

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

Instituto de Ciências Exatas

LETÍCIA CAROLAINÉ SILVA FÁRIA

**NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS COM OH COMO FILTROS
PARA GLIFOSATO**

Alfenas/MG
2023

LETÍCIA CAROLAINÉ SILVA FÁRIA

**NANOTUBOS DE CARBONO DECORADOS COM OH COMO FILTROS
PARA GLIFOSATO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada. Orientador: Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodríguez

Alfenas /MG

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Faria, Letícia Carolaine Silva .

Nanotubos de carbono decorados com OH como filtros para glifosato /
Letícia Carolaine Silva Faria. - Poços de Caldas, MG, 2022.
52 f. : il. -

Orientador(a): Ihosvany Camps Rodríguez.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas,
Poços de Caldas, MG, 2022.
Bibliografia.

1. Nanotubos de Carbono. 2. Glifosato. 3. Método semi-empírico. 4.
Cálculo computacional. I. Rodríguez, Ihosvany Camps, orient. II. Título.

LETÍCIA CAROLAINÉ SILVA FÁRIA

Nanotubos de carbono decorados com OH como filtros para glifosato

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em: 19 de dezembro de 2022

Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Cássius Anderson Miquele de Melo
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Marcia Paranho Veloso
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Ihosvany Camps Rodriguez, Professor do Magistério Superior**, em 19/12/2022, às 11:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cassius Anderson Miquele de Melo, Professor do Magistério Superior**, em 19/12/2022, às 11:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Márcia Paranho Veloso, Professor do Magistério Superior**, em 19/12/2022, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0890376** e o código CRC **FBD721EA**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, em seu infinito amor e bondade me sustentou em todos os momentos da minha trajetória até aqui. A minha família, que foi e sempre será minha base. Ao meu orientador Dr. Camps que com paciência e bondade me guiou e esteve sempre presente para retirar dúvidas. Aos meus amigos Raphael Pimental, Lucas Marques, Tales Aversi que sempre mostraram dispostos a discussões e afins. Ao meu namorado, Bruno, pelo companheirismo. Aos integrantes do grupo de pesquisa Biomath, que estiveram presente para ampliar os conhecimentos sobre pesquisa e ciência. Aos meus amigos externos a academia que muitas vezes me ampararam em momentos difíceis.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À todos àqueles que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação e caminho, tem minha profunda gratidão.

Este trabalho significa a realização de um sonho. Lutei, trabalhei e estudei por ele incansavelmente, feliz em poder compartilha-lo, feliz em realizar este sonho.

*"O sucesso nasce do querer,
da determinação e persistência em se
chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem
busca, vence obstáculos, no mínimo
fará coisas admiráveis."(José de Alencar, 1877)*

RESUMO

Ocupando o primeiro lugar no ranking de agrotóxicos mais utilizados no mundo, o glifosato, é também o agrodefensivo mais estudado em todo o mundo. Pesquisas relacionam seu vasto uso em plantações transgênicas como o principal responsável pelo aumento exponencial do câncer na população que o utiliza diretamente (como jardineiros, entre outras profissões) e indiretamente, nos alimentos do dia a dia. Estudos para minimizar os efeitos deste pesticida (e até mesmo filtra-lo do meio onde ele está inserido) tornam-se necessários e o presente trabalho utilizou da simulação computacional para prever interações do glifosato com materiais filtrantes, como o nanotubo de carbono. Os nanotubos de carbono são materiais com vasto uso para filtração, adsorção e fisissorção. No presente trabalho, foi funcionalizado com Hidroxilas, com objetivo de combinar suas características atípicas com a polaridade que a OH trouxe consigo. Para uma ampla análise foram combinados nanotubos com diferentes porcentagens de funcionalizações (OH) com o glifosato, como 5%, 10%, 15%, 20% e 25%. Utilizou-se do método de cálculo semi-empírico, usando programas como Maestro-Schrodinger, MOPAC2016, e Jmol para verificar as variações estruturais e eletrônicas dos CNT funcionalizados com OH, e desses na presença do glifosato. Os cálculos teóricos mostraram que os CNTs+OH_x com 25% de OH fisissorve melhor o glifosato do que as demais quantidades de hidroxila. A fisissorção se torna interessante pois apresentando enlaces mais fracos (menores que 1) torna possível uma reutilização do nanotubo de carbono. Mostra-se então que é possível conter o glifosato do meio inserido através dos nanotubos de carbono funcionalizados com OH.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; glifosato; método Semi-empírico.

ABSTRACT

Leader in the ranking of the most used pesticides in the world, Roundup's base glyphosate is the most studied pesticide in the world. Research links the vast use of glyphosate in transgenic crops as the main reason for the exponential increase in cancer in the population that uses it directly (such as gardeners, among other professions), and indirectly, through everyday foods. Studies to minimize the pesticide effects and even to filter it from its medium became necessary and the present work used the computational simulation in order to predict glyphosate's interactions with filtering materials, such as carbon nanotube. Carbon nanotubes are materials with wide use for filtration, adsorption and physisorption. In this work, it was functionalized with hydroxyls, in order to combine its atypical characteristics with the polarity OH. For an analysis, nanotubes with different functionalities were such as 5%, 10%, 15%, 20% and 25% combined with glyphosate. The semi-empirical calculation method was used, using programs such as Maestro-Schrodinger, MOPAC2016, and Jmol to verify the structural and electronic modifications of CNTs functionalized with OH and with the presence of glyphosate. The present research calculations shows that the best functionalized hydroxyls are CNTs+OH_x with 25% hydroxyls. Physisorption becomes interesting because weaker links (lower than the 1) make it possible to reuse the carbon nanotube. It is possible to conclude that the glyphosate can be contained from the medium where it is inserted through the OH-functionalized carbon nanotubes.

Key-words: carbon nanotubes; glyphosate; Semi-empirical method.

Lista de Figuras

Figura 1 –	Principais vetores que caracterizam os CNT.	25
Figura 2 –	CNT de parede simples (SWCNT).	26
Figura 3 –	CNT de paredes duplas (DWCNT).	26
Figura 4 –	CNT de paredes múltiplas (MWNTs).	27
Figura 5 –	CNT de parede única obtidos através do software "Virtual NanoLab".	28
Figura 6 –	Fórmula estrutural do Glifosato.	28
Figura 7 –	Fórmulas estruturais planas de Kékulé das espécies carregadas de glifosato	29
Figura 8 –	CNT visualizados a partir do programa Maestro. a) funcionalizado com 5% de hidroxila, b) funcionalizado com 10% de hidroxila, c) funcionalizado com 15% de hidroxila, d) funcionalizado com 20% de hidroxila e e) funcionalizado com 25% de hidroxila.	31
Figura 9 –	Valores do calor de formação em quilocalorias por mol (Kcal/mol) em função do aumento da concentração de OH nos CNT funcionalizados e nos sistemas CNT+OH _x +Gli.	34
Figura 10 –	Valores para as energias dos Orbitais Moleculares de Maior Energia (HOMO) em elétron-volts (eV) e valores para as energias dos Orbitais Moleculares de Menor Energia (LUMO) em elétron-volts (eV).	35
Figura 11 –	Valores para o <i>gap</i> de energia em elétron-volts (eV).	36
Figura 12 –	Valores da dispersão de energia para as moléculas de CNT+OH _x e para os sistemas CNT+OH _x +Gli em quilocalorias por mol (Kcal/mol)	37
Figura 13 –	Energia dos enlaces de Hidrogênio para CNT+OH _x e sistemas CNT+OH _x +Gli em quilocalorias por mil (Kcal/mol).	39
Figura 14 –	Números correspondente as ligações de Hidrogênio.	40
Figura 15 –	Valores da energia total para as moléculas de CNT+OH _x e para os CNT+OH _x +Gli sistemas em quilocalorias por mol (Kcal/mol)	41
Figura 16 –	Valores da energia de ligação para as moléculas de CNT+OH _x e para os CNT+OH _x +Gli sistemas eletron-volts (eV)	42

Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Enlaces dos CNT+OH às moléculas do glifosato	42
Tabela 2 –	ΔQ_{Gli} para as distintas funcionalizações do CNT com OH.	43

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	<i>AB INITIO</i>	16
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	17
2.1.2	Aproximação de Hatree-Fockr	17
2.2	MECÂNICA MOLECULAR	18
2.3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT	19
2.4	SEMI-EMPÍRICO	20
3	OBJETIVOS	22
4	MATERIAIS	23
4.1	NANOTUBOS DE CARBONO	23
4.2	FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS	27
4.3	GLIFOSATO	28
4.4	SOFTWARE	30
5	MÉTODOS	32
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1	CALOR DE FORMAÇÃO	33
6.2	HOMO E LUMO	34
6.3	ENERGIA DE DISPERSÃO	36
6.4	FORÇAS INTERMOLECULARES	37
6.5	LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO	38
6.6	ENERGIA TOTAL	40
6.7	ENERGIA DE LIGAÇÃO	41
7	CONCLUSÃO	44

*

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional implica em maior demanda de alimentos, com relevante impacto na agricultura (STABACK; SHIMADA; SIMON, 2021). O início do século XX foi marcado pela transição de um sistema de produção agrícola natural (desenvolvido espontaneamente) para um sistema agrícola com auxílio de aditivos artificiais oriundos da ciência (RUTTAN, 2002; WAISSMANN, 2007). Para uma diminuição do tempo de crescimento dos alimentos, diminuição da quantidade de pragas, entre outros, iniciou-se o uso de agrotóxicos. O glifosato, a longo prazo, para quem o consome indiretamente, e a curto prazo, para quem se expõe diretamente, apresentam efeitos severos e danosos à saúde (COSTA; TEIXEIRA, 2012).

Após a evidenciação da penicilina, em 1932 (CLÁUDIO; BOLZANI; BARREIRO, 2006; MIKOVSKI; BASSO; PAULO, 2018), o auge das pesquisas científicas da época eram as descobertas de novos fármacos. O glifosato foi uma tentativa frustrada de um fármaco, mas que utilizado na agricultura poderia diminuir ervas daninhas. Suas propriedades foram descobertas por volta de 1970, pelo químico estadunidense John E. Franz, da Monsanto, e teve sua comercialização iniciada por volta de 1974, como a base do produto Roundup® (DUKE, 2018).

Considerado um dos herbicidas mais estudados na história (STEPHEN, 2018), o glifosato é também o mais utilizado em todo o mundo (ALMEIDA; RODRIGUES; IMPERADOR, 2019; RODRIGUES; BATISTA; FONSECA, 2009). Devido à sua alta eficácia no controle de pragas na agricultura (HOWE; BERRILL; HELBING, 2004), desde 1974 nos EUA, mais de 1,6 bilhão de quilos do ingrediente ativo glifosato foram aplicados (BENBROOK, 2016). Essa ferramenta crítica em controle de ervas daninhas, traz diversas preocupações e consequências à saúde humana, animal, qualidade do solo e qualidade da água, pois esse agrotóxico têm contato com rios e lagos que cercam as plantações.

O glifosato é um aminoácido análogo à glicina, que ocupa o lugar dessa síntese proteica, consistindo em uma glicina e uma parte de fosfometil, tem como alvo a enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase (EPSPS) pela via do chiquimato encontrada em plantas e alguns microrganismos (MOTTA; RAYMANN; MORAN, 2018). A substituição da glicina por glifosato pode explicar uma ligação com diabetes, obesidade, asma, doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC), doença de Parkinson, doenças priônicas, lúpus, doença mitocondrial, defeitos do tubo neural, infertilidade, hipertensão, glaucoma, entre diversas outras doenças (SAMSEL; SENEFF, 2016), além da sua influência maléfica ao sistema endócrino humano (MUÑOZ; BLEAK; CALAF, 2021). Em sua maioria, o glifosato é pulverizado, sendo em geral absorvido pela planta através de suas folhas e caulículos novos, sendo transportado por toda a planta agindo em vários sistemas enzimáticos, inibindo o metabolismo de aminoácidos. Os sintomas comuns observados após a exposição ao glifosato são: clorose foliar seguida de necrose (TSUIOSHI; CASTRO, 2007)

e, devido ao transporte por todo o sistema, nenhuma parte da planta sobrevive (JUNIOR; SANTOS, 2002).

A agência de proteção ambiental norte-americana, que classifica os herbicidas pela sua toxicidade, classificou o glifosato na categoria IV (RODRIGUES; BATISTA; FONSECA, 2009), sendo o menos tóxico. O que justifica o seu vasto uso, mas não anula suas consequências.

Se esse agrotóxico tem capacidade de matar ervas que cercam o alimento plantado, é intuitivo se questionar porque a planta cultivada não morre também. Desde 1946 cientistas realizam alterações específicas no DNA de diversos alimentos, mais de 25.000 ensaios de campo transgênicos foram conduzidos globalmente apenas de 1986-1997 (WARWICK; BECKIE; SMALL, 1999).

Safras transgênicas, incluindo soja, tomate, algodão, batata, milho, entre outras, foram lançadas comercialmente desde a década de 80. Com essas modificações esses alimentos ficaram resistentes à agrotóxicos, aumentando o seu uso (WARWICK; BECKIE; SMALL, 1999). Só no Brasil, considerando a safra 2018/2019, o plantio de soja transgênica correspondeu a 34 milhões de hectares, o que corresponde a 95,7% da área total cultivada (TAUHATA; ARAÚJO; ALVES, 2020). Considerando que mais da metade dessa soja é obtida através de plantações no Cerrado, região de baixa latitude, que só permite esse plantio devido às sojas transgênicas descobertas por Romeu Kiihl (DALL'AGNOL, 2016).

