



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Matheus Figueiredo De Souza

**A UTILIZAÇÃO DE *METAL ORGANIC FRAMEWORKS* NA ADSORÇÃO
DE AGROTÓXICOS: UM ESTUDO TEÓRICO**

MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

Brasília – DF

2º/2019

Matheus Figueiredo De Souza

A utilização de *Metal Organic Frameworks* na adsorção de agrotóxicos: Um estudo teórico

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Químico Tecnológico.

Orientador: José Roberto Dos Santos Politi
Co-Orientador: Nailton Martins Rodrigues

Brasília - DF
2º/2019

“On the other hand, I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics.”

Richard Feynman, em *The Character of Physical Law* (1965)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus por me guiar em todos os momentos da vida, mas principalmente na realização deste TCC.

Agradeço ao meu pai, Paulo Júnior, e à minha mãe, Anna Karine, por desde sempre me incentivarem a estudar e por todo o esforço para me proporcionar uma educação boa.

Agradeço aos meus tios, Ricardo Paiva e Anna Katya, por terem me abrigado no meu primeiro ano de graduação em Fortaleza, e também por todo o apoio nos meus estudos.

Sou grato por todo o conhecimento e experiência adquiridos no meu tempo nos EUA, estudando química em *Salve Regina University*, que certamente tiveram grande impacto no estudante que sou hoje.

Sou grato ao professor João Batista, por ter me dado a oportunidade de aprender sobre química computacional e por me permitir fazer parte da equipe do LQC.

Quero agradecer ao amigo Gustavo Olinto, por tudo que me ensinou a respeito de química teórica, ferramentas computacionais, e por ter feito parte da sua pesquisa.

Quero agradecer ao professor José Politi, por aceitar ser meu orientador e pelas instruções dadas na produção do meu TCC.

Tenho extrema gratidão ao meu co-orientador e amigo Nailton Rodrigues, por haver me ensinado sobre MOFs, método semiempírico, programas de cálculo, e pela orientação nesses últimos cinco meses.

Finalmente, o meu muito obrigado a todos os amigos que de alguma forma contribuíram para a minha formação como estudante e como ser humano nesses últimos sete anos.

RESUMO

Agrotóxicos, também chamados de pesticidas, são formulações cujos ingredientes ativos são substâncias tóxicas que podem causar prejuízos à saúde humana. Nessa classe, destacam-se os herbicidas atrazina e glifosato, dois dos pesticidas mais utilizados no Brasil e potenciais contaminantes de águas superficiais e subterrâneas. Os métodos de tratamento de águas empregados no presente não são suficientes para reter agrotóxicos, que são encontrados com frequência nos recursos hídricos no Brasil. Desse modo, buscou-se por meio de cálculos de química computacional avaliar MOFs (*Metal Organic Frameworks*) eficientes na adsorção de atrazina e glifosato. Otimizou-se as estruturas dos pesticidas e das MOFs pelo método PM6, e foram realizados estudos de interação pesticida-pesticida, pesticida-MOF, e cálculos de grau de adsorção dos pesticidas nas MOFs. As energias de interação entre os ligantes das MOFs e os herbicidas indicaram que a adsorção é espontânea em todos os casos analisados. Os pesticidas também interagem entre si de forma espontânea, buscando configurações de menor energia. As quantidades máximas de adsorção de atrazina e glifosato nos poros das MOFs foram calculadas, e as estruturas com maiores poros e volumes capturaram maiores quantidades de herbicida, excedendo seus próprios pesos em três casos. A IRMOF-16 se sobressaiu como a MOF de maior capacidade de adsorção e interação mais intensa com os pesticidas, o que aponta que pode ser um bom adsorvente.

Palavras-chaves: MOFs, pesticidas, atrazina, glifosato, adsorção.

ABSTRACT

Pesticides are formulations whose ingredients are toxic substances that can cause harm to human health. In this field the herbicides atrazine and glyphosate stand out being two of the most used pesticides in Brazil and potential contaminants to surface and ground waters. The water treatment methods currently employed are not capable of retaining pesticides, which are frequently found in Brazil's waters. Therefore, through computational chemistry calculations, MOFs (Metal Organic Frameworks) were evaluated in adsorption of atrazine and glyphosate. Pesticide and MOF structures were optimized by PM6 semiempirical method and MOF-pesticide interaction studies were performed, along with degree of adsorption calculations. Interaction energies between MOF and pesticide were all negative, indicating that all adsorptions analyzed were spontaneous. Both pesticides also interacted spontaneously, pursuing optimal configurations of lower energy. Maximum degree of adsorption of glyphosate and atrazine was calculated for all MOFs, where the ones with greatest pores and volumes captured the highest amounts of pesticides, exceeding their own weight in three cases. IRMOF-16 stood out as the MOF with highest adsorption capacity and most intense interaction with atrazine and glyphosate, which points it out as a potential adsorbent.

Keywords: MOFs, pesticides, atrazine, glyphosate, adsorption.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	AGROTÓXICOS	12
3.1.1	ATRAZINA	13
3.1.2	GLIFOSATO	14
3.2	TRATAMENTO DE RESÍDUOS	15
3.3	METAL ORGANIC FRAMEWORKS	17
3.3.1	IRMOF-1	18
3.3.2	IRMOF-8	18
3.3.3	IRMOF-10	18
3.3.4	IRMOF-16	19
3.3.5	MIL-53(Cr)	19
4	METODOLOGIA	20
5	ANÁLISE	23
5.1	PESTICIDAS	23
5.2	PESTICIDAS + MOF'S	24
5.2.1	IRMOF-1	24
5.2.2	IRMOF-8	27
5.2.3	IRMOF-10	30
5.2.4	IRMOF-16	32
5.2.5	MIL-53(CR)	34
5.3	VIABILIDADE TEÓRICA DAS MOF'S	37
6	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos, também conhecidos como pesticidas, defensivos agrícolas, agroquímicos e produtos fitossanitários, são formulações cujos ingredientes ativos são substâncias tóxicas que têm por objetivo prevenir, combater ou eliminar espécies indesejadas ou doenças, de forma a aumentar o potencial produtivo dos solos¹. Essa classe inclui herbicidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas, nematicidas e rodenticidas, os quais podem ser usados separadamente, ou como frequentemente se faz², em conjunto, para intensificar a proteção das culturas contra agentes danosos. Muitos pesticidas têm alto grau de carreabilidade³, apresentando vários meios de entrada nos ecossistemas: podem ser volatilizados na atmosfera, levados pelo ar e pela chuva a locais distantes de onde foi aplicado; ser absorvidos ou infiltrados pelo solo, chegando aos lençóis freáticos; sofrer reações químicas dentro e fora do solo; serem carregados para dentro de rios por meio do escoamento superficial; ser absorvidos por plantas e animais presentes no solo e entrar na cadeia alimentar⁴; e contato direto com rios e lagos em forma de resíduos industriais, quando não tratado adequadamente.

Os pesticidas são classificados como carcinogênicos, isto é, compostos que podem induzir alterações gênicas, as quais podem levar ao câncer⁵. Dessa forma, o contato com agrotóxicos acima de níveis seguros pode causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. As formas principais de entrada dos produtos fitossanitários no organismo humano são gastrointestinal, respiratória e dérmica, sendo posteriormente excretados, e em parte acumulados em tecidos gordurosos⁶, por serem lipofílicos, causando a longo prazo efeitos cancerosos. Há diversos relatos dos impactos causados na fauna, como eliminação de organismos essenciais ao sistema biótico⁷, mudanças em comportamento de abelhas⁸, hiperplasia de células epiteliais, aneurismas e alterações capilares em peixes⁹, e danos ao DNA de anfíbios¹⁰.

O aumento da população e, por consequência, da demanda por alimentos, motiva as empresas do ramo da agricultura a usarem quantidades cada vez maiores de agrotóxicos nas plantações¹¹ na busca de maior produtividade, a despeito dos riscos associados a esses compostos. Essa tendência atingiu o Brasil, que hoje é o maior consumidor de produtos fitossanitários do mundo¹², segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e

Agricultura (FAO). Dado este fato, a fim de não permitir o alastramento de tais substâncias nos ecossistemas, nosso país deve se adequar e vir a possuir sistemas de tratamento de água capazes de identificá-las e retê-las com alta eficiência nas fábricas de pesticidas, fazendas e estações de tratamento de água urbanas. Já existe uma preocupação em retirar pesticidas das águas através de métodos tradicionais de extração, tais como biodegradação, fotocatalise, processos eletroquímicos, separação por membrana, oxidação, e o mais comum entre estes, a adsorção¹³. Esta última técnica, normalmente executada com carvão ativado, sílica ou grafeno, tem suas vantagens, entre elas a simplicidade de operação, o baixo consumo de tempo e de energia e a alta eficiência de remoção, mas que deixa a desejar pela baixa seletividade e espaço para reter substâncias¹⁴. Infelizmente, os métodos empregados atualmente não têm sido suficientes no tratamento de pesticidas, como mostra um estudo feito pelo Ministério da Saúde, o qual atesta que os defensivos agrícolas utilizados no Brasil já contaminam as águas de abastecimento em 1 a cada 4 cidades brasileiras¹¹, dado alarmante que causa ainda mais impacto pelo fato de os testes não terem sido realizados em todas as 27 Unidades da Federação. Assim, de modo a não agravar esse quadro de contaminação generalizada, faz-se fundamental desenvolver materiais capazes de detectar e separar seletivamente pesticidas de águas residuais.

Uma alternativa aos materiais mais comuns empregados no tratamento de agrotóxicos são as *Metal Organic Frameworks* (MOFs), materiais híbridos formados pela combinação entre íons metálicos e ligantes orgânicos, nas mais diversas combinações, formando estruturas em 2D ou 3D com inúmeras possibilidades quanto a quantidade de poros e área superficial, modeladas de acordo com o adsorbato pretendido. De acordo com estudos, as MOFs possuem alta capacidade de adsorção, isto é, massa de material adsorvido por unidade de massa do adsorbente, e são mais efetivas que carvão ativado e materiais de sílica mesoporosos¹⁵, o que as torna uma melhor opção para a detecção e remoção de agrotóxicos. Essa descoberta tem gerado boa quantidade de pesquisas experimentais feitas a esse respeito¹³⁻¹⁶, porém são escassos os trabalhos de química teórica. Estudos teóricos têm grande utilidade no campo de materiais, pois ajudam a compreender sistemas macroscópicos em escala atômica, descrevendo propriedades e estruturas, muitas vezes apresentando uma forma alternativa de avaliação. Os resultados teóricos podem dar suporte aos ensaios de bancada, mas também indicar tendências nos fenômenos analisados e afastar hipóteses antes de ocorrer a experimentação.

Por existirem milhares de pesticidas, com diversos grupos funcionais, dimensões, modos de atuação e degradação¹⁶, somente um composto adsorbente seria incapaz de retirá-

los de uma só vez dos recursos hídricos, mas poderia eficientemente evitar que alguns destes chegassem às águas, adsorvendo-os em efluentes industriais de forma específica. Nesse sentido, este trabalho pretende encontrar, por meio de cálculos de química computacional, MOFs que sejam boas adsorventes em potencial para dois dos herbicidas mais empregados no mercado brasileiro¹⁷, Glifosato e Atrazina, comparando-as nos quesitos energia de interação MOF-herbicida e capacidade de adsorção, de modo a obter a MOF mais favorável para a separação seletiva e detecção desses dois pesticidas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Descobrir, através de cálculos de química teórica, MOFs que possam atuar como possíveis adsorventes de atrazina e glifosato.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar as energias de interação no vácuo entre os ligantes das MOFs e atrazina e glifosato
- Comparar as quantidades máximas teóricas de adsorção de atrazina e glifosato nas MOFs

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AGROTÓXICOS

Agrotóxicos são compostos biológicos que combatem agentes indesejados por sua ação nociva. São dos mais variados tipos, e para melhor compreendê-los, são classificados por organismo alvo, estrutura química, estado físico, nos quais se enquadram milhares de espécies¹. Por conta de suas múltiplas composições e estruturas, os agroquímicos interagem de maneira particular com organismos e o ambiente: podem logo ser degradados pela ação da natureza e/ou de microorganismos, ou conservar-se e continuar agindo por muito tempo após sua aplicação até o momento de decomposição¹. As formas de interação explicam as propriedades de toxicidade e persistência.

