



Estudo Teórico da Inclusão dos Pesticidas Diuron, Neburon e Linuron em Beta-Ciclodextrina

Paulo H. B. Ramos^{*1} (G), Carolina L. C. Ribeiro¹ (G), Gleicy Teixeira² (PG), Cleber P. A. Anconi¹ (PQ)

¹Universidade Federal de Lavras, ICN, Departamento de Química, Lavras, MG, Brasil, 37203202.

²Universidade de São Paulo, FFCLRP, Departamento de Química, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 14040901.

*e-mail: paulo.ramos2@estudante.ufla.br

RESUMO

Os pesticidas são compostos utilizados para controles de pragas e microorganismo, tendo sua aplicação intensificada após a Segunda Guerra Mundial em diversos locais além da agricultura. Seu uso extensivo levanta preocupações sobre impactos ambientais e à saúde humana. Uma alternativa para remediação, consiste na complexação com ciclodextrinas (CDs), carboidratos cíclicos com capacidade de encapsular compostos pouco solúveis. Este estudo investigou teoricamente a inclusão dos pesticidas diuron, neburon e linuron em beta-ciclodextrina (β -CD), utilizando o software UD-APARM e o método GFN2-xTB. Foram gerados milhares de sistemas supramoleculares de partida. Os resultados mais precisos de log K (para 2376 sistemas de partida para cada host-guest) corresponderam a 6,73, 6,59 e 5,29, para a inclusão de diuron, neburon e linuron em β -CD, respectivamente. Os valores teóricos indicam uma tendência de complexação, porém não correspondem com os dados experimentais, o que possibilitou uma discussão sobre os dados representativos para os sistemas investigados.

Palavras-chave: Pesticida, Ciclodextrina, Estudo Teórico, Química Computacional.

Introdução

Com a crescente necessidade de produção alimentar, a produção e utilização de pesticidas vem aumentando, se tornando uma importante ferramenta na agricultura. Uma questão complexa, consiste em seu uso excessivo. Pesticidas são definidos como substâncias que possuem a intenção de prevenir, repelir ou mitigar qualquer praga (insetos ou microrganismos, por exemplo). Seu manuseio tem se intensificado durante e após a Segunda Guerra Mundial. Além da sua ampla utilização na agricultura, o emprego de pesticidas se expandiu para florestas, parques, indústrias, campos esportivos, instalações educacionais, entre outros, com a intenção de gerir gramados, para controle de pragas e de vegetação industrial, e ações de saúde pública. O presente estudo foca em três pesticidas da classe feniluréias: linuron, diuron e neburon (Figura 1). Devido ao seu emprego em larga escala ao passar dos anos, sua utilização vem acarretando e gerando discussões sobre como tem afetado o meio ambiente e a saúde humana. Com isso, várias medidas vêm sendo estudadas com o propósito de remover tais poluentes do solo. A complexação com ciclodextrinas (CDs) vem ganhando espaço nos últimos anos devido a sua capacidade de alocar a substância em sua cavidade, facilitando a remoção de substâncias pouco solúveis do solo [1]. CDs são carboidratos obtidos pela ação de bacilos sobre amido. Existem três tipos de CDs e no presente estudo, a beta-CD foi investigada (Figura 1).

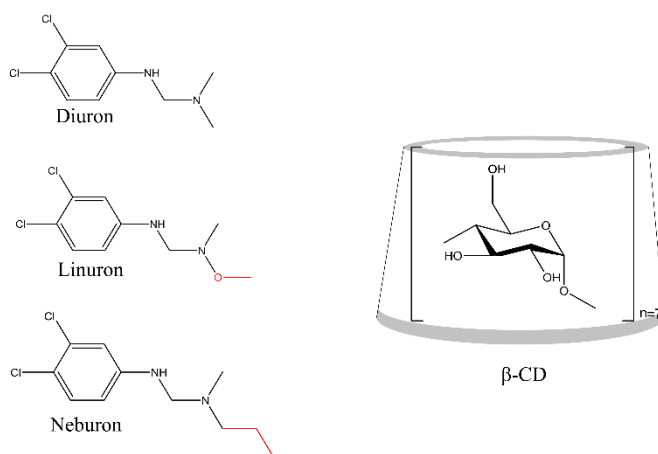


Figura 1. Pesticidas investigados no presente estudo e substância empregada como host, a β -CD.

Estudo Teórico

- Cada par pesticida/ β -CD foi estudado considerando 300, 792, 1.968 e 2.376 sistemas supramoleculares de partida. O programa UD-APARM [2] foi empregado na construção desses sistemas.
- Os cálculos teóricos foram realizados pelo método quântico GFN2-xTB [3].
- Através da otimização e dos cálculos da energia livre de Gibbs, foram obtidos os valores das constantes de associação (log K) para os compostos de inclusão [4].



- Esses cálculos utilizaram uma abordagem de equilíbrios múltiplos desenvolvida no laboratório de pesquisa.
- Por fim, os resultados obtidos foram comparados com dados previamente publicados, indicando também um valor de constante de associação mais provável para o diuron incluso em β -CD.

