

GLIFOSATO ADSORVIDO EM NANOTUBOS DE CARBONO VIA MODELAGEM MOLECULAR¹

GLYPHOSATE ADSORBED ON CARBON NANOTUBES VIA MOLECULAR MODELING

**Bruno Costa Tonetto², Mirkos Ortiz Martins²,
Solange Binotto Fagan³ e Ivana Zanella da Silva⁴**

RESUMO

As propriedades estruturais e eletrônicas da molécula de glifosato com nanotubos de carbono foram analisadas por meio de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*). O glifosato é um herbicida amplamente usado em plantações agrícolas, porém esta molécula apresenta propriedades cancerígenas. Por outro lado, os nanotubos de carbono vêm surgindo como um material que apresenta uma série de propriedades específicas, tornando estes compostos como promissores sistemas para uma série de aplicações. Entre estas, podemos destacar a utilização de nanotubos de carbono como filtro ou sensores de moléculas tóxicas. Assim, neste trabalho, o objetivo é utilizar nanotubos de carbono para a remoção das moléculas de glifosato do meio ambiente. Nossos resultados mostraram que a interação entre a molécula e o nanotubo é fraca (adsorção física), com energia de ligação em torno de 0,2 eV, possibilitando a utilização dos nanotubos de carbono como filtros de moléculas de glifosato.

Palavras-chave: simulações, primeiros princípios, herbicida.

ABSTRACT

The electronic and structural properties of the glyphosate molecule interacting with carbon nanotubes were evaluated through computation simulations based on the Density Functional Theory (DFT). Glyphosate is an herbicide widely used on agricultural plantations, but it shows carcinogens properties. On other hand, carbon nanotubes are materials that show some specific properties making these compounds promising systems for a wide range of applications. One of these applications is the usefulness of carbon nanotubes as filters or toxic molecules sensors. So, in this work, the objective is to use carbon nanotubes for the removal of glyphosate molecules from the environment. The results show that the interaction between the carbon nanotubes and the herbicide is weak (physical adsorption), with binding energy of 0.2 eV. This makes possible the utilization of carbon nanotubes as filters for glyphosate molecules.

Keywords: *simulations, first principles, herbicide.*

¹ Trabalho resultante da Dissertação de Mestrado - Centro Universitário Franciscano.

² Alunos do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano.

³ Docente do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano.

⁴ Orientadora - Centro Universitário Franciscano.

INTRODUÇÃO

O glifosato é um herbicida pós-emergente pertencente ao grupo químico das glicinas substituídas, classificado como não seletivo e de ação sistêmica e altamente solúvel em água (KACZEWER, 2002). Esta molécula vem sendo utilizada cada dia mais pelos agricultores em plantações de alimentos transgênicos, resistentes a esse defensivo, e ainda como maturador de culturas. Segundo a Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná (SALVADOR, 2008), esses alimentos estariam altamente contaminados com o glifosato. A combinação do glifosato com nitratos no solo ou em combinação com a saliva origina o N-nitroso glifosato, cuja composição é altamente cancerígena e para a qual não há um nível seguro de exposição. Em estudo recente (HARDELL; ERIKSSON, 1999) foi demonstrado que há uma associação do contato prolongado com glifosato e o linfoma non-Hodgkin. Considerando o exponencial aumento no consumo do herbicida a nível mundial, há necessidade de uma maior investigação a respeito de seus efeitos e possíveis alternativas de remoção do ambiente.

Do ponto de vista químico, o glifosato, de fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, é uma das moléculas mais eficientes já introduzidas no mercado para controle de plantas daninhas, possui elevada polaridade, baixo peso molecular e alta solubilidade em água. Entretanto, devido à ausência de grupos cromóforos e fluoróforos é muito pouco solúvel em solventes orgânicos, o que impede seu monitoramento por detectores convencionais (absorção UV/VIS e detectores de fluorescência) (KACZEWER, 2002).

Uma solução para a retirada do glifosato dos alimentos é utilizar nanotubos de carbono como filtros para remover esse herbicida. Os NTs (Nanotubos de Carbono) foram sintetizados em 1991 por Iijima (IIJIMA, 1991) e podem ser descritos como folhas de grafite enroladas na forma de um cilindro, com diâmetro da ordem de 1 nm. Os nanotubos de carbono de camada única (SWNT - *Single Wall Carbon Nanotube*) apresentam propriedades eletrônicas e mecânicas bastante peculiares, sendo determinadas essencialmente por suas dimensões e morfologia. Sua versatilidade e suas propriedades originais acabam por fazer destes materiais tema de forte interesse de pesquisa pela comunidade científica (HIRLEKAR et al., 2009; SAIFUDDIN ; RAZIAH; JUNIZAH, 2013).

