

ACÇÃO DO OZÔNIO NA OXIDAÇÃO DA DELTAMETRINA BASEADO NO MODELO QUÍMICO QUÂNTICO

João Paixão dos Santos Neto
Caio César Lima de França
Joacy Vicente Ferreira*

Resumo

O ozônio é uma substância com forte caráter oxidante que, atualmente, vem sendo muito usado na indústria de alimentos. Essa propriedade química do ozônio faz com que ele seja capaz de oxidar diversos compostos orgânicos, como, por exemplo, pesticidas usados como agrotóxicos em frutas. Um desses agrotóxicos é a deltametrina, substância usada como pesticida na irrigação de pinha. Neste trabalho, realizamos um estudo teórico computacional, envolvendo métodos de química quântica com o objetivo de estudar a ação do ozônio na oxidação da deltametrina. Cálculo de geometria, orbitais moleculares e cargas atômicas parciais, indicaram o possível local de ataque do ozônio na molécula da deltametrina.

Palavras-chave: Ozônio. Oxidação. Deltametrina.

Abstract

Ozone is a substance with strong character oxidant which is currently much used in the food industry. This chemical property of ozone causes him to be able to oxidize various organic compounds, such as pesticides used in fruit. One of these pesticides is deltamethrin, substance used in irrigation of a pinecone. In this work we present a theoretical study computational involving methods of quantum chemistry with the aim of studying the action of ozone on the oxidation of deltamethrin. Calculation of geometry, molecular orbital and partial atomic charges indicated the possible site where will be the attack of ozone in the molecule of deltamethrin.

Keywords: Ozone. Oxidation. Deltamethrin.

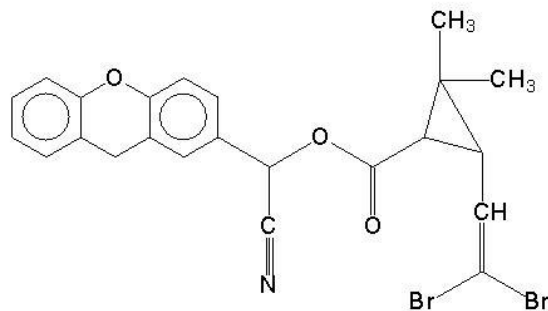
Introdução

Sabemos que a agricultura é uma das atividades mais importantes para o Brasil, que atualmente é considerada um dos grandes produtores em diversos tipos de culturas, como por exemplo: soja, algodão e cana-de-açúcar. Com o objetivo de se aumentar ainda mais a produtividade, é muito comum o uso de defensivos agrícolas, conhecidos como agrotóxicos ou pesticidas, que têm a função de reduzir as perdas de produtividade causadas principalmente pelo ataque em plantas, insetos e larvas (ANDEF, 2011). O uso em grande quantidade desses produtos, infelizmente, eleva o Brasil ao título de maior consumidor de agrotóxicos do mundo (SINDAG, 2009).

Os pesticidas podem se constituir um problema à saúde humana, em virtude da ingestão de alimentos contaminados com esses produtos químicos. A exposição humana a pesticidas é geralmente estimada através da medição dos níveis no ambiente, ou seja, água, solo e alimentos (TAHIR et al 2001).

Um dos pesticidas mais conhecidos é o inseticida, usado para eliminar insetos, e seu maior emprego ocorre nas plantações de algodão. Os piretroides têm sido considerados como uma das classes de inseticidas com maior potencial na agricultura devido à curta persistência no meio ambiente, alta eficiência na eliminação de insetos e baixa toxicidade para mamíferos. Dentre os piretroides, a deltametrina (figura 1) é uma das mais utilizadas (MARTHE et al, 2010).

Figura 1 - Estrutura molecular da deltametrina



Essa substância é estável na luz, na umidade e no ar, mas instável em meio alcalino, é altamente eficaz contra uma grande quantidade de insetos (WHO, 1990). Em geral, as principais fontes de exposição da população a esse pesticida são alimentos e água contaminados (BARLOW et al, 2001). O uso da deltametrina é excepcionalmente interessante já que foi obtida do isolamento de apenas um isômero (o mais ativo, D-cis). O que não é muito comum para os piretroides, que geralmente são usados como misturas de dois ou mais isômeros (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EDUCAÇÃO AGRÍCOLA SUPERIOR, 2003).

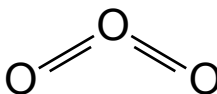
As técnicas de processamento de alimentos podem ajudar na redução de pesticidas,

e são descritas como: cozimento, secagem, fermentação, congelamento e refrigeração, infusão, maltagem, moagem, armazenamento, processamentos térmicos, entre outros (SHOKRZADEH et al, 2011). Essas técnicas logo foram reconhecidos como importantes meios de reduzir os níveis de resíduos em frutas e legumes (CROSBY, 1965).