Resultados e Discussão

Os dados experimentais para os pesticidas diuron, neburon e linuron, incluídos em β -CD, publicados em 2002, foram utilizados como parâmetros para o presente estudo, possuindo os valores de constantes de associação de 125 ± 12 , 184 ± 40 e 645 ± 154 , respectivamente. Em relação aos dados teóricos obtidos, nota-se um aumento nos valores das constantes de formação com uma faixa de varredura mais ampla. Os valores do log K obtidos foram de 6,73, 6,59 e 5,29 para a inclusão do diuron, neburon e linuron em β -CD, respectivamente, para o scan com o maior número de sistemas de partidas.

Tabela 1. Dados teóricos para a associação dos pesticidas estudados considerando inclusão 1:1 β -CD, em 298.15 K.

Composto	Dados Teóricos			
	Log K ₃₀₀	Log K ₇₉₂	Log K _{1.968}	Log K _{2.376}
DIU@ β -CD	5,03	6,30	7,11	6,73
NEB@ β -CD	4,72	5,14	5,80	6,59
LIN@ β -CD	3,50	3,85	5,00	5,29

Após a análise dos sistemas, a tendência experimental não foi observada, mesmo considerando os melhores valores obtidos, expressos na Tabela 1. Porém, esta observação gerou um estudo com outros dados previamente publicados para o DIU@ β -CD. O estudo encontrou quatro valores experimentais diferentes de constantes de associação para o DIU@ β -CD, relatados entre os anos de 2002 e 2019 ($125 \pm 12 \text{ M}^{-1}$, $750 \pm 50 \text{ M}^{-1}$, $175.86 \pm 4.21 \text{ M}^{-1}$, 269.73 M^{-1}), onde essas diferenças estão atribuídas a diferentes técnicas experimentais. Dessa forma, o valor de $750 \pm 50 \text{ M}^{-1}$, relatado em 2004, foi considerado o mais coerente para o sistema DIU@ β -CD. Os dados foram publicados recentemente por nosso grupo [5].

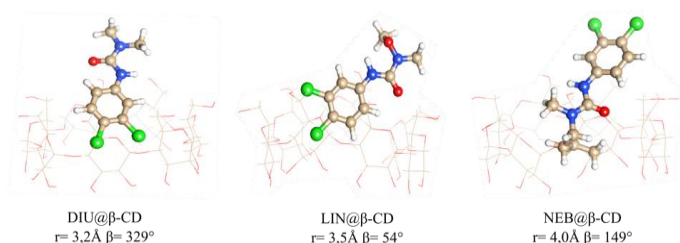


Figura 2. Principais estruturas otimizadas á nível de teoria: GFN2-xTB.

Conclusões

O estudo investigou teoricamente a inclusão dos pesticidas diuron, neburon e linuron em β -CD. A análise dos dados mostra uma controvérsia em relação aos dados experimentais, porém, a tendência teórica não foi alterada a medida que ocorria o aumento de sistemas supramoleculares. Ao considerar outros dados para o complexo DIU@ β -CD, os resultados teóricos obtidos permitiram indicar um valor de constante de associação mais coerente.

Agradecimentos

Agradecimentos: PHBR agradece a Universidade Federal de Lavras (PIBIC/UFLA) pela bolsa. Os autores agradecem ao Professor Hélio Ferreira dos Santos pelo acesso ao NEQC (Núcleo de Estudos em Química Computacional, UFJF) e ao Laboratório Central de Computação Científica LCC/UFLA. Professor Cleber P. A. Anconi agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gérias (FAPEMIG) pelo suporte dado ao Laboratório de Química Fundamental (LQF).

Referências

- [1] FLAHERTY, Ryan J.; NSHIME, Bertil; DELAMARRE, Michael; DEJONG, Sam; SCOTT, Pamela; LANTZ, Andrew W.; Cyclodextrins as complexation and extraction agents for pesticides from contaminated soil; Chemosphere 91 (2013) 912–920
- [2] C.P.A. Anconi, Relative Position and Relative Rotation in Supramolecular Systems through the Analysis of the Principal Axes of Inertia: Ferrocene/Cucurbit[7]uril and Ferrocenyl Azide/α-Cyclodextrin Case Studies, ACS Omega 5 (10) (2020) 5013–5025.
- [3] Bannwarth, C., Ehlert, S., Grimme, S.: GFN2-xTB - an accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and densitydependent dispersion contributions. J. Chem. Theory Comput. 15(3), 1652–1671 (2019).
- [4] Anconi, C. P. A. & Souza, L. C. A. Multi-equilibrium approach to study cyclodextrins host–guest systems with GFN2-xTB quantum method: A case study of phosphorothioates included in β -cyclodextrin. Comput. Theor. Chem. 1217, 113916 (2022).
- [5] Teixeira, G., Ribeiro, C.L.C., Ramos, P.H.B., Anconi, C.P.A. Inclusion of diuron, neburon, and linuron into β -CD a multi-equilibrium GFN2-xTB study. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 105, 311–323. (2025)