Suas propriedades, entretanto, podem ser grandemente melhoradas através de técnicas de funcionalização e modificações físicas de sua superfície, como através da aplicação de campo elétrico, adsorção de substâncias e dopagem. Visando a aplicação em sensores químicos ou biológicos (BIANCO et al., 2000), a funcionalização de sua superfície através da ligação com ácidos ou grupos funcionais tem sido experimentada.

Neste contexto, através de simulações computacionais de primeiros princípios a interação da molécula de glifosato com nanotubo de carbono (8,0) foi estudada, com o objetivo de verificar a sinalização da presença do glifosato, visando à construção de possível filtro para sua remoção de alimentos e do meio ambiente, utilizando NT.

METODOLOGIA

Os métodos de modelagem e simulação computacional nos permitem estudar sistemas e prever suas propriedades através do uso de técnicas entre elas, na simulação atômica consideram-se pequenas réplicas de um sistema composto de certo número de átomos ou moléculas e então é feita a análise de seu comportamento.

Para determinar o estado de um sistema atômico e deduzir os valores esperados e as distintas propriedades físicas e químicas, é necessário conhecer a função de onda do objeto em estudo. Para obter-se a função de onda, é preciso resolver a equação de Schrodinger, o que leva a equações para sistemas de muitos corpos e sendo imprescindível o uso de algumas aproximações, como aproximação de Born-Oppenheimer e DFT (Teoria do Funcional da Densidade) (HOHENBERG; KOHN, 1964). Nessa técnica de aproximação, em vez da função de onda do sistema, considera-se a densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável fundamental. Via essa aproximação, uma equação para um sistema de N corpos, e, portanto com $3N$ coordenadas independentes, é reduzida a um problema de apenas três dimensões, e a energia total do sistema passa a ser escrita como um funcional da densidade de carga eletrônica. Outra aproximação é o uso de pseudopotenciais (TROULLIER; MARTINS, 1991), que substituem a ação dos núcleos atômicos e elétrons de caroço sobre os elétrons de valência por um potencial efetivo. Essas aproximações são utilizadas no Programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*) (SOLER et al., 2002) com o qual realizaram cálculos autoconsistentes para resolver as equações de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965). No programa SIESTA, utiliza-se uma base numérica obtida a partir dos pseudo-orbitais atômicos para descrever as funções de onda dos sistemas em estudo, sendo que os alcances desses pseudo-orbitais são regulados pelos respectivos *energy shifts*, neste trabalho o valor de *energy shift* foi de 0,05 eV. O conjunto de bases numéricas mais comuns utilizados são as *double-zeta* mais funções de polarização (DZP - *Double Zeta Polarization*) (SOLER et al., 2002). Para descrever o termo de troca e correlação, utilizaram as aproximações da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) ou gradiente da densidade (GGA - *Generalized Gradient Approximation*), tal qual apresentadas por Ceperley-Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) e por Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW et al., 1996), respectivamente. O pseudopotencial suave de norma conservada de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991) foi usado, neste trabalho, para descrever a interação entre os elétrons de valência e o caroço iônico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

GLIFOSATO

As propriedades estruturais e eletrônicas da molécula de glifosato são apresentadas nas figuras 1 (a) e (b), respectivamente. Na figura 1(b), os níveis moleculares são representados por linhas e a ocupação por círculos sólidos. A diferença de energia entre o último nível ocupado de maior energia (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o primeiro nível desocupado de mais baixa energia (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é da ordem de 0,6 eV.

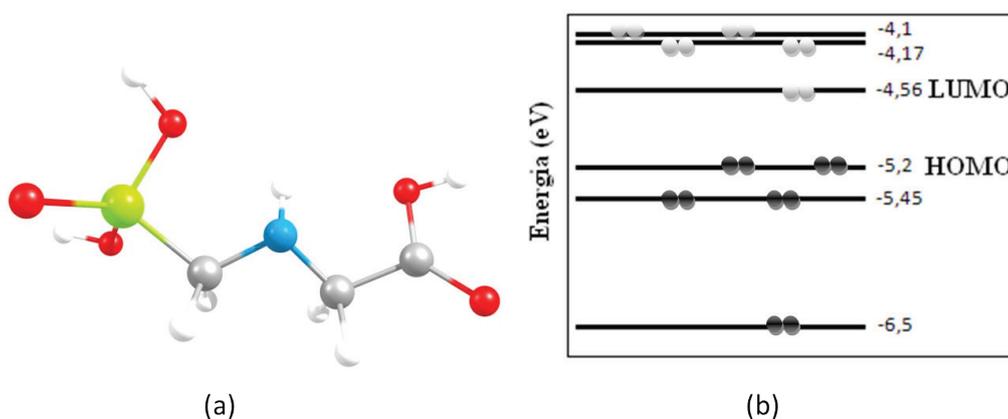


Figura 1 - (a) Molécula de glifosato ($C_3H_5NO_3P$) otimizada e (b) níveis de energia da molécula de glifosato.

