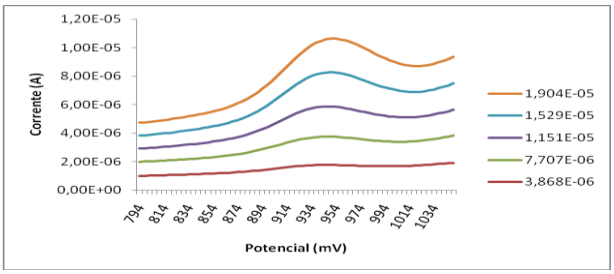

Fig 1: Voltamogramas da curva analítica da Pico.

A concentração de bismuto, o potencial de deposição, tempo de deposição, a amplitude do pulso e a velocidade de varredura foram estudados e os seguintes valores estabelecidos para a picoxistrobina: 28,95 $mg.L^{-1}$, - 700 mV, 60 seg., 75 mV, 35 $mV.s^{-1}$ respectivamente.

A curva analítica ($i = 5{,}00 \times 10^{-9} + 4{,}10 \times 10^{-3}$ [Pico] Fig. 01) mostrou-se linear (r = 0,9967) entre 3,86 x 10^{-6} e 1,90 x 10^{-5} $mol.L^{-1}$ e o limite de detecção calculado foi 0,041 mg kg^{-1}.

Conclusões

O estudo mostrou o grande potencial na utilização dos filmes metálicos de bismuto e de antimônio para o desenvolvimento de métodos eletroquímicos para determinação de estrobilurinas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ

[1] Ware, G. W. *Fundamentals of pesticides*: a selfinstruction guide. 3.ed. California: Thomson Publications Fresno, **1991**, 307.

[2] Balba, H.; *J Environ Sci Heal B*., **2007**, 42,441.