Testes em laboratórios realizados com o glifosato, encontraram efeitos adversos em todas categorias de toxicologia laboratorial. A médio prazo diversas lesões nas glândulas salivares, a longo prazo inflamações estomacais, danos genéticos, danos na reprodução, entre diversos outros (COX, 1998). O glifosato apresenta uma séria ameaça a organismos multicelulares, reduz a taxa de fotossíntese em *Euglena*, diminui o crescimento radial de espécies de fungos micorrízicos e também está reduzindo a profusão de certas bactérias presentes na rizosfera, comunidades microbianas que são fundamentais para o desenvolvimento de algumas plantas (GILL; SETHI; MOHAN, 2018).

A literatura afirma que o uso do glifosato nos EUA aumentou exponencialmente doenças autoimunes, autismo, esclerose múltipla, doença inflamatória intestinal, entre outras (SAMSEL; SENEFF, 2016). Também relaciona o consumo do glifosato como onipresente na nossa mesa (GILL; SETHI; MOHAN, 2018) e o responsável pelo alto índice de doenças crônicas, como infertilidade, neuropatia, etc (SAMSEL; SENEFF, 2016).

Pessoas expostas a glifosato tem 41% chance a mais de desenvolverem câncer não-Hodgkin, do que pessoas sem esse consumo (ZHANG; RANA; SHAFFER, 2019). O uso do herbicida pode estar sendo capaz de provocar danos ao epitélio da mucosa bucal de trabalhadores do campo e este responde de forma adaptativa por meio de modificações celulares (KUPSKE; BARONIAND; ZAMIN, 2021). No Brasil, onde a cultura de exportação alimentícia é presente, o uso de agrotóxicos é vultoso.

Dentro do escopo das ideias apresentadas, o glifosato havia sido considerado inócuo

para animais. Por ter como alvo uma enzima encontrada apenas em plantas e microrganismos (MOTTA; RAYMANN; MORAN, 2018), não era então esclarecedor porque colônias de abelhas em contato com plantações transgênicas diminuam com o tempo. A exposição das abelhas ao glifosato, aumentou sua mortalidade devido a sensibilidade das bactérias intestinais dessas em contato direto com o agrotóxico. Os membros da microbiota intestinal das abelhas variaram em suscetibilidade ao glifosato, correspondendo amplamente ao fato de possuírem um EPSPS de classe I (sensível ao glifosato) ou classe II (insensível ao glifosato). Assim, a exposição das abelhas ao glifosato pode perturbar sua microbiota intestinal benéfica, afetando a saúde das abelhas e sua eficácia como polinizadoras (MOTTA; RAYMANN; MORAN, 2018). Além da interferência em sua reprodução na fase larval (VÁZQUEZ; ILINA; PAGANO, 2018).

Em um estudo realizado para avaliar a proteção de espécies aquáticas de água doce expostas ao glifosato, relata que 90% dos países pesquisados não possuem legislação restritiva para concentrações de glifosato aquático, resultando em uma potencial desproteção dos organismos aquáticos. O glifosato pode apresentar risco moderado a alto em 95% dos países investigados, atingindo concentração máxima de 105 mg L^{-1} (BROVINI; CARDOSO; QUADRA, 2021).

Os produtos a base de glifosato são mais tóxicos se inalados que absorvidos por via oral, a inalação de Roundup por ratos provocou toxicidade em todos os grupos testados com sintomas que consistiram em falta de ar, olhos congestionados, redução da atividade e perda de peso.

Em 2019, um casal que utilizava o Roundup em suas plantações de casa por anos, receberam a indenização de 87 milhões de dólares, por terem desenvolvido linfoma (TIMES, 2019, May), tipo de câncer que tem origem nas células do sistema linfático e que se espalha de maneira não ordenada. A Monsanto, desde então, recebeu diversos outros processos e mesmo não se considerando culpada (TIMES, 2020, June), em 2020 disponibilizou 10 bilhões de dólares para tratar possíveis processos de indivíduos que desenvolveram câncer ao ter contato com o agrotóxico (POST, 2020, June; JOURNAL, 2020, June). A Bayer (principal empresa química e farmacêutica que vende o glifosato) continua a vender seu produto sem adicionar rótulos de advertência sobre sua segurança (TIMES, 2020, June).

Alguns países, preocupados com as evidências cancerígenas do agrotóxico, proibiram a venda de produtor a base do glifosato, como a Austrália, diversas vilas localizadas na Argentina, México, Áustria, entre outros (HEDLUND, 2021, August). Uma atitude necessária, porém tardia. O glifosato já está presente em organismos vivos e meios aquosos, e a maior preocupação desses países agora consiste na retirada do glifosato desses meios inseridos, aquosos e terrestres. No Brasil, a sua venda segue indiscriminada.

Se torna evidente a necessidade de pesquisas acerca da filtração do glifosato. Os nanotubos de carbono são promissores em adsorção de materiais (BASTOS; CAMPS, 2013), devido a suas características físicas e foi utilizado no presente estudo como filtro o

glifosato.

Embora os nanotubos de carbono sejam conhecidos pelas suas características físicas, pouco se discute sobre seu relevante papel na ciência em prol do meio ambiente. São comumente usados, de maneira eficaz, como filtros (TIAN; GAO; MORALES, 2012; BANNHART, 2009; XIA, 2016). O descarte indiscriminado de efluentes industriais, resíduos de esgoto bruto e outros resíduos poluem a maioria dos ambientes e afetam a sobrevivência e as atividades fisiológicas dos organismos alvo. Os metais pesados, por exemplo, tendem a sofrer uma acumulação na cadeia alimentar, afetando todos os grupos de organismos e processos do ecossistema, incluindo atividades microbianas e podem ser retirados do meio ambiente filtrados por nanotubos (BABY; RAJ; BIBY, 2010).

Outro agente que preocupa a sociedade são os gases de efeito estufa. São substâncias que absorvem parte da radiação infravermelha, emitida principalmente pela superfície da terra, e dificultam seu escape para o espaço, impedindo então que ocorra uma relevante perda de calor para o espaço, desequilibrando o clima terrestre (KUMAR; YU; KLEMEŠ, 2021). Visando futuras adsorções dos gases, fenômenos de estratificação de gases de efeito estufa transportado por nanotubos de carbono são investigados através de simulações de dinâmica molecular (MANTZALIS; ASPROULIS; DRIKAKIS, 2011). Demonstrando a versatilidade dos nanotubos e eficiência em processos de adsorção que engloba a quimissorção e a fisissorção.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Os métodos apresentados a seguir são os principais modelos de cálculos encontrados na literatura, visto haver outros, citamos brevemente os que são mais utilizados atualmente, finalizando com o método utilizado no presente trabalho.

A modelagem molecular são uma descrição de sistemas e, apesar de serem construídos para resolução de problemas, dependem destes, logo, cada projeto deve escolher o modelo de cálculo que melhor se adequar (GAVIRA, 2003).

2.1 *AB INITIO*

O termo *ab initio* vem do latim, e significa "desde o início", iniciando assim uma formalidade de cálculos computacionais em bases quânticas. Os métodos *ab initio* se propõem a prever as propriedades de sistemas atômicos e moleculares usando, para isso, as equações fundamentais da Mecânica Quântica (PEREIRA, 2008). O crescente aumento de recursos computacionais elevou este método a um destaque entre as ferramentas padrões da mecânica quântica que são utilizadas tanto por experimentalista, quanto por teóricos (POKLUDA et al., 2015).

A Mecânica Quântica tem como base a equação descrita por Erwin Schrödinger em 1925. Essa equação descreve a evolução temporal de uma função, conhecida como função de onda, denotada pela letra ψ . Ela é uma equação diferencial parcial linear que descreve como o estado quântico de um sistema muda com o tempo (SCHRODINGER, 1925), apresentada abaixo:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (1)$$

Essa é a equação de Schrödinger estacionária, onde do lado esquerdo temos o operador Hamiltoniano e a função de onda, e do lado direito a energia e a função de onda total do sistema. Abrindo essa equação temos:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} \quad (2)$$

O primeiro termo diz respeito a energia cinética dos elétrons. O segundo termo corresponde a energia cinética dos núcleos. No terceiro termo é a interação atrativa coulombiana elétron-núcleo. O quarto termo é a interação repulsiva coulombiana elétron-elétron. O último termo é a interação repulsiva coulombiana núcleo-núcleo. Esta equação aborda o conhecido problema de muitos corpos.

O principal problema se torna, se tivermos no mínimo dois elétrons temos um acoplamento entre duas coordenadas (do primeiro elétron e do segundo elétron). Concluimos então que a equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas de muitos corpos, logo, se faz necessário utilizar aproximações (SCHWABL, 2007).

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação apresentada, é a aproximação de Born-Oppenheimer que é uma aproximação adiabática, na qual podemos separar os graus de liberdades dos núcleos e dos elétrons, e a função de onda total se torna então o produto da função de onda eletrônica pela função de onda do núcleo (COMBES; DUCLOS; SEILER, 1981). Com essa aproximação, reduzimos o problema que seria resolvermos o Hamiltoniano total (equação 7), em um Hamiltoniano correspondendo a parte eletrônica (uma suposição de núcleos estáticos): (BORN; OPPENHEIMER, 2000).

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Os elétrons crespondem instantaneamente ao potencial dos núcleos como potencial externo o que corresponde a uma configuração fixa das cargas positivas.

A relevância desta aproximação é o desacoplamento do movimento nuclear e eletrônico, sendo esse o primeiro passo em qualquer aplicação da Mecânica Quântica em moléculas e sólidos. Todavia o problema eletrônico permanece sem solução exata. Para resolver o Hamiltoniano iremos recorrer a outras aproximações, como a de Hartree–Fock.

2.1.2 Aproximação de Hatree-Fockr

A aproximação de Hartree–Fock (HF) é um método aproximativo para determinar a função de onda e a energia de um problema de muitos corpos de um estado estacionário (SLATER, 1951; VALATIN, 1961; FISCHER, 1977).

As aproximações pós Hatree-Fock, conhecido como Hatree-Fock-Roothaan, é um método descrito na forma matricial. A aproximação consiste em utilizar apenas um determinante, conhecido na literatura como determinante de Slater (BOOTH; THOM; ALAVI, 2009) para representar a função de onda eletrônica. No determinante de Slater, que é uma função de onda multi-eletrônica, cada um dos elementos são orbitais moleculares, que são funções de onda mono-eletrônica espalhada por toda molécula. Ele considera que o elétron tem suas propriedades geradas a partir de uma interação desse com uma média do campo de outros elétrons:

$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^n c_{i\mu} \varphi_i \quad (4)$$

Cada orbital atômico desses pode ser ainda expandido como uma combinação linear de funções pré fixadas (que são as funções de base). Usa-se algoritmos de interações, resolvendo autovalores e autovetores generalizados, o grande problema é a complexidade do algoritmo. Esse algoritmo tem uma complexidade de N^4 , ou seja, dependência de 4 índices para resolução das integrais, e na diagonalização da matriz tem uma complexidade de N^3 o que torna áspero de ser executado. Para utilizarmos esse método devemos primeiro baixar a complexidade das integrais, depois resolver a diagonalização matricial, o que é realizado pelos demais métodos de aproximações (SLATER, 1963).

2.2 MECÂNICA MOLECULAR

A mecânica molecular foi idealizada por Alder e Wainwright no final da década de 1950 (ALDER; WAINWRIGHT, 1959), é um modelo de cálculo computacional baseado na física clássica. Com o objetivo principal a economia de gastos de um experimento computacional. A mecânica é utilizada em amplas áreas, como investigação de biomoléculas (KARPLUS; PETSKO, 1990; KARPLUS; MCCAMMON, 2002), processos bioquímicos (HANSSON; OOSTENBRINK; VAN, 2002), entre outros. Simulações de mecânica molecular computam os movimentos de moléculas individuais em modelos de sólidos, líquidos e gasosos. A ideia principal é estudar o movimento, que descreve como as posições, velocidades e orientações mudam com o tempo (HAILE, 1992).

Para realizar a mecânica molecular deve-se seguir três orientações: i) Criar um estado inicial do sistema, ii) Introduzir os potenciais de interação entre as partículas no sistema, iii) Determinar como as partículas se movem integrando as equações de movimento de Newton (LEIMKUHNER; MATTHEWS, 2015).

Para criar um estado inicial é definida a posição inicial, que pode ser feita manualmente (para estruturas simples) ou com ajuda de softwares (para estruturas complexas). Para introduzir os potenciais de interação no sistema, podemos utilizar os campos de forças, que são basicamente interações entre partículas, existindo potenciais de interações para estados ligados e não ligados.

Após definir os potenciais de interação, o próximo passo consiste em integrar a equação de Newton, que pode ser feita por diversos algoritmos:

$$M \frac{d}{dt} \mathbf{x} = F(\mathbf{x}(t)) = -\nabla V(\mathbf{x}(t)) \quad (5)$$

A partir deste processo pode-se inferir como todo o sistema se comporta sob determinada

condição, seja temperatura fixa, pressão, entre outros (BINDER; HORBACH; KOB, 2004).