Lavar os alimentos é a forma mais comum de tratamento. Resíduos de pesticidas são livremente afastados com eficiência razoável por variados tipos de processos de lavagem (STREET, 1969), cujos efeitos dependem da localização do resíduo, solubilidade em água do pesticida, temperatura e tipo de lavagem. Pesticidas do tipo polar, solúveis em água são mais facilmente removidos do que os materiais de baixa polaridade (KAUSHIK, et al, 2006; ELKINS, 1989). A adição de água ozonizada no processo pode eliminar os resíduos presentes nos alimentos, através de uma reação redox.

O ozônio (figura 2), forma triatômica do oxigênio, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente, em fase aquosa, decompõe-se rapidamente a oxigênio e espécies radicalares. É aproximadamente 10 vezes mais solúvel na água que o oxigênio, mas a quantidade que pode ser dissolvida sob condições operacionais é baixa (JOHNSON, 1975).

Figura 2 - Estrutura molecular do ozônio



A grande vantagem do uso do ozônio é devido ao fato de ser formado de moléculas que se decompõem facilmente sem deixar resíduos, podendo, assim, ser usado sem risco de toxidez para os consumidores. A sua aplicação está intimamente relacionada a suas propriedades físico-químicas. O forte efeito germicida exercido por ele é devido ao seu alto potencial oxidante, quando comparado ao peróxido de hidrogênio, cloro e hipoclorito de sódio (KIM et al, 1999).

Os métodos de química quântica são importantes ferramentas que, através dos cálculos computacionais, podem prever o provável mecanismo em uma reação química. Atualmente, a popularização desses modelos químico-quânticos ocorre devido ao desenvolvimento de novos métodos computacionais, além do incremento do poder computacional e do barateamento dos computadores. Muitas ideias da química moderna resultaram da combinação entre técnicas experimentais e cálculos teóricos, tornando a química quântica uma área de interesse multidisciplinar, podendo ser aplicada em diferentes áreas da ciência, incluindo a área de alimentos. Neste trabalho, métodos químico-quânticos foram utilizados no estudo da ação do ozônio na oxidação da deltametrina. Esses métodos já foram, com sucesso, utilizados em diversos estudos teóricos (FERREIRA et al. 2008).

Metodologia

Na obtenção da geometria da deltametrina utilizamos o método da teoria do

funcional da densidade (DFT-B3LYP) [VIANA et al, 2004] e a função de base, 631-G. Para a geometria do ozônio, usamos além do método (DFT-B3LYP), o método Hartree-Fock (HF) [VIANA et al, 2004] e a teoria de perturbação de muitos corpos em segunda ordem (MP2) [VIANA et al, 2004], com a função de base DGTZVP. Para o cálculo das cargas atômicas parciais de Mulliken na deltametrina e no ozônio usamos o método DFT e as funções de base 631-G e DGTZVP, respectivamente. A representação dos orbitais moleculares HOMO (orbital molecular de mais alta energia ocupado) e LUMO (orbital molecular de mais baixa energia desocupado) da deltametrina foram obtidas utilizando o programa Gaus View. Esse método de cálculo está inserido no programa Gaussina 2003 [FRISCH et al, 2003].

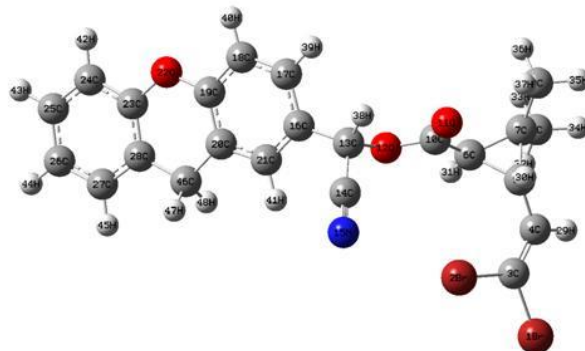
Resultados

Os resultados apresentados neste trabalho estão divididos em três partes: otimização da geometria; representação gráfica dos orbitais moleculares e identificação dos sítios de reação.

1 Otimização de Geometria

A primeira etapa do trabalho consistiu na otimização de geometria da molécula de deltametrina e do ozônio. Essa etapa é fundamental, pois a determinação correta dos orbitais moleculares e das cargas atômicas depende fortemente da geometria obtida. A figura 3 apresenta a geometria otimizada da molécula de deltametrina. Cada átomo na molécula está numerado, e representado por seu símbolo.

Figura 3 - Geometria otimizada da deltametrina



A tabela 1 apresenta as distâncias de ligação na geometria otimizada da molécula de deltametrina.

