

## Estudo da degradação química e fotoquímica da paraoxona etílica.

Maria Eduarda C. Fernandes<sup>1</sup> (PG), Carlos R. Polaquini<sup>1</sup> (IC), Priscila A. U. da Cruz<sup>2</sup> (IC), Ana Laura S. da Silva<sup>1</sup> (IC), Rodolfo O. Rincão<sup>1</sup> (IC), Marcelo F. Lima<sup>1\*</sup> (PQ). mflima@ibilce.unesp.br

1-Laboratório de Química Bio-orgânica Ambiental – Departamento de Química e Ciências Ambientais – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP @Iqboa 2-Laboratório de Química Bio-Orgânica do Araguaia – Campus Universitário do Araguaia – UFMT.

Palavras Chave: paraoxona, pesticida, organofosforado, nucleófilo alfa, degradação química, degradação fotoquímica.

### Introdução

O uso de agrotóxicos vem tornando-se cada vez mais expressivo, colocando o Brasil como o maior consumidor dessa classe de substâncias em 2013. Há uma grande preocupação com os problemas que isso pode gerar, já que tais compostos são neurotóxicos podendo prejudicar o meio ambiente e a saúde pública.<sup>1</sup>

Os organofosforados são agrupados em uma importante classe de pesticidas. O paration é um exemplo de organofosforado ainda usado na agricultura. Na sua primeira rota de biodegradação sua tionila é convertida a fosforila o que o torna em paraoxona<sup>2</sup>, um organofosforado utilizado como arma química de destruição em massa.<sup>3</sup>

Diante da periculosidade de tais compostos é necessário o estudo de métodos eficientes para sua degradação. Através desses estudos muitas informações concernentes ao mecanismo dos compostos organofosforados podem ser reexaminadas e sistematizadas. Esse trabalho propõe o estudo detalhado da degradação do organofosforado paraoxona etílica (1) por via química, usando nucleófilos com efeito alfa, e (2) por via fotoquímica, através de reações fotossensibilizadas do tipo II com o auxílio de azul de metileno para produção de oxigênio singlete.

### Resultados e Discussão

Os espectros UV-Vis mostraram de início que a paraoxona não foi degradada na reação, já que o espectro final não se diferenciou em nenhum aspecto do obtido no início da reação.

Os resultados da separação por HPLC das amostras após 24 horas sob ação de oxigênio singlete confirmaram que após esse tempo de exposição o organofosforado não fora degradado.

Devido aos relatos na literatura de outras espécies similares à paraoxona serem sensíveis à ação do oxigênio singlete, observamos que o efeito indutor ou retirador de elétrons do anel é um agente importante na reação de foto-oxidação.

Por outro lado os estudos de degradação química realizados na presença de hidroxilamina, um nucleófilo com efeito alfa, mostrou-se efetivo com

uma constante observável de degradação ( $k_{obs}$ )  $8,78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  cerca de 840 vezes maior do que a observada pela hidrólise do pesticida.

Na tabela abaixo seguem os parâmetros de ativação para a reação de paraoxona e diferentes nucleófilos, mostrando a eficiência do nucleófilo alfa em relação aos nucleófilos comuns.

**Tabela 1.** Parâmetros de ativação para a reação entre o paraxon e diferentes nucleófilos.

Nucleófilo	$E_a$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
Formiato	23,77	21,02	266,28	105,14
Acetato	20,12	17,54	277,15	104,88
Hidroxilamina	17,93	15,34	265,54	98,99

Foram ainda realizados estudos com outros nucleófilos com e sem o efeito alfa e é evidente o destaque da hidroxilamina.

Estudos envolvendo a influência dos solventes estão sendo realizados afim de obtermos mais detalhes mecanísticos e nossos resultados apontam para um máximo de reatividade nas mistura 85:15 metanol:água e entre 70 e 90% de DMSO em suas misturas aquosas.

### Conclusões

O estudo fotoquímico nos indicou que a presença do grupo substituinte nitro não contribui para a foto-oxidação do composto num intervalo de 24 horas de exposição ao oxigênio singlete. Os estudos químicos, por outro lado, revelaram um efeito catalítico acentuado para a reação na presença de hidroxilamina, sugerindo essa rota como promissora para a degradação de espécies similares de triésteres de fosfato.

### Agradecimentos

FAPEMAT e CNPq

<sup>1</sup> CARVALHO, F. P. Agriculture, pesticides, food security and food safety. Environ. Sci. Policy, v. 9, n. 7-8, p. 685-692, 2006.

<sup>2</sup> SILVA, P. Farmacologia. 8 ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan, 2010.

<sup>3</sup> SIMANENKO, Y. S. et al. Russ. J. of Org. Chem. v. 38, n. 9 p. 1286, 2002.