Na mecânica molecular os átomos são representados por uma única massa pontual dentro dos potenciais de van der Waals, as ligações são tipicamente representadas por osciladores harmônicos simples (molas). As moléculas transferem momento e energia uma para a outra via interações de Coulomb e interações de van der Waals, de modo que nessas simulações uma molécula de água, por exemplo, é uma esfera maciça com três cargas pontuais (CICCOTTI; FERRARI; SCHUETTE, 2014).

2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT

A teoria do funcional da densidade (DFT) está entre os métodos mais populares e versáteis disponíveis à simulações computacionais (VERMA; TRUHLAR, 2020). Foi desenvolvida com o principal intuito de descrever um problema com muitos corpos, encontrar os estados de sistemas poli-eletrônicos, via Mecânica Quântica (KOHN; SHAM, 1965; PARR, 1983) .

A teoria auxilia na economia de gastos, visto que não é necessário o custo laboratorial que a nanotecnologia carrega, é possível obter informações teóricas a partir de simulações. A DFT tem sido bem sucedida na descrição de inúmeras propriedades de átomos, moléculas e sólidos (HOHENBERG; KOHN, 1964; VERMA; TRUHLAR, 2020).

Dado um sistema quântico de n partículas, deixamos os núcleos fixos e investigamos os elétrons, conhecido como desacoplar, cujo termo técnico é a aproximação de Born-Oppenheimer (COMBES; DUCLOS; SEILER, 1981). A energia do estado fundamental é um funcional exato da densidade eletrônica. Se torna possível trabalhar com o sistema sem a utilização da função de onda como principal grandeza, mas em termos da densidade eletrônica, trazendo uma simplificação do sistema. Consequentemente, diversas outras propriedades do estados fundamental também dependem exclusivamente da densidade eletrônica. A grande vantagem de trabalhar com a densidade eletrônica é que ela depende apenas de três variáveis e pode ser interpretada de forma menos abstrata que a função de onda do sistema (ORIO; PANTAZIS; NEESE, 2009).

Para cálculos de um sistema poli-eletrônico utiliza-se a Mecânica Quântica, que consiste na resolução da equação de Schrodinger, porém, essa equação nem sempre é aplicável devido ao seu alto custo computacional, se tratarmos para mais de um elétron. Se tivermos dois elétrons temos um acoplamento entre duas coordenadas, considerando um problema 3D, por exemplo, implica que temos 6 coordenadas mutuamente acopladas o que gastaria no mínimo 8TB de memória ($8 * (100)^{3N}$) sendo N a quantidade de elétrons e 8 a quantidade de bytes (4 para parte real e 4 para parte imaginária) e ainda seria um caso simples de estudo (ORIO; PANTAZIS; NEESE, 2009; KOHN, 2019). Logo, tratamos a energia do estado fundamental como um funcional da densidade eletrônica, o que implica que o custo computacional utilizando a DFT será calculado em 3 coordenadas (mesmo que ele

tenha mais de 1 átomo) (P. K, 2021), ou seja 8MB:

$$E = E[\rho(x, y, z)] \quad (6)$$

2.4 SEMI-EMPÍRICO

O método semi-empírico visa diminuir a complexidade do cálculo, para que seja possível modelar um sistema com muitos átomos. A concepção deste método consiste em 3 etapas, i) entender a teoria, ii) procedimento de parametrização, iii) a validação estatística.

Na primeira aproximação, consideramos somente os elétrons que estão na camada de valência, justifica-se pelas reações químicas nos retornarem mudanças nos elétrons das camadas de valência. Dessa forma, diminuimos a dimensionalidade das matrizes, a matriz de Hatree-Fock, com complexidade de N^4 se torna mais viável de ser calculada (J. J. STEWART, 1989):

$$\hat{H}_{\mu\nu}^S = \left\langle \varphi_\mu \left| \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_a - \vec{r}_I|} \right] \right| \varphi_\nu \right\rangle \quad (7)$$

A segunda aproximação consiste em utilizar o método conhecido como aproximação ZDO (*zero differential overlap*) que transforma a matriz de *Overlap* (um produto interno de dois orbitais atômicos) em um produto de delta de Kronecker.

$$S_{\mu A \nu B} = \langle \varphi_{\mu A} | \varphi_{\nu B} \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{AB} \quad (8)$$

A integral terá resultado 1 quando átomo A for igual ao átomo B, e quando o orbital μ for igual ao orbital ν , fora essas imposições o resultado será zero. Transformamos então a matriz de Hatree-Fock em uma matriz identidade. O que também impacta nas integrais de dois elétrons. O cálculo utilizando ZDO sempre pode ser expresso em termos da diferença entre integrais de Coulomb de dois elétrons (MURRELL; SALEM, 1961).

$$\int \varphi_{*_{\mu A}}(1) \varphi_{\nu B}(1) d\tau_1 = 0 \quad (9)$$

Após a aproximação ZDO, necessita-se fazer uma terceira aproximação, para manter a invariância rotacional das equações de Hatree-Fock. Essa aproximação consiste em 3

níveis. O CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), que desconsidera as integrais diatômicas:

$$(\mu_A\nu_B | \lambda_C\sigma_D) = (\mu_A\mu_A | \lambda_C\lambda_C)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}\delta_{AB}\delta_{CD} \quad (10)$$

Para esse nível, se os critérios forem satisfeitos, calcula-se a integral elétron-elétron.

O segundo nível, é uma versão intermediária semelhante a versão CNDO, a INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*):

$$(\mu_A\nu_B | \lambda_C\sigma_D) = (\mu_A\nu_A | \lambda_C\sigma_C)\delta_{\mu A\nu B}\delta_{\lambda C\sigma D} \quad (11)$$

O terceiro nível, conhecido como NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*), é utilizado para realizar cálculos com grande número de integrais inter eletrônicas:

$$(\mu_A\nu_B | \lambda_C\sigma_D) = (\mu_A\nu_A | \lambda_C\sigma_C)\delta_{AB}\delta_{CD} \quad (12)$$

Com o avanço computacional o método mais utilizado passou a ser o NDDO, por impor aproximações introduzindo parâmetros empíricos em um procedimento conhecido como parametrização, onde as equações matemáticas variam diminuindo a complexidade do algoritmo para N^2 .

Esse método foi utilizado pelo software MOPAC (*Molecular Orbital PACkage*) para o cálculo estrutural no presente trabalho.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo a utilização de nanotubos de carbono funcionalizado com diferentes quantidades de hidroxila, para uma maior amostra do conjunto, como filtro do agrotóxico mais utilizado no mundo, o glifosato.

As atípicas características dos nanotubos, citadas a seguir, juntamente com os benefícios que a funcionalização com OH trouxe ao material, foram utilizadas via método quântico, o semi-empírico, pelo programa MOPAC2016, para filtração do glifosato. A simulação computacional nos permite investigar propriedades dessa combinação e pudemos analisar dados como o calor de formação, a energia de ligação, HOMO e LUMO, energia de dispersão, os números das ligações dos Hidrogênios, a energia dessas ligações do Hidrogênio e a energia total. Os objetivos do trabalho foram compilados nos seguintes processos: a) Optimizar as estruturas dos sistemas (nanotubos isolados, glifosato, complexos); b) Determinar as energias de cada sistema (nanotubos isolados, glifosato, complexos); c) Calcular as propriedades de cada sistema (nanotubos isolados, glifosato, complexos); d) Calcular as energias de interação nanotubos-glifosato, que inclui: calor de formação, energia das ligações de hidrogênio, energia de ligação, HOMO, LUMO, Gap, energia total; e) Calcular as transferências de cargas nanotubos-glifosato.

4 MATERIAIS

4.1 NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono é um dos elementos mais abundantes da natureza, formam carboidratos, proteínas, lipídios dos quais dependemos para construir e alimentar nossos corpos (THROWER, 1996). Sua onipresença em nossa vida é resultado de sua versatilidade (PUTZ; ORI, 2015). Até duas décadas atrás apenas as formas alotrópicas do carbono, grafite e diamante haviam sido descobertas. Hoje, conhecemos diversos alótropos de carbono, dentre esses tem os nanotubos, com ampla aplicação em distintas áreas científicas. Com alta proficiência, esse nanomaterial tem potencial de mudar as pesquisas acerca da nanotecnologia.

Para inferirmos a formação do nanotubo e sua estrutura química, vamos considerar o modelo atômico de Bohr simplificado, que separa os elétrons em camadas. Na 1° camada podem conter 2 elétrons, na 2° camada pode conter até 8 elétrons. Um átomo de carbono consiste em 6 elétrons, inicialmente irá preencher a 1° camada, e os 4 elétrons restantes preencherão a 2° camada, sobrando então 4 posições abertas em sua camada externa. As 4 posições abertas significam que o carbono interage voluntariamente com muitos outros elementos bem como entre si (ligação carbono-carbono). Esse compartilhamento de elétrons, em um tipo especial de ligação, é chamado ligação covalente (B.; C., 2004; VOLLHARDT; SCHORE, 2013).

Essa versatilidade permite que o carbono crie muitos tipos diferentes de moléculas, porém esse modelo de Bohr não explica porque ligações carbono-carbono muitas vezes assumem formas radicalmente diferentes, como por exemplo o diamante e o grafite, ambos são ligações carbono-carbono. Para isso precisamos entender outro modelo, o modelo atômico de orbitais.

Os elétrons se localizam, probabilisticamente, nos orbitais das regiões com a máxima probabilidade de serem encontrados. Os orbitais s tem forma esféricas e os p preenchem o espaço similar à figura de halteres. De acordo com o princípio da configuração eletrônica de Linus Pauling, os elétrons ocupam os orbitais de menor energia dos átomos, no estado fundamental. A energia dos orbitais pode ser definida pelo somatório dos números quânticos n e l , portanto, a menor energia é do orbital $1s$ ($1+0$) e se localizarão nos átomos de acordo com o diagrama de distribuição eletrônica ($n=1$, $s=0$) (SOLOMONS; FRYHLE, 1999)(SOLOMONS; FRYHLE, 1999).

Especificamente para o átomo de carbono, se não houvesse hibridização de orbitais de acordo com a configuração eletrônica de Pauling, ele teria 2 elétrons no orbital $2s$ e 2 elétrons no orbital $2p$, o que mostraria a existência de 4 ligações de 2 tipos, no entanto o que se observa na natureza que o carbono faz 4 ligações idênticas. O que ocorre é a hibridização dos orbitais $2s$ e dos orbitais $2p$ formando 4 orbitais sp^3 em que a parte mais distante do núcleo desses orbitais estão direcionais para os vértices de um tetraedro

regular, com ângulo de 104° e $28'$. Esse é o tipo de ligação encontrado no diamante, no entanto, nas outras formas alotrópicas, o carbono tem hibridação sp^2 e um orbital p não hibridizado. Esse orbital p não hibridizado permite maior liberdade de movimentação dos elétrons entre os átomos de carbono produzindo o brilho característicos do grafite, e fazendo do carbono o único ametal capaz que conduzir correntes elétricas nas condições ambiente (ALLINGER, 1983; ENDO; IIJIMA; DRESSELHAUS, 1996).

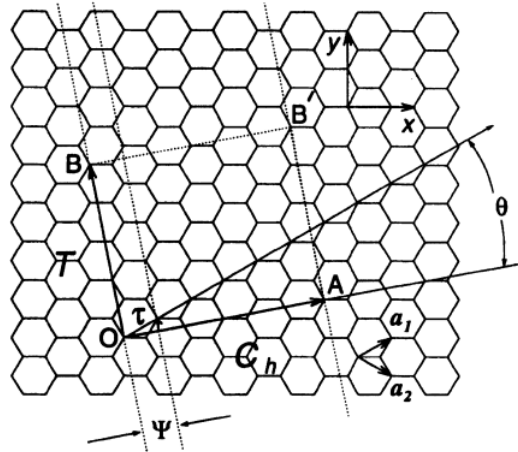
As pesquisas sobre nanotubos iniciaram em 1991, em sua primeira observação experimental por microscopia eletrônica de transmissão (IIJIMA; AJAYAN; ICHIHASHI, 1992), foram chamados de nanotubos de paredes múltiplas, que consistem em múltiplas camadas de grafeno (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993) enroladas em forma de tubos. O diâmetro ultra pequeno destes tubos dá-lhes muitas propriedades incomuns, como a condutividade elétrica (LIU; CHAN, 2002), devido as citadas hibridizações sp^2

Os nanotubos de paredes simples foram descobertos, mais tarde, pelo físico japonês Iijima (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 2000). Ele utilizou dois eletrodos de carbono dentro de uma câmara controlada e produziu um arco entre eles com uma forte corrente elétrica, em temperaturas superiores a 3000°C , com isso uma nuvem de partículas de carbono se formaram e se prenderam nas paredes em um formato de tubo (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993). Os nanotubos de parede simples, consistem em um cilindro, enrolado sem costuras com folhas de grafeno de átomos de carbono.

Os CNT (*Carbon Nanotubes*) tem estruturas cilíndricas, cujas paredes são formadas por átomos tri-coordenados, apresentando simetria axial e uma conformação espiral que denominamos quiralidade (DIAS; SOARES, 2009; FILHO; FAGAN, 2007). Tem uma grande flexibilidade para fazer ligações, consequência das diferentes hibridizações.