Toxicidade é a medida de dano que substâncias podem causar em um organismo, sendo dividida em crônica (câncer, inibição de crescimento, abortos) e aguda (morte), a qual é medida por Dose Letal (DL₅₀), a concentração do composto capaz de matar 50% dos organismos testados. No Brasil, pela lei 7.802¹⁸ os pesticidas são classificados por valores crescentes de DL₅₀ em extremamente tóxicos, altamente tóxicos, moderadamente tóxicos, e levemente tóxicos. A persistência é o tempo que uma molécula permanece inalterada e é medida em meia-vida ($t_{1/2}$), o período necessário para sua concentração diminuir em 50% por degradação biótica (biodegradação) e/ou abiótica (hidrólise, oxidação). Segundo o IBAMA¹⁹, a classificação quanto à persistência se dá em persistência alta ($t_{1/2} > 180$ dias), média ($180 > t_{1/2} > 90$), reduzida ($90 > t_{1/2} > 30$) e não persistente ($t_{1/2} < 30$). Uma terceira característica é a alta espalhabilidade desses compostos, que permite encontrá-los na atmosfera, em águas superficiais, subterrâneas, no solo, em áreas próximas ou até mais distantes da lavoura onde foram aplicados⁴.

Somando essas três propriedades, há grande potencial para contaminação generalizada por defensivos agrícolas, e é isso que vem ocorrendo: a quantidade aplicada nas plantações só aumenta, as técnicas de aplicação de agrotóxicos são muitas vezes ineficientes, gerando perdas elevadas que se fazem sentir com deposição na biosfera¹¹. Isso

tem causado a mortandade de predadores naturais de pragas, surgimento de novas pragas, e elevação da resistência das já existentes¹. E os efeitos não se restringem somente às pestes, pois os produtos fitossanitários são danosos não só para seus alvos, mas também para uma multiplicidade de organismos, causando câncer e outras mutações em seres alheios ao ambiente rural, inclusive moradores de áreas urbanas. Como a agricultura demanda grande volume de recursos hídricos, é comum que fazendas se situem junto a rios e lagos, trazendo riscos de propagação de agroquímicos²⁰, com potencial para afetar a vida aquática, animais que bebem dessas fontes, e seres humanos, quando tais águas servem de fonte para abastecimento.

Segundo dados da ANVISA, em 2012, 45% do total de agrotóxicos comercializados foram herbicidas²¹, e em 2019, segundo o IBAMA²², os herbicidas glifosato e atrazina foram respectivamente o primeiro e o quarto agrotóxico mais vendido no Brasil. De posse dos dados mencionados, e aproveitando a proximidade das dimensões dos compostos, escolheu-se desenvolver esta pesquisa em torno dos pesticidas atrazina e glifosato.

3.1.1 ATRAZINA

Atrazina é um herbicida empregado no controle de ervas daninhas, principalmente em plantações de milho e cana-de-açúcar². Faz parte da classe dos organoclorados (compostos com átomos de cloro), que se distinguem pela grande estabilidade física e química²³. Sua estrutura¹⁶ está indicada na Figura 1.

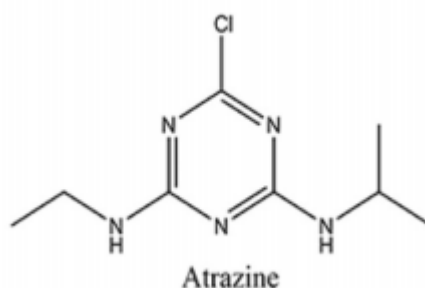


Figura 1. Estrutura da atrazina

Seus efeitos deletérios em seres humanos vão desde perda de proteção gênica e alterações na expressão dos genes (processo no qual as informações nos genes são utilizadas para formar proteínas), a crescimento na probabilidade de câncer, angiogênese e alterações neurais²⁴.

A meia-vida de um pesticida varia em função das condições climáticas, do tipo de terreno, e se está dissolvido em água ou absorvido na terra, mas em geral aceita-se que seu valor é de 60 dias em solos superficiais, atingindo grandezas ainda maiores no subterrâneo²⁵. Portanto, pela legislação brasileira¹⁹, na superfície é qualificado como um agrotóxico de persistência reduzida, com a possibilidade de atingir o patamar de persistência média ou alta no subsolo. A dose letal de atrazina em roedores é de 1869 mg/kg via oral, e superior a 2000 mg/kg via dérmica²⁶, o que a enquadra nas normas¹⁹ como pesticida levemente tóxico.

Segundo o critério de Goss para águas superficiais²⁷, a atrazina tem Médio Potencial de contaminação por Transporte Associado a Sedimentos em suspensão (MPTAS), e Alto Potencial de Transporte Dissolvido na Água (APTDA)²⁸. Esse sistema avalia a meia-vida do composto no solo, a solubilidade em água a 25 °C, e a constante de adsorção à matéria orgânica do solo. Segundo os padrões para águas subterrâneas da Agência de Proteção Ambiental americana (EPA), a atrazina é um potencial contaminante²⁹. A organização faz sua avaliação com base nos mesmos parâmetros do método de Goss, acrescidos à constante da Lei de Henry, $t_{1/2}$ na água, pluviosidade anual da região, porosidade do solo, e se as águas fazem parte de um aquífero confinado. Esse potencial hoje é uma realidade, pois a atrazina é um dos pesticidas mais encontrados nas águas subterrâneas nos EUA³, e também em águas superficiais, como mostra o estudo de Elliot *et al.*³⁰ que a encontrou em 70% das amostras retiradas da região dos Grandes Lagos.

3.1.2 GLIFOSATO

Glifosato é um herbicida não seletivo de amplo espectro, utilizado mundialmente não só na agricultura, mas também em áreas urbanas, ferrovias, barragens, entre outros tipos de situação que exija eliminar pragas vegetais³¹, tais que levam a grandes chances de contato com o homem. Este herbicida, cuja estrutura³² é vista na Figura 2, é do grupo dos

organofosforados (possui átomos de fósforo na estrutura), compostos altamente tóxicos que têm por característica se acumular nas fibras nervosas, interferindo em enzimas que metabolizam acetilcolina (ACh)²³. A ACh é um importante neurotransmissor, que sem a ação das enzimas ocasiona hiperestímulo, com possibilidade de efeitos irreversíveis.

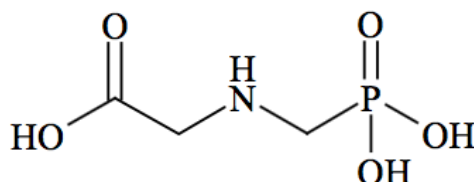


Figura 2. Estrutura do glifosato

Sua meia-vida em solos superficiais é de 47 dias²⁵, com capacidade de se estender a mais de dois anos³³ a depender do solo. É então categorizado no regulamento¹⁹ como composto de persistência reduzida, podendo chegar a persistência média ou alta. Sua DL₅₀ em roedores é superior a 5000 mg/kg tanto em via oral quanto dérmica³², o que o classifica na lei brasileira¹⁹ como agroquímico levemente tóxico. Tal como a atrazina, também é considerado pela EPA um potencial contaminante²⁹ de lençóis freáticos, e igualmente tem MPTAS e APTDA em águas superficiais, segundo Goss²⁷. Glifosato tem sido encontrado no ambiente com certa frequência, como na pesquisa de Battaglin et al³⁴, que o detectou juntamente com AMPA, um produto da degradação de glifosato, em 55% de um total de 3732 amostras de águas coletadas em 38 estados americanos.

3.2 TRATAMENTO DE RESÍDUOS

De acordo com a Resolução CONAMA 357³⁵, que estabelece os valores máximos de concentração de poluentes em corpos de água, a maior concentração permitida de glifosato e atrazina em águas de classe 1 e 2 é respectivamente 65 e 2 µg/L. Essas quantidades são bem maiores se comparadas ao máximo de 0,1 µg/L da União Européia³⁶, contudo ainda são extrapoladas, como mostrou a pesquisa realizada pela Vigiagua entre 2014 e 2017, que detectou pesticidas em concentrações acima da legislação em 454 municípios, atingindo uma população de 33 milhões¹¹. Tendo em vista o aparecimento cada

vez mais frequente de agroquímicos como glifosato e atrazina nos recursos hídricos, faz-se primordial desenvolver técnicas e procedimentos de remoção mais eficazes para reduzir o impacto no meio ambiente e também na população. Esse processo deve principiar na sua fonte, isto é, na indústria de agrotóxicos.

Atualmente o tratamento de efluentes (despejos líquidos) do setor realiza-se majoritariamente por processos de coagulação, osmose reversa e adsorção sobre carvão ativado, métodos não destrutivos e não seletivos que possuem a desvantagem de exigirem pós-tratamentos que encarecem o processo³⁷. Na coagulação um agente coagulante é adicionado à solução para que os poluentes se agreguem, seguido de um agente floculante no qual as substâncias adsorvem e posteriormente são removidas por sedimentação. A magnitude da coagulação depende da natureza dos compostos a serem removidos, da concentração dos agentes coagulante e floculante, e da área superficial do agente floculante disponível para adsorção³⁸. Tem como inconveniente o fato de não remover quantidades significativas de certos pesticidas³⁸. A osmose reversa opera usando pressão hidráulica como força motriz, possibilitando a difusão preferencial da água e a rejeição de espécies solúveis de interesse (herbicidas) através de uma membrana semipermeável. É um sistema complexo que requer um design específico para as substâncias retidas e que pode ser comprometido pela obstrução da membrana, além de muitas vezes demandar um pré-tratamento do efluente para obter melhor rendimento³⁹. A adsorção por carvão ativado se efetua de duas formas: com o adsorvente na forma granular (CAG) formando um leito fixo pelo qual passa o efluente, sendo continuamente tratado até atingir a capacidade de adsorção do leito, que é depois regenerado, voltando assim a atuar até seu total esgotamento; ou em pó (CAP), onde este é misturado à solução, e após o tempo preciso para ocorrer a adsorção é removido por pós-tratamentos como clarificação e filtração⁴⁰. A eficiência da adsorção por carvão ativado subordina-se principalmente à área superficial do carvão, composição química superficial, volume total dos poros e concentração de matéria orgânica no efluente⁴¹. O maior ponto negativo desse método é o custo operacional envolvido na regeneração, e em especial a disposição do carvão exaurido, considerado resíduo perigoso⁴⁰.

As desvantagens dos modos tradicionais de remoção de defensivos agrícolas e sua falta de seletividade, dificultam a redução dos níveis de pesticidas no meio ambiente e têm

incentivado o desenvolvimento de novos métodos e materiais para o processo. Entre eles está uma classe de materiais ainda pouco estudada para esse propósito, as MOFs.

3.3 METAL ORGANIC FRAMEWORKS

MOFs são um tipo de nanomaterial elaborado com centros de átomos metálicos multicoordenados a ligantes à base de carbono, formando retículos cristalinos que expressam propriedades escolhidas pelo desenvolvedor. Vêm sendo aplicadas de muitas formas: armazenagem de gás, entre eles CH_4 , H_2 , CO_2 e N_2 ; catálise, onde tanto ligantes como metais podem se comportar como sítios ativos; como carreadores de fármacos, particularmente as MOFs com zinco, que são inertes a células de defesa e permanecem íntegras até atingirem o local de liberação; como fases estacionárias para extração em fase sólida, pois são ótimos adsorventes; sensores de humidade, os quais são superiores aos sensores à base de cerâmica e polímeros em capacidade de detecção, custo, estabilidade térmica e faixa de humidade⁴²; e como sensores de metais pesados, gases tóxicos e compostos orgânicos, dada a seletividade e capacidade de dessorção das MOFs⁴³. Contaminantes inorgânicos podem ser capturados nos centros metálicos deslocando ligantes fracamente coordenados por processos de troca iônica, ao passo que compostos orgânicos são retidos por interações não covalentes, fatos que permitem modelar a estrutura de uma MOF e se aproveitar de seus numerosos pontos de interação para adsorver substâncias de todo tipo⁴⁴.

A natureza porosa das MOFs facilita a rápida extração de adsorbatos, enquanto sua arquitetura de ligantes e centros metálicos resulta em alta densidade de sítios de adsorção, pontos que aliados à ampla oportunidade de ajustar suas características dadas as infinitas possibilidades de ligantes, metais, dopagens e geometrias, tornam as MOF candidatas promissoras em múltiplas aplicações. Neste trabalho, estudou-se as MOFs: IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-10, IRMOF-16 e MIL-53(Cr). As IRMOFs (*Isorecticular Metal Organic Frameworks*) foram escolhidas, pois são estruturas já bastante exploradas⁴⁵⁻⁴⁸, e são ideais para averiguar a relação entre tamanho de poro e quantidade adsorvida, pois os átomos da estrutura são os mesmos, variando somente o comprimento dos ligantes. A MIL-53(Cr) foi

escolhida por ter estrutura e centro metálico diferentes das IRMOFs, de forma a realizar uma comparação entre os resultados.