NANOTUBO DE CARBONO

Para a execução deste trabalho, utilizamos o NT (8,0) (Figura 2 (a)) com duas células unitárias.

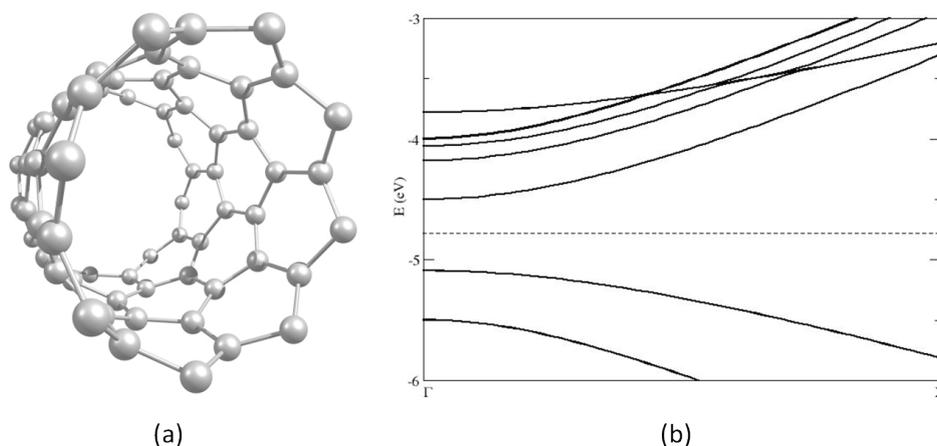


Figura 2 - (a) Representação do NT (8,0) com duas células unitárias e (b) a respectiva estrutura eletrônica.

Inicialmente, as propriedades eletrônicas e estruturais do NT (8,0) foram avaliadas, as quais serão utilizadas durante todo este trabalho para efeito de comparação na adsorção da molécula de glifosato. O

SWNT (8,0) possui um diâmetro da ordem de 6,3 Å e 32 átomos de carbono em sua célula unitária. Este fato torna este tipo de nanotubo um dos mais estudados teoricamente, já que com um número reduzido de átomos na sua célula unitária, os efeitos de rehibridização entre os orbitais p da superfície do tubo podem ser desprezados. A geometria de equilíbrio para o NT isolado foi analisada, conforme a figura 3 (a). Os comprimentos das ligações C-C foram encontradas como sendo, em média, 1,42 Å, o que está de acordo com resultados da literatura (FAGAN, 2003). A estrutura eletrônica de bandas do NT (8,0) é mostrada na figura 3 (b) onde se observa um *gap* de energia no ponto de alta simetria G da ordem de 0,6 eV.

NANOTUBO DE CARBONO (8,0) INTERAGINDO COM GLIFOSATO

Com o objetivo de estudar a adsorção da molécula de glifosato na superfície do NT, diversas configurações estruturais foram analisadas. As estruturas otimizadas mais estáveis para esta interação são:

- **Configuração 1:** Aproximação do nanotubo via o grupo POOH

Na figura 3 (a), mostra-se a configuração em que a molécula se aproxima do nanotubo via o grupo POOH. As distâncias interatômicas tanto no nanotubo como na molécula de glifosato praticamente não mudaram. A menor distância entre a molécula e o nanotubo, entre o átomo de hidrogênio do grupo POOH e um carbono do nanotubo, foi de, aproximadamente, 2,15 Å.