As propriedades dos CNT podem ser influenciadas por vários fatores, como a constituição das suas paredes (HIRLEKAR; YAMAGAR; GARSE, 2009), o número de camadas concêntricas (HIRLEKAR; YAMAGAR; GARSE, 2009), o seu diâmetro e pela maneira como a folha de grafeno se enrola em torno do eixo de simetria para dar origem aos CNT. São ligados por sp^2 , que é a forma que os elétrons se distribuem envolta ao núcleo (POPOV, 2004). Essa ligação é a responsável pela resistência do nanotubo, que é organizado em uma estrutura de favo de mel atômico como uma folha plana (POPOV, 2004). Observe na figura abaixo:

Figura 1 – Principais vetores que caracterizam os CNT.



Fonte: (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2004)

Sua célula unitária é definida pelo vetor quiral \vec{C}_h que é descrito em termos do vetores de rede do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , que determina e circunferência do nanotubo:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (13)$$

onde os valores de n e m são número inteiros arbitrários que vão caracterizar a estrutura do CNT.

Uma das características dos CNT é o seu diâmetro dt e seu ângulo quiral θ que são diretamente relacionados com o comprimento do vetor quiral pela equação abaixo:

$$|\vec{C}_h| = \pi dt \quad (14)$$

com a orientação do mesmo em relação à folha de grafeno. Os valores de dt e θ estão relacionados com os índice n e m :

$$dt = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3ac - c(m^2 + mn + n^2)}}{\pi} \quad (15)$$

e o ângulo entre o vetor quiral da rede \vec{a}_1 é definido como ângulo quiral ou helicidade do nanotubo, dado pela expressão:

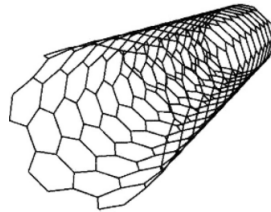
$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} = n \frac{|\vec{a}_1|}{|\vec{C}_h|} \quad (16)$$

É através do vetor quiral que se obtém informações das denominações quirais e aquirais que caracterizam fisicamente e eletronicamente os CNT. Os CNT aquirais podem ser de dois tipos, os (n, n) chamados *armchair* e os nanotubos $(n, 0)$ chamados de *zigzag*. Já os quirais n, m são aqueles que apresentam $m \neq 1$ e $m \neq 0$.

Os nanotubos tem boa resistência a tração, cerca de 100 vezes maior que do aço (IBRAHIM, 2013), são leves (BASHEER; GEORGE; SIENGCHIN, 2020), e tem boas características de condução, que os tornam úteis em diferentes materiais como polímeros, superfícies metálicas, entre outros. Pesquisas afirmam que os nanotubos de paredes únicas tem força semelhante à do grafite, cerca de 130 gigapascal (MARULANDA; J., 2010). Os nanotubos são altamente condutores pois cada átomo de carbono esta ligado a apenas 3 outros átomos de carbono, cada átomo tem então 1 elétron de valência livre disponível para a condução elétrica. São biocompatíveis, ou seja, não são tóxicos, são reativos e não provocam uma resposta imune (ENDO; IJIMA; DRESSELHAUS, 1996; O'CONNELL; J, 2018).

Os CNT de paredes simples (SWCNT, do inglês *Single Wall Carbon Nanotubes*) são feitos de uma única folha de grafeno enrolado sobre si mesmo, com um diâmetro que varia entre 1nm a 2nm (IBRAHIM, 2013).

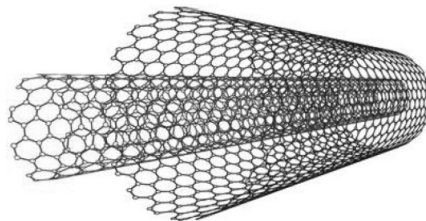
Figura 2 – CNT de parede simples (SWCNT).



Fonte: (IBRAHIM, 2013)

Os CNT de parede duplas (DWCNT, do inglês *Double-Wall Carbon Nanotubes*) são feitos de dois tubos de carbono concêntricos em que o tubo externo envolve o tubo interno (IBRAHIM, 2013), como mostrado na figura abaixo:

Figura 3 – CNT de paredes duplas (DWCNT).

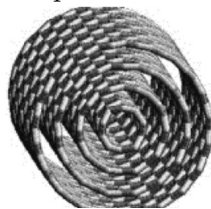


Fonte: (IBRAHIM, 2013)

Os CNT de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi Wall Carbon Nanotubes*) consistem em várias camadas de grafeno enroladas com diâmetros que podem variar de

2nm a 50nm, em conformidade do número de tubos de grafeno. Esses tubos tem aproximadamente 0,34nm de distância entre as camadas (IBRAHIM, 2013; POPOV, 2004).

Figura 4 – CNT de paredes múltiplas (MWNTs).



Fonte: (IBRAHIM, 2013)

A escolha pelos nanotubos neste trabalho se justifica em todas as interessantes propriedades citadas. Foram escolhidos nanotubos de paredes simples, funcionalizado com hidroxila.

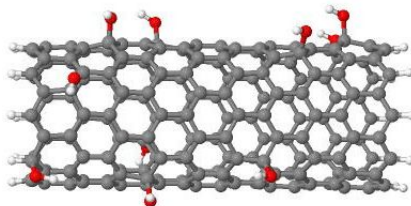
4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS

Os nanotubos funcionalizados foram obtidos por trabalhos anteriores e estes foram gerados através do software Virtual NanoLab. Foram gerados 10 mil complexos do nanotubo funcionalizado com OH e a escolha da estrutura foi realizada pela estrutura de maior entropia do conjunto (RIBEIRO; PASCOINI; KNUPP, 2017). A funcionalização consiste na ligação de elementos externos aos átomos dos nanotubos.

A apolaridade e estabilidade das ligações C-C dos CNT em todas as suas formas são difíceis de dispersar em água e em meios orgânicos (KUZMANY; KUKOVECZ; SIMON, 2004), e são extremamente resistentes ao umedecimento, dificultando também o tratamento químico sintético (MALLAKPOUR; SOLTANIAN, 2016). A funcionalização representa uma estratégia em superar essas barreiras, podendo melhorar a solubilidade, permitindo a combinação das propriedades únicas dos nanotubos com as de outros tipos de materiais (HIRSCH; VOSTROWSKY, 2005), no presente estudo a funcionalização foi realizada com moléculas de Hidroxila (OH). Considerando que o glifosato é uma molécula polar, a funcionalização com do nanotubo representa uma estratégia de relacionar esta polarização entre eles. Moléculas polares são moléculas cujo seu momento dipolar é diferente de zero.

Quando se trata de CNT, deve-se considerar uma distinção entre funcionalização covalente e não covalente. A funcionalização covalente da parede lateral utilizada neste estudo está associada com uma mudança de hibridização de sp^2 para sp^3 , como observado na figura 5, indicada abaixo:

Figura 5 – CNT de parede única obtidos através do software "Virtual NanoLab".



Fonte: Produção da autora.

Como os CNT sem funcionalização apresentam uma alta estabilidade química, ele requer um tratamento de superfície, tornando-os mais reativos (KNUPP; RIBEIRO; MIR, 2019). Quando os nanotubos de carbono são funcionalizados, apresentam propriedades eletrônicas, mecânicas e ópticas diferentes das encontrados em nanotubos intocados (RIBEIRO; PASCOINI; KNUPP, 2017).

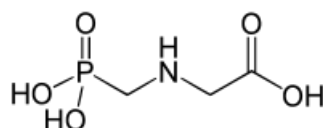
Na prática, os nanotubos de carbono funcionalizados vendidos na indústria apresenta os menores custos para a funcionalização com OH, variando o custo de \$ 3,50 - & 30,00 por grama para nanotubos funcionalizados com OH de paredes múltiplas e de \$ 78,00 - \$ 130,00 de parede duplas. O seu custo aumenta de acordo com o seu tamanho (diâmetro) e pela funcionalização, podendo existir outras funcionalizações e outros custos (CHEAPTUBES.COM, 2022, December).

No presente trabalho foi utilizado o CNT com quiralidade (10,0) (IJIMA, 1991) puro e funcionalizados com OH, as concentrações escolhidas foram de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, para garantir uma maior diversidade do conjunto. O cálculo foi baseado em simular essas diferentes quantidades de funcionalização dos nanotubos como filtragem do glifosato a partir de modelos de cálculos que foi escolhido após estudo de cada um desses.

4.3 GLIFOSATO

A fórmula empírica do glifosato é $C_3H_8NO_5P$. Na figura 6 podemos observar sua fórmula estrutural.

Figura 6 – Fórmula estrutural do Glifosato.



Fonte: Produção da autora.

A pureza do glifosato, em grau técnico, é geralmente de 90%. Consiste em um pó cristalino, branco, inodoro e tem alta solubilidade em água. O glifosato é anfotérico e

pode existir como diferentes espécies iônicas, dependendo do pH real, que se modifica em meio aquoso .

O glifosato possui configuração de cargas em função do meio e do pH do meio:

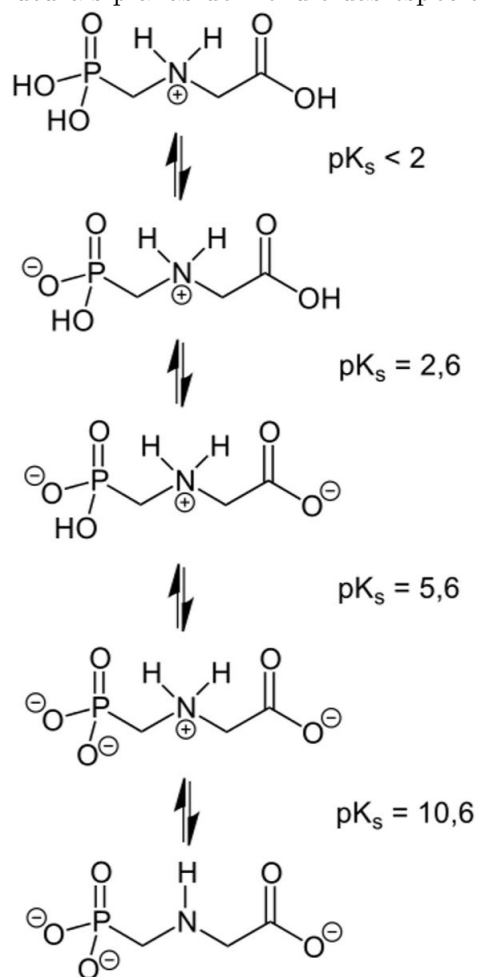
$$pH = pK_a + \log_{10}[H^+] \quad (17)$$

Em solução aquosa, o pH do meio, devido à concentração de H_3O^+ , gera a ionização dos OH das hidroxilas ou do H do grupo amina, o glifosato em função do pK_a :

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (18)$$

O glifosato isolado ou em estado gasoso tem somatório das cargas igual a zero, o que não ocorrerá em presença de água para qualquer valor de pH.

Figura 7 – Fórmulas estruturais planas de Kékulé das espécies carregadas de glifosato



Fonte:Produção da autora.

Existe a comercialização de três tipos de glifosato, o glifosato-isopropilamônio, glifosato-sesquisódio (patenteados pela Monsanto e vendido como Roundup) e o glifosato-trimesium (patenteado por ICI, atual Syngenta) (JUNIOR; SANTOS, 2002).

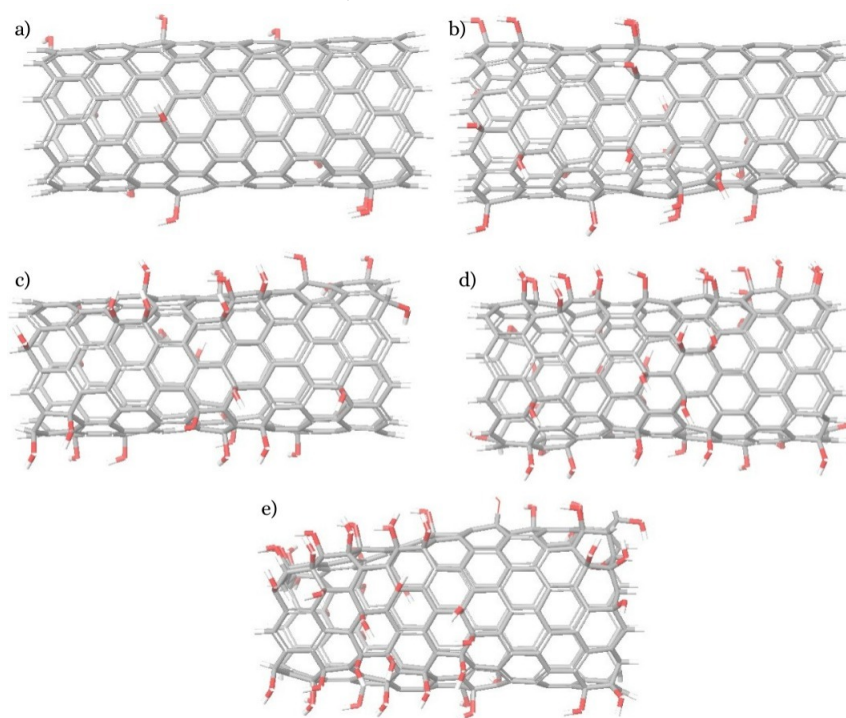
4.4 SOFTWARE

Para a execução do projeto foram utilizados os seguintes softwares descritos a seguir. O Maestro foi o primeiro deles, visto que os nanotubos funcionalizados foram obtidos prontos através de trabalhos anteriores, logo a principal tarefa seria coloca-lo em contato com o glifosato, utilizamos então o Maestro.