3.3.1 IRMOF-1

Também conhecida como MOF-5, a IRMOF-1 foi registrada pela primeira vez em 1999¹⁹ e é a “mãe” de todas as IRMOFs, pois foram feitas a partir desta, modificando somente os ligantes. É uma MOF de forma cúbica, composta de centros metálicos octaédricos de zinco ($Zn_4O(CO_2)_6$) e ligantes de 1,4-dicarboxilato (BDC), com 61% de porosidade e área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 2320 m²/g, grandeza consideravelmente maior que os valores medidos para zeólitas e carvão ativado⁴⁹.

3.3.2 IRMOF-8

Tal qual sua geradora, a IRMOF-8 é uma MOF de rede cúbica primitiva (pcu), construída em 2002 juntamente com as outras IRMOFs⁵⁰. É constituída pelos mesmos centros metálicos ($Zn_4O(CO_2)_6$), mas seus ligantes são ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDC), que conferem um pequeno incremento ao volume, área superficial, e redução em sua densidade, tendência que se repete ao longo da série⁵¹.

3.3.3 IRMOF-10

A IRMOF-10 é uma MOF de pcu, com centros metálicos octaédricos de zinco e que tem como ligantes bifenil-4,4'-dicarboxilato (BPDC), que a fazem quase 10 Å maior que a IRMOF-1 (células unitárias de 34,28 Å e 25,83 Å respectivamente)⁵². Por conta de sua grande área superficial, cerca de 5000 m²/g, a IRMOF-10 é útil para captura de gases e vem sendo estudada como detectora de substâncias explosivas em partes por trilhão⁵³.

3.3.4 IRMOF-16

A maior das IRMOFs estudadas aqui, a IRMOF-16 tem um célula unitária de 43 Å, com centros metálicos de $Zn_4O(CO_2)_6$ e ligantes de terfenil-4,4'-dicarboxilato (TPDC) numa geometria cúbica. Sua densidade de 0,21 g/cm³, uma das menores entre as IRMOFs, e vasta área superficial de 6150 m²/g⁵⁴, fazem da IRMOF-16 uma figura de destaque entre as IRMOFs e proporcionam grande potencial para aplicações em adsorção.

3.3.5 MIL-53(Cr)

A MIL-53(Cr), onde MIL é sigla para *Matériel Institut Lavoisier*, a instituição onde foi criada, é formada por centros metálicos octaédricos de cromo e ligantes de BDC e tem seus poros em formato de losango. Esta MOF possui a particularidade do “efeito respiração”, no qual a estrutura varia consideravelmente seus ângulos internos e dimensões de acordo com a temperatura e com a natureza das moléculas adsorvidas nos seus poros⁵⁵.

4 METODOLOGIA

Inicialmente foram construídas as estruturas dos pesticidas Atrazina¹⁶ e Glifosato⁵⁶ utilizando o programa GaussView 4.1⁵⁷ e subsequentemente levadas para o Molden 5.8.2⁵⁸ para auxiliar na geração de arquivos de entrada (*inputs*). As geometrias de equilíbrio foram calculadas por meio do software MOPAC2016⁵⁹ no qual foram feitos cálculos semiempíricos por meio do Hamiltoniano PM6 com as moléculas no vácuo.

A estrutura cristalográfica da IRMOF-1 foi retirada do *website Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*, com base no artigo que a descreveu pela primeira vez⁶⁰, enquanto as conformações da IRMOF-8, IRMOF-10, IRMOF-16 e MIL-53(Cr) foram encontradas na página da Internet *GitHub*, fundamentadas nos artigos^{61,62}. Utilizou-se as MOFs descritas na forma de célula unitária, que contêm 434 átomos na menor estrutura (IRMOF-1), chegando a 2736 átomos na maior estrutura (MIL-53(Cr)), fato que justifica a escolha de cálculos semiempíricos pelo menor custo computacional associado.

Após o cálculo das geometrias de equilíbrio dos pesticidas, foram obtidos os valores referentes às suas dimensões, e para as MOFs já calculadas foram mensurados os diâmetros aproximados dos poros das MOFs para as estruturas cristalográficas e para as calculadas com o método semiempírico. Essa parte da análise foi efetuada no programa GaussView 4.1. A fidelidade das otimizações estruturais das MOFs foi testada através de cálculo de *Root Mean Square Deviation (RMSD)* descrita na equação 1, que consiste no erro associado às distâncias entre mesmos átomos das estruturas cristalográfica e final sobrepostas, sobreposição esta que foi realizada por meio do programa VMD⁶³.

$$RMSD_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (R_{j(x,y,z)}^{crist} - R_{j(x,y,z)}^{calc})^2}{n}} \quad \text{Equação 1}$$

Em que n é o número de átomos na célula unitária, $R_{j(x,y,z)}^{crist}$ e $R_{j(x,y,z)}^{calc}$ são as coordenadas cartesianas (x, y e z) cristalográficas e calculadas referentes à i MOF avaliada, j é o número associado para cada átomo, indo de 1 até n .

Como parte do estudo, uma etapa importante do processo é a obtenção da energia de interação, e para isso foi feita uma curva de energia potencial para a interação entre os pesticidas e os ligantes de cada MOF. Devido as IRMOFs possuírem a mesma unidade inorgânica, optou-se por isolar o ligante de modo a avaliar apenas a sua influência na adsorção. Os herbicidas foram colocados inicialmente a uma distância de 18 Å dos ligantes, de modo a não estarem interagindo, e foram postos para se aproximar a fim de encontrar o poço potencial, e durante esse processo todos os átomos estavam flexíveis podendo assim relaxar. Com a curva de energia potencial, a energia de interação foi obtida subtraindo da energia do ponto inicial a energia do mínimo global (poço potencial de menor energia). Também foram medidas as energias de interação entre duas moléculas de atrazina e duas moléculas de glifosato, pelo mesmo método, para entender o comportamento destes dentro do poro.

A quantificação da adsorção dos pesticidas nas MOFs em condições ambiente (25 °C e 1 atm) se deu por meio do método *Monte Carlo Grand Canonical* (MCGC) no programa RASPA⁶⁴. Para executar os cálculos no RASPA, foram utilizadas as geometrias e cargas naturais dos átomos dos pesticidas provenientes dos cálculos em PM6, assim como as geometrias otimizadas das MOFs, nas quais as posições dos átomos estavam fixas. As cargas dos átomos das IRMOFs e da MIL-53(Cr) foram calculadas pelo próprio programa RASPA utilizando o método de Wilmer e Snurr⁶⁵.

Tabela 1. Parâmetros de Lennard-Jones dos átomos calculados.

Atrazina		
Átomo	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
N	3,660	34,7224
C	3,851	52,8384
H	2,886	22,1418
Cl	3,947	114,232
Glifosato		
Átomo	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
N	3,660	34,7224
C	3,851	52,8384
H	2,886	22,1418
P	4,147	153,483
O	3,500	30,1930

 Continua

Conclusão		
IRMOFs		
Átomo	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
C	3,600	30,7000
C (CO₂)	2,800	27,0000
H	2,360	25,4500
Zn	2,462	62,3992
O	3,050	79,0000
MIL-53(Cr)		
Átomo	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
C	3,600	30,7000
C (CO₂)	2,800	27,0000
H	2,360	25,4500
Cr	2,693	7,54829
O	3,050	79,0000

Na simulação de MCGC foram consideradas apenas interações não ligantes, de modo que foi necessário utilizar apenas parâmetros de Lennard-Jones (σ e ϵ/k_B , na qual k_B é a constante de Boltzmann), para descrever o campo de força. Assim, os átomos de atrazina e glifosato foram tratados com o campo de força *Universal Force Field* (UFF)⁶⁶. Os átomos das MOFs foram descritos por meio do campo de força “GenericMOFs”, específico para essas estruturas e próprio do RASPA. Todos os parâmetros para os átomos das respectivas estruturas podem ser vistos na Tabela 1.

Por fim, atração entre diferentes átomos teve seu campo de força descrito a partir do método de Lorentz-Berthelot (Equações 3 e 4), e este foi computado pelo programa RASPA.

$$\sigma_{ab} = \frac{\sigma_a + \sigma_b}{2}$$

$$\epsilon_{ab} = \sqrt{\epsilon_a \epsilon_b}$$

Equação 3

Equação 4

5 ANÁLISE

5.1 PESTICIDAS

Os valores das dimensões dos pesticidas calculados com PM6 podem ser vistos na Figura 1, e estes valores são de fundamental importância, pois seus valores comparados às dimensões do poro podem indicar se os pesticidas cabem ou não cambem no poro de determinada MOF.

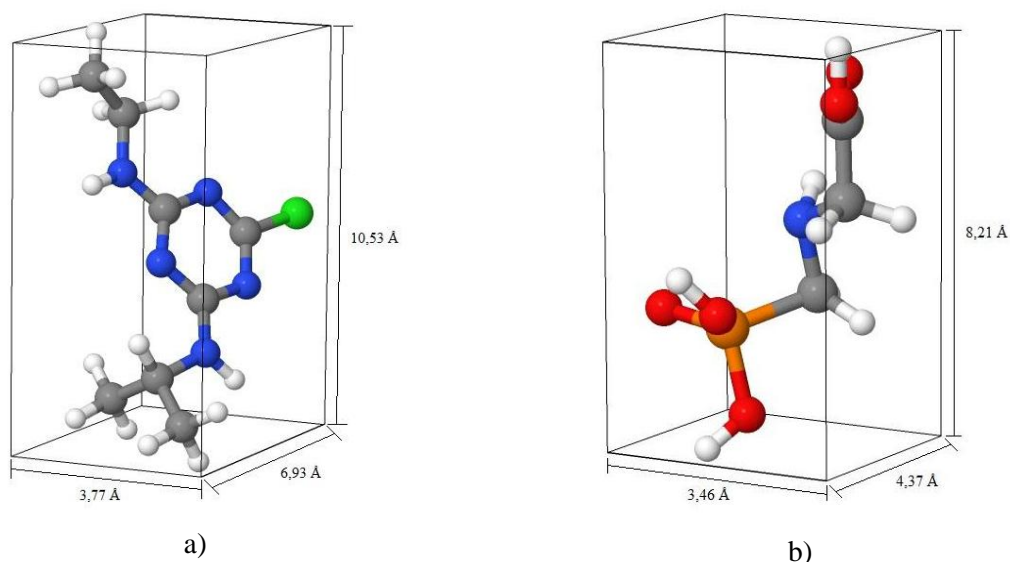


Figura 1. Dimensões dos herbicidas calculados por PM6 a) atrazina; b) glifosato

Nos cálculos de interação entre pesticidas, um par de cada composto foi levado a se aproximar de seu semelhante até atingir o mínimo de energia, cuja diferença em relação à energia do ponto inicial foi de -33,305 kJ/mol para a atrazina, e -149,654 kJ/mol para o glifosato. Esses valores sugerem que ambas as espécies interagem entre si, embora o glifosato com mais intensidade que a atrazina, chegando a uma conformação que está ilustrada nas Figuras 2a e 2b. Nas figuras estão evidenciadas as menores distâncias entre átomos das moléculas (2,27 Å entre atrazinas e 1,88 Å entre glifosatos), indicando que há algum tipo de interação entre eles, que dão indícios da existência de ligações de hidrogênio.

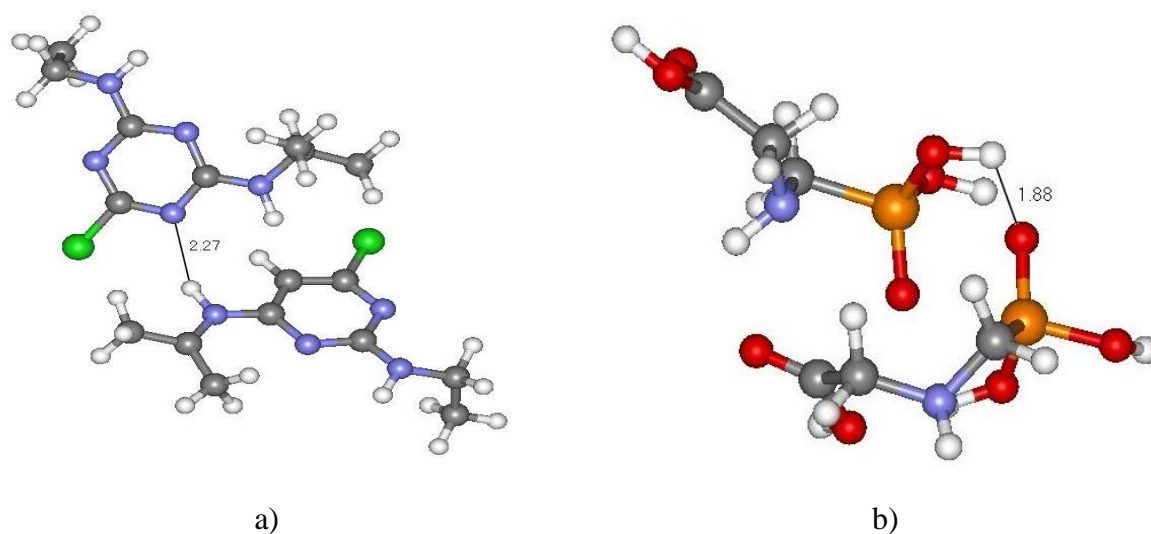


Figura 2. Interação entre pares de a) atrazina; b) glifosato

5.2 PESTICIDAS + MOFs

5.2.1 IRMOF-1

As dimensões aproximadas do poro da IRMOF-1 em sua estrutura cristalográfica e otimizada pelo método semiempírico podem ser vistas nas Figuras 3a e 3b.

