

Identificação dos Sítios de Oxidação no Herbicida Ácido 2,4D-diclorofenoxiacético

Lima, Z. (UFAL) ; Alcântara, L. (IFAL)

RESUMO

Os cálculos computacionais tem possibilitado uma forte interação entre a química teórica e experimental. A aplicação destes cálculos é observada na interpretação de espectro molecular, na determinação de parâmetros geométricos, na obtenção de energias conformacionais, na identificação de sítios de reação, etc. Nesse trabalho, realizamos um estudo teórico computacional com o pesticida: ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D), com o objetivo de identificar os prováveis sítios de oxidação. Foi utilizado o método DFT/B3LYP com a função de base 631G++(d,p), para obtenção da geometria molecular, do orbital molecular de fronteira, HOMO (último orbital molecular ocupado) e das cargas atômicas parciais.

PALAVRAS CHAVES

ácido 2,4 diclorofenoxiac; Homo; Oxidação

INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, a preocupação com o meio ambiente tem sido um tema de grande interesse e discussão por toda a sociedade. É grande o número de produtos sintéticos, muitas vezes tóxicos que são lançados no meio ambiente, sem a preocupação devida dos riscos que esses produtos podem trazer. Como exemplo, desses produtos, temos os agrotóxicos, que tem sido cada vez mais utilizado, com o principal objetivo de manter a produtividade de alimentos. Segundo o Decreto Federal Brasileiro no. 4.074, de 4 de janeiro de 2002, agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento. Mesmo com o reconhecido benefício que a utilização de agrotóxicos traz, seu uso excessivo e intensivo tem um papel determinante na contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Outro problema é que resíduos de agrotóxicos podem ficar nos alimentos, que são na sua maioria, potencialmente tóxicos ao homem. A oxidação pode ser uma forma de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em outras moléculas menos tóxicas, de maneira que possam ser mais facilmente assimiladas no meio ambiente. Nesse trabalho utilizamos os métodos de química quântica para estudar a degradação, e propor um mecanismo de oxidação do agrotóxico: ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D), figura 1.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados métodos de química quântica ab initio DFT/B3LYP, com a função de base 6-31g**(d,p) para obtenção da geometria molecular, orbital molecular HOMO, potencial de ionização e cargas atômicas parciais. A obtenção desses parâmetros indicaram os possíveis sítios de oxidação nas moléculas de agrotóxicos estudadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que a remoção de um elétron leva a mudanças na densidade eletrônica de vários átomos da molécula, que pode ser verificada pela variação das cargas atômicas. Para os átomos onde houve diminuição na densidade eletrônica, foi calculada a variação de carga, como mostra a tabela 1. Com isso foi possível verificar quais átomos sofreram maior variação em sua carga, e a partir disso, identificar os principais sítios de oxidação da molécula de 2,4-D. Realizamos o cálculo das cargas atômicas NBO e Mulliken na molécula no estado fundamental (carga=0) e após a

oxidação (carga=+1) e verificamos onde houve maior variação da densidade eletrônica proveniente da perda de um elétron. Analisando primeiro a carga de NBO pela tabela apresentada verificou-se a maior variação de carga no oxigênio 14, entretanto ao analisarmos a figura 2, vimos que este átomo não estava na contribuição da formação do orbital HOMO (figura 2), assim o oxigênio 9 com a segunda maior variação é o átomo onde pode ocorrer a oxidação. Entretanto ao analisarmos a carga de Mulliken foi observado a maior diminuição da densidade eletrônica nos oxigênios 16 e 14, porém ambos não cobrem para a formação do orbital HOMO. O carbono 3 também possui uma das maiores diminuições da densidade, mas assim como os oxigênios citados também não contribui para a formação do orbital em questão. Com a quarta maior diminuição da densidade eletrônica está o oxigênio 9, que também se confirma pela variação da carga de NBO.

CONCLUSÕES

A representação do orbital molecular HOMO na molécula estudada e o cálculo das cargas atômicas parciais, mostrou que o oxigênio 9, é provável sítio de oxidação na molécula de 2,4-D.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

http://www.planalto.gov.br/CCIVIL_03/decreto/2002/D4074.htm, acessado em fevereiro de 2012.

CLARKE, M.; OXMAN A.D.; Cochrane Reviewers' Handbook 4.1 The Cochrane Collaboration Review Manager Oxford, Inglaterra, 2000.

PEREIRA, S. V. DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA PELO PROCESSO UV/H₂O₂ E OZÔNIO, IDENTIFICAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Programa de Engenharia Química, UFRJ, 2011.

BEDOR, C. N. G.; MORAIS, R. J. L.; CAVALCANTI, L. S.; FERREIRA, J. V.; PAVÃO, A. C. Carcinogenic potential of endosulfan and its metabolites based on a quantum chemical model. *Science of the Total Environment*, 408, p. 6281-6284, 2010.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. DE A.; QUEIROZ, S. C. DO N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 4, 996-1012, 2009.

VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional, São Paulo: Ed. Livraria da Física, 2004.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andrés, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Gordon, M. H.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; GAUSSIAN-03; Program for Electronic Structure Calculation, Inc., Pittsburgh PA, 2003.