O programa Maestro é mais que um ambiente de modelagem molecular computacional, integrado e intuitivo para descobertas científicas e simulações, ele conta com um versátil ecossistema que se torna possível incorporar dados díspares e permitir que os usuários de uma determinada organização acessem essas informações. (SCHRODINGER, 2022)(BEGINNING... , 2015). Contém uma vasta aplicação em análises de estruturas químicas (AZEVEDO; LOPE; ABRAMO, 2018), fármacos (KANDASAMY; SELVARAJ; MUTHUSAMY, 2022), aminoácidos (KOÇ; ÚNGÓRDÚ; CANDAN, 2022), que podem ser livremente modificados no programa. O Maestro é um portal simplificado para visualização estrutural e acesso a modelagem computacional de ponta e fluxos de trabalho de aprendizado de máquina para descoberta de medicamentos de moléculas pequenas em um curto intervalo de tempo (SCHRODINGER, 2022).

Nas imagens abaixo, obtidas através do Maestro, podemos verificar os nanotubos e suas respectivas quantidades de hidroxila.

Figura 8 – CNT visualizados a partir do programa Maestro. a) funcionalizado com 5% de hidroxila, b) funcionalizado com 10% de hidroxila, c) funcionalizado com 15% de hidroxila, d) funcionalizado com 20% de hidroxila e e) funcionalizado com 25% de hidroxila.



Fonte: Produção da autora.

O Maestro nos permite colocar o nanotubo com o glifosato com o espaçamento escolhido pelo pesquisador, que pode então ser direcionado a outros programas para o cálculo.

O programa para o cálculo utilizado no presente trabalho foi o MOPAC2016, considerando a escolha do programa o qual se ajusta melhor ao modelo de cálculo escolhido. O MOPAC2016 (Molecular Orbital Package) (TAYONE; DEL ROSARIO, 2016) se refere a um programa para análises semi-empíricas em mecânica quântica baseado nas aproximações Dewar e Thiel, permitindo trabalhar com estruturas moleculares.

O programa Jmol, também utilizado no presente trabalho, nos permite diversas análises da estrutura após o cálculo, incluindo a visualização dos CNT+OH_x+Glif após a filtragem ocorrer. O Jmol (*An Open Source Java viewer for chemical structures in 3D*) é um programa de fonte aberta do tipo Java para visualizar estruturas químicas, cristais e biomoléculas em três dimensões. Esse programa é compatível com todos os principais sistemas operacionais, como nos sistemas Windows, Mac e Linux/Unix. Nesse trabalho foi utilizado o sistema Linux (HERRAEZ, 2006).

Deve-se considerar a incerteza de programas de visualização, o que consideramos como dados de resultados são os arquivos de saída, obtidos no MOPAC2016, onde temos a posição de cada átomo, suas ligações, e todos os demais valores eletrônicos/energéticos da pesquisa.

5 MÉTODOS

O presente trabalho fez uso da modelagem computacional do método semi empírico. Foram realizadas tentativas com os métodos *Ab initio* e a teoria do funcional da densidade (DFT), mas pelo grande número de graus de liberdade dos sistemas estudados não foram possíveis de convergir os cálculos (as estruturas não otimizaram), logo o método que se adaptou melhor foram a aproximações semi-empíricas. A otimização de uma estrutura consiste em modificar as posições dos átomos para os colocar em mínima energia.

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Modelagem Computacional – La- Model sob a supervisão do Prof. Dr. Ihosvany Camps e num MacPro 13, 54 bits, com SSD de 1 T e HD de 750 MB, 2013, com sistema Linux Ubuntu contendo o Maes- tro2016 e Jmol. O LaModel conta com a seguinte estrutura: 2 servidores QuadCore com Linux CentOS 64bits e um servidor SGI com 24 núcleos e Linux CentOS 64bits.

Cada um dos servidores possuem os compiladores para Fortran e C++ 27 da Intel e pacotes matemáticos otimizados, sistema Message Passing Interface - MPI para rodar em paralelo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CALOR DE FORMAÇÃO

A primeira lei da termodinâmica afirma que a quantidade de calor que é absorvida ou liberada pelo sistema durante uma variação, depende de como essa variação ocorre (do quanto trabalho é feito durante o processo). Se temos um volume constante, o sistema não pode realizar trabalho e nem sofrer trabalho. Para esses casos o calor absorvido é igual a variação da energia do sistema (ÇENGEL et al., 2012). Em geral, nos preocupamos mais com processos em que a pressão é constante, cuja a quantidade de calor (q) absorvida durante esse processo tem um valor fixo obtida pela primeira lei: (**russel1994quimica**):

$$q = \Delta U - w \quad (19)$$

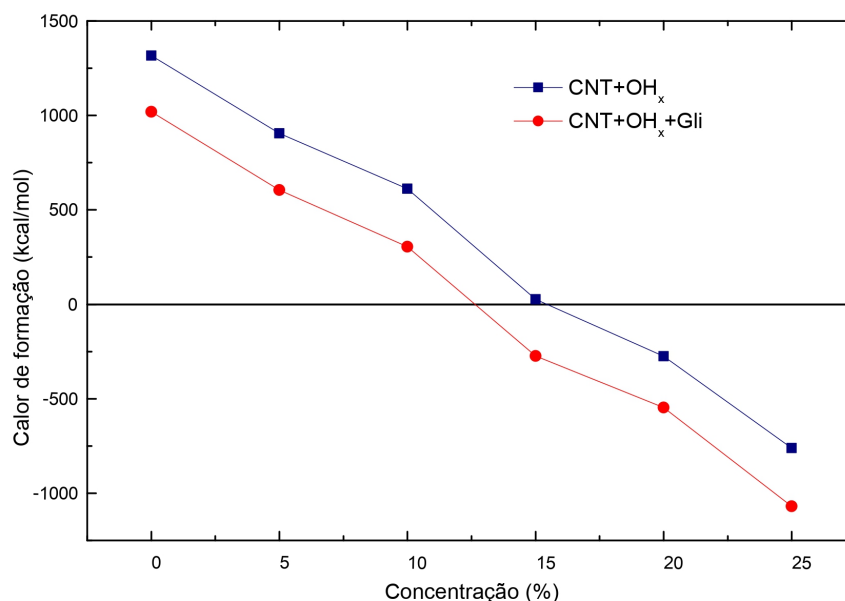
que nos diz que o calor absorvido durante o processo é igual ao aumento na energia do sistema menos qualquer trabalho realizado sobre o sistema. O calor absorvido sob condições de pressão constante é representado de um modo especial, chamado variação de entalpia, representada pela letra H , do sistema (**russel1994quimica**):

$$q = \Delta H \quad (20)$$

O calor de formação nos dá a variação da entalpia para uma dada reação química.

O aumento da concentração de OH nos CNT mostrou uma alteração monotônica (preserva a relação de ordem) decrescente do calor de formação tanto para os CNT+OH_x isolados como em presença de glifosato, os CNT+OH_x+Gli, de acordo com a figura abaixo:

Figura 9 – Valores do calor de formação em quilocalorias por mol (Kcal/mol) em função do aumento da concentração de OH nos CNT funcionalizados e nos sistemas CNT+OH_x+Gli.



Fonte: Autora.

O calor de formação decrescente com a concentração, indica ser mais favoráveis formar os complexos na medida que a quantidade de funcionalização aumenta.

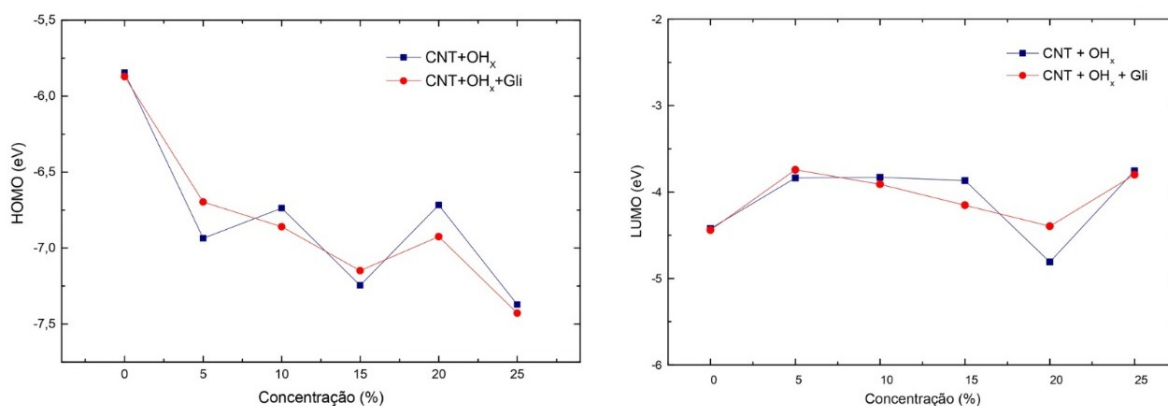
6.2 HOMO E LUMO

HOMO e LUMO são siglas que representam as energias dos orbitais de fronteira. O orbital molecular de maior energia é conhecido como HOMO (*highest occupied molecular orbital*), o orbital molecular de menor energia é o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) (ARROIO; HONÓRIO; SILVA, 2010).

A necessidade do estudo dessas energias está relacionada ao fato destas propriedades fornecerem informações sobre o caráter elétron-doador e elétron-aceitador de um composto, conseqüentemente, a formação de um complexo de transferência de carga.

Neste trabalho os valores de maior energia (HOMO) são monotonicamente decrescente tanto para os CNT+OH_x, quanto para os CNT+OH_x+Gli. Sofrendo uma deflexão crescente nos CNT+OH₂₀+Gli, e retornando a decrescer nos CNT+OH₂₅+Gli. Os valores de LUMO indicam seguir a mesma tendência, exceto o CNT+OH₂₀+Gli que tende a decrescer perante as demais estruturas.

Figura 10 – Valores para as energias dos Orbitais Moleculares de Maior Energia (HOMO) em elétron-volts (eV) e valores para as energias dos Orbitais Moleculares de Menor Energia (LUMO) em elétron-volts (eV).



Fonte: Autora.

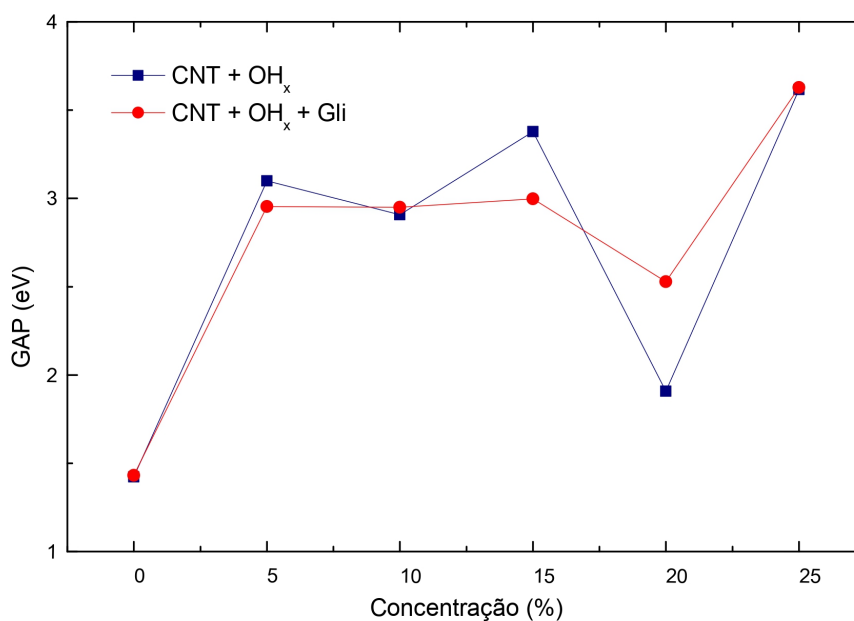
A literatura nos trás evidências de que os CNT funcionalizados com 0%, 10% e 20% de hidroxila são os que possuem maior energia HOMO (RIBEIRO; PASCOINI; KNUPP, 2017). Justificando o comportamento do gráfico, onde ocorre picos para esses valores nos CNT+OH.

As figuras que nos dão informações acerca do HOMO e LUMO que são de suma importância pois, através da energia desses orbitais é possível saber até que ponto cada estrutura é reativa. A energia HOMO mede o caráter doador de elétrons do composto, ou seja, quanto maior a energia HOMO maior a capacidade de doar elétrons. A energia LUMO mede o caráter do receptor de elétrons, então quanto menor a energia LUMO, menor a resistência à aceitação de elétrons (RIBEIRO; PASCOINI; KNUPP, 2017).

A distribuição eletrônica pode ser facilmente deformada se o LUMO estiver próximo, em energia, do HOMO, e então a polarizabilidade será grande. Porém, se o LUMO estiver muito acima do HOMO, como o caso do presente trabalho, um campo elétrico aplicado não pode alterar significativamente a distribuição eletrônica, e a polarizabilidade será pequena (ATKINS; DE PAULA, 2008).

Outra relevante informação que podemos obter na pesquisa é o valor do *Gap*. Em materiais semicondutores à temperaturas do zero absoluto (0 K), todos elétrons encontram-se na banda de valência. Neste estado o semicondutor tem características de um isolante. A medida que sua temperatura aumenta, os elétrons absorvem energia passando para a banda de condução. Esta “quantidade” de energia necessária para que o elétron efetue uma transição eletrônica, é conhecida na literatura como *Gap* de energia.