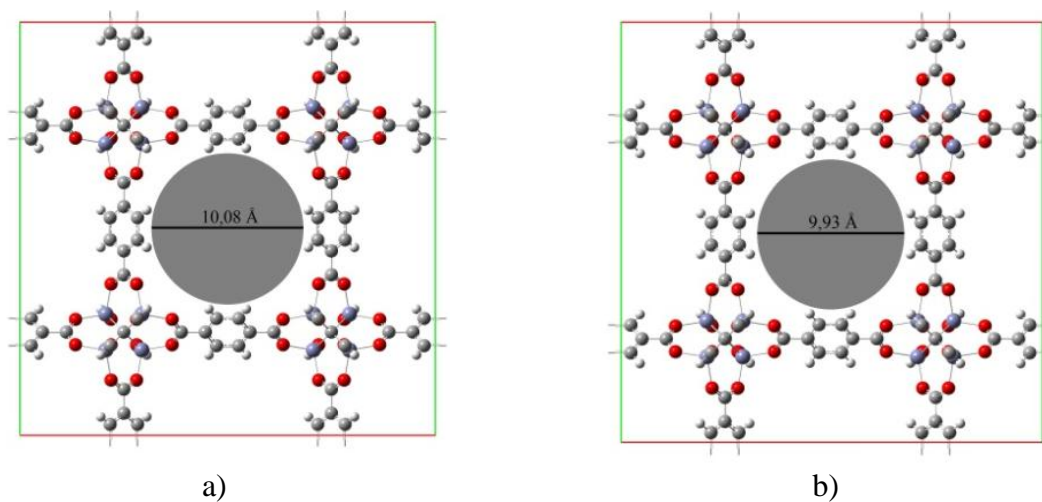


Figura 3. Diâmetro do poro da IRMOF-1 a) forma cristalográfica; b) otimizada por PM6

Observou-se uma dimensão de poro de aproximadamente 9,93 Å para o PM6 e 10,08 Å para a estrutura cristalográfica, de modo que o PM6 gerou uma leve redução nas dimensões do poro, fato esse que contradiz o aumento no volume da célula unitária (que pode ser observado na Tabela 2). Em uma análise mais minuciosa, viu-se que apesar da estrutura mostrar uma leve expansão de dimensões, as ligações entre carbono e hidrogênio (C-H) do anel se estenderam resultando na diminuição da cavidade, de modo que a distância C-H para a estrutura cristalográfica vale 0,95 Å e para o PM6 1,10 Å.

Tabela 2. Parâmetros de rede e volume para a IRMOF-1 cristalográfica e calculada com PM6.

Método	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Cristalográfico	25,894	25,894	25,894	90,00	90,00	90,00	17361,91
PM6	26,090	26,090	26,090	90,00	90,00	90,00	17750,61

Comparando as dimensões dos pesticidas e o poro da IRMOF-1, constatou-se que o poro é bastante maior que todas as dimensões do glifosato, e maior que duas das dimensões da atrazina, atendendo assim ao primeiro critério para a adsorção no poro, que é a possibilidade de entrada neste.

Em relação ao poro, a baixa diferença entre as dimensões descritas indica a capacidade do método PM6 em descrever bem a IRMOF-1, o que é também constatado pelo cálculo de RMSD, cujo baixo valor de 0,10929 Å confirma a expectativa e torna-se ainda mais concreto ao observar o quão pouco variam as estruturas sobrepostas na Figura 4.

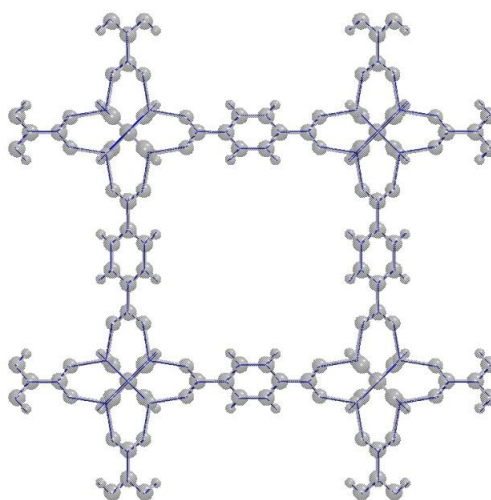


Figura 4. Sobreposição das estruturas cristalográfica (cinza translúcido) e otimizada por PM6 (azul)

O cálculo de quantificação da adsorção dos pesticidas na IRMOF-1 descreveu a interação entre os pesticidas e a superfície do poro, bem como a interação entre os pesticidas, os quais podem ser observados nas Figuras 5a e 5b.

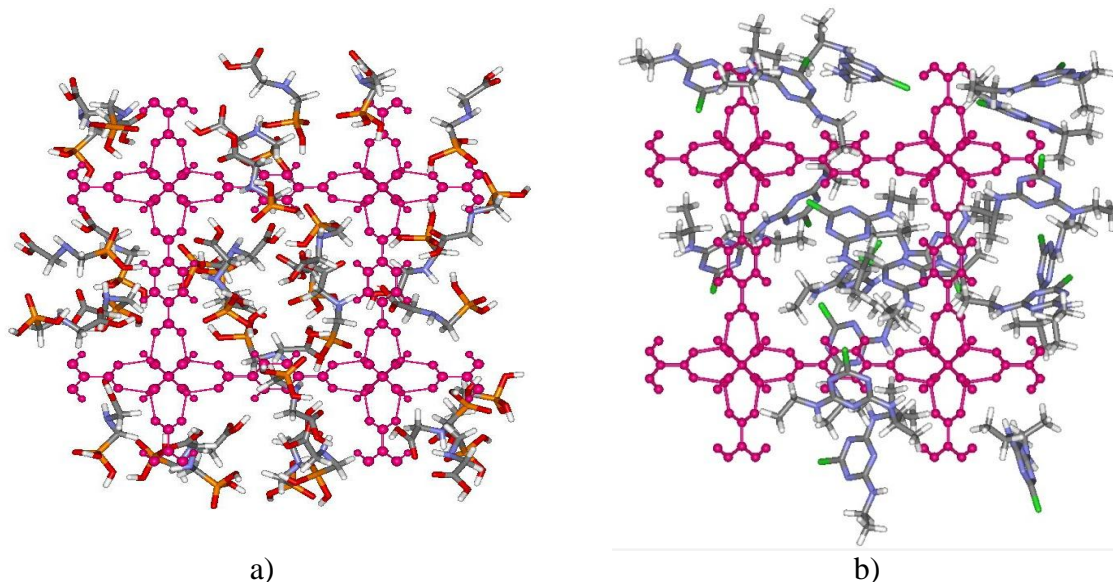


Figura 5. Padrão de adsorção na IRMOF-1 (magenta) de a) glifosato; b) atrazina

Na Figura 5a é possível observar que todos os espaços do poro são tomados pelo glifosato (aproximadamente 35,13 moléculas), que interage preferencialmente com a unidade inorgânica por meio de ligação de hidrogênio e em poucos casos realiza ligação de van Der Waals com o anel aromático do ligante. A Figura 5b revela que menos moléculas de atrazina (aproximadamente 22,62 moléculas) cabem na estrutura, o que é natural dado que suas dimensões são superiores às do glifosato, e também aponta que há uma preferência em fazer interações entre o anel da atrazina e o anel da parte ligante do poro, formando uma interação por empilhamento π . Esta interação está representada na Figura 6.

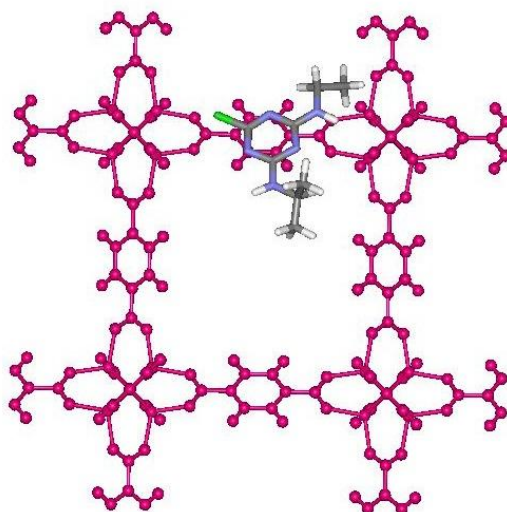


Figura 6. Molécula de atrazina isolada sobre a IRMOF-1

5.2.2 IRMOF-8

A realização das medidas das dimensões do poro da IRMOF-8 mostrou que o poro da estrutura cristalográfica mede 11,31 Å e a calculada com método PM6 mede 10,63 Å, valores um pouco mais discrepantes em comparação com a IRMOF-1, e que se notam pela leve torção sofrida por toda a estrutura no processo de atingir seu estado de menor energia, como visto nas Figuras 7a e 7b.

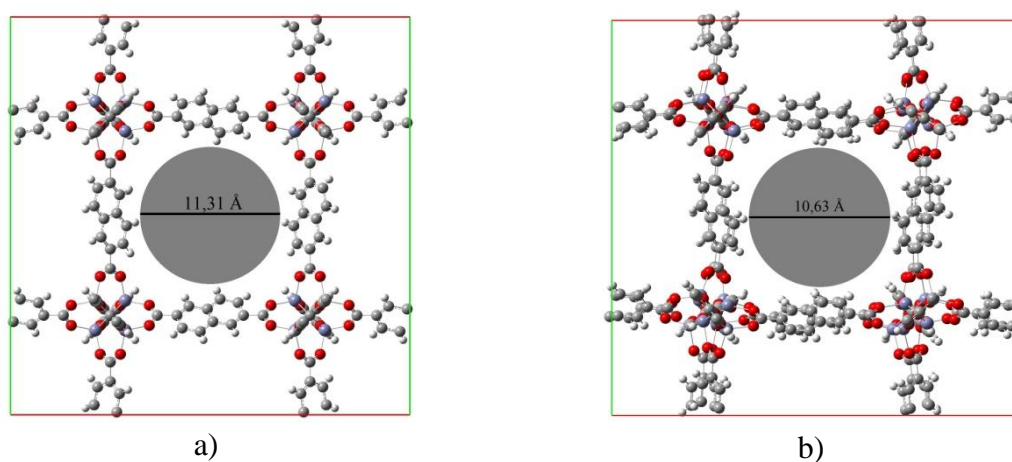


Figura 7. Diâmetro do poro da IRMOF-8 a) forma cristalográfica; b) otimizada por PM6

A distorção causou, assim como na IRMOF-1, aumento no comprimento das ligações C-H (de 0,95 Å para 1,095 Å), resultando na diminuição do tamanho de poro e expansão do volume, como se vê na Tabela 3. É interessante notar que neste caso as dimensões a e b decresceram, porém isto foi superado pelo crescimento em c, que explica o maior volume da MOF calculada com PM6.

Tabela 3. Parâmetros de rede e volume para a IRMOF-8 cristalográfica e calculada com PM6.

Método	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Cristalográfico	30,091	30,091	30,091	90,00	90,00	90,00	27247,80
PM6	29,628	29,605	31,811	90,00	90,00	90,00	27902,04

O poro é maior que todas as dimensões de ambos herbicidas, logo qualquer adsorção no poro tem todas as chances de acontecer. Apesar da torção sofrida o cálculo de RMSD resultou em 0,7463 Å, valor aceitável segundo Daniel *et al.*⁶⁷ e que valida o uso do método PM6 na descrição do sistema. A variação das estruturas está representada na Figura 8.

