

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

TALES ALEXANDRE AVERSI FERREIRA

**MITIGAÇÃO DE PESTICIDAS COM O USO DE NANOTUBOS DE CARBONO - UM
ESTUDO DE MECÂNICA QUÂNTICA**

Poços de Caldas/MG

2023

TALES ALEXANDRE AVERSI FERREIRA

**MITIGAÇÃO DE PESTICIDAS COM O USO DE NANOTUBOS DE CARBONO - UM
ESTUDO DE MECÂNICA QUÂNTICA**

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 Rodriguez

Poços de Caldas/MG

2023

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

Aversi Ferreira, Tales Alexandre.

Mitigação de pesticidas com o uso de nanotubos de carbono: um estudo de mecânica quântica / Tales Alexandre Aversi Ferreira. - Poços de Caldas, MG, 2023.

64 f. : il. -

Orientador(a): Ihosvany Camps Rodriguez.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Nanotubos de carbono de parede simples. 2. Glifosato. 3. Mecânica quântica. 4. Método semiempírico. I. Camps Rodriguez, Ihosvany, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

TALES ALEXANDRE AVERSI FERREIRA

Mitigação de pesticidas com o uso de nanotubos de carbono - um estudo de Mecânica Quântica

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: 15 de fevereiro de 2023

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

Prof. Dr. Ademir João Camargo
Instituição: Universidade Estadual de Goiás

Prof. Dr. Breno Régis Santos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Ihosvany Camps Rodriguez, Professor do Magistério Superior**, em 15/02/2023, às 12:07, 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 **Breno Régis Santos, Professor do Magistério Superior**, em 27/02/2023, às 08:58, 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 **ADEMIR JOÃO CAMARGO, Usuário Externo**, em 27/02/2023, às 09:44, 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 **0922245** e o código CRC **53D56C36**.

Dedico esse trabalho ao meu filho Emmanuel
Freitas Ferreira, aos meus pais, amigos,
orientados e companheiros do grupo de estudos
espíritas Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

À Deus pela existência e tudo que deriva dela! \newline

Ao querido orientador, prof. Dr. Camps, por ter aceitado um idoso como orientado, pela paciência com uma pessoa com vícios estabelecidos na ciência e pela amizade que nasceu dessa interação.

À Letícia Carolaine pelo companheirismo e auxílio no trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física da Unifal pelo aprendizado proporcionado nas disciplinas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Unifal e a todos que, direta ou indiretamente, auxiliaram na confecção desse trabalho.

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

"Faz-se ciência com os fatos, como se faz uma casa com pedras; mas uma acumulação de fatos não é ciência, assim como um monte de pedras não é uma casa"
(Poincaré, 1902, p. 25)

RESUMO

Os pesticidas são agentes químicos que têm função de eliminar as pragas das lavouras para aumentar a produção de alimentos. No entanto, atingem a fauna, a flora e os seres humanos como tóxicos que geram doenças, mortes e efeitos ambientais indesejáveis. Nesse sentido, devido à crescente necessidade de produção de alimentos em larga escala e com crescente aumento da população, os pesticidas estão sendo usados em maior quantidade e se acumulam no meio, dentro da escala alimentar, sendo encontrados nos alimentos de origem animal e nos seres humanos como no leite materno. Portanto, estudos para minimizar os efeitos dos pesticidas e/ou eliminar seus efeitos após uso formam uma das abordagens científicas para manter a produção agrícola e, concomitantemente diminuir seus efeitos ambientais deletérios. Com esse objetivo, nesse trabalho, foi usado o nanotubo de carbono de parede simples funcionalizado com COOHs para verificar se poderiam servir de adsorvedores/filtros de pesticidas, no caso, o menos tóxico deles e mais usado no planeta, o glifosato. Dados semelhantemente obtidos para CNT funcionalizados com OH de dissertação oriunda do mesmo laboratório, foram incorporados. Foram feitos cálculos computacionais dentro do método semiempírico usando os programas Maestro-Schrödinger, MOPAC2016 e Jmol para verificar as variações estruturais e eletrônicas dos CNTs funcionalizados e desses na presença de glifosato. Os cálculos teóricos mostraram que o CNT-COOH25, i.e., com 25% de COOH ligado ao CNT apresentou a menor energia de ligação, portanto, maior entropia, mas o CNT-COOH15 adsorve melhor o glifosato do que as quantidades de 5, 10, 20 e 25%, e também em relação aos CNT-OHs com as mesmas concentrações, mostrando que o CNT-COOH pode servir de adsorvedor de glifosato na natureza para contê-lo ou retirá-lo do ambiente.

Palavras-chave: nanotubos de carbono de paredes simples; glifosato; mecânica quântica; método semiempírico.

ABSTRACT

Pesticides are chemical agents that have the function of eliminating pests from crops to increase food production. However, they reach the fauna, flora and human beings as toxic that generate diseases, deaths and undesirable environmental effects. In this sense, due to the growing need for food production on a large scale and with the growing population, pesticides are being used in greater quantities and accumulate in the environment, within the food scale, being found in foods of animal origin and human beings. humans in the breast milk. Therefore, studies to minimize the effects of pesticides and/or eliminate their effects after use is one of the scientific approaches to maintain agricultural production and, concomitantly, to reduce their environmental deleterious effects. In this way this work used a single-walled carbon nanotube functionalized with COOHs to verify whether they could serve as adsorbents/filters for pesticides, in this case, the least toxic of them and the most used on the planet, the glyphosate. Data similarly obtained for CNT-OH functionalized from a dissertation in the same laboratory were incorporated. Computational calculations were made within the semi-empirical method using the Maestro-Schrödinger, MOPAC2016 and Jmol programs to verify the structural and electronic variations of functionalized CNTs and those in the presence of glyphosate. Theoretical calculations showed that CNT-COOH₂₅, i.e., with 25% of COOH presented a minor total energy, i.e., greater entropy, however, the CNT-COOH₁₅ adsorbs glyphosate better than the amounts of 5, 10, 20 and 25%, and also in relation to the CNT-OHs with the same concentrations, showing that CNT-COOH can serve as a glyphosate adsorbent in nature to contain it or remove it from the environment.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; glyphosate; quantum mechanics; semi-empirical method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Eletromicrografias de nanotubos	39
Figura 2 - Eletromicrografias de nanotubos de parede única	21
Figura 3 - Principais vetores que caracterizam os nanotubos de carbono a partir de um plano hexagonal de carbonos	23
Figura 4 - Concentração dos CNTs.....	25
Figura 5 - Fórmulas estruturais planas de Kekulé das espécies carregadas de glifosato	27
Figura 6 - Estrutura tridimensional do glifosato com o nitrogênio em azul, o fósforo em cor alaranjada, os oxigênios em cor vermelha, os carbonos em cor cinza e os hidrogênios em cor branca	28
Figura 7 - Sistemas CNT-COOH+Gli com as concentrações de COOH de A. 5%, B. 10%, C. 15%, D. 20% e E. 25%	29
Figura 8 - Gráfico do calor de formação para as concentrações de CNT funcionalizados com OH de COOH na presença e na ausência de glifosato. Os menores valores ocorreram para os CNT funcionalizados na presença de glifosato e, dentre esses, o menor valor ocorreu para os funcionalizados com COOH.....	39
Figura 9 - Gráfico dos valores do potencial de ionização em elétron-volt [eV] das moléculas de CNT funcionalizados com OH e COOH na presença e na ausência de glifosato comparados para os pontos de quantidades de 0, 5, 10, 15, 20 e 25% para as moléculas funcionalizadas e sistemas com presença de glifosato.....	41
Figura 10 - Gráfico que mostra o número dos enlaces de hidrogênio nos CNT funcionalizados e nos sistemas com e sem glifosato com nanotubos funcionalizados com OH e COOH	42
Figura 11 - Energia dos enlaces de hidrogênio para CNT-COOHx e sistemas CNT-COOHx+Gli em quilocalorias por mol [kcal/mol].....	44
Figura 12 - Valores de dipolo total para as moléculas CNT-COOHx e para os sistemas CNT-COOHx+Gli.....	45

