

ESTUDO QUÍMICO QUÂNTICO DA OXIDAÇÃO DA DELTAMETRINA

João Paixão dos Santos NETO¹; Caio César Lima de FRANÇA²; Joacy Vicente FERREIRA³.

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas – Coordenação de Química – Maceió – AL, Rua Barão de Atalaia, Poço S/N, CEP: 57020-510 Fone: (82) 2126-7024 Email: joaopaixaoneto@hotmail.com

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas – Coordenação de Química – Maceió – AL, Rua Barão de Atalaia, Poço S/N, CEP: 57020-510 Fone: (82) 2126-7024 Email: cbjrcaio@hotmail.com

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas – Coordenação de Química – Maceió – AL, Rua Barão de Atalaia, Poço S/N, CEP: 57020-510 Fone: (82) 2126-7024 Email: joacyferreira@ifal.edu.br

RESUMO

O ozônio é um forte agente oxidante que atualmente vem sendo muito usado na indústria de alimentos. Essa propriedade faz com que ele seja capaz de oxidar diversos compostos orgânicos, como por exemplo agrotóxicos. Um desses agrotóxicos, é a deltametrina, pesticida usado na irrigação de frutas. A pinha, é uma das frutas que a deltametrina tem sido usada. Por sinal, o estado de Alagoas é um dos principais produtores de pinha. Neste trabalho realizamos um estudo teórico, envolvendo cálculos *ab initio* DFT (Teoria da Densidade Funcional) para prever a região de maior probabilidade de oxidação na molécula da deltametrina. De acordo com análise do orbital HOMO e das cargas atômicas de Mulliken, os átomos de nitrogênio Br1 e Br2 indicaram ser o local de maior probabilidade para o processo de transferência de elétrons entre o ozônio e a deltametrina.

Palavras-chave: deltametrina, ozônio, química-quântica.

INTRODUÇÃO

Por que oxidar a deltametrina? A deltametrina (ver figura 1) é um pesticida altamente nocivo a saúde humana e largamente usado na irrigação de frutas, como por exemplo: manga, uva e pinha. Em relação a essa última, o estado de Alagoas se destaca nacionalmente na sua produção, ao lado de São Paulo e Bahia [PELINSON et al, 2005].

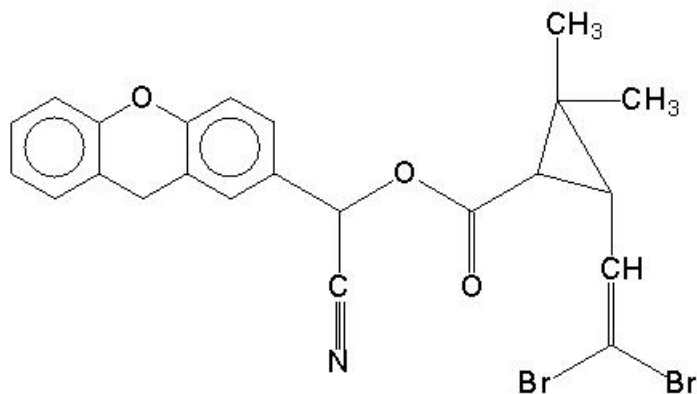


Figura 1 - Estrutura molecular da deltametrina

Uma das maneiras de se eliminar a deltametrina das frutas é através da reação de oxidação. Para isso, o ozônio (ver figura 2) é um forte candidato como agente oxidante. Atualmente o ozônio vem ganhando muito espaço na indústria alimentícia, devido, principalmente ao fato de ser formado de moléculas que se decompõem facilmente sem deixar resíduos, podendo assim ser usado em alimentos, sem risco de toxidez para os consumidores.

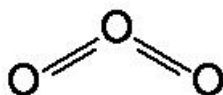


Figura 2 - Estrutura molecular do ozônio

A aplicabilidade do ozônio está intimamente relacionada as suas propriedades físico-químicas. Segundo KHADRE, o forte efeito germicida exercido pelo ozônio, é devido ao seu alto potencial oxidante, quando comparado ao peróxido de hidrogênio, cloro e hipoclorito de sódio [KIM et al, 1999].

DESCRIÇÃO DA PROPOSTA

Nesse trabalho vamos identificar o possível local de oxidação na molécula de deltametrina, e com isso propor um mecanismo de interação entre o ozônio e a deltametrina. Utilizamos métodos de cálculos químico-quânticos do tipo ab initio DFT (teoria do funcional da densidade) que a partir da análise do orbital molecular e das cargas atômicas nos ajudou a elucidar o provável sítio de oxidação na molécula de deltametrina. Esses cálculos foram facilmente resolvidos pela disponibilidade atual de softwares.