No presente estudo o *Gap* partiu de uma quantidade mínima na concentração CNT+OH₀₅+Gli, e alcançou uma quantidade máxima em CNT+OH₂₅+Gli. Considerando um valor decrescente em CNT+OH₂₀+Gli.

Figura 11 – Valores para o *gap* de energia em elétron-volts (eV).

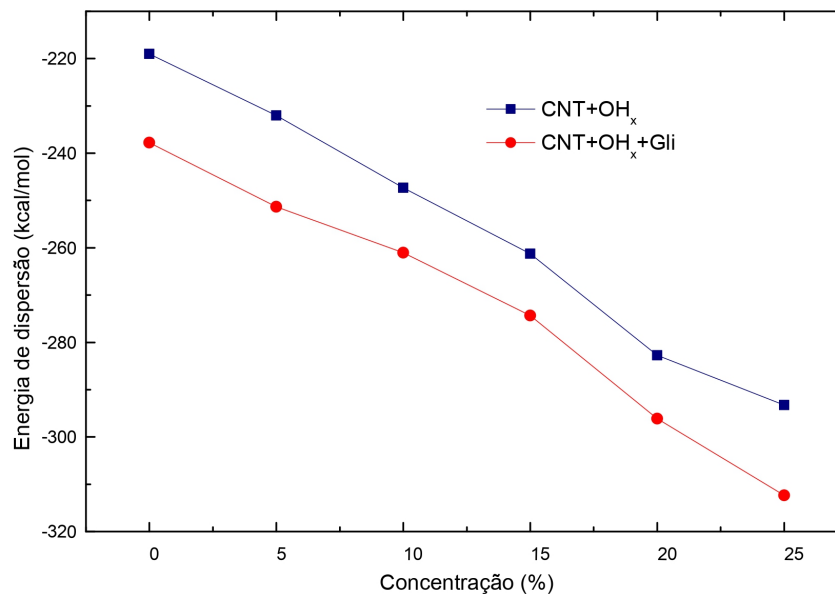
Fonte: Autora.

Moléculas com *gap* alto apresentam alta estabilidade molecular, e moléculas com *gap* baixo são altamente reativas (RIBEIRO; PASCOINI; KNUPP, 2017), observamos que o CNT+OH₂₅+Gli é o que consiste em uma maior estabilidade molecular.

6.3 ENERGIA DE DISPERSÃO

A energia de dispersão das moléculas/sistema diminui monotonicamente com o aumento da quantidade de OH ligados aos CNT. A diminuição da energia de dispersão ocorre com o aumento da quantidade de OH ligados aos CNT com a presença do glifosato.

Figura 12 – Valores da dispersão de energia para as moléculas de CNT+OH_x e para os sistemas CNT+OH_x+Gli em quilocalorias por mol (Kcal/mol)



Fonte: Autora.

A energia das interações de Hidrogênio decresce com o aumento dessas interações, de modo semelhante ao que ocorre na energia de dispersão. Isso era esperado, levando em consideração que uma estrutura ligada a outra aumenta o número de possibilidades de ocorrer interações de Hidrogênio, favorecendo a interação e diminuindo os valores de energia das ligações e da energia de dispersão, facilitando assim a adsorção de uma molécula polar em CNT funcionalizados.

Como a dispersão é sempre atrativa (reduzora de energia), a literatura afirma que as moléculas maiores são estabilizadas termodinamicamente pela energia de dispersão em comparação com sistemas menores (GRIMME; HUENERBEIN; EHRLICH, 2011). Considerando que energia de dispersão não se trata apenas de energia de Hidrogênio, duas camadas de grafeno, por exemplo (sem a presença de Hidrogênio), vão interagir devido as forças de dispersão (ZHANG; WU; GUO, 2013).

6.4 FORÇAS INTERMOLECULARES

Quando estamos estudando moléculas é relevante entender as forças entre elas e no que isso influenciará em nosso projeto. As interações entre moléculas possibilitam a formação de estados líquidos e sólidos (fase condensada) e as propriedades macroscópicas vem desse tipo de interação. Em geral, para separação moleculares relativamente grandes, a força é de atração, denominada força de van der Waals, e decresce rapidamente com o aumento da separação. Quando duas moléculas se aproximam tanto que suas nuvens eletrônicas se sobrepõem, a força se torna repulsiva e cresce rapidamente com a diminuição da separação (SEARS; SALINGER, 1978). Ou seja, as forças moleculares são atrativas apenas em uma

escala específica de distâncias.

Os principais parâmetros que definem as interações intermoleculares são a sua natureza (na qual estudaremos brevemente) e a polarizabilidade (HUNTER, 2004). A natureza das interações moleculares podem ser:

- Forças Coulombianas
- Forças de London
- Dipolo-dipolo
- Ligações de Hidrogênio

As interações do tipo forças Coulombianas são interações entre íons e moléculas polares. Isso gera um dipolo, ou seja, a molécula tem uma região positiva e uma negativa (SIPPEL; QUIOCHO, 2015). Quanto menor a distância entre o íon e o dipolo mais forte será a atração. Os CNT são apolares (ROCHA, 2015), mas devido a funcionalização com OH, eles se tornam polares no presente estudo.

As forças de Van der Waals são tanto interação Dipolo-dipolo, quanto interações de London. As interações Dipolo-dipolo são interações entre moléculas polares, e são mais acentuadas na fase sólida. Para duas moléculas que tem aproximadamente a mesma massa e tamanho, as forças dipolo-dipolo aumentam com o aumento da polaridade. As forças de London, são também conhecidas como forças de dispersão, que ocorrem quando compostos apolares interagem (ROZENBERG, 2002).

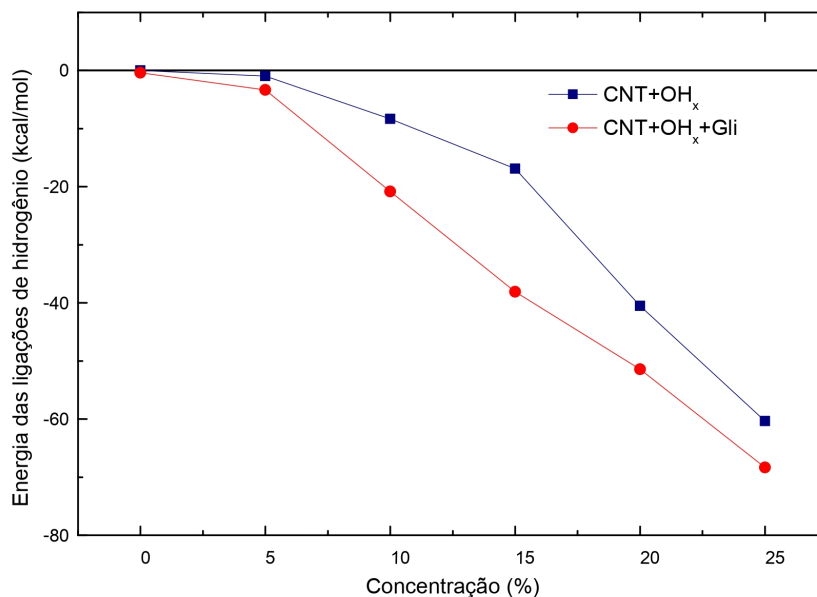
As interações que até agora mencionadas são universais, pois todas as moléculas participam. Há um outro tipo de interação, pertinente às moléculas que tem uma certa constituição. As ligações de Hidrogênio são de nosso principal interesse no presente estudo, e é uma interação atrativa de duas espécies que provém de uma ligação da forma $A-H \cdots B$, em que A e B são elementos muito eletronegativos e B tem um par isolado de elétrons. É comum dizerem que a ligação de Hidrogênio esteja limitada aos elementos N, O e F. (ATKINS; DE PAULA, 2008; BELKOVA; SHUBINA; EPSTEIN, 2005; HANSEN; DU; KJAERGAARD, 2014).

As ligações de Hidrogênio podem ser simétricas ou assimétricas. (CHANG, 2009; ROZENBERG, 2002). O nosso interesse em entender essas forças intermoleculares tem objetivo maior nas ligações de Hidrogênio, que tornam os nanotubos polares no presente estudo. O Glifosato é polar, logo, a interação entre eles é principalmente dipolo.

6.5 LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

As curvas de energia das ligações de Hidrogênio para os CNT+OH_x e para os CNT+OH_x+Gli foram decrescente em relação a quantidade de OH ligados aos CNT (figura 14). As estruturas do nanotubo funcionalizado na presença do glifosato e na ausência do glifoato se estabilizaram melhor a medida que aumentam o número de OH ligados aos CNT.

Figura 13 – Energia dos enlaces de Hidrogênio para CNT+OH_x e sistemas CNT+OH_x+Gli em quilocalorias por mil (Kcal/mol).

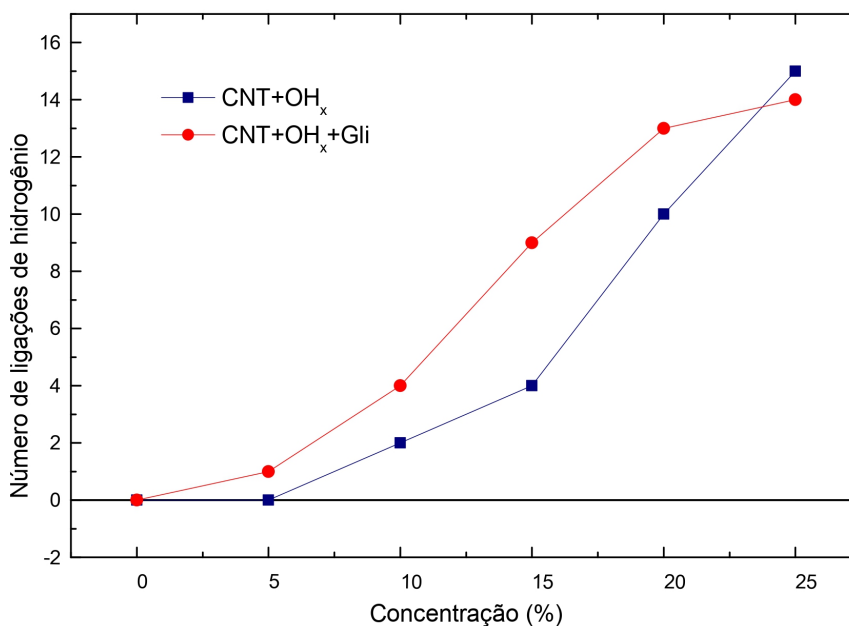


Fonte: Autora.

O aumento do número das ligações de Hidrogênio foi esperado devido ao aumento do número de OH, e o aumento para o sistema CNT+OH_x+Gli ocorreu pela estrutura com a capacidade de realizar ligações com os Hidrogênio do glifosato. Essas ligações são realizadas para gerar uma estabilidade interna com o aumento da quantidade de OH.

A presença do glifosato gera ligações de Hidrogênio devido à sua polaridade na busca de estabilidade, menor energia e maior entropia no sistema, mas priorizando a ligação com as Hidroxilas próximas a ele, portanto, a comparação do número de ligações de Hidrogênio não pode ser vista de forma biunívoca entre as moléculas de CNT+OH_x e dos sistemas CNT+OH_x+Gli. Isso indica que as ligações de Hidrogênio intrínsecos serão substituídas por ligações com o glifosato para gerar um sistema mais estável.

Figura 14 – Números correspondente as ligações de Hidrogênio.



Fonte: Autora.

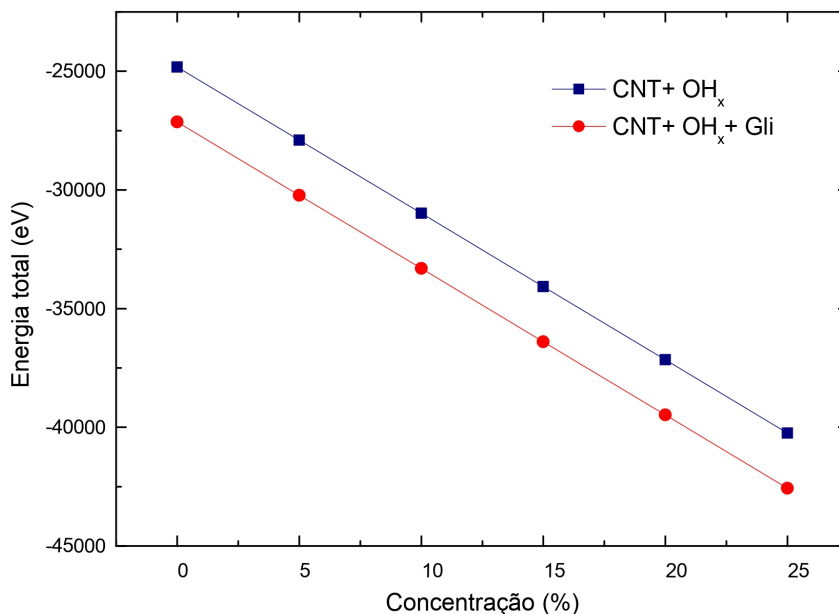
O número das ligações de Hidrogênio aumenta em função do aumento da concentração de OH nas moléculas de CNT funcionalizadas e nos sistemas CNT+OH_x+Gli .