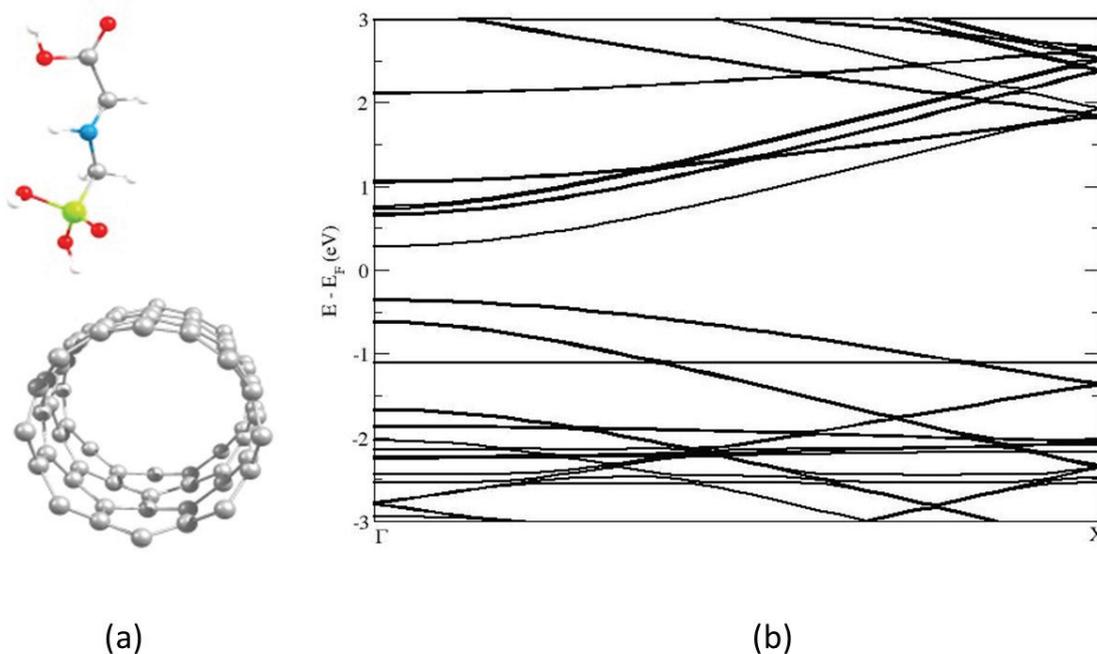


Figura 3 - (a) NT (8,0) interagindo com a molécula de glifosato e (b) estrutura eletrônica do NT (8,0) interagindo com a molécula de glifosato.

As energias de ligação (E_B) foram calculadas usando a equação abaixo:

$$E_B = -[E(NT + Glif) - E(NT) - E(Glif)] \quad (1)$$

em que $E(NT + Glif)$ é a energia total da molécula de glifosato mais o nanotubo de carbono, $E(NT)$ a energia total do nanotubo isolado e $E(Glif)$ a energia total da molécula de glifosato isolada.

A energia de ligação (E_B), entre a molécula e o nanotubo, calculado pela equação (1), foi 0,21 eV. Esse valor de energia de ligação indica que a interação entre o nanotubo e a molécula de glifosato é fraca e ocorre um regime de adsorção física. A estrutura eletrônica do sistema é mostrada na figura 3 (b). Nenhuma mudança significativa na estrutura de banda na região próxima a energia de Fermi é observada, confirmando a fraca interação da molécula com a superfície do NT, como indicado pelo valor da energia de ligação. Comparando a estrutura de bandas do tubo puro (Figura 2 (b)) com a configuração POOH (Figura 3 (b)), observa-se que os níveis pertencentes à molécula, mais próximos da energia de Fermi, estão localizados em torno de 1 e V abaixo do nível de Fermi.

- **Configuração 2:** Aproximação via grupo COOH:

Na figura 4 (a), mostra-se a configuração em que a molécula se aproxima do nanotubo via o grupo COOH. As distâncias interatômicas tanto no nanotubo como na molécula de glifosato praticamente não mudaram, similar ao que ocorre na configuração 1. A menor distância entre a molécula e o nanotubo, entre o átomo de hidrogênio do grupo COOH e um carbono do nanotubo, foi de aproximadamente 3,04 Å.