Figura 13 - Dados da energia de dispersão dos sistemas CNT com OH e COOH isolados e na presença de glifosato.....	46
Figura 14 - Valores para as energias dos Orbitais Moleculares de Maior Energia [HOMO] em elétron-volts [eV].....	47
Figura 15 - Valores para as energias dos Orbitais Moleculares de Menor Energia [LUMO].....	49
Figura 16 - Valores da energia total para as moléculas de CNT-OHx e CNT-COOHx e para os sistemas CNT-OHx+Gli e CNT-COOHx+Gli em elétron-volts [eV].....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da transferência de carga, distância dos nanotubos funcionalizados ao glifosato e Eb para CNT+OH e CNT+COOH.....	52
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Gli	Glifosato
CNT	Nanotubos de Carbono
COOH	Carboxila
OH	Hidroxila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos Específicos.....	19
2	DESENVOLVIMENTO.....	19
2.1	MATERIAIS E MÉTODOS	19
2.1.1	Nanotubos de carbono.....	19
2.1.2	Criação e Funcionalização dos CNTs	24
2.1.3	Glifosato.....	25
2.1.4	Sistemas CNT-Gli e CNT-COOH+Gli	27
2.1.5	Estudo teórico - A equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons.....	28
2.1.6	Aproximação adiabática ou de Born-Oppenheimer	29
2.1.7	Aproximação de Thomas-Fermi	30
2.1.8	Aproximação de Densidade Local [LDA]	31
2.1.9	Aproximação de Gradiente Generalizado [GGA]	32
2.1.10	Formalismo de Hatree-Fock	32
2.1.11	Métodos Semiempíricos	33
2.1.12	Software Maestro - Schrödinger.....	35
2.1.13	Software Jmol	35
2.1.14	Software MOPAC	35
2.1.15	Procedimento de cálculo.....	36
2.2	RESULTADOS E DISCUSSAO	36
2.2.1	CNTs puros e funcionalizados	36
2.2.2	Dados dos cálculos	37
2.2.2.1	Calor de Formação	37
2.2.2.2	Potencial de Ionização	38
2.2.2.3	Número de enlaces de Hidrogênio	40
2.2.2.4	Energia derivada dos enlaces de Hidrogênio	42
2.2.2.5	Dipolo Total	43
2.2.2.6	Energia de dispersão - inclui as energias de van der Waals	44

2.2.2.7	HOMO	45
2.2.2.8	LUMO	48
2.2.2.9	Energia total do sistema	48
2.2.2.10	Distâncias entre os CNT funcionalizados e o glifosato	49
2.2.3	Sobre os cálculos teóricos	52
2.2.3	Sobre a aplicação dos CNT-COOH como adsorvedores para glifosato	55
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56
	REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

A agricultura tem sido a maior fonte de contaminação ambiental por praguicidas (DRESSELHAUS, 2004; FROTA; SIQUEIRA, 2021) que, mesmo após vários anos de uso, são encontrados no fundo e superfície de águas, no solo (FAVA, 2005; KOLPIN, 2004; WORRALL, 2005) e na atmosfera (CLARK, 2003; DUBUS, 2000), o que gera perda da biodiversidade e a deterioração de habitats naturais (PAULI, 2009).

No entanto, a agricultura global enfrenta desafios e riscos para continuar a alimentar o planeta (CHEN *et al.*, 2014); estudos recentes mostram que este problema pode estar crescendo, visto que a demanda global de alimentos provavelmente dobrará até 2050, de acordo com o crescimento populacional (CHEN *et al.*, 2014), devido a um cenário de mudança climática e competição crescente por terra, água, trabalho e energia.

Considerando os pesticidas em geral, o abuso no seu uso tem levado a uma mudança de atitude da sociedade agrícola concernente a evitar danos ambientais e maior segurança alimentar (SABA; MESSINA, 2003), de fato, e, de um modo geral, os praguicidas oferecem um significativo risco à saúde humana (HAPEMAN *et al.*, 2003, SORENSEN *et al.*, 2003).

Existe uma grande variedade na classe de praguicidas, constituídas com diferentes princípios ativos, logo, com diferentes formas de ação biológica e eliminação no meio. Dentre as classes químicas encontradas há os organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, ditiocarbamatos, organoestênicos, dicarboximidas, bupiridílios, dinitrofenóis.

Pesticidas organoclorados têm sido associados com disfunções do sistema reprodutor, doença de Parkinson e toxicidades envolvendo o sistema neural central (KAMEL; HOPPIN, 2004).

Estudos sugerem que exposição aos organoclorados pode também estar ligado a defeitos em fetos, doenças respiratórias (GARRY *et al.*, 1996), e anormalidades do sistema imunológico (HANDY *et al.*, 2002) evidenciando uma toxicidade geral nos organismos animais (FARAHAT, 2003; SMULDERS, 2004).

Apesar de terem sido banidos a mais de 50 anos, praguicidas organoclorados permanecem no ambiente por décadas devido à sua longa vida média e podem tornar-se biologicamente concentrados, pois se movem através da cadeia alimentar

(MULENDAHL, 1999), tendo sido encontrados no leite humano (SANGHI *et al.*, 2003).

O envenenamento de crianças está associado com exposição materna aos praguicidas nas residências ou locais de trabalho (CERRILLO *et al.*, 2005; RIBAS-FITÓ *et al.*, 2005; WHYATT *et al.*, 2002;).

Praguicidas organofosforados são também conhecidos por seu efeito inibitório sobre a acetilcolinesterase causando uma variedade de efeitos, desde aumento de dificuldades na aprendizagem a retardamento da condução neural (PEEPLER, 2004). O clorotalonil tem um potencial para causar danos hepáticos e renais (SUZUKI *et al.*, 2004) conseqüentemente altera o metabolismo e a excreção de drogas. Em estudos feitos com ratos tratados oralmente com concentrações baixas e altas de piretróides, foram constatadas mudanças nas propriedades físico-químicas da bicamada da membrana plasmática dos eritrócitos e modificações na atividade de enzimas antioxidantes (NASUTI, 2003).

Dentre os herbicidas, o Roundup é o de uso mais comum no Brasil e no mundo (BAYLIS, 2000). Tem como princípio ativo o glifosato (N-fósforo metilglicina), cujo grupo funcional é a glicina substituída. O uso desse herbicida na agricultura iniciou-se em 1974 para o controle seletivo de ervas daninhas em lavouras de arroz, milho e soja. O glifosato é vendido em concentração de 48% (m/v) e as doses aplicadas são em torno de 5 L/ha (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002).