METODOLOGIA

O método ab initio DFT inserido no programa Gaussin 2003 [FRISCH et al, 2003] foi utilizado na otimização da geometria molecular do ozônio e da deltametrina, bem como no cálculo das cargas atômicas de Mulliken. A representação do HOMO (orbital molecular de mais alta energia ocupado) da deltametrina foi obtida utilizando o programa Gaus View.

RESULTADOS

Os orbitais moleculares HOMO e LUMO indicam os possíveis sítios reativos em reações de oxidação e redução. Uma análise do orbital HOMO fornece informações sobre a tendência de um composto perder elétron, pois é deste orbital que o elétron seria retirado em uma reação de oxidação. Já o orbital LUMO fornece indícios sobre os sítios de redução de uma molécula, pois este orbital é o responsável pela entrada de elétrons na molécula. Neste trabalho analisamos apenas o orbital HOMO da deltametrina, pois, como se trata de uma reação de oxidação, é deste orbital molecular que os elétrons serão retirados.

A primeira etapa do trabalho consistiu na otimização da geometria da molécula de deltametrina. Essa etapa é fundamental para a obtenção correta do orbital molecular HOMO e das cargas atômicas.

A figura 4 (ver figura abaixo) apresenta a geometria otimizada da molécula de deltametrina.

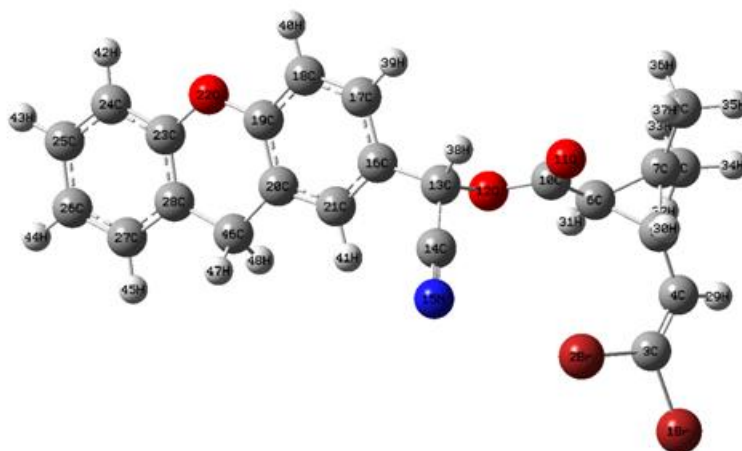


Tabela 2 - Distâncias de ligação calculadas para a deltametrina

Átomos	Distancias (Å)
3 C - Br 1	1,90
3 C - Br 2	1,89
3 C - C 4	1,33
4 C - C 5	1,48
5 C - C 6	1,53
5 C - C 7	1,50
6 C - C 7	1,53
7 C - C 8	1,52
7 C - C 9	1,51
6 C - C10	1,47
10 C - O 11	1,21
10 C - O 12	1,36
12 O - C 13	1,45
13 C - C 14	1,47
14 C - N 15	1,16
13 C - C 16	1,50
16 C - C 17	1,40
17 C - C 18	1,38
18 C - C 19	1,39
19 C - C 20	1,40
20 C - C 21	1,39
21 C - C 16	1,39
19 C - O 22	1,36
22 O - C 23	1,38
23 C - C 24	1,39
24 C - C 25	1,39
25 C - C 26	1,39
26 C - C 27	1,39
27 C - C 28	1,40
28 C - C 46	1,51
46 C - C 20	1,51

A segunda etapa desse trabalho foi obter o provável sítio de oxidação na molécula da deltametrina. Foi realizado o cálculo do orbital molecular de fronteira (HOMO), para a molécula de deltametrina no estado fundamental (carga zero). Esse orbital é representado graficamente na figura 5.

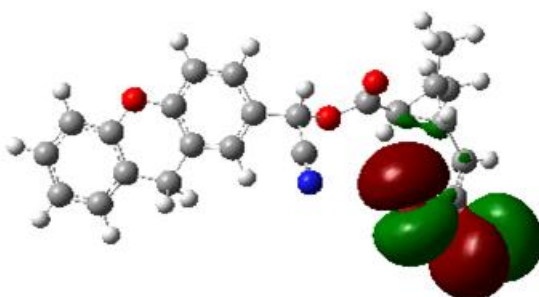


Figura 5 - Representação gráfica do HOMO para a molécula de deltametrina no estado fundamental

Analisando a figura 5, observa-se que os orbitais localizados nos átomos Br1, Br2, C3, C4, C5 e C6 são os que apresentam maior contribuição para o formação do orbital molecular HOMO, indicando que essas regiões são de extrema importância na oxidação da molécula.