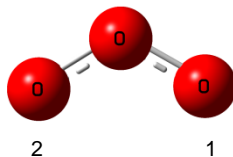
Tabela 1 - Distâncias de ligação calculadas para a deltametrina

Átomos	Distâncias (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

Até o momento, essa geometria para a deltametrina é a única obtida através de cálculos de química quântica, pois não há registros de nenhum outro estudo teórico ou experimental de parâmetros geométricos para essa molécula.

A figura 4 apresenta a geometria otimizada para a molécula de ozônio.

Figura 4 - Geometria 3 da do Ozônio



A tabela 2 apresenta os resultados dos parâmetros geométricos da molécula de ozônio.

Tabela 2 - Distâncias de ligação calculadas para o ozônio

Método de cálculo	Funções de base	d (O3-O1) Å	d (O3-O2) Å	Ângulo obtuso
HF	DGTZVP	1,205	1,205	119,69
MP2	DGTZVP	1,308	1,308	119,03
DFT	DGTZVP	1,270	1,270	117,86
Experimental		1,275	1,275	116,75

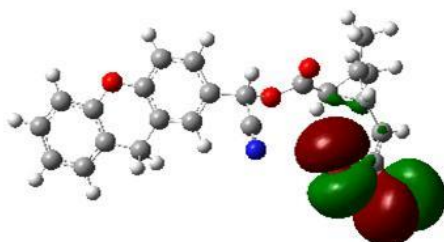
Observa-se, na tabela 2, que o método DFT foi o que melhor descreveu a geometria do ozônio, em boa concordância com o resultado experimental. Isso está associado ao fato de esse método possuir um grande efeito de correlação eletrônica, quando comparado aos métodos HF e MP2, isso permite calcular, com certa precisão, parâmetros geométricos em sistemas com ressonância de ligações. Como é o caso da ressonância presente na molécula de ozônio. A distância de ligação calculada (1,270 Å) é intermediária entre uma dupla e uma simples, maior que o comprimento de uma ligação dupla O=O (1,21 Å) e menor que o comprimento de uma ligação simples O-O (1,33 Å).

2 Representação gráfica dos orbitais moleculares

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 desse orbital que o elétron seria retirado em uma reação de oxidação. Já o orbital LUMO fornece indícios sobre os sítios de redução, pois esse orbital é o responsável pela entrada de elétrons na molécula. Como a deltametrina é oxidada (perde elétrons), e o ozônio é reduzido (ganha elétrons), analisaremos o orbital HOMO da deltametrina e orbital LUMO do ozônio.

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.

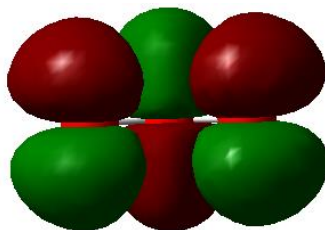
Figura 5 - Representação gráfica do HOMO para a molécula de deltametrina no estado fundamental



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 a formação do orbital molecular HOMO, indicando que essas regiões são de extrema importância na oxidação da molécula.

A figura 6 representa graficamente o orbital molecular LUMO da molécula de ozônio.

Figura 6 - Representação gráfica do LUMO para a molécula do ozônio



Observa-se na figura 6 que os três átomos de oxigênio na molécula do ozônio apresentam contribuição igual para a formação do orbital molecular LUMO. Demonstrando que na nessa molécula todos os átomos podem ser responsáveis pela reação de redução.

3 Identificação dos sítios de reação

A fim de confirmar as evidências observadas na representação do orbital molecular, fizemos o cálculo das cargas atômicas parciais dos átomos nas moléculas de ozônio e deltametrina. Com a molécula de deltametrina, fizemos o cálculo no estado fundamental (carga zero), 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

Átomos	Deltametrina neutra (carga = 0)	Deltametrina oxidada (carga = +2)	□
	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

Ao analisar a tabela 3, pode-se observar que a remoção de dois elétrons leva a mudanças na densidade eletrônica de vários átomos da molécula, que pode ser verificada pelas cargas atômicas de Mulliken. Para os átomos onde houve diminuição na densidade eletrônica (perda de elétrons), calculamos a variação de carga (□). 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.

Com a molécula de ozônio, também determinamos as cargas atômicas parciais, no estado fundamental (carga zero), após a redução (carga -2, proveniente do ganho de dois elétrons), o que permitiu avaliar a mudança da densidade eletrônica. Os valores estão indicados na tabela 4.

Tabela 4 - Cargas atômicas parciais de Mulliken para o ozônio

Cargas atômicas	Ozônio neutro (carga = 0)	Ozônio reduzido (carga = -2)	□
O1	-1,130	-1,843	0,713
O2	-1,130	-1,843	0,713
O3	0,259	-0,313	0,572

Ao analisar a tabela 4, observa-se que o ganho de dois elétrons leva a mudanças na densidade eletrônica dos átomos de oxigênio da molécula. Percebe-se que houve um aumento na densidade eletrônica de todos os átomos, o que significa que eles estão sendo reduzidos. A variação mais significativa ocorre nos átomos O1 e O2, indicando que, segundo os cálculos de densidade de carga, são os principais sítios de redução na molécula de ozônio.

Conclusão

O estudo teórico computacional da reação de oxidação da deltametrina pelo ozônio, através dos métodos de química quântica, identificou os sítios de reação nas duas moléculas. As representações dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e o cálculo das cargas atômicas das moléculas no estado fundamental, após a reação, evidenciaram uma maior variação da densidade de carga nos átomos O1 e O2 no ozônio, indicando que esses átomos são os principais sítios de redução, e os átomos Br1 e Br2 na deltametrina, como os sítios de oxidação.

Esses resultados demonstram a capacidade do ozônio em oxidar a deltametrina, podendo, assim, provocar a degradação da substância, e com isso diminuir consideravelmente o potencial tóxico da deltametrina.

Referências

- BRASIL. ANDEF. Agência Nacional de Defesa Vegetal. **Manual de uso correto de equipamento de proteção individual**. Disponível em: <<http://www.undef.com.br/epi/>>. Acesso em: 12 maio 2011.
- SINDAG. Mercado Brasileiro de Fitossanitários. WORKSHOP AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO DE MISTURADORES, ABASTECEDORES E APLICADORES A AGROTÓXICOS. Brasília, 28 de abril, 2009.
- TAHIR, S. et al. Determination of pesticide residues in fruits and vegetables in Islamabad Market, J. Environment. Biol., v. 22, n. 1, p. 71-74, 2001.
- MARTHE, Deyse de Brito; BITTENCOURT, Leila Moreira; QUEIROZ, Maria Eliana L. Ribeiro de; NEVES, Antonio Augusto. Desenvolvimento de metodologia para determinação de piretróides em manteiga. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1389-1393, 2010. Scielo Brasil.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Environmental Health Criteria 97 – Deltamethrin. Geneva: International Programme on Chemical Safety – IPCS, 1990.
- BARLOW S. M.; SULLIVAN F. M.; LINES J. Risk assessment of the use of deltamethrin on bed nets for the prevention of malaria. **Food Chem. Toxicol.**, 2001, v. 39, p. 407–22.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EDUCAÇÃO AGRÍCOLA SUPERIOR. **Proteção de plantas**. Módulo 4: controle de pragas agrícolas. Viçosa: UFV, CCA, Departamento de Fitopatologia, 2003. 60p.

SHOKRZADEH, Mohammad; SAEEDI SARAVI, Seyed Soheil. Pesticides in agricultural products: analysis, reduction, prevention. Disponível em: <<http://www.intechopen.com>>.

CROSBY, D. G.: The intentional removal of pesticide residues. In: Research in pesticides: proceedings of the conference on research needs and approaches to the use of agricultural chemicals from a public Health Viewpoint, University of California, Davis, California, October, 1964. Chichester, **Academic Press Inc.**, New York, 1965, p. 213.

STREET, J. C. Methods of removal of pesticide residues. **Canadian Medical Association Journal**, v. 100, n. 4, jan. 25, p. 154-160, 1969.

KAUSHIK, Geetanjali; SATYA, Santosh; NAIK, S. N. Food processing a tool to pesticide residue dissipation: a review. **Food Research Internacional**, v. 42, Issue 1, January 2009, pages 26–40.

ELKINS, E.R. (1989). Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables. **Journal Association of Official Analytical Chemists**, Washington D.C., 1989, v. 72, n. 3, pages 533-535.

JOHNSON, J. Donald. Disinfection water and wastewater. **American Arbor Science Publishers**, 1991, 569p. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.2307%2F1350377?LI=true>>.

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E; KIM, J. G. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 9, p. 1241-1252, 2001. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15196.x/abstract>>.

KIM, Jin-Gab; YOUSEF, Ahmed E.; DAVE, Sandhya. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: a review. **Journal of Food Protection**, v. 62, n. 9, p. 1071-1087, 1999. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/iafp/jfp/1999/00000062/00000009/art00017>>.

JOACY VICENTE FERREIRA. Aplicação de métodos de química quântica: adsorção de H₂ em Pd e um modelo para nucleons. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**, São Paulo: Livraria da Física, 2004.

FRISCH, Michael J. et al. **Program for electronic structure calculation**. Disponível em: <http://jcp.aip.org/resource/1/jcpsa6/v109/i19/p8218_s1?isAuthorized=no>.