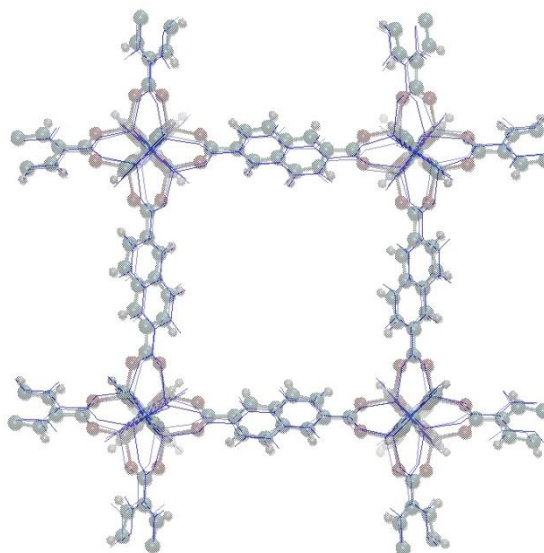


Figura 8. Sobreposição das estruturas cristalográfica (cinza translúcido) e otimizada por PM6 (azul)

Observando as Figuras 9a e 9b, nota-se tal qual ocorrido com a IRMOF-1, o poro da IRMOF-8 foi completamente preenchido por glifosato e por atrazina. Manteve-se a tendência,

e foram adsorvidas mais moléculas de glifosato que de atrazina (cerca de 63,38 e 39,84 respectivamente).

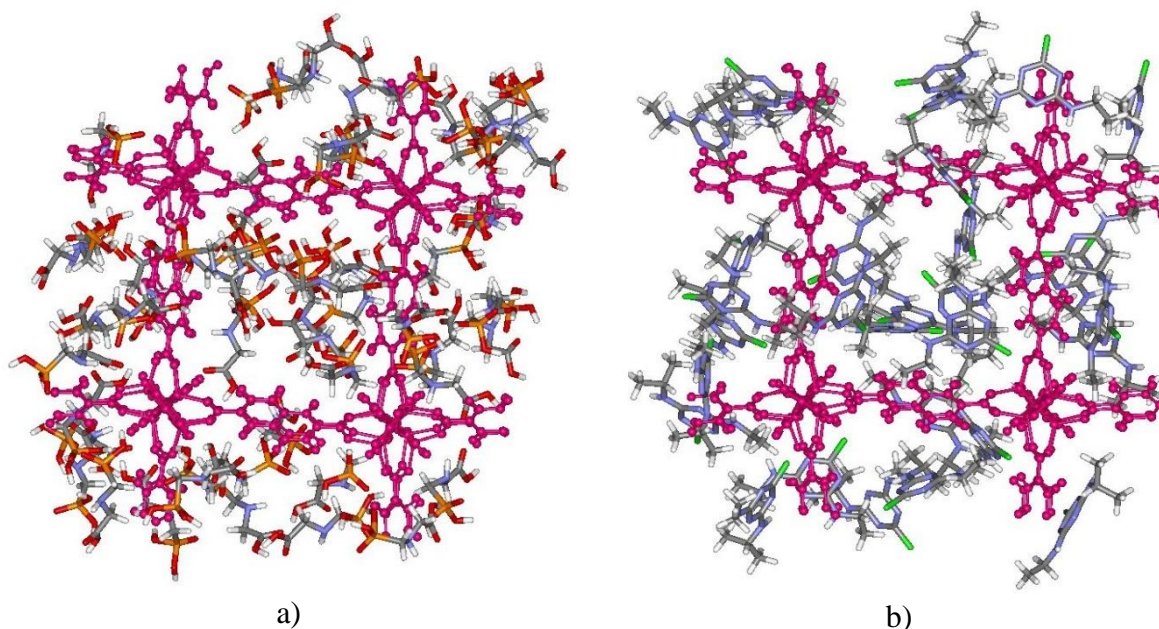


Figura 9. Padrão de adsorção na IRMOF-8 (magenta) de a) glifosato; b) atrazina

Da mesma forma, notou-se que também há uma preferência para o glifosato de se coordenar à parte inorgânica por meio de ligações de hidrogênio, bem como a repetição das interações entre o anel da atrazina e o anel da parte ligante do poro, formando uma interação por empilhamento π ilustrada na Figura 10.

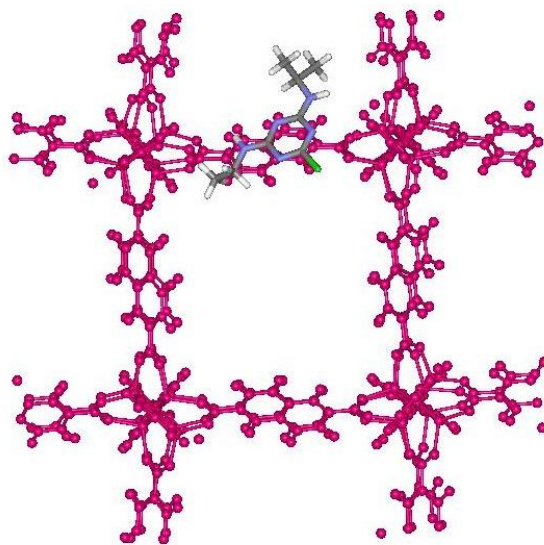


Figura 10. Molécula de atrazina isolada sobre a IRMOF-8

5.2.3 IRMOF-10

Para a IRMOF-10, o cálculo PM6 teve como resultado uma estrutura praticamente idêntica à cristalográfica, com mesmo valor de diâmetro de poro, 14,21 Å, representado na Figura 11.

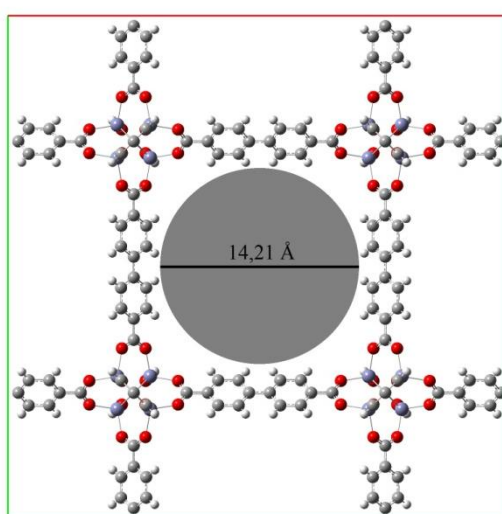


Figura 11. Diâmetro do poro da IRMOF-10 nas formas cristalográfica e otimizada por PM6

O valor de RMSD computado para as duas formas foi de 0,21690 Å, maior do que o registrado para a IRMOF-1, o que é esperado, uma vez que a parte orgânica possui um maior número de ligações que foram levemente alongadas, todavia sem modificar o poro. As mudanças na geometria da IRMOF-10 são vistas na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de rede e volume para a IRMOF-10 cristalográfica e calculada com PM6.

Método	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Cristalográfico	34,281	34,281	34,281	90,00	90,00	90,00	40285,53
PM6	34,756	34,722	34,721	90,00	90,00	90,00	41901,72

Nesta MOF a ligação C-H passou de 0,96 Å para 1,09 Å, a menor de todas as variações até aqui. Observando os valores da Tabela 4, a impressão é que esse estiramento na

ligação foi compensado pelo aumento quase igual nas três dimensões da rede. Dessa forma, as leves alterações estruturais configuram-se como um deslocamento muito baixo, fazendo o resultado favorável ao uso do método PM6, e que estão representadas na Figura 12. Novamente, o poro é maior que as maiores dimensões dos agrotóxicos, o que garante a entrada destes.

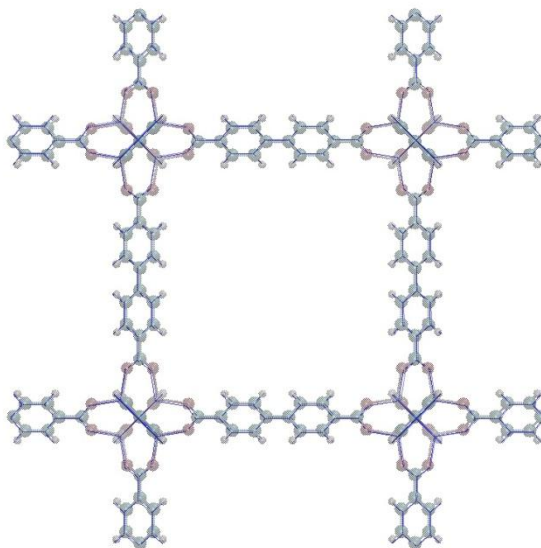


Figura 12. Sobreposição das estruturas cristalográfica (cinza translúcido) e otimizada por PM6 (azul)

Da mesma forma que nos casos anteriores, o poro da IRMOF-10 foi integralmente ocupado pelos dois pesticidas, com ainda mais moléculas (por volta de 105,61 de glifosato e 64,99 de atrazina), devido ao maior espaço disponível, como mostrado nas Figuras 13a e 13b. Os tipos de interação entre herbicidas e partes orgânicas e inorgânicas da MOF permaneceram os mesmos.

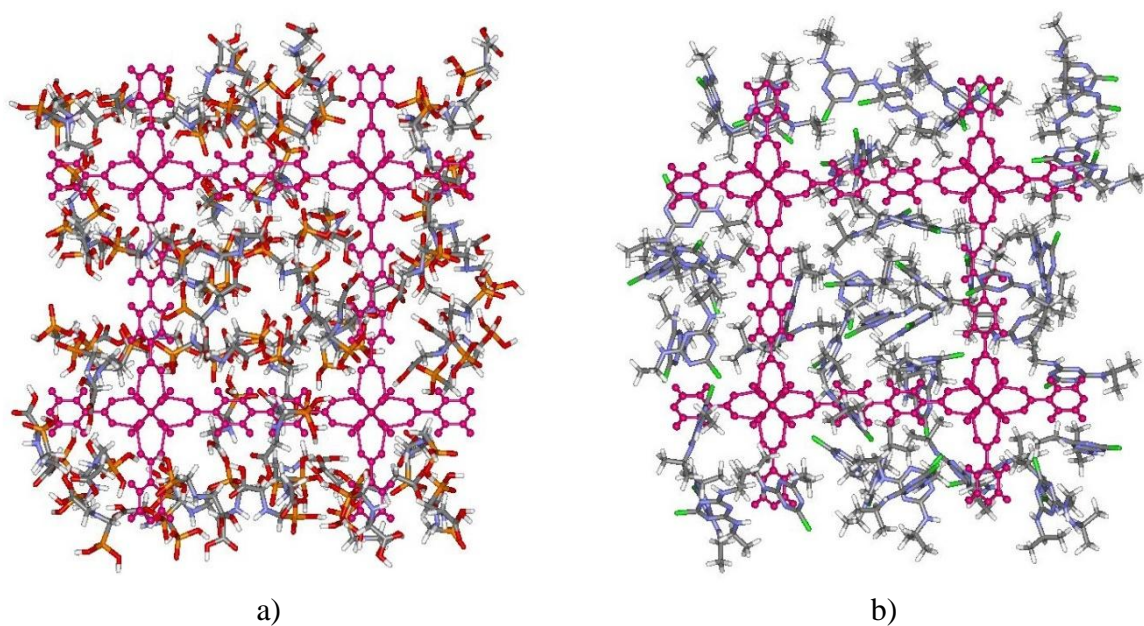


Figura 13. Padrão de adsorção na IRMOF-10 (magenta) de a) glifosato; b) atrazina

5.2.4 IRMOF-16

De todas as MOFs estudadas, a IRMOF-16 é a que possui o maior poro, pelo fato da sua unidade orgânica possuir três anéis aromáticos cada. Em relação ao cálculo com PM6 viu-se que a geometria foi bastante próxima da cristalográfica, com poros de 17,25 Å e 17,45 Å respectivamente, como apresentado nas Figuras 14a e 14b.