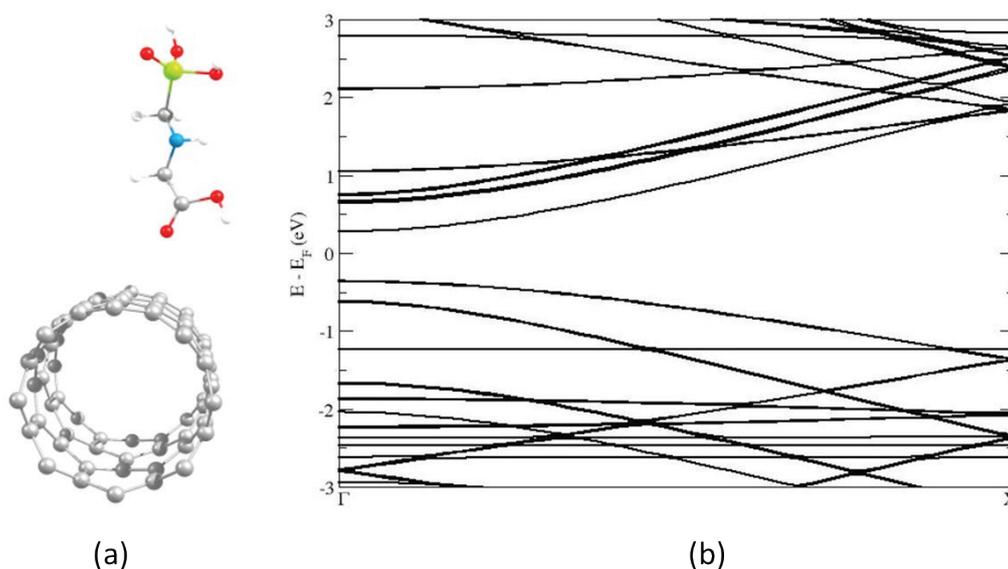


Figura 4 - (a) NT (8,0) interagindo com a molécula de glifosato e (b) estrutura eletrônica do NT (8,0) interagindo com a molécula de glifosato.

A energia de ligação (E_B), entre a molécula e o nanotubo, calculado pela equação (1), foi 0,18 eV. Esse valor de energia de ligação indica que a interação entre o nanotubo e a molécula de glifosato

é fraca e ocorre um regime de adsorção física. A estrutura eletrônica do sistema é mostrada na figura 4 (b). O comportamento eletrônico do sistema na configuração 2 é muito similar ao comportamento observado na configuração para configuração 1. Na região do gap do nanotubo, não se observa nenhuma mudança significativa, os níveis da molécula de glifosato mais próximos da energia de Fermi (Figura 4(b)) ocorrem cerca de 1,5 eV abaixo do nível de Fermi. A estrutura de bandas corrobora o valor da energia de ligação indicando que a interação entre o SWNT (8,0) e a molécula de glifosato ocorre via um regime de adsorção física.

CONCLUSÕES

A interação da molécula de glifosato com o NT (8,0) foi estudada por meio de cálculos de primeiros princípios. Obtiveram energias de ligação da ordem de 0,2 eV, que corresponde a uma ligação fraca entre o nanotubo e a molécula de glifosato (adsorção física). A estrutura eletrônica do nanotubo na região do nível de Fermi é muito similar a do nanotubo puro, visto que a interação ocorre via uma adsorção física.

Como a interação é fraca, em trabalhos futuros pretendemos avaliar a interação da molécula de glifosato com NT funcionalizados, com o objetivo de aumentar a interação entre os dois sistemas de modo a tornar o nanotubo um filtro mais efetivo para moléculas de glifosato.

REFERÊNCIAS

BIANCO, A.; KOSTARELOS, K.; PRATO, M. Applications of carbon nanotubes in drug delivery. **Curr. Opin. Chem. Biol.**, v. 9, p. 674-679, 2005.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Phys. Rev., Lett.**, v. 45, p. 566-569, 1980.

FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono: uma Abordagem de Primeiros Princípios**. 2003. 207 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

HARDELL, L.; ERIKSSON, M.. A case-control study of non-Hodgkin lymphoma and exposure to pesticides. **Cancer**, Lund, n. 85, p.1353-1360, 1999. Disponível em: <<http://www.espacoacademico.com.br/051/51andrioli.htm>>.

HIRLEKAR, R. et al. Carbon Nanotubes and Its Applications: A Review. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research.**, v. 2, p. 117-27, 2009.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, B864, 1964.

IIJIMA, S. Helical micro-tubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 356, p. 56-58, 1991.

KACZEWER, J. Toxicologia del glifosato: riesgos para la salud humana. **La Producción Orgânica Argentina**. Buenos Aires, n. 60, p. 553-561, 2002. Disponível em: <http://www.vet-uy.com/articulos/artic_sp/001/sp_001.htm>.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 140, p. 1133-1138, 1965.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, E. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

SAIFUDDIN, N.; RAZIAH, A. Z.; JUNIZAH, A. R. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins, **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-18, 2013.

SALVADOR, A. C. **Análise comprova presença de resíduos de glifosato na soja transgênica**. Disponível em: <<http://www.transgenicos.pr.gov.br/>>. Acesso em: 12 set 2008. p.1-1.

SOLER, J. M. et al. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. **J. Phys: Condens. Matter**, v. 14, p. 2745-2779, 2002.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient Pseudopotentials For Plane-wave Calculation. In: **Phys. Rev. B**. v. 43, p. 1993-2006, 1991.