6.6 ENERGIA TOTAL

Quanto maior a energia total do sistema, menos estável ele é, quanto menor a energia total, mais estável ele é (LAMBERT, 2002).

A energia total do sistema diminui monotonicamente com o aumento da quantidade OH ligados aos CNT. Logo, os dados experimentais indicam que o sistema tende a se estabilizar devido ao aumento da energia total.

Figura 15 – Valores da energia total para as moléculas de CNT+OH_x e para os CNT+OH_x+Gli sistemas em quilocalorias por mol (Kcal/mol)



Fonte: Autora.

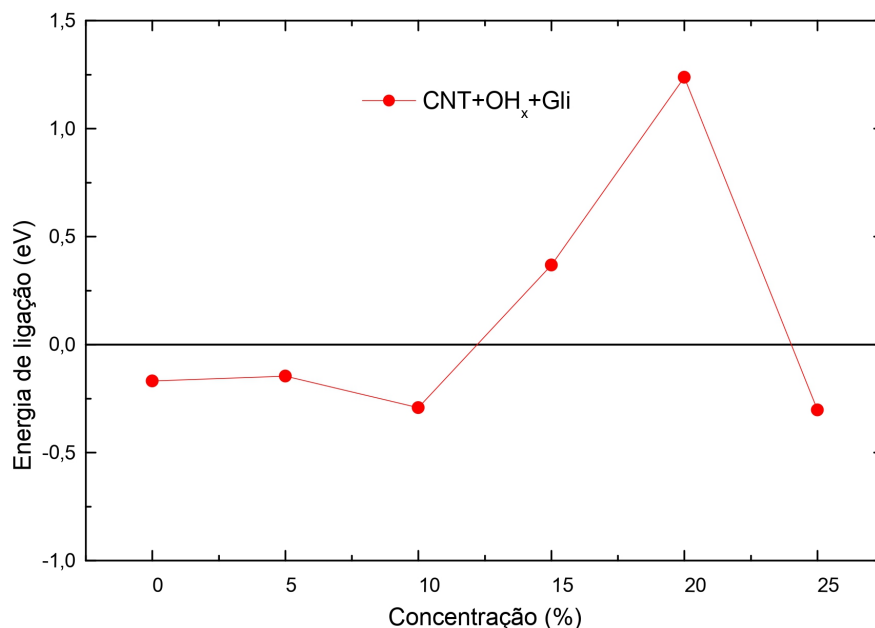
6.7 ENERGIA DE LIGAÇÃO

Veremos a seguir o conceito de erro de superposição do conjunto de bases, e a sua conexão com o cálculo da energia de ligação. Considerando dois sistemas distintos CNT+OH e Glifosato, a partir da sua interação temos um sistema resultante CNT+OH+Gli, e a energia de ligação E_{lig} envolvida no processo, é a diferença entre a energia do sistema final CNT+OH+Gli e a soma das energias dos sistemas iniciais isolados CNT+OH e Glifosato, observe a seguir:

$$E_{lig} = E_{CNT+OH+Gli} - (E_{CNT+OH} + E_{Gli\text{fosato}}) \quad (21)$$

O gráfico abaixo nos mostra a energia de ligação para os sistemas estudados no presente trabalho. Observe que o gráfico só contém informações dos nanotubos funcionalizados em contato com o glifosato, visto que o cálculo foi realizado apenas com as energias de ligações para átomo externos aos nanotubos funcionalizados, logo os valores para os CNT+OH sem a presença do glifosato possui valor 0. A energia de ligação seguiu linearmente para valores CNT+OH₅+Gli e CNT+OH₁₀+Gli, teve um aumento no CNT+OH₁₅+Gli, atingindo seu pico no valor CNT+OH₂₀+Gli, volta a decrescer para o valor CNT+OH₂₅+Gli, observe:

Figura 16 – Valores da energia de ligação para as moléculas de CNT+OH_x e para os CNT+OH_x+Gli sistemas eletron-volts (eV)



Fonte: Autora.

A tabela 1 descreve as ligações (também conhecido na literatura como enlaces) dos CNT+OH_x, as moléculas do glifosato. Os valores apresentados nos parênteses diz respeito a estes enlaces entre os átomos, que também foram descritos na tabela junto com o seu respectivo número no sistema que corresponde a posição do atomo na estrutura. Observamos que temos enlaces fracos, pois essa descrição das ligações esboçam suas respectivas ordens: enlace simples deve ser iguais a 1, enlaces duplos, iguais a 2, enlaces triplos iguais a 3, como temos valores muito menores que 1, temos uma fisissorção, logo, se trata de uma ligação não-covalente.

OH10	OH15	OH20
O262-O229(0.013)	O282-H256(0.048)	O305-O263(0.014)
O266-H240(0.038)	O282-H254(0.025)	O305-H264(0.033)
O266-O239(0.016)	O282-O255(0.020)	N307-H244(0.034)
H275-O229(0.036)	O282-O263(0.020)	N307-O243(0.013)
0	H295-O263(0.048)	H318-O263(0.013)
0	0	0

Tabela 1 – Enlaces dos CNT+OH às moléculas do glifosato

Valores que não foram apresentados na tabela não tiveram enlaces.

Os enlaces serem fracos indica que podemos ter uma fisissorção (BRUCH, 1983). Os demais valores não apresentados na tabela, não apresentaram enlaces.

Dentro do escopo dos resultados apresentados, podemos analisar a transferência de carga entre os CNT+OH_x e o glifosato. Considerando a carga do CNT isolado antes da

adsorção, Q_{CNT} , e a carga do mesmo CNT após a adsorção, $Q_{CNT+GLI}$, a transferência de carga é:

$$\Delta Q_{GLI} = Q_{CNT+GLI} - Q_{GLI} \quad (22)$$

Uma variação positiva, ou seja ΔQ_{Gli} significa que a transferência se deu dos CNT+OH_x para o glifosato, e uma variação negativa $\Delta Q_{Gli} < 0$ indica que a transferência foi do glifosato para os CNT+OH_x.

Os CNT funcionalizados isolados, e o glifosato isolado, tem carga zero, logo os CNT+OH_x+Gli tem carga zero também.

Segue a tabela com o valor das cargas do glifosato, ΔQ_{Gli} , para as distintas funcionalização do nanotubo:

%(OH)	ΔQ_{Gli}
05	-0,011019
10	0,014464
15	0,002794
20	0,045373
25	-0,006898

Tabela 2 – ΔQ_{Gli} para as distintas funcionalizações do CNT com OH.

Pelos valores das transferências de cargas, observamos que temos valores muito pequenos, confirmando a fisissorção. Quando se trata de quimissorção a transferência é maior.

7 CONCLUSÃO

Os problemas relativos ao uso de pesticidas sobre o meio ambiente são amplamente discutidos com estudos em várias áreas, principalmente da saúde, ambiental, química e física (DIEL; FRANCO; NUNES, 2021; ASLAM; KUO; DEN, 2021). Em conclusão, as análises indicam que os CNT+OH_x se tornam mais estáveis a valores CNT+OH₂₅+Gli, sendo o que melhor pode adsorver o glifosato. A indicação de uma possível fisissorção, devido ao baixo valor dos enlaces, é benéfica aos estudos pois torna possível uma reutilização do nanotubo.

Os dados teóricos, analisados a partir do: 1. calor de formação, 2. HOMO e LUMO, 3. energia de dispersão, 4. número das ligações de hidrogênio/energia das ligações de hidrogênio, 5. energia total e 6. energia de ligação, sugere que os CNT funcionalizados com OH, em maior quantidade de funcionalização, pode adsorver o glifosato e limitar seu efeito danoso ao meio ambiente.

Este trabalho tem como continuidade futuras, a simulação computacional do nanotubo funcionalizado em contato com o glifosato para diferente pH, visto que a mudança do pH do glifosato altera sua estrutura química, é possível observar para quais pH ocorrem uma melhor filtração do glifosato. Realizar medidas para nanotubos de diferentes comprimentos (mesmas funcionalizações) pode auxiliar na busca de entender a melhor estabilidade do complexo. Uma relevante proposta para trabalhos futuros, pode ser baseada em verificar a influência das ligações de OH nas energias totais, o que se tornaria necessário um tratamento estatístico.

Referências

- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. I. General method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 31, p. 459, 1959.
- ALLINGER, Norman L. **Química orgânica**. Espanha: Reverté, 1983. v. 1.
- ALMEIDA, R. P.; RODRIGUES, M. V.; IMPERADOR, A. M. Acute toxicity (CL50) and behavioral and morphological effects of a commercial formulation with glyphosate active ingredient in tadpoles of *Physalaemus cuvieri* (Anura, Leptodactylidae) and *Rhinella icterica* (Anura, Bufonidae). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, p. 1115, 2019.
- ARROIO, Agnaldo; HONÓRIO, Káthia M; SILVA, Albérico BF da. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. **Química Nova**, v. 33, p. 694, 2010.
- ASLAM, Mian Muhammad-Ahson; KUO, Hsion-Wen; DEN, Walter. Functionalized carbon nanotubes (Cnts) for water and wastewater treatment: Preparation to application. **Sustainability**, v. 13, p. 5717, 2021.
- ATKINS, Peter William; DE PAULA, Julio. **Físico-química biológica**. United States: LTC, 2008.
- AZEVEDO, L. A.; LOPE, F. V.; ABRAMO, C. Análise in silico de análogos de 1,2,3-triazol contra o lactato desidrogenase de *Plasmodium berghei*. **Anais do Seminário Científico do UNIFACIG**, v. 3, p. 1, 2018.
- B., Almeida; C., Luiz. **Introdução a química orgânica**. Brasil: Prentice Hall, 2004.
- BABY, Joseph; RAJ, Justin S; BIBY, Edwin T. Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. **International Journal of Biological and Chemical Sciences**, v. 4, p. 939, 2010.
- BANHART, Florian. Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials. **Nanoscale**, v. 1, p. 201, 2009.
- BASHEER, B. V.; GEORGE, J. J.; SIENGCHIN, A. Polymer grafted carbon nanotubes—Synthesis, properties, and applications: A review. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 22, p. 100429, 2020.
- BASTOS, M.; CAMPS, I. Interactions of lead with carboxyl and hydroxyl-decorated(10, 0) single-walled carbon nanotubes: First-principle calculations. **Applied Surface Science**, v. 285, p. 198, 2013.
- BEGINNING with Maestro. [S.l.]: Software Release, 2015.
- BELKOVA, Natalia V; SHUBINA, Elena S; EPSTEIN, Lina M. Diverse world of unconventional hydrogen bonds. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, p. 624, 2005.

- BENBROOK, Charles M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, p. 1, 2016.
- BINDER, K.; HORBACH, J.; KOB, W. Molecular dynamics simulations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 429, 2004.
- BOOTH, G. H.; THOM, A. J.; ALAVI, A. Fermion Monte Carlo without fixed nodes: A game of life, death, and annihilation in Slater determinant space. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, p. 054106, 2009.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. On the quantum theory of molecules. **Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers**, p. 1, 2000.
- BROVINI, Emília Marques; CARDOSO, Simone Jaqueline; QUADRA, Gabrielle Rabelo. Glyphosate concentrations in global freshwaters: are aquatic organisms at risk? **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 60635, 2021.
- BRUCH, LW. Theory of physisorption interactions. **Surface Science**, v. 125, p. 194, 1983.
- ÇENGEL, Yunus A et al. **Termodinâmica**. Universidad del Azuay: Biblioteca Hernán Malo González, 2012.
- CHANG, Raymond. **Química geral**. Brasil: AMGH Editora, 2009.
- CHEAPTUBES.COM. **OH Functionalized Carbon Nanotubes**. 2022, December. Disponível em: <<<https://www.cheaptubes.com/product-category/functionalized-carbon-nanotubes/oh-functionalized-carbon-nanotubes/>>>.
- CICCOTTI, G.; FERRARI, M.; SCHUETTE, C. Molecular dynamics simulation. **Entropy**, v. 16, p. 1, 2014.
- CLÁUDIO, V. J.; BOLZANI, V. S.; BARREIRO, E. J. Os produtos naturais e a química medicinal moderna. **Química Nova**, v. 29, p. 326, 2006.
- COMBES, J. M.; DUCLOS, P.; SEILER, R. The born-oppenheimer approximation. **Rigorous atomic and molecular physics**, p. 185, 1981.
- COSTA, C.; TEIXEIRA, J. P. Efeitos genotóxicos dos pesticidas. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 35, p. 19, 2012.
- COX, Caroline. Glyphosate (roundup). **J Pest Reform**, v. 18, n. 3, p. 3–16, 1998.
- DALL'AGNOL, Amélio. **A Embrapa Soja no contexto do desenvolvimento da soja no Brasil: histórico e contribuições**. Brasil: Brasília, DF: Embrapa, 2016., 2016.
- DIAS, A. G.; SOARES, R. O. Quiralidade em moléculas e cristais. **Química Nova**, v. 32, p. 2230, 2009.