Atualmente, uma variedade de formulações contendo glifosato são produzidas nos Estados Unidos, Europa, Ásia e América do Sul e registradas em mais de 100 países, comercializadas com diferentes nomes (WILLIAMS; KROES; MUNRO, 2000). A agência de proteção ambiental norte-americana, que classifica os herbicidas pela sua toxicidade aguda em quatro categorias onde I o mais tóxico e IV o menos tóxico, classifica o glifosato como um herbicida de categoria IV.

Embora a toxicidade aguda do glifosato seja considerada baixa, alguns autores (SAWADA *et al.*, 1988) têm sugerido que o herbicida pode causar defeitos crônicos de nascimento em determinadas espécies de animais quando administrado em doses elevadas e por um período prolongado e, considerando a bioacumulação no organismo, ele se torna potencialmente tóxico. Um estudo sobre o efeito do glifosato em eritrócitos demonstrou alta lise dessas estruturas dentro das concentrações recomendadas pelo fabricante (RODRIGUES *et al.*, 2009).

Os produtos à 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.

Os sintomas da toxicidade aguda de glifosato em humanos, incluem dores abdominais, vômitos, excesso de líquido nos pulmões, dores de cabeça, perda de consciência, destruição de células vermelhas do sangue (SAWADA *et al.*, 1988), palpitações cardíacas, dormência facial, coceiras, formigamento, entre outros (TEMPLE; SMITH, 1992). Há também estudos que relacionaram o glifosato ao aumento da incidência de abortos entre 12 e 19 semanas de gravidez em mulheres de fazendeiros expostas a esse componente em Ontario, Canadá (ARBUCKLE; LIN; MERY, 2001).

Esse herbicida, não-seletivo, inibe o crescimento de plantas através de interferência na produção de aminoácidos aromáticos essenciais por inibição da enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintetase, que é responsável pela biossíntese do corismato, um intermediário na biossíntese da fenilalanina, triptofano e tirosina, fontes de metabólitos secundários como folatos, ubiquinonas e naftoquinonas; também inibe a síntese de clorofila, estimula a produção de etileno, reduz a síntese de proteínas e eleva a concentração do AIA (ácido indol acético) (HOAGLAND, 1990), em vegetais (KRUSE; TREZI; VIDAL, 2000; WILLIAMS; KROES; MUNRO, 2000).

O glifosato tem fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ e, na forma de sal de isopropilamina, apresenta-se acrescido do grupo $(CH_3)_2CHNH_3^+$ (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002). Em condições ambientais, tanto o glifosato quanto seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água (12g/L a 25°C, para o glifosato) e quase insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol; se funde a 200°C, possui densidade de 0,5g/cm³ e se apresenta estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a 60°C.

Os valores das ionizações encontrados na literatura (MALLAT; BARCELÓ, 1998; PASTORE *et al.*, 1990; WAUCHOPE, 1976) para o glifosato são: $pK_1=0,8$; $pK_2=2,16$; $pK_3=5,46$; $pK_4=10,14$ (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002).

O glifosato apresenta um comportamento de *zwitterion* quando se dissocia (CIKALO; GOODAL; MATTHEUS, 1996). Neste caso, nas primeiras dissociações, o glifosato perde os hidrogênios ligados ao oxigênio e apenas na última dissociação aquele ligado ao nitrogênio.

Considerando a ampla utilização de pesticidas atualmente, ainda mais com a

política governamental vigente de liberar o uso indiscriminado de agrotóxicos, o uso destes torna-se um problema de saúde pública devido ao envenenamento da população e animais (FROTA; SIQUEIRA, 2021) e, como o Brasil é o maior usuário de pesticidas no mundo desde 2008, o agravamento dos quadros de contaminação ambiental indica a necessidade de estudos e a avaliação dos efeitos dessas substâncias na saúde humana e animal.

O estudo de um método de eliminação/inativação/filtração do glifosato pode minimizar as ações tóxicas dos agrotóxicos via associação físico-químicas.

Um método para detecção e filtragem de substâncias no ambiente é o uso de nanotubos de carbono [CNTs] como filtros de pesticidas. No caso, estudar a possibilidade de filtrar o pesticida mais usado indicará a maior ou menor eficiência do uso desse material. Nanotubos de carbono existem na natureza e são fabricados especificamente para uma dada proposta (ARORA; ATRI, 2020).

Os CNTs têm uma ampla área de aplicação como no tratamento do câncer para o transporte de drogas para as células tumorais, mostrando uma alta eficiência (YAN et al., 2019), com aplicação promissora no tratamento de água doce para torná-la potável (ARORA; ATRI, 2020).

Os CNTs têm mostrado um papel especial na nanociência e tecnologia com propriedades físico-químicas determinadas pelo seu tamanho diminuto porém, com grande área superficial e propriedades eletrônicas singulares que dependem de suas características geométricas (DAI, 2002).

Portanto, o objetivo desse trabalho, com o auxílio da computação e mecânica quântica, foi estudar a utilização de nanotubos de carbono (CNTs) ligados à carboxila como filtros para o glifosato.

Será usada a simulação computacional baseada no método semiempírico, para investigar as interações do glifosato com os nanotubos de carbono de paredes únicas puro (CNT) e funcionalizados com os agrupamentos orgânicos de carboxila (CNT-COOH).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Usar a simulação computacional baseada no método semiempírico, para investigar as interações do glifosato com os nanotubos de carbono de paredes únicas (CNT), funcionalizados com os agrupamentos orgânicos de carboxila (CNT-COOH_x) e comparar com CNTs funcionalizados com OH, feito concomitantemente, mas em outro trabalho de mestrado do mesmo laboratório.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Verificar em qual quantidade de COOH ligados ao CNT ocorrerá o sistema com maior estabilidade físico-química.
- b) Verificar qual tipo de funcionalização gera nanotubos mais estáveis, com OH ou com COOH.

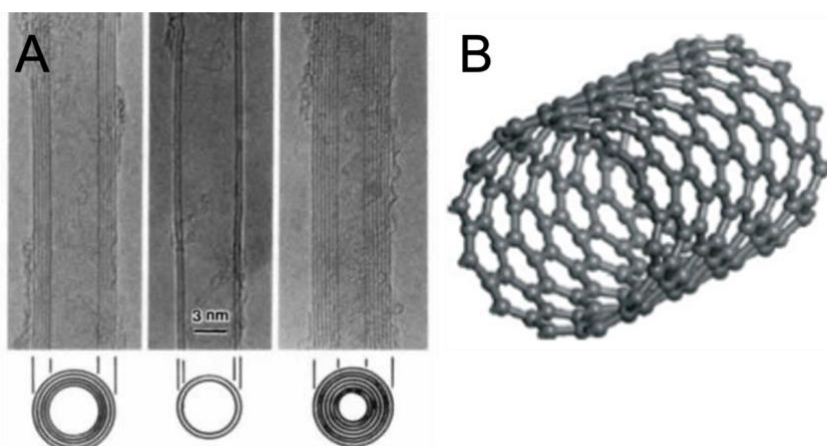
2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1. Nanotubos de Carbono

O nanomaterial CNT, surgiu em 1991, foi observado por Iijima (IIJIMA, 1991) com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão, como outra forma alotrópica do carbono além do diamante, grafite e fulerenos. O trabalho de Iijima demonstrou a formação de cilindros concêntricos (dois ou mais), com espaçamento de 0,34nm, diâmetro externo da ordem de 4,30nm, diâmetro do cilindro interno da ordem de 2,2nm e comprimentos de até 1 μ m (IIJIMA, 1991) (figura 1).