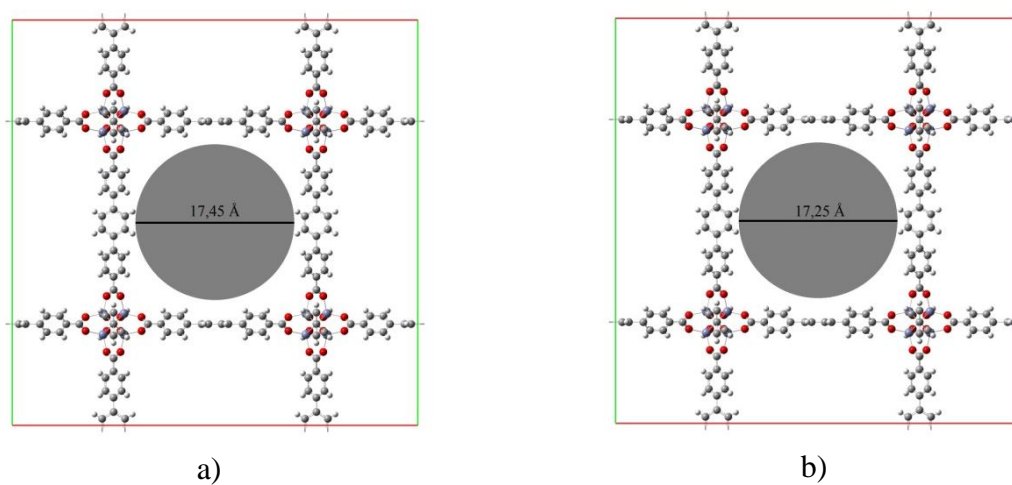


Figura 14. Diâmetro do poro da IRMOF-16 a) forma cristalográfica; b) otimizada por PM6

Seguindo o padrão das IRMOFs, houve alargamento da estrutura e do volume da IRMOF-16 no cálculo PM6, vistos na Tabela 5, contrapondo a redução no seu poro produzida pelo estiramento das ligações C-H (0,93 Å na forma cristalográfica e 1,090 Å na forma otimizada).

Tabela 5. Parâmetros de rede e volume para a IRMOF-16 cristalográfica e calculada com PM6.

Método	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Cristalográfico	42,980	42,980	42,980	90,00	90,00	90,00	79396,11
PM6	43,229	43,259	43,247	90,00	90,00	90,00	80873,65

A proximidade das estruturas se confirma com a Figura 15, onde estão sobrepostas, e com o baixo valor de RMSD, 0,19163 Å, que legitima o método PM6. As largas dimensões do poro não deixam dúvida que a entrada dos pesticidas pode acontecer.

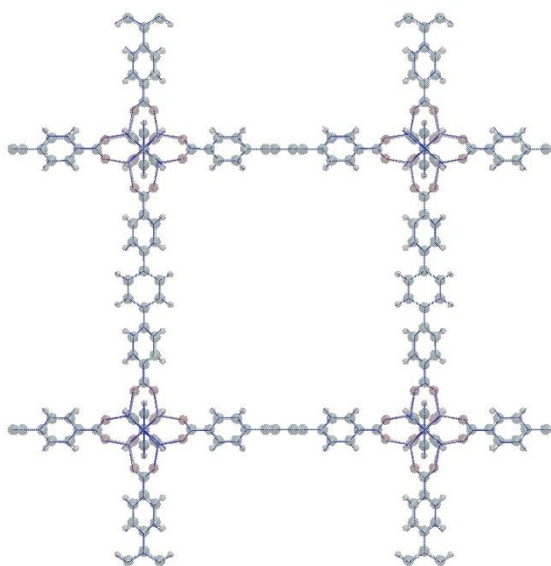


Figura 15. Sobreposição das estruturas cristalográfica (cinza translúcido) e otimizada por PM6 (azul)

Por ter o maior poro entre as MOFs tratadas neste trabalho, era natural que coubessem nela mais moléculas de pesticidas do que todas as outras, atingindo uma média de 134,44 unidades de atrazina (após 25 mil ciclos) e 211,89 de glifosato (após 15 mil ciclos). O padrão de adsorção está mostrado nas Figuras 16a e 16b. Mais uma vez, as interações entre herbicidas e partes orgânicas e inorgânicas da MOF permaneceram os mesmos.

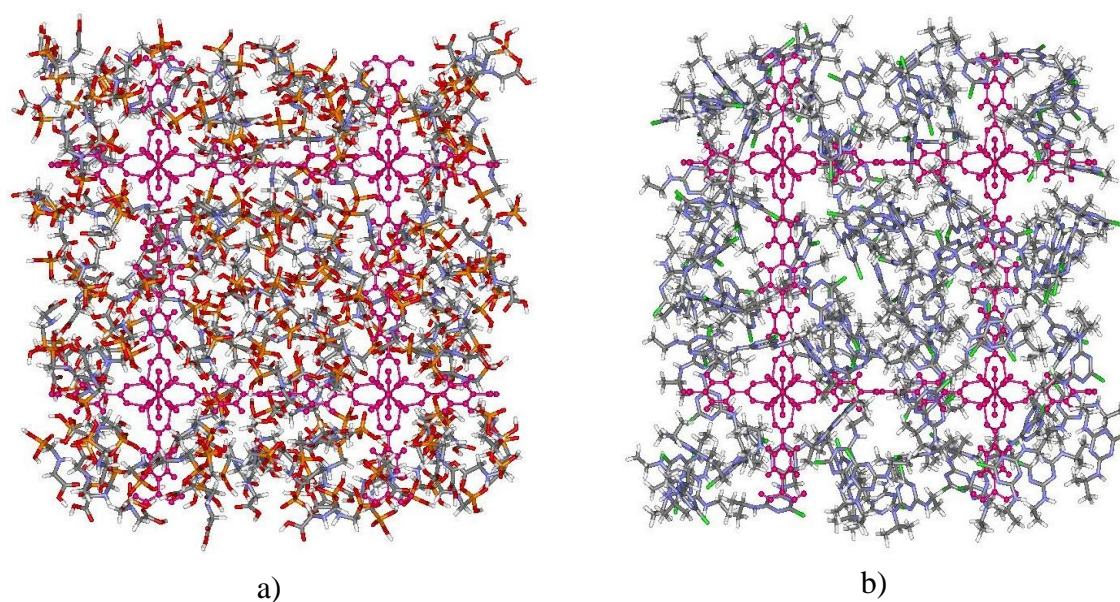


Figura 16. Padrão de adsorção na IRMOF-16 (magenta) de a) glifosato; b) atrazina

5.2.5 MIL-53(Cr)

Esta MOF foi escolhida estrategicamente, a fim de confrontar seus resultados com os das IRMOFs, uma vez que essa MOF possui Cr em seu centro metálico (diferentemente das IRMOFs, que contêm Zn). O ligante orgânico é o mesmo da IRMOF-1 (BDC) mas o tamanho do poro é muito menor.

Para esta MOF as dimensões do poro apresentaram a maior disparidade entre a forma cristalográfica e a forma otimizada vista até aqui, 8,83 Å e 6,92 Å respectivamente, vistas nas Figuras 17a e 17b. Isto se explica pela capacidade da MIL-53(Cr) em mudar seus ângulos e as posições dos átomos, o chamado “efeito respiração”.

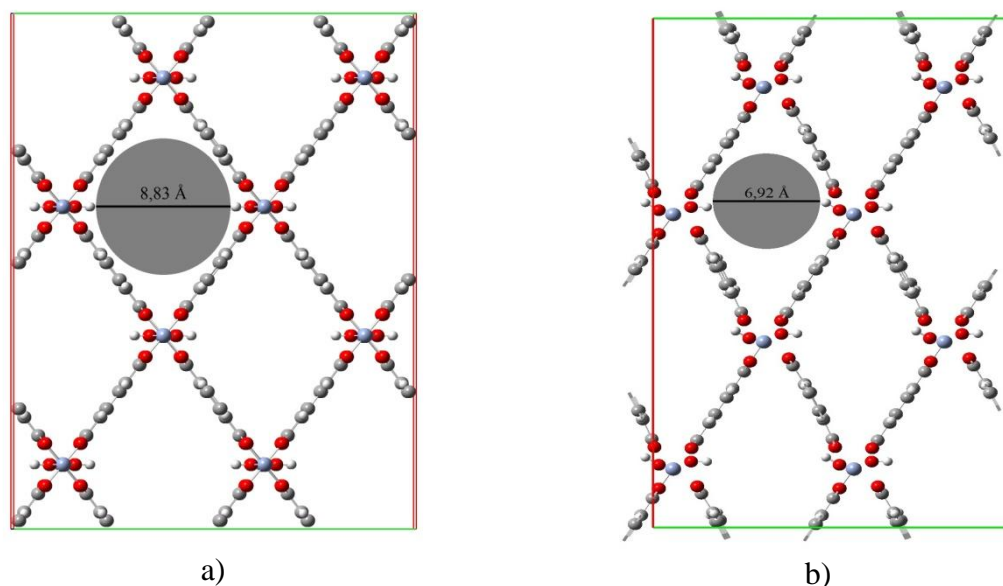


Figura 17. Diâmetro do poro da MIL-53(Cr) a) forma cristalográfica; b) otimizada por PM6

O efeito torna-se mais claro ao comparar os parâmetros de rede e volume da célula, expostos na Tabela 6. Nesta, constata-se que a compressão em b e c, mas principalmente em b, excede o aumento em a, e gera uma redução no volume da MIL-53(Cr), algo que não aconteceu com nenhuma das demais IRMOFs.

Tabela 6. Parâmetros de rede e volume para a MIL-53(Cr) cristalográfica e calculada com PM6.

Método	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Cristalográfico	33,466	26,076	13,624	90,00	90,00	90,00	11889,11
PM6	34,935	23,966	13,163	90,00	90,00	90,00	11020,60

Essa alteração é melhor observada na Figura 18, onde se vê um certo achatamento da estrutura otimizada. Em consequência disso, o RMSD para as estruturas foi o valor mais alto obtido nesta pesquisa, 1,44689 Å. Esta seria uma grandeza suficiente para descartar o método PM6 para as IRMOFs, mas no caso da MIL-53(Cr) não é definitivo, pois por conta de sua flexibilidade, a sua forma de menor energia pode ter átomos em outras posições e ainda representar um cálculo bem-sucedido. Assim, fizemos os cálculos de adsorção com a estrutura cristalográfica e com a otimizada para ilustrar como manter a estrutura rígida no cálculo pode gerar resultados discrepantes.

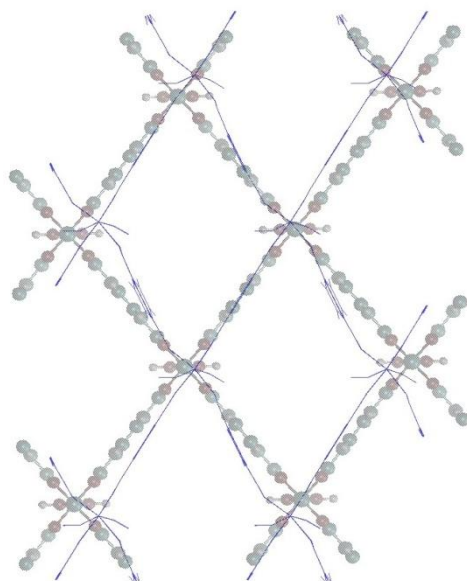


Figura 18. Sobreposição das estruturas cristalográfica (cinza translúcido) e otimizada por PM6 (azul)

A forma cristalográfica da MIL-53(Cr) possui poros que permitem a entrada dos dois herbicidas, o que não é verdade para a forma resultante do cálculo em PM6, cujos poros são menores que duas das dimensões da atrazina, permitindo somente a entrada de glifosato. Por conta disso, as adsorções observadas foram de glifosato sobre as duas estruturas, e de atrazina sobre a cristalográfica, mostradas nas Figuras 19a, 20 e 19b.