- DIEL, Júlia C; FRANCO, Dison SP; NUNES, Isaac dos S. Carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles and their application as an adsorbent for the glyphosate removal in an aqueous matrix. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105178, 2021.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. Carbon nanotubes. v. 33, p. 331, 2000.
- DRESSELHAUS, MS; DRESSELHAUS, G; JORIO, A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, p. 247, 2004.
- DUKE, S. O. The history and current status of glyphosate. **Pest Management Science**, v. 74, p. 1027, 2018.
- ENDO, M.; IJIMA, S.; DRESSELHAUS, M.S. **Carbon nanotubes**. United States: Elsevier, 1996.
- FILHO, A. G. F. Souza; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, v. 30, p. 1695, 2007.
- FISCHER, F. C. **Hartree–Fock method for atoms. A numerical approach**. United States: John Wiley Sons Inc, 1977.
- GAVIRA, Muriel de Oliveira. Simulação computacional como uma ferramenta de aquisição de conhecimento. **Universidade de São Paulo**, 2003.
- GILL, P. K. J.; SETHI, N.; MOHAN, A. Glyphosate toxicity for animals. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, p. 401, 2018.
- GRIMME, Stefan; HUENERBEIN, Robert; EHRLICH, Stephan. On the importance of the dispersion energy for the thermodynamic stability of molecules. **Chemistry Europe**, v. 12, p. 1258, 2011.
- HAILE, James M. **Molecular dynamics simulation: elementary methods**. United States: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- HANSEN, Anne S; DU, Lin; KJAERGAARD, Henrik G. Positively charged phosphorus as a hydrogen bond acceptor. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, p. 4225, 2014.
- HANSSON, T.; OOSTENBRINK, C.; VAN, G. W. Molecular dynamics simulations. **Current opinion in structural biology**, v. 12, p. 190, 2002.
- HEDLUND, Baum. **Where is Glyphosate Banned**. 2021, August. Disponível em: <<<https://www.baumhedlundlaw.com/toxic-tort-law/monsanto-roundup-lawsuit/where-is-glyphosate-banned-/>>>.
- HERRAEZ, A. Biomolecules in the computer: Jmol to the rescue. **Biochemistry and Molecular Biology Education**, v. 34, p. 255, 2006.

- HIRLEKAR, R.; YAMAGAR, M.; GARSE, H. Carbon Nanotubes and Its Applications: a Review. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, v. 2, p. 17, 2009.
- HIRSCH, A.; VOSTROWSKY, O. Functionalization of carbon nanotubes. In: **FUNCTIONAL molecular nanostructures**. United States: Springer, 2005. p. 193.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. 864, 1964.
- HOWE, C. M.; BERRILL, M.; HELBING, B. D. Pauli; C. C. Toxicity of glyphosate-based pesticides to four North American frog species. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 23, p. 1928, 2004.
- HUNTER, C. A. Quantifying intermolecular interactions: guidelines for the molecular recognition toolbox. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, p. 5310, 2004.
- IBRAHIM, K. S. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. **Carbon Letters**, v. 14, p. 131, 2013.
- IJIMA, S.; AJAYAN, P. M.; ICHIHASHI, T. Growth model for carbon nanotubes. **Physical Review**, v. 69, p. 3100, 1992.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603, 1993.
- IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.
- J. J. STEWART, James. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. **Journal of computational chemistry**, v. 10, p. 209, 1989.
- JOURNAL, The Wall Street. **Bayer to Pay Up to \$10.9 Billion to Settle Lawsuits Over Roundup Weedkillers**. 2020, June. Disponível em: <<<https://www.wsj.com/articles/bayer-reaches-10-5-billion-settlement-over-weedkiller-roundup-11593017309>>>.
- JUNIOR, O. P. A.; SANTOS, T. C. R. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, p. 589, 2002.
- KANDASAMY, S.; SELVARAJ, M.; MUTHUSAMY, K. Structural exploration of common pharmacophore based berberine derivatives as novel histone deacetylase inhibitor targeting HDACs enzymes. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, v. 0, p. 1, 2022.
- KARPLUS, M.; MCCAMMON, J. A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. **Nature Structural Biology**, v. 9, p. 646, 2002.
- KARPLUS, M.; PETSCH, G. A. Molecular dynamics simulations in biology. **Nature**, v. 347, p. 631, 1990.

- KNUPP, W. G.; RIBEIRO, M. S.; MIR, M. Dynamics of hydroxyapatite and carbon nanotubes interaction. **Applied Surface Science**, v. 495, p. 143493, 2019.
- KOHN, V. V.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1, 1965.
- KOHN, W. Density functional theory. **Introductory Quantum Mechanics with MATLAB: For Atoms, Molecules, Clusters, and Nanocrystals**, 2019.
- KOÇ, E.; ÚNGÓRDÚ, A.; CANDAN, F. Antioxidant activities of *Alyssum virgatum* plant and its main components. **Structural Chemistry**, v. 33, p. 1, 2022.
- KUMAR, Amit; YU, Zhi-Guo; KLEMEŠ, Jiří Jaromír. A state-of-the-art review of greenhouse gas emissions from Indian hydropower reservoirs. **Journal of Cleaner Production**, v. 320, p. 128806, 2021.
- KUPSKE, C.; BARONIAND, S.; ZAMIN, L. Cellular Changes in Buccal Mucosa from Farmers Exposed to Glyphosate Alterações Celulares na Mucosa Bucal de Agricultores Expostos ao Glifosato. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, p. 105242, 2021.
- KUZMANY, H.; KUKOVECZ, A.; SIMON, F. Functionalization of carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 141, p. 113, 2004.
- LAMBERT, Frank L. Entropy is simple, qualitatively. **Journal of Chemical Education**, v. 79, p. 1241, 2002.
- LEIMKUHNER, B.; MATTHEWS, C. Molecular dynamics. **Interdisciplinary applied mathematics**, v. 36, p. 1, 2015.
- LIU, H. J.; CHAN, T. C. Properties of 4 Å carbon nanotubes from first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 66, p. 115416, 2002.
- MALLAKPOUR, S.; SOLTANIAN, S. Surface functionalization of carbon nanotubes: fabrication and applications. **RSC advances**, v. 6, p. 109916, 2016.
- MANTZALIS, Dimitrios; ASPROULIS, Nikolaos; DRIKAKIS, Dimitris. Filtering carbon dioxide through carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 506, p. 81, 2011.
- MARULANDA; J., Mauricio. **Carbon nanotubes**. United States: InTech, 2010.
- MIKOVSKI, D.; BASSO, J.; PAULO, S. Química medicinal e a sua importância no desenvolvimento de novos fármacos. **Revista Saúde e Desenvolvimento**, v. 12, p. 29, 2018.
- MOTTA, E. V.; RAYMANN, K.; MORAN, A. N. Glyphosate perturbs the gut microbiota of honey bees. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, p. 10305, 2018.

- MUÑOZ, Juan P; BLEAK, Tammy C; CALAF, Gloria M. Glyphosate and the key characteristics of an endocrine disruptor: A review. **Chemosphere**, v. 270, p. 128619, 2021.
- MURRELL, J. N.; SALEM, L. Energies of Excited Electronic States as Calculated with the Zero Differential Overlap Approximation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, p. 1914, 1961.
- ORIO, M.; PANTAZIS, A. D.; NEESE, F. Density functional theory. **Photosynthesis Research**, v. 102, p. 443, 2009.
- O'CONNELL; J, Michael. **Carbon nanotubes: properties and applications**. United States: CRC press, 2018.
- P. K, Chattaraj D. Chakraborty e. Princípios de estrutura eletrônica baseados em teoria funcional de densidade conceitual. **Ciência Química**, v. 12, p. 6264, 2021.
- PARR, Robert G. Density functional theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 34, p. 631, 1983.
- PEREIRA, A. M. Estudo ab-initio e DFT das nitrosaminas. **Universidade Federal da Paraíba**, 2008.
- POKLUDA, J. et al. Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications. **Progress in Materials Science**, v. 73, p. 127, 2015.
- POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 43, p. 61, 2004.
- POST, The Washington. **Bayer, maker of Roundup weedkiller, agrees to pay \$10 billion in cancer settlements**. 2020, June. Disponível em: <<<https://www.washingtonpost.com/business/2020/06/24/bayer-maker-roundup-weedkiller-agrees-pay-10-billion-cancer-settlements/>>>.
- PUTZ, M. V.; ORI, O. **Exotic Properties of Carbon Nanomatter: Advances in Physics and Chemistry**. United States: Springer, 2015.
- RIBEIRO, M. S.; PASCOINI, A. L.; KNUPP, W. G. Effects of surface functionalization on the electronic and structural properties of carbon nanotubes: A computational approach. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 781, 2017.
- ROCHA, Jessica Nion da. Tensioativos Gemini Dicatiônicos como Dispersantes de Nanotubos de Carbono, 2015.
- RODRIGUES, H. G.; BATISTA, M. T. A.; FONSECA, L. C. Efeitos de pesticidas sobre a fragilidade osmótica de eritrócitos-Uma breve revisão. **Biotemas**, v. 22, p. 7, 2009.
- ROZENBERG, Izrael Mordka. **Química geral**. [S.l.]: Editora Blucher, 2002.

- RUTTAN, W. V. Productivity growth in world agriculture: sources and constraints. **Journal of Economic Perspectives**, v. 16, p. 161, 2002.
- SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate pathways to modern diseases V: amino acid analogue of glycine in diverse proteins. **Journal of Biological Physics and Chemistry**, v. 16, p. 9, 2016.
- SCHRODINGER, E. Die Erfüllbarkeit der Relativitätsforderung in der klassischen Mechanik. **Annalen der Physik**, v. 382, p. 325, 1925.
- SCHRODINGER, Maestro. **Schrodinger**. 2022. Disponível em: <<<https://www.schrodinger.com/>>>.
- SCHWABL, Franz. **Quantum mechanics**. United States: Springer Science & Business Media, 2007.
- SEARS, Francis Weston; SALINGER, Gerhard L. **Termodinámica teoría cinética y termodinámica estadística**. [S.l.]: Reverté, 1978.
- SIPPEL, K. H.; QUIOCHO, F. A. Ion–dipole interactions and their functions in proteins. **Protein Science**, v. 24, p. 1040, 2015.
- SLATER. The electronic structure of atoms—the Hartree-Fock method and correlation. **Reviews of Modern Physics**, v. 35, p. 484, 1963.
- SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Physical Review**, v. 81, p. 385, 1951.
- SOLOMONS, TW Graham; FRYHLE, Craig B. **Química orgânica**. México: Limusa, 1999.
- STABACK, M.; SHIMADA, B. S.; SIMON, M. V. A AGRICULTURA E OS IMPACTOS NA INSEGURANÇA ALIMENTAR. **Revista Multidisciplinar de Educação e Meio Ambiente**, v. v. 2, p. 29, 2021.
- STEPHEN, D. O. The history and current status of glyphosate. **Pest Management Science**, v. 74, p. 1027, 2018.
- TAUHATA, S. B. F.; ARAÚJO, G. B.; ALVES, S. D. F. O. The glyphosate controversy: an update. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 87, p. 1, 2020.
- TAYONE, Janeth C; DEL ROSARIO, Romeo M. Molecular Modeling of Debromolaurinterol Isolated from Sea hare (*Aplysia kurodai*) Using MOPAC Software. **International Journal of Computer (IJC)**, v. 20, p. 42, 2016.
- THROWER, P. A. **Chemistry & Physics of Carbon**. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- TIAN, Yuan; GAO, Bin; MORALES, Verónica L. Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 557, 2012.

- TIMES, New York. **\$2 Billion Verdict Against Monsanto Is Third to Find Roundup Caused Cancer**. 2019, May. Disponível em: <<<https://www.nytimes.com/2019/05/13/business/monsanto-roundup-cancer-verdict.html>>>.
- _____. **Roundup Maker to Pay \$10 Billion to Settle Cancer Suits**. 2020, June. Disponível em: <<<https://www.nytimes.com/2020/06/24/business/roundup-settlement-lawsuits.html>>>.
- TSUIOSHI, Y.; CASTRO, C. P. Efeitos do glifosato nas plantas: implicações fisiológicas e agronômicas. **Informações Agronômicas**, v. 119, p. 1, 2007.
- VALATIN, J. G. Generalized hartree-fock method. **Physical Review**, v. 122, p. 1012, 1961.
- VERMA, Pragma; TRUHLAR, Donald G. Status and challenges of density functional theory. **Trends in Chemistry**, v. 2, p. 302, 2020.
- VOLLHARDT, P.; SCHORE, N.I E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. Brasil: Bookman Editora, 2013.
- VÁZQUEZ, D. E.; ILINA, N.; PAGANO, E. A. Glyphosate affects the larval development of honey bees depending on the susceptibility of colonies. **Plos One**, Bookman Editora, v. 13, p. 1, 2018.
- WAISSMANN, W. Agrotóxicos e doenças não transmissíveis. **Ciência Saúde Coletiva**, v. 12, p. 20, 2007.
- WARWICK, S. I.; BECKIE, J. H.; SMALL, E. Transgenic crops: new weed problems for Canada? **Phytoprotection**, v. 80, p. 71, 1999.
- XIA, Wei. Interactions between metal species and nitrogen-functionalized carbon nanotubes. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 630, 2016.
- ZHANG, L.; RANA, I.; SHAFFER, M. R. Exposure to glyphosate-based herbicides and risk for non-Hodgkin lymphoma: a meta-analysis and supporting evidence. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 781, p. 186, 2019.
- ZHANG, Yan; WU, Congyu; GUO, Shouwu. Interactions of graphene and graphene oxide with proteins and peptides. **Nanotechnology Reviews**, De Gruyter, v. 2, p. 27, 2013.