Figura 1 – A. Eletromicrografias de nanotubos. B. estrutura molecular tridimensional



Fonte: A. IIJIMA (1991, p. 56); B. autor (2023).

Legenda: A. Eletromicrografias de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. B. Esquema de um nanotubo de carbono de parede única.

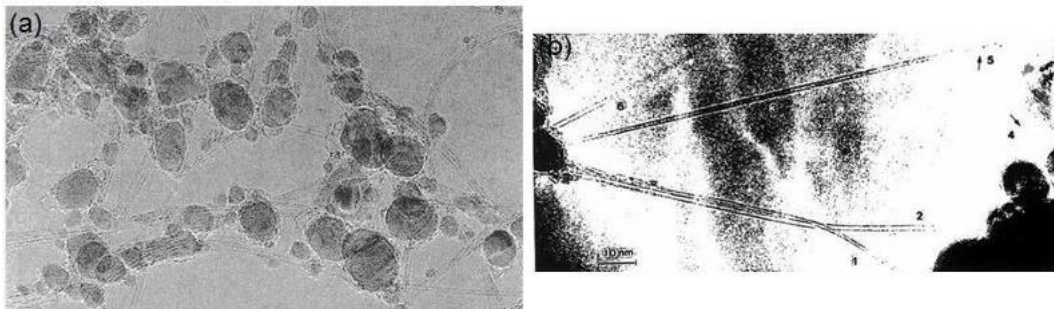
Por essa razão, estes foram nomeados de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês: “Multi- Wall Carbon Nanotubes” - MWCNTs) (IIJIMA, 1991).

Em 1993, Iijima e ICHIHASHI (BETHUNE *et al.*, 1993; IIJIMA; ICHIHASHI, 1993) conseguiram sintetizar pela primeira vez o nanotubo de carbono de parede única, o SWCNT (do inglês: “Single-Wall Carbon Nanotube” - SWCNT), utilizando para

isso catalisadores metálicos (figura 2) (BETHUNE *et al.*, 1993; IIJIMA; ICHIHASHI, 1993).

Em resumo, os CNTs são estruturas cilíndricas, cujas paredes são formadas por átomos tri-coordenados, apresentando simetria axial e uma conformação espiral que gera a quiralidade.

Figura 2 - Eletromicrografias de nanotubos de parede única



Fonte: IIJIMA; ICHIHASHI (1993, p.603).

Na figura 3 está apresentada a rede hexagonal bidimensional do grafeno. Sua célula unitária é definida pelo vetor quiral \vec{C}_t , que é escrito em termos dos vetores de rede do grafeno, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 juntamente com o vetor translação \vec{T} (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2004), definido como vetor quiral \vec{C}_h que determina a circunferência do nanotubo:

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

onde os valores de n e m são números inteiros arbitrários que vão caracterizar a estrutura do CNT. A união dos pontos O com A e B com B', forma uma parte do CNT.

O vetor translação \vec{T} (\vec{OB}) é aquele que define a periodicidade da rede na direção do eixo do tubo (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

Uma das características dos CNTs é o seu diâmetro d_t e seu ângulo quiral(θ), que são diretamente relacionados com o comprimento do vetor quiral via a equação abaixo:

$$|\vec{C}_h| = \pi d_t \quad (2)$$

e com a orientação do mesmo em relação à folha de grafeno (figura 3). Os valores de d_t e θ estão relacionados com os índices (n, m) pela expressão

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

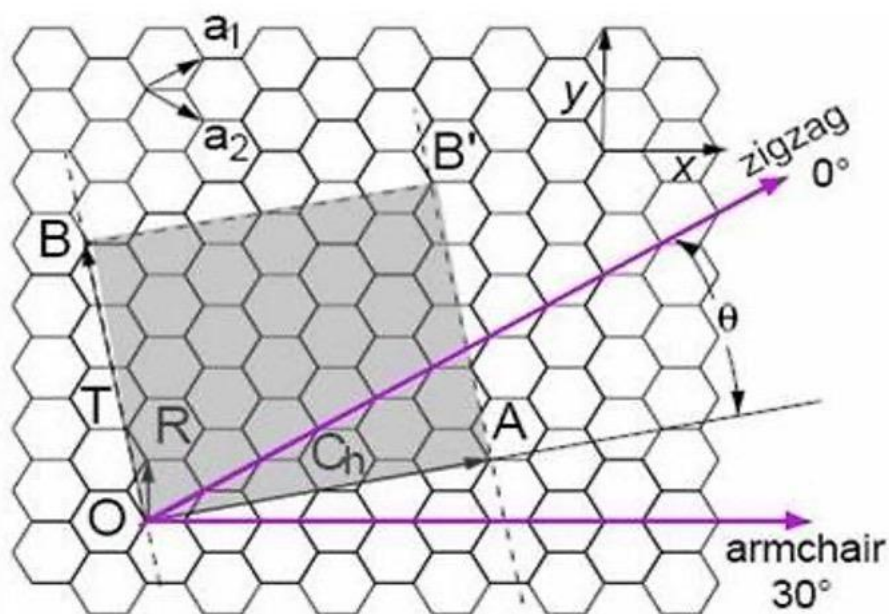
que é o parâmetro para o grafeno, e $a_{c-c} = 0,142 \text{ nm}$ é a distância da ligação C-C entre os primeiros carbonos vizinhos.

O ângulo entre os vetores quirais (figura 3) é dado por:

$$\cos \theta = \frac{c_h \cdot a_1}{|\vec{c}_h| a_1} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}} = n \cdot \frac{\vec{a}_1}{|\vec{c}_h|} \quad (4)$$

É através do vetor quiral que se obtém informações das denominações quirais e aquirais que caracterizam física e eletronicamente os CNTs. Os CNTs 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 $m \neq 0$ (SAITO; DRESSELHAUS; DRESELHAUS, 1998, WONG; AKINWANDE, 2010).

Figura 3 - Principais vetores que caracterizam os nanotubos de carbono a partir de um plano hexagonal de carbonos



Fonte: Adaptado de DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. (2004).

Para a proposta de usar a associação de CNTs com carboxila para filtros na presença de glifosato, será utilizada o método semiempírico implementado no código MOPAC 2016 e a aproximação da densidade local (LDA) para o potencial de correlação de troca.

As variações da carga da transferência entre os CNTs e a glifosato [Gli] serão calculadas usando a seguinte expressão:

$$\Delta Q_{glif} = \Delta Q_{glif}^{ads} - \Delta Q_{glif}^{iso} \quad (5)$$

onde ΔQ_{glif}^{ads} é a carga total no glifosato após a adsorção, e ΔQ_{glif}^{iso} é a carga do glifosato isolado.

As energias de ligação (E_b) para a glifosato absorvida nos CNTs foram calculadas usando a seguinte expressão:

$$E_b = E_{CNT+glif} - E_{CNT} - E_{glif} \quad (6)$$

onde E_{CNT} e E_{glif} são as energias para o CNT e glifosato, respectivamente, $E_{CNT+glif}$ é a energia do CNT+Gli.