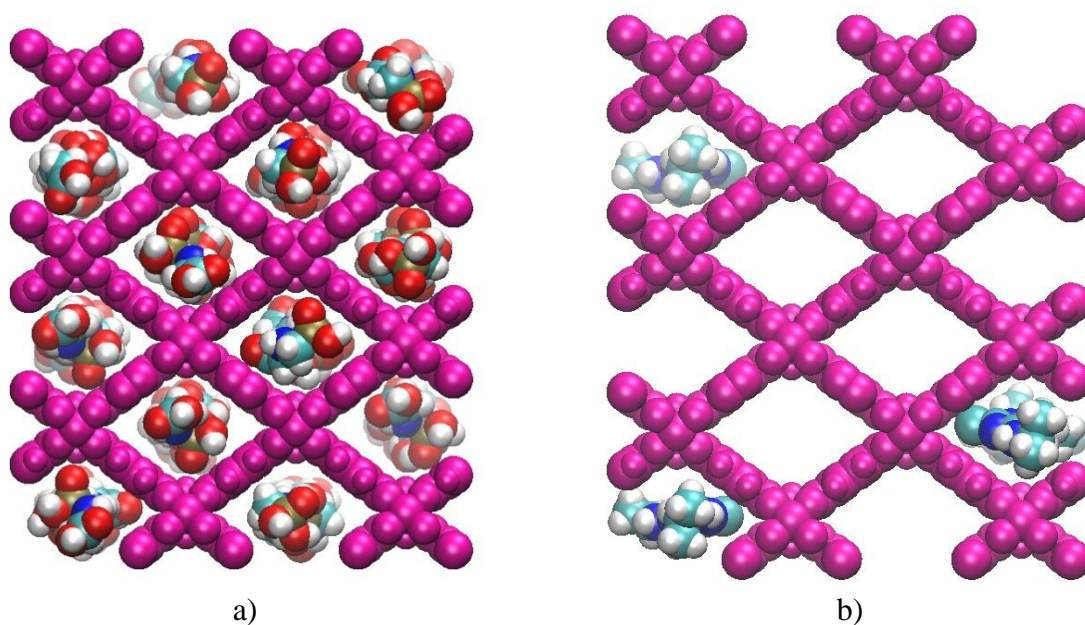


Figura 19. Padrão de adsorção na MIL-53(Cr) cristalográfica (magenta) de a) glifosato; b) atrazina

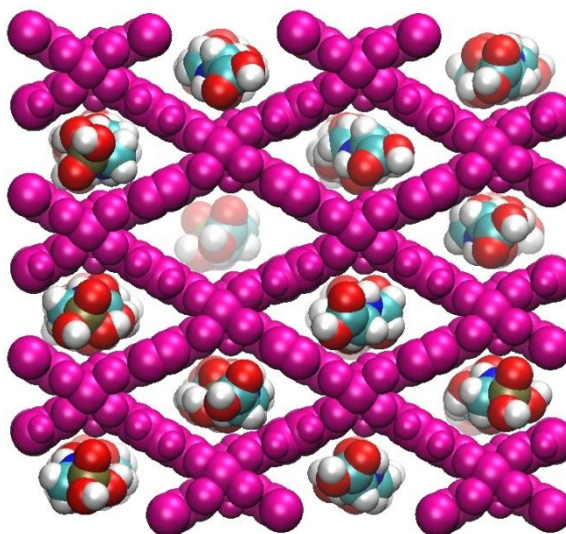


Figura 20. Padrão de adsorção na MIL-53(Cr) (magenta) de glifosato

Nota-se pelas figuras que o glifosato tem muito mais afinidade com a MOF que a atrazina, a qual mesmo tendo dimensões apropriadas para entrada na estrutura cristalográfica, tem poucas moléculas adsorvidas. O glifosato, por sua vez, tem boa adsorção na MOF, e como esperado, possui mais moléculas na estrutura cristalográfica que na otimizada (cerca de 44,19 e 53,17 respectivamente).

5.3 VIABILIDADE TEÓRICA DAS MOFs

Através das curvas potenciais das espécies calculadas no método semiempírico, obteve-se as energias de interação no vácuo entre os ligantes das MOFs e os herbicidas, dadas na Tabela 7. Todas as grandezas têm valor negativo, apontando que as adsorções ocorrem liberando energia, o que é interessante do ponto de vista químico, pois não há necessidade de gasto energético para iniciar o processo. As energias da IRMOF-1 e da MIL-53(Cr) são as mesmas pois possuem o mesmo ligante, BDC.

Tabela 7. Energias de interação entre os pesticidas e o ligante orgânico (isolado) de cada MOF.

Sistema	Energia de interação (kJ/mol)
$E_{\text{IRMOF-1-Atrazina}}$	-17,106
$E_{\text{IRMOF-1-Glifosato}}$	-32,013
$E_{\text{IRMOF-8-Atrazina}}$	-12,077
$E_{\text{IRMOF-8-Glifosato}}$	-31,125
$E_{\text{IRMOF-10-Atrazina}}$	-17,168
$E_{\text{IRMOF-10-Glifosato}}$	-36,323
$E_{\text{IRMOF-16-Atrazina}}$	-19,624
$E_{\text{IRMOF-16-Glifosato}}$	-37,095
$E_{\text{MIL-53(Cr)-Atrazina}}$	-17,106
$E_{\text{MIL-53(Cr)-Glifosato}}$	-32,013

Em particular as energias de interação no vácuo dos pesticidas com a IRMOF-16 tiveram maior magnitude, e isso é devido ao maior número de anéis benzênicos nos seus ligantes, que oferecem mais pontos de interação com os pesticidas do que qualquer outra MOF, como visto na Figura 21. Os ligantes podem ser modificados por dopagem ou por inclusão de grupos substituintes a fim de aumentar as energias de interação, no entanto, modificações serão feitas apenas em trabalhos futuros.

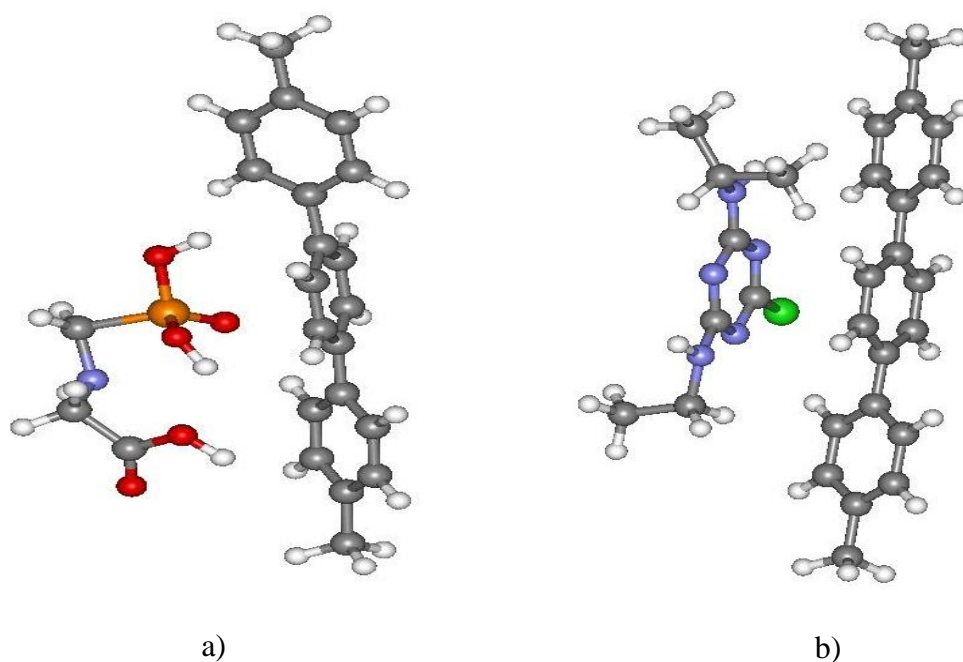


Figura 21. Interação do ligante TPDC com a) glifosato; b) atrazina

Por fim, a capacidade das MOFs estudadas foi apurada pelas quantidades máximas de adsorção dos pesticidas no interior do poro a 25 °C e 1 atm, calculadas no RASPA utilizando 50000 ciclos. Os valores se encontram na Tabela 8. Como esperado, as MOFs com poros e volumes maiores foram capazes de capturar quantidade maior de pesticidas, chegando até a ultrapassar seus próprios pesos no caso das IRMOFs 8, 10 e 16, o que faz delas ótimos adsorventes. As MOFs IRMOF-16 e MIL-53(Cr) têm respectivamente o maior e o menor volume entre as MOFs analisadas, de forma que o fato de possuírem o maior e menor grau de adsorção atingiu as expectativas. É notável que a IRMOF-16 é capaz de adsorver mais de três vezes a sua massa em atrazina e mais de 3,5 vezes em glifosato, valores que justificariam estudos experimentais visando sua aplicação em indústrias. A incapacidade do método PM6 em descrever a MOF de cromo com a estrutura rígida causou a não adsorção de atrazina, que deveria ser possível mesmo em menor quantidade, de modo que seria recomendado deixar os átomos flexíveis no estudo desta MOF.

Tabela 8. Capacidade máxima de adsorção.

Sistema	Grau de adsorção (mg/g)
Glifosato/IRMOF-1	964,29
Atrazina/IRMOF-1	792,21
Glifosato/IRMOF-8	1456,53
Atrazina/IRMOF-8	1168,24
Glifosato/IRMOF-10	2235,82
Atrazina/IRMOF-10	1755,43
Glifosato/IRMOF-16*	3783,46
Atrazina/IRMOF-16**	3106,19
Glifosato/MIL-53(Cr)	222,51
Atrazina/MIL-53(Cr)	0,00
Glifosato/MIL-53(Cr)***	267,75
Atrazina/MIL-53(Cr)***	124,62

*Valores obtidos com 15000 ciclos

** Valores obtidos com 25000 ciclos

*** Estrutura cristalográfica da MIL-53(Cr)

Na tentativa de traçar uma correlação entre diâmetro de poro, volume de poro e grau de adsorção das MOFs estudadas, a Tabela 9 foi construída com os valores de diâmetro e volume de poro, e os Gráficos 1 e 2 foram feitos associando volume de poro e grau de adsorção.

Tabela 9. Diâmetro e volume de poro das MOFs estudadas calculadas por PM6.

MOF	IRMOF-1	IRMOF-8	IRMOF-10	IRMOF-16	MIL-53(Cr)*
Diâmetro (Å)	9,93	10,63	14,21	17,25	8,83
Volume (Å ³)	14124,16	23261,93	36366,50	73837,64	6421,31

* Estrutura cristalográfica da MIL-53(Cr)

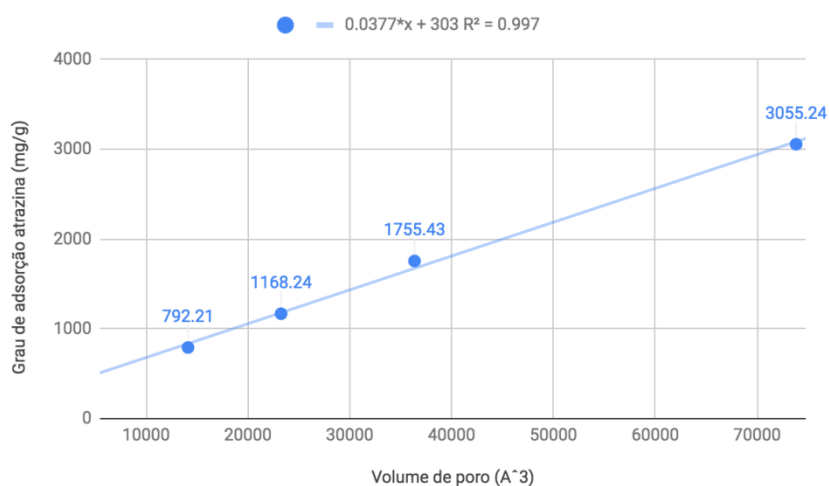


Gráfico 1. Relação entre volume de poro e grau de adsorção de atrazina

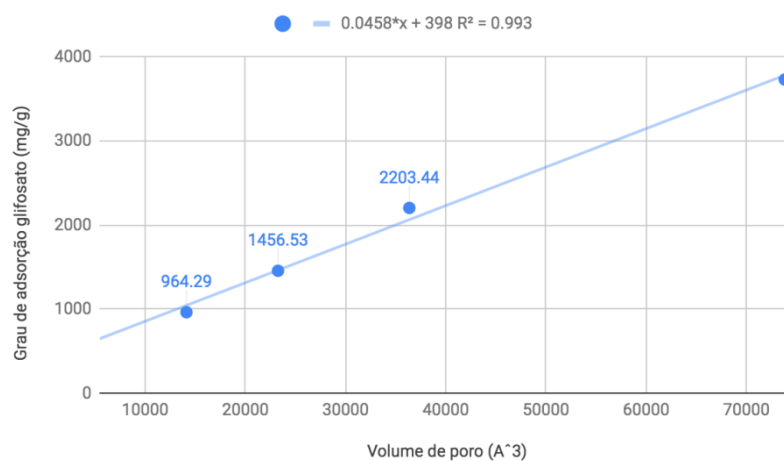


Gráfico 2. Relação entre volume de poro e grau de adsorção de glifosato

É perceptível que há uma relação direta entre volume de poro e grau de adsorção dos pesticidas, e que essa relação é bem descrita, dado os valores de R^2 que se aproximam muito de 1. Dessa relação pode-se inferir que IRMOFs com maiores volumes, deverão sempre adsorver maior quantidade de pesticidas.

Com os dados colhidos pode-se concluir que, entre as MOFs analisadas, a IRMOF-16 é a melhor MOF para adsorção de atrazina e glifosato. Seu grande diâmetro de poro permite a fácil entrada dos pesticidas, seu grande volume pode acomodar grande quantidade de pesticidas, o que é confirmado com seu alto grau de adsorção, e por fim, seus ligantes interagem fortemente com os herbicidas liberando energia. Tudo isso justifica que estudos sobre a IRMOF-16 sejam futuramente continuados, seguindo para cálculos na presença de solvente e cálculos de cinética.

6 CONCLUSÃO

Ao fim deste trabalho foi possível utilizar métodos computacionais de química teórica, em nível de teoria semiempírico, para descrever com precisão as interações ocorridas no processo de adsorção dos pesticidas atrazina e glifosato nas MOFs estudadas, e obter valores de energia de adsorção e quantidade máxima teórica de adsorção de glifosato e atrazina que qualificam as IRMOFs como adsorventes promissores para a retenção destes herbicidas.

Entre as MOFs analisadas destaca-se a IRMOF-16, que se mostrou como uma alternativa aos adsorventes empregados atualmente, chegando a capturar 3,78 g de glifosato e 3,11 g de atrazina a cada 1 g da própria MOF, e de forma espontânea, de acordo com as energias de interação entre o seu ligante e glifosato e atrazina, de respectivamente -37,095 e -19,624 kJ/mol.

Com base nas informações aqui descritas, trabalhos posteriores podem efetuar cálculos que envolvam solventes e realizar estudos de cinética para atestar a aplicabilidade da IRMOF-16 em sistemas de tratamento de água como sensor. As perspectivas futuras nesse campo são muitas, principalmente na parte de química teórica: pode-se fazer cálculos em diferentes níveis de teoria, com diferentes agroquímicos e com MOFs tenham diferentes centros metálicos. Ainda há muito a avançar nesse ramo de pesquisa, e em um momento que a aplicação de pesticidas chega a níveis críticos, faz-se primordial buscar maneiras de melhor controlar seu despejo nos recursos fluviais.

REFERÊNCIAS

- [1] Brito LTL, Melo RF, Giongo V. Impactos Ambientais Causados Pela Agricultura No Semiárido Brasileiro. Petrolina: *Embrapa Semiárido* 2010; 4: 101-136.
- [2] Sanches SM, Silva CHTP, Campos SX, Vieira EM. Pesticidas: *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* 2003; 13: 53-58.
- [3] National Research Council. Soil and Water Quality: An Agenda for Agriculture. *The National Academies Press* 1993; 313-335.
- [4] Dams RI. Pesticidas: Usos e Perigos à Saúde e ao Meio Ambiente. *Revista Saúde e Ambiente* 2006; 7: 37-44.
- [5] Jesus RA. Síntese E Caracterização De Materiais Metal-orgânicos: Uma Alternativa Como Sorventes Na Determinação De Pesticidas Em Alimentos. 2015.
- [6] Gill RJ, Ramos-Rodriguez O, Raine NE. Combined Pesticide Exposure Severely Affects Individual And Colony-level Traits In Bees. *Nature* 2012; 491: 105–108.
- [7] Costa DG. Caracterização De Solos Tropicais Com Diferentes Texturas Para Estudos De Volatilização Do Herbicida 2,4-D. 2016.
- [8] Campos-Garcia J, Martinez DST, et al. Histopathological Alterations In The Gills Of Nile Tilapia Exposed To Carbofuran And Multiwalled Carbon Nanotubes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2016; 133: 481–488.
- [9] Gonçalves MW, Vieira TB, Maciel NM, et al. Detecting Genomic Damages In The Frog *Dendropsophus Minutus*: Preserved Versus Perturbed Areas. *Environmental Science and Pollution Research* 2014; 22: 3947-954.
- [10] Liu G, Li L, Huang X, Zheng S, Xu X, Liu Z, et al. Adsorption And Removal Of Organophosphorus Pesticides From Environmental Water And Soil Samples By Using Magnetic Multi-walled Carbon Nanotubes @ Organic Framework ZIF-8. *Journal of Materials Science* 2018; 53: 10772–10783.
- [11] Gaberell L, Hoinkes C. Highly Hazardous Profits - How Syngenta Makes Billions By Selling Toxic Pesticides. *Public Eye* 2019; 1–56.

[12] Delgado IF, Paumgarten FJR. *Cadernos de Saúde Pública* 2004; 20: 180-186.

[13] Yang Q, Wang J, Chen X, Yang W, Pei H, Hu N, et al. The simultaneous detection and removal of organophosphorus pesticides by a novel Zr-MOF based smart adsorbent. *Journal of Materials Chemistry A* 2018; 6: 2184–2192.

[14] Haque E, Jun JW, Jung SH. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials* 2011; 185(1): 507–511.

[15] Wanderley KA, Júnior SA, Aquino A, Navickiene S. Metal-Organic Framework Como Material Adsorvente Para Extração De Resíduos De Pesticidas De Plantas Medicinais Através Da Técnica De Dispersão Da Matriz Em Fase Sólida. 2016.

[16] Li N et al. Liquid-phase extraction coupled with metal-organic frameworks-based dispersive solid phase extraction of herbicides in peanuts. *Talanta* 2014; 128: 345–353.

[17] Oliveira TG, Favareto APA, Antunes PA. Agrotóxicos: Levantamento Dos Mais Utilizados No Oeste Paulista E Seus Efeitos Como Desreguladores Endócrinos. *Fórum Ambiental da Alta Paulista* 2013; 9 (11): 375-390.

[18] BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de Julho de 1989. Dispõe sobre a Pesquisa, a Experimentação, a Produção, a Embalagem e Rotulagem, o Transporte, o Armazenamento, a Comercialização, a Propaganda Comercial, a Utilização, a Importação, a Exportação, o Destino Final dos Resíduos e Embalagens, o Registro, a Classificação, o Controle, a Inspeção e a Fiscalização de Agrotóxicos, seus Componentes e Afins, e dá outras Providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 11 jul. 1989.

[19] IBAMA. Manual de testes para avaliação de ecotoxicidade de agentes químicos. Brasília, DF, 1990.

[20] Primel EG et al. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. *Quím. Nova* 2005; 28(4): 605-609.

[21] Carneiro FF. Dossiê ABRASCO: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. São Paulo: Expressão Popular, 2015.

- [22] IBAMA. Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002. Brasília, DF, 2019.
- [23] Needleman H L. The Neurotoxic Properties of Pesticides. *International Review of Research in Mental Retardation* 2005; 30(1): 225–236.
- [24] López-Pacheco IY, Silva-Núñez A, Salinas-Salazar C et al. Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. *Science of The Total Environment* 2019; 690(1): 1068-1088.
- [25] Rao PSC, Hornsby AG. Behavior of Pesticides in Soils and Waters. *Soil Science Fact Sheet SL 40* (revised) 1993. Gainesville: University of Florida.
- [26] Environmental Protection Agency. Atrazine. Human Health Risk Assessment for Registration Review (D418316). 2018.
- [27] Goss DW. Screening Procedure for Soils and Pesticides for Potential Water Quality Impacts. *Weed Technology* 1992; 6(3): 701–708.
- [28] Cabrera L, Costa FP, Primel EG. Estimativa de risco e contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. *Química Nova* 2008; 31(8): 1982-1986.
- [29] Dores EFGC, De-Lamonica-Freire, EM. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - análise preliminar. *Química Nova* 2001; 24(1): 27-36.
- [30] Elliott SM et al. (2018). Environmentally relevant chemical mixtures of concern in waters of U.S. tributaries to the Great Lakes. *Integrated Environmental Assessment and Management* 2018; 14(4): 509–518.
- [31] Todorovic GR, Mentler A, Rampazzo N et al. Dispersion of glyphosate in soils undergoing erosion. *Environmental Quality* 2010; 4(1): 15–28.
- [32] Environmental Protection Agency. Glyphosate. Human Health Risk Assessment for Registration Review (D417700). 2017.

- [33] Eberbach P. Applying non-steady-state compartmental analysis to investigate the simultaneous degradation of soluble and sorbed glyphosate (N-(phosphonomethyl)glycine) in four soils. *Pesticide Science* 1998; 52(3): 229–240.
- [34] Battaglin WA et al. Glyphosate and Its Degradation Product AMPA Occur Frequently and Widely in U.S. Soils, Surface Water, Groundwater, and Precipitation. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 2014; 50(2): 275–290.
- [35] CONAMA. Resolução nº 357, 18 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, n. 53, p. 58–63, 2005.
- [36] European Union. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. *Official Journal of the European Union* 2006; L 372: 19–31.
- [37] Aranha CF, Ribeiro MA, Teran FJC. Tratamento de Efluente Industrial Sintético Visando a Remoção de Glifosato Por Meio de Oxidação Avançada. Anais do 28o. Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, 2017.
- [38] Hall T, Camm R. Removal of glyphosate by water treatment. *Monsanto: Wiltshire UK* 2007.
- [39] Boulahfa H et al. Demineralization of brackish surface water by reverse osmosis: The first experience in Morocco. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019; 7(2): 1029-1037.
- [40] Metcalf & Eddy Inc. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. *London: McGraw Hill* 2014; 1201-1214.
- [41] Mezzari IA. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. 2002.
- [42] Júnior SA. Metal Organic Frameworks (MOFs): da síntese a aplicações em meio ambiente, saúde e segurança pública. *Editora CRV* 2016; 9-18.
- [43] Fang X, Zong B, Mao S. Metal-Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing. *Nano-Micro Letters* 2018; 10(64): 1-19.

- [44] Drout RJ et al. Zirconium Metal–Organic Frameworks for Organic Pollutant Adsorption. *Trends in Chemistry* 2019; 1(3): 304-317.
- [45] Bueno-Pérez R, García-Pérez E et al. A Simulation Study of Hydrogen in Metal–Organic Frameworks. *Adsorption Science & Technology* 2010; 28(8-9): 823-835.
- [46] Colón YJ, Krishna R, Snurr RQ. Strong influence of the H₂ binding energy on the Maxwell-Stefan diffusivity in NU-100, UiO-68, and IRMOF-16. *Microporous and Mesoporous Materials* 2014; 185(1): 190-196.
- [47] Ryan P, Broadbelt LJ, Snurr RQ. Is catenation beneficial for hydrogen storage in metal-organic frameworks? *Chemical Communications* 2008; 35(1): 4132-4134.
- [48] Xue, M et al. New Prototype Isoreticular Metal–Organic Framework Zn₄O(FMA)₃ for Gas Storage. *Inorganic Chemistry* 2009; 48(11): 4649–4651.
- [49] Furukawa H, Cordova KE, O’Keeffe M, Yaghi OM. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* 2013; 341(6149).
- [50] Eddaoudi, M et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* 2002; 295(5554): 469–472.
- [51] Jang-Hoon C et al. Structural Transformation and Gas Adsorption Properties of Interpenetrated IRMOF-8. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 2014; 35(3): 949–952.
- [52] Xiong R et al. Effect of Charge Distribution on RDX Adsorption in IRMOF-10. *Langmuir* 2010; 26(8): 5942–5950.
- [53] Yang LM et al. Ab initio investigations on the crystal structure, formation enthalpy, electronic structure, chemical bonding, and optical properties of experimentally synthesized isoreticular metal-organic framework-10 and its analogues: M-IRMOF-10 (M = Zn, Cd, Be, Mg, Ca, Sr and Ba). *RSC Advances* 2012; 2(1): 1618-1631.
- [54] Sarkisov L, Harrison A. Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials. *Molecular Simulation* 2011; 37(15): 1248–1257.

- [55] Férey G, Serre C. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: Facts, analyses, rules and consequences. *Chemical Society Reviews* 2009; 38(5): 1380-1399.
- [56] Zhu X et al. Effective adsorption and enhanced removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution by Zr-Based MOFs of UiO-67. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2015; 7(1): 223–231.
- [57] GaussView, Version 4.1, Dennington R, Keith TA, Millam JM. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [58] Schaftenaar G, Noordik JH. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *Journal of Computer-Aided Molecular Design* 2000; 14(2):123-134.
- [59] MOPAC2016, JJP Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
- [60] Li H, Eddaoudi M, O’Keeffe M, Yaghi OM. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* 1999; 402(6759): 276–279.
- [61] Eddaoudi M, Kim J et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* 2002; 295(5554): 469-472.
- [62] Serre C, Millange F et al. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$. *Journal of the American Chemical Society* 2002; 124(45): 13519-13526.
- [63] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics* 1996; 14(1): 33-38.
- [64] Dubbeldam D, Calero S, Ellis DE, Snurr RQ. RASPA: Molecular Simulation Software for Adsorption and Diffusion in Flexible Nanoporous Materials. *Molecular Simulation* 2015; 42(2): 81-101.
- [65] Wilmer CE, Kim KC, Snurr RQ. An Extended Charge Equilibration Method. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2012; 3(17): 2506–2511.

[66] Rappé AK et al. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *Journal of the American Chemical Society* 1992; 114(25): 10024–10035.

[67] Daniel et al. Are Quantum Chemistry Semiempirical Methods Effective to Predict Solid State Structure and Adsorption in Metal Organic Frameworks? *The Journal of Physical Chemistry C* 2015; 119(41): 23398–23406.