A fim de confirmar as evidências observadas na representação do orbital molecular HOMO, fizemos o cálculo das cargas atômicas de Mulliken, com a molécula no estado fundamental (carga zero) e após a oxidação (carga +2, proveniente da perda de dois elétrons), o que permitiu avaliar a mudança da densidade eletrônica. Consideramos a perda de dois elétrons na molécula de deltametrina, visto que o ozônio ganha dois elétrons ao ser reduzido. Os valores estão indicados na tabela 3.

Tabela 3 - Cargas atômicas de Mulliken para a deltametrina

	Deltametrina neutra (carga = 0)	Deltametrina oxidada (carga = +2)	Δ
Átomos	Carga	Carga	
Br 1	-0,063	0,174	0,237
Br 2	-0,031	0,155	0,186
C 3	0,013	0,008	
C 4	-0,068	0,006	0,074
C 5	-0,119	-0,129	
C 6	-0,167	-0,193	
C 7	0,058	0,091	0,033
C 8	-0,325	-0,341	
C 9	-0,334	-0,360	
C 10	0,661	0,680	0,019
O 11	-0,493	-0,429	0,064
O 12	-0,481	-0,470	0,011
C 13	0,043	0,044	0,001
C 14	0,363	0,359	
N 15	-0,480	-0,424	0,056
C 16	0,109	0,109	
C 17	-0,120	-0,091	0,029
C 18	-0,129	-0,097	0,032
C 19	0,305	0,310	0,005
C 20	0,084	0,101	0,017
C 21	-0,153	-0,138	0,015
O 22	-0,574	-0,477	0,097
C 23	0,288	0,301	0,013
C 24	-0,123	-0,085	0,038
C 25	-0,091	-0,076	0,015
C 26	-0,084	-0,049	0,035
C 27	-0,137	-0,122	0,015
C 28	0,093	0,115	0,022

Analisando a tabela 3 observa-se que a remoção de dois elétrons, leva a mudanças na densidade eletrônica de vários átomos da molécula, que pode ser verificada pelas cargas atômicas. Para os átomos onde houve diminuição na densidade eletrônica, calculamos a variação de carga (Δ). Observa-se que a variação mais significativa ocorre nos átomos

Br1 (carga = -0,063 na molécula no estado fundamental e carga = 0,174 na molécula após a oxidação), e no átomo Br2 (carga = -0,031 na molécula no estado fundamental e carga = 0,155 na molécula após oxidação). Portanto, os átomos Br1 e Br2 são, segundo os cálculos de densidade de carga, os principais sítios de oxidação da molécula de deltametrina.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A representação do orbital molecular HOMO mostra uma grande contribuição dos átomos Br1, Br2, C3, C4, C5 e C6 para a formação deste orbital, indicando que estes átomos seriam os possíveis sítios de oxidação da molécula. Os cálculos das cargas dos átomos da molécula no estado fundamental e após a oxidação evidenciaram uma maior variação da densidade de carga no átomo Br1 e Br2, indicando que estes átomos são os principais sítios de oxidação da molécula.

Com a identificação do sítio de oxidação na molécula da deltametrina, na próxima etapa faremos o estudo do mecanismo de ação do ozônio (agente oxidante) nessa região da molécula de deltametrina. E, portanto, daremos um importante passo para futuramente usar o ozônio na oxidação de agrotóxico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E.; KIM, J. G. J, **Food Sci**, (2001) v,66, n,9, 1241-1252.

CHIATTONE, P. V.; TORRES, L. M.; ZAMBIAZI, R. C, **Alim, Nutr**, (2008) v, 19, n,3, 341-349.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; DAVE, S. J, **Food Prot**, (1999) v, 62, n,9, 1071-1087.

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.

PELINSON, G. J. B.; BOLIANI, A. C.; TARSITANO, M. A. A.; CORREA, L. S, **Rev, Bras, Frutic**, (2005) v, 27, n, 2, p, 226-229.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N, **Chemosphere** (2000) v,40, p, 369-373.

Toledo, R. A.; Mazo, L. H.; Santos, M. C.; Honório, K. M.; Silva, A. B. F.; Cavaleiro, E. T. G., **Química Nova** 2005, 28, 45.