A estabilidade das ligações C-C sp^2 nos CNTs conferem-lhe pouca reatividade, por isso e para indicar a necessária solubilidade dos CNTs em contato com o glifosato, os CNTs foram funcionalizados com COOH para, também, otimizar a dispersão da interação com a matriz do material em questão.

2.1.2 Criação e funcionalização dos CNTs

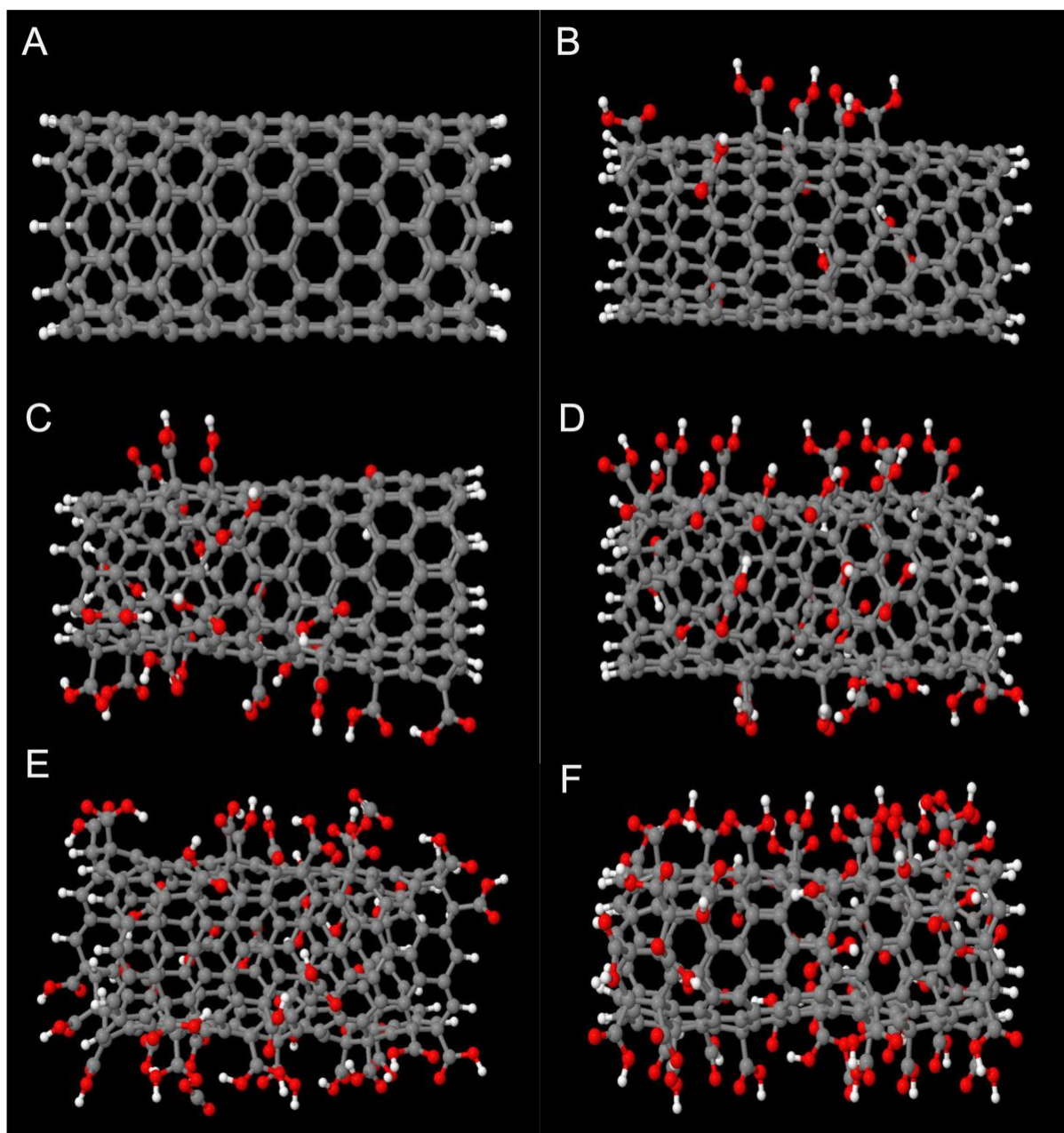
Os nanotubos foram gerados com o software 'Virtual NanoLab'. Um software com interface gráfica que disponibiliza modelagem em escala atômica (SRIVASTAVA; JAIN; NAGAWAT, 2013). A funcionalização, ligação de elementos externos, foi realizada incorporando COOHs no lugar dos H de alguns carbonos sp^2 dos CNTs.

Em termos práticos, a funcionalização pode ser induzida quimicamente ou termicamente.

A apolaridade e estabilidade das ligações C-C dos CNTs dificulta sua solubilidade em água (KUZMANY *et al.*, 2004), e o tratamento químico sintético (MALLAKPOUR; SOLTANIAN, 2016) funcionalizando-os, permite melhorar a solubilidade e reatividade dos CNTs, e, no caso deste trabalho, foi feita a funcionalização covalente usando COOHs com intuito de estudar esses materiais com a capacidade de se solubilizar em água, pois os glifosatos são usados no solo com algum grau de umidificação.

A funcionalização covalente de Cs dos CNTs com COOH muda a hibridação sp^2 para sp^3 , tal que, a mudança estrutural deve gerar uma modificação conformacional (figura 4).

Figura 4 – Concentração dos CNTs



Fonte: Autor (2023).

Legenda: A. CNT não funcionalizado. B. CNT funcionalizado com 5% de COOH. C. CNT funcionalizado com 10% de COOH. D. CNT funcionalizado com 15% de COOH. E. CNT funcionalizado com 20% de COOH. F. CNT funcionalizado com 25% de COOH.

Foram funcionalizados CNTs com 5, 10, 15, 20 e 25% de COOHs para os cálculos eletrônicos e estruturais via software o MOPAC2016.

2.1.3 Glifosato

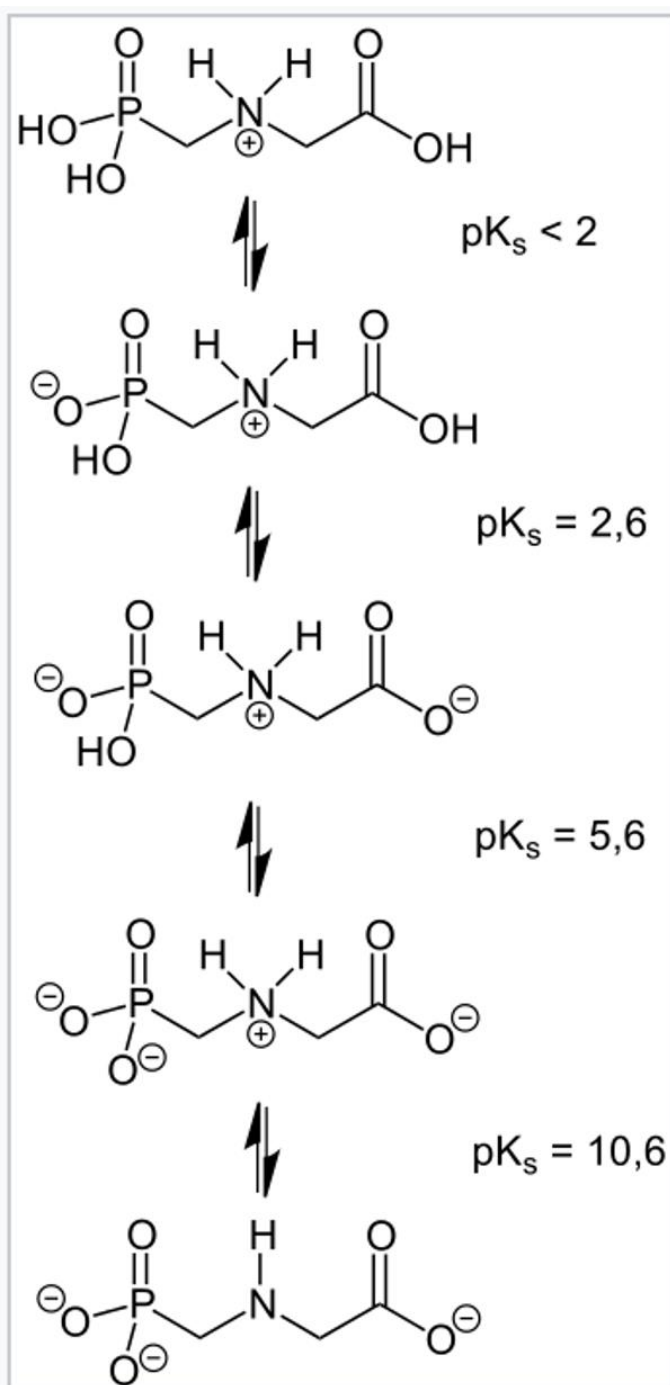
O glifosato possui configuração de cargas em função do meio, i.e., do pH do meio.

$$pH = -\log_{10} [H^+] \quad (7)$$

Em solução aquosa, o pH do meio, devido à concentração de H_3O^+ , gera a ionização dos OHs das carboxilas e/ou do H do grupo amina do glifosato (figura 5), em função do pKa.

$$pH = pK_a - \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (8)$$

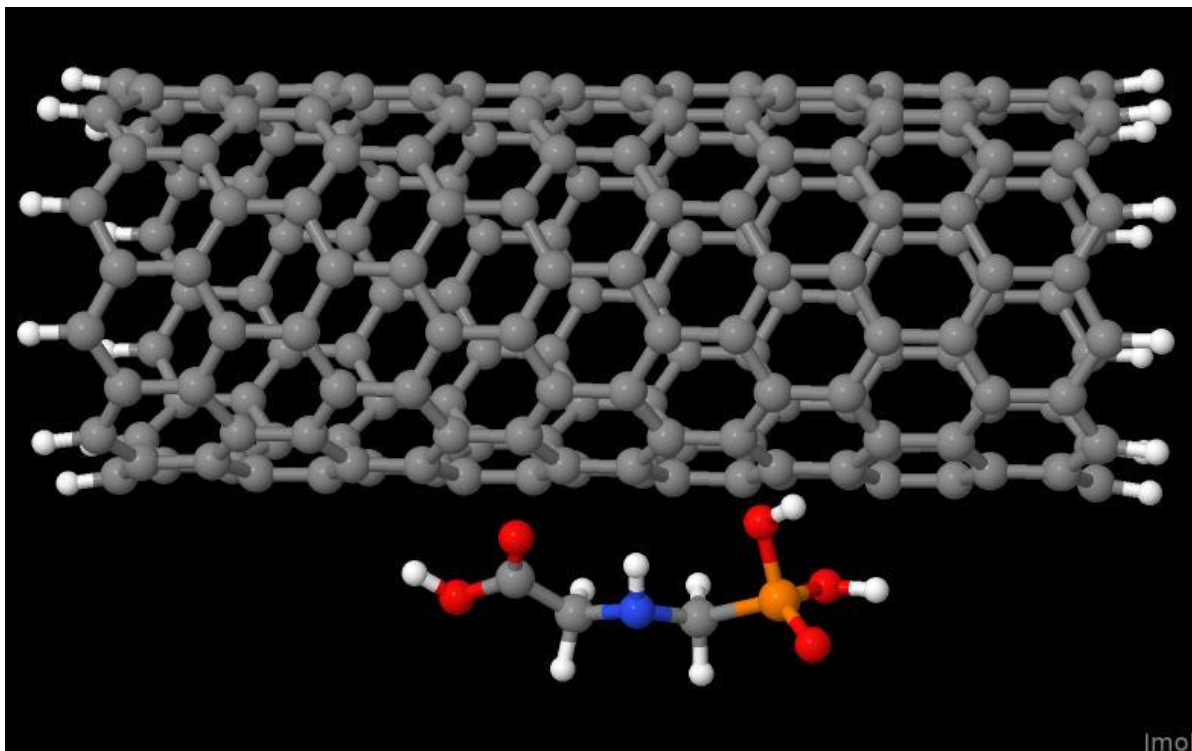
Figura 5 - Fórmulas estruturais planas de Kekulé das espécies carregadas de glifosato



Fonte: Autor (2023).

O glifosato isolado ou em estado gasoso tem somatório de carga igual a zero sem ionização de OHs ou N, o que não ocorrerá em presença de água para qualquer valor de pH (figura 6).

Figura 6 - Estrutura tridimensional do glifosato com o nitrogênio em azul, o fósforo em cor alaranjada, os oxigênios em cor vermelha, os carbonos em cor cinza e os hidrogênios em cor branca



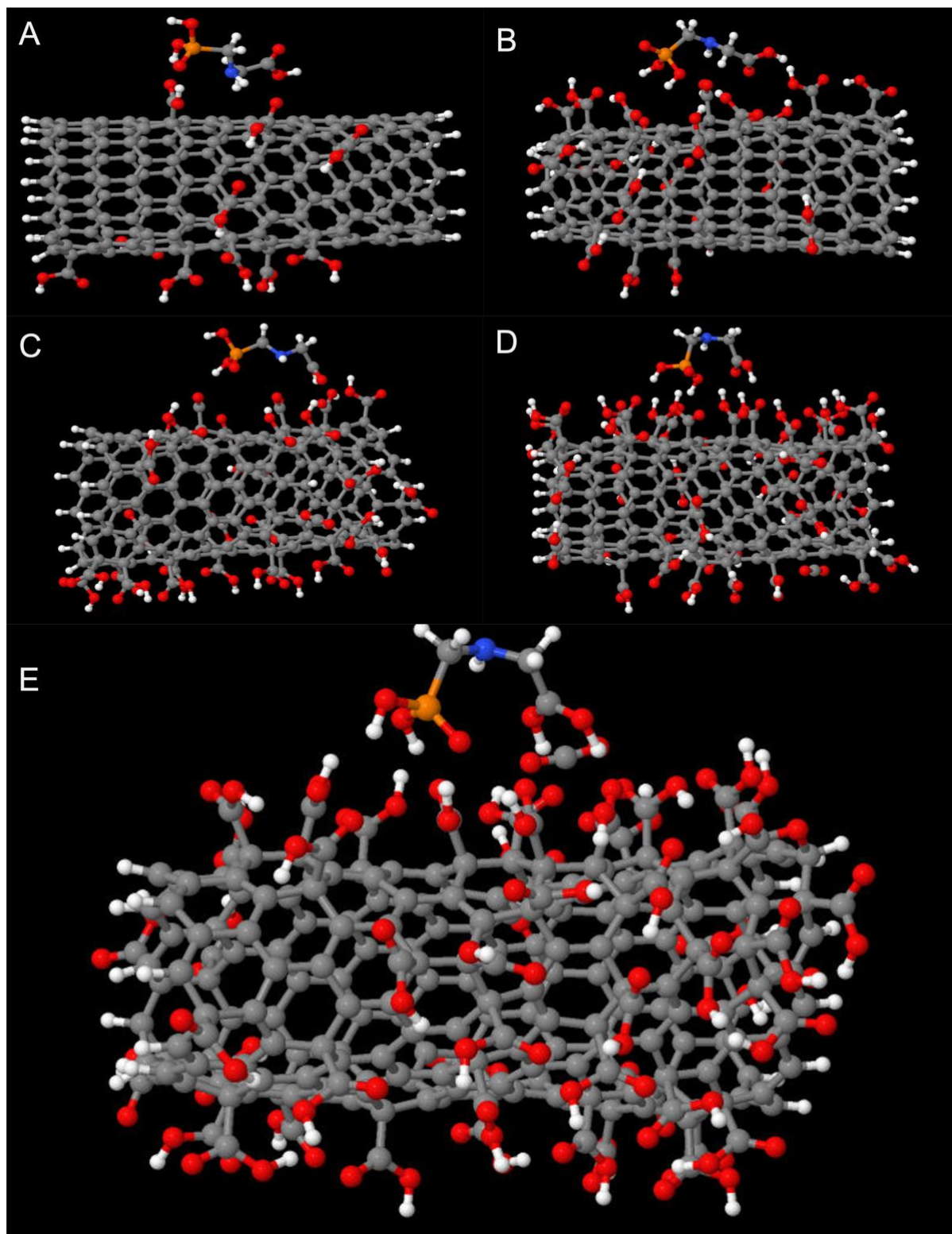
Fonte: Autor (2023).

2.1.4 Sistemas CNT-Gli e CNT-COOH+Gli

As estruturas feitas no Maestro foram colocadas para os cálculos no programa MOPAC2016, primeiramente as estruturas foram otimizadas isoladamente, em seguida, foram otimizadas os sistemas CNT-Gli e, finalmente, todos os CNT-COOH+Gli (figura 7).

Figura 7 - Sistemas CNT-COOH+Gli com as concentrações de COOH de A. 5%, B.

10%, C. 15%, D. 20% e E. 25%



Fonte: Autor (2023).

2.1.5 Estudo teórico - A equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons

A simulação computacional baseada em métodos semiempíricos faz uso da mecânica quântica com intuito de resolver a equação de Schrödinger dada pela função de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ do mesmo (no estado estacionário); que é obtida através da equação de Schrödinger independente do tempo, para todas as partículas (elétrons e núcleos), cuja forma é dada pela seguinte expressão (SCHRÖDINGER, 1926).

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (9)$$

sendo \hat{H} o operador Hamiltoniano, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ a função de onda do sistema, $E(\vec{r}, \vec{R})$ as coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. O operador Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{R}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (10)$$

em que \hat{T}_n é o operador da energia cinética nuclear, \hat{T}_e , o operador da energia cinética eletrônica, \hat{V}_{en} o operador energia potencial referente à atração elétron-núcleo, \hat{V}_{ee} o operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron e o \hat{V}_{nn} o operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo.

Para que se possa prever os fenômenos exibidos pela matéria a partir da equação 9, é fundamental que se tenha um formalismo que descreva de maneira rigorosa a natureza quântica dos elétrons tratando as correlações eletrônicas com exatidão.

Como a equação de Schrödinger não possui solução exata para sistemas de muitos corpos, isto é, soluções analíticas exatas desta equação não existem para sistemas moleculares de um modo geral, se faz necessário utilizar aproximações, porém, mínimas e controladas, para que sejam sistematizadas e melhoradas.

2.1.6 Aproximação adiabática ou de Born-Oppenheimer

A ideia simplificada de Born e Oppenheimer é separar a função de onda molecular em função de onda eletrônica e função de onda nuclear, porém, para que isso seja possível, é necessário considerar que a massa do núcleo atômico seja cerca

de duas mil vezes maior que a massa da nuvem do elétron, ou seja, considera-se que o núcleo esteja parado (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Realizando essa aproximação, o termo energia cinética nuclear \hat{T}_n na equação 10 pode ser desprezado, gerando assim um novo Hamiltoniano chamado Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{ee} :

$$\hat{H}_{ee} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext} \quad (11)$$

tal que,

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \quad (12)$$

O termo de energia potencial em relação à repulsão núcleo-núcleo é considerado constante e os termos \hat{T}_e e \hat{V}_{ee} são universais para quaisquer sistemas de muitos elétrons. O que caracteriza o sistema é o termo \hat{V}_{ext} , pois se refere à energia de interação entre os elétrons e os núcleos. 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.

Contudo, embora esta aproximação seja útil, o problema eletrônico permanece sem solução exata. Logo, para resolver essa equação, recorre-se a outras aproximações como a de Thomas-Fermi que leva em consideração que as componentes da energia são escritas em função da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ com o potencial variando suavemente com \vec{r} .

2.1.7 Aproximação de Thomas-Fermi

A teoria de Thomas-Fermi, publicada independentemente por L. H. Thomas e E. Fermi (THOMAS, 1927) é uma aproximação semi-clássica proposta para resolver problemas de muitos elétrons, baseada no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres (UEHLING; UHLENBECK, 1933).

Foi Dirac, em 1931 que adicionou à teoria de Thomas-Fermi o efeito de troca, embora que, mesmo após isso, ela não representasse um progresso, pois o termo de energia cinética era aplicável somente para um gás homogêneo de elétrons livres e não faz uso da auto consistência no cálculo de energia total (MARTIN, 2004).

Os conceitos modernos da Teoria do Funcional Densidade que levaram aos métodos de cálculo em função dos orbitais moleculares, foram estabelecidos a partir de dois trabalhos: o primeiro realizado por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 (HOHENBERG; Kohn, 1964), chamado “Gás de Elétons Não Homogêneo”, que demonstrou que a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina de maneira unívoca todas as propriedades de estado fundamental dessa molécula, e o segundo, proposto por Kohn e Sham em 1965 (Kohn; SHAM, 1965), que aplicou as “Equações Autoconsistentes incluindo efeitos de troca e correlação”, isto é, deduziram as equações necessárias para que a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ fosse calculada utilizando procedimentos baseados no método variacional.

Essa fundamentação está em dois teoremas propostos por Walter Kohn e seu aluno francês Pierre Hohenberg, que realizaram a conexão entre a densidade eletrônica e a equação de Schrödinger para muitas partículas (Kohn; SHAM, 1965). Esta foi uma teoria revolucionária pela simplicidade e exatidão e, com o desenvolvimento de computadores, permitiu que as equações-chave desta teoria, as equações de Kohn-Sham (KS), pudessem ser resolvidas para sistemas cada vez mais complexos (Kohn; SHAM, 1965), permitindo a aplicação das equações na física do estado sólido, no estudo de metais, semicondutores e outros sistemas.

