



## **AValiação de Propriedades de Herbicidas Cloro-Triazínicos por Técnicas de Modelagem Molecular**

Ana Paula de Sene<sup>2</sup> (PIC/UEM), Douglas Vanzin<sup>2</sup>, Noboru Hioka<sup>1</sup>, Wilker Caetano<sup>1</sup>, Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado<sup>2</sup>, Vagner Roberto Batistela<sup>2</sup> (Orientador). e-mail: vagner.batistela@yahoo.com.br

Universidade Estadual de Maringá/ Centro de Ciências Exatas<sup>1</sup>/ Centro de Tecnologia<sup>2</sup>/ Maringá, PR.

### **Ciências Exatas e da Terra - Química**

**Palavras-chave:** herbicidas, triazinas, modelagem.

### **Resumo**

Entender o comportamento físico-químico de um pesticida é um passo fundamental na compreensão de sua ação. O objetivo deste trabalho foi de realizar correlações entre as propriedades ambientais log P (coeficiente de partição) e solubilidade de cinco herbicidas cloro-triazínicos com parâmetros obtidos por modelagem molecular. Realizaram-se cálculos de otimização de geometria, cálculos termodinâmicos e mapas de potencial eletrostático usando a Teoria do Funcional de Densidade no nível B3LYP/6-31+G(d,p) em vácuo e em água, com o modelo de solvatação IEF-PCM. Encontrou-se correlação aproximadamente linear entre o log P e o momento de dipolo, exceto para a cianazina. A avaliação da solubilidade mostrou-se mais complexa, resultante de interações específicas não previstas nos modelos.

### **Introdução**

Embora os altos índices de produção agrícola proporcionem o aumento da produção de alimentos e o combate à fome, os impactos causados pelos herbicidas ao ambiente e à saúde, assim como qualquer outro agrotóxico, são diversos e preocupantes (EMBRAPA, 2016). Ferramentas de modelagem molecular são muito úteis para a previsão de propriedades moleculares de substâncias, inclusive de herbicidas. Através da descrição quântica da estrutura molecular são obtidos parâmetros físico-químicos importantes. Sendo assim, neste trabalho foram realizados estudos





envolvendo a aplicação de modelagem molecular para o entendimento do comportamento de cinco herbicidas cloro-triazínicos.

## Materiais e Métodos

Os herbicidas cloro-triazínicos investigados foram: atrazina (ATZ), simazina (SMZ), terbutilazina (TBZ), cianazina (CNZ) e propazina (PPZ), cujas estruturas foram obtidas em ANVISA (2016). Com o uso do software Avogadro 1.1.1 realizou-se pré-otimização das estruturas. Com o software Gaussian 09, realizaram-se cálculos de otimização e frequência usando método B3LYP/6-31+G(d,p) no vácuo e em água, com o modelo contínuo de solvatação IEF-PCM. Através do cálculo de frequência, determinaram-se os parâmetros termodinâmicos relacionados à formação estrutural (HEHRE, 1998). Garantiu-se que as estruturas estavam no mínimo global de energia devido à ausência de frequências negativas. Posteriormente, obtiveram-se os valores de momento de dipolo e os mapas de potencial eletrostático (MEP). Para efetuar as correlações, obtiveram-se os valores de log P e solubilidade na literatura da área (KEGLEY *et al*, 2016; HANSCH, 2016).

## Resultados e Discussão

A partir dos dados termodinâmicos, apresentados na Tabela 1, nota-se que a PPZ é a que apresenta valor de  $\Delta G^{\circ}_f$  mais negativo, indicando ser o herbicida mais estável termodinamicamente. Portanto, em ordem crescente de estabilidade, tem-se a seguinte sequência: PPZ > TBZ > CNZ > ATZ > SMZ.

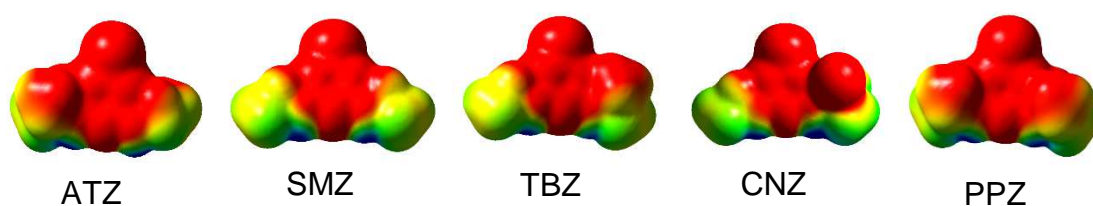
**Tabela 1.** Parâmetros termodinâmicos dos herbicidas cloro-triazínicos, calculados com B3LYP/6-31+G(d,p), em água a 298,15 K.

Estrutura	$\Delta G^{\circ}_f$ (kcal/mol)	$\Delta H^{\circ}_f$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\circ}_f$ (kcal/mol.K)	T. $\Delta S^{\circ}_f$ (kcal/mol)
SMZ	-4.795,98	-5.003,16	-0,694905	-207,186
ATZ	-4.959,21	-5.192,79	-0,783403	-233,572
TBZ	-5.118,78	-5.378,34	-0,870562	-259,558
CNZ	-5.109,06	-5.354,17	-0,822115	-245,114
PPZ	-5.122,93	-5.381,96	-0,868789	-259,029



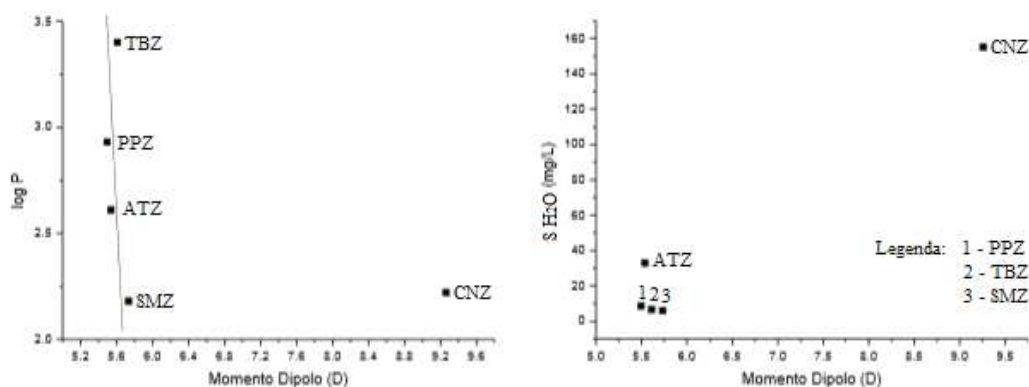


Os MEP, apresentados na Figura 1, fornecem a visualização da densidade eletrônica, sendo a cor azul a região mais positiva da molécula e a cor vermelha a região mais negativa. Nota-se que a região do anel cloro-triazínico é a mais negativa, e a dos grupos periféricos, a mais positiva.



**Figura 1.** Mapa de potencial eletrônico dos compostos triazínicos.

Os valores de log P mostraram uma correlação aproximadamente linear quando comparados aos valores de momento de dipolo, exceto para a CNZ, o herbicida mais hidrofílico, como mostrado pela Figura 2.



**Figura 2.** Variação do Log de P em relação ao momento de dipolo e relação entre solubilidade em água e momento dipolar, respectivamente.

Pela Figura 2, percebe-se aumento de solubilidade com o aumento do momento dipolar dos herbicidas. Porém, a correlação direta entre solubilidade e momento dipolar mostrou-se complexa provavelmente porque interações intermoleculares, tais como ligações de hidrogênio, não são previstas nos modelos computacionais.





## Conclusões

A modelagem molecular foi útil para a descrição físico-química das propriedades dos herbicidas cloro-triazínicos estudados, especialmente sobre aspectos termodinâmicos, estrutura eletrônica e reatividade. Essas análises proporcionaram um estudo multidisciplinar para pesquisas que contribuem para o entendimento, hoje restrito, do comportamento de herbicidas no ambiente.

## Agradecimentos

Programa de Iniciação Científica (PIC/UEM).

## Referências

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2016. Disponível em: [portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas](http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas). Acesso em: 10 jul. 2016.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2016. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/987245/1/Doc98.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2016.

HANSCH, C., LEO, A., HOEKMAN, D. Exploring QSAR – Hydrophobic Electronic and Steric Constants. Washington, DC: **American Chemical Society**. 1995.

HEHRE, W. J. **A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations**. Irvine: Wavefunction, Inc., 1998.

KEGLEY, S. E.; HILL, B. R.; ORME, S. **PAN Pesticides Database: Pesticide Action Network**. 2014. Disponível em: [www.pesticideinfo.org/](http://www.pesticideinfo.org/). Acesso em: 25 jan. 2016.