2.1.8 Aproximação de Densidade Local [LDA]

Historicamente a LDA é a aproximação para o funcional de troca e correlação mais simples. Ela assume que o funcional de troca e correlação é puramente local, e para sistemas com densidade eletrônica uniforme, ela é exata. Essa aproximação é baseada no modelo de gás de elétrons:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (13)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca-correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo e de densidade $\rho(\vec{r})$ constante.

Portanto, espera-se que ela descreva bem sistemas onde a densidade eletrônica varie lentamente com a posição.

A aproximação LDA faz uso do esquema proposto por D.M. Ceperley e B. J. Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) e parametrizado por Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981) que, atualmente, é a mais utilizada para cálculos de energia total via LDA de sistemas sólidos, especialmente sistemas metálicos e covalentes.

2.1.9 Aproximação de Gradiente Generalizado [GGA]

Se a densidade do sistema estiver longe de ser uniforme, recorre-se à aproximação GGA, que tem a seguinte forma funcional:

$$E_{xc}[\rho] = \int [f\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \vec{r} \quad (14)$$

A GGA é uma forma de melhorar a LDA, pois leva em conta aspectos não-locais (não-homogêneos) da densidade eletrônica no cálculo de energia de correlação e troca por elétron. No entanto, esta energia vai depender da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , e do gradiente da densidade eletrônica naquele ponto.

A GGA, quando comparada com a LDA, descreve melhor as energias de dissociação de moléculas e as constantes de rede de metais alcalinos e de transição, porém apesar dela corrigir problemas em relação à LDA, não serve para todos os sistemas (FUCHS *et al.*, 1998).

2.1.10 Formalismo de Hartree-Fock

Em continuação às explicações que vão desde a equação de Schrödinger até a obtenção de equações para os orbitais moleculares, na física computacional, o método de Hartree-Fock (HF) é um método aproximado para determinar a função de onda e a energia de um problema de muitos corpos de um estado estacionário.

A baixa qualidade do cálculo ocorre devido a correlação eletrônica que é muito aproximada, pois considera que o elétron tem suas propriedades geradas a partir de uma interação desse com uma média do campo de outros elétrons.

Para resolver o problema da baixa qualidade dos cálculos, há dois principais métodos pós Hartree-Fock, os métodos da Teoria da Perturbação, conhecido na literatura como *ab initio* (termo do latim: primeiros princípios), que são métodos para trabalhar com a função de onda, melhorando a correlação entre os

elétrons. Porém, devido ao custo computacional é mais indicado para cálculos com moléculas pequenas.

O segundo, o método Hartree-Fock-Roothaan, é escrito em uma forma matricial e usa-se um algoritmo de interações, resolvendo autovalores e autovetores generalizados cujo problema é a complexidade do algoritmo. Esse algoritmo tem uma complexidade de N^4 , i.e., dependência de 4 índices para resolução das integrais, o que o torna inviável de ser executado.

Para resolver o problema do custo computacional, sugere-se usar os métodos semiempíricos, que nasceram das tentativas de se obter dados quânticos para sistemas maiores que os dos átomos individuais ou moléculas pequenas.

2.1.11 Métodos Semiempíricos

São baseados no formalismo Hartree-Fock e aplicados para cálculos com muitas moléculas pequenas, inúmeros cálculos no mesmo sistema ou para macromoléculas. Simulam de forma mais rápida e simplificada os resultados obtidos pelo método Hartree-Fock e reproduzem os dados experimentais. É adequado fora da atual capacidade de cálculo por método *ab initio* (ARTACHO *et al.*, 1999).

A concepção de um método semiempírico é composta por 3 etapas, a saber, i) a teoria, ii) o procedimento de parametrização, e, iii) uma validação estatística.

Existem 3 principais aproximações semiempíricas. A primeira reduz a dimensionalidade da função de onda (considera apenas os elétrons da valência), justificado por reações químicas envolverem esses elétrons, sem considerar explicitamente o Hamiltoniano. Com isso, diminui-se a dimensionalidade da matriz, logo, a equação de Hartree-Fock se torna mais simples:

$$\hat{H}_{\mu\nu}^S = \langle \varphi_\mu \left| \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{R}_a - \vec{r}_a|} \right] \right| \varphi_\nu \rangle \quad (15)$$

A segunda aproximação é chamada de ZDO ("Zero Differential Overlap") DEWAR; THIEL, 1977) que faz que a matriz de Overlap (um produto interno entre dois orbitais atômicos) seja um produto de um delta de Kronecker:

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu A} | \varphi_{\nu B} \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{AB} \quad (16)$$

O resultado será 1 quando $A=B$ e $\mu = \nu$, fora isso, o resultado será zero. Essa aproximação transforma a matriz de Hatree-Fock (com complexidade de N^4), em uma matriz identidade, no entanto, o cálculo do ZDO pode ser feito pela diferença das integrais de 2 elétrons via os conceitos coulombianos, como segue:

$$\int \varphi_{\mu A}^*(1) \varphi_{\nu B}(1) d\tau_1 = 0 \quad (17)$$

Após a aproximação ZDO, faz-se uma terceira aproximação, justamente para manter a invariância rotacional das equações de Hatree-Fock. Essa aproximação tem 3 níveis de dentro do método semiempírico. O CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap"), que desconsidera as integrais diatômicas:

$$\langle \mu_A V_B | \lambda_C \sigma_D \rangle = \langle \mu_A \mu_A | \lambda_C \lambda_C \rangle \quad (18)$$

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

O próximo e segundo nível é uma versão intermediária semelhante às versões CNDO, a INDO ("Intermediate Neglect of Differential Overlap"):

$$\langle \mu_A V_B | \lambda_C \sigma_D \rangle = \langle \mu_A \nu_A | \lambda_C \sigma_C \rangle \delta_{\mu_A \nu_B} \delta_{\lambda_C \sigma_D} \quad (19)$$

O terceiro nível, conhecido como NDDO ("Neglect of Diatomic Differential Overlap"), é usado para fazer o cálculo com uma maior quantidade de integrais intereletrônicas:

$$\langle \mu_A V_B | \lambda_C \sigma_D \rangle = \langle \mu_A \nu_A | \lambda_C \sigma_C \rangle \delta_{AB} \delta_{CD} \quad (20)$$

Com o avanço computacional o método mais usado passou a ser o MNDO ("Modified Neglect of Diatomic Overlap"), por impor aproximações introduzindo parâmetros empíricos em um procedimento chamado de parametrização, onde as equações matemáticas variam diminuindo a complexidade do algoritmo para N^2 . O método MNDO foi derivado por Dewar e Thiel e usado pelo software MOPAC para o

cálculo das estruturas nesse trabalho (DEWAR; THEIL,1977).

2.1.12 Software Maestro - Schrödinger

O programa Maestro - Schrödinger foi desenvolvido para ser um programa de modelagem computacional intuitivo com um ambiente gráfico para simulações que mostra as estruturas químicas e para manipulá-las. Permite organizar, carregar e armazenar as estruturas e associar a elas outras estruturas e visualizar os resultados de cálculos.

Usa a ferramenta de interface gráfica (OpenGL) que permite uma visualização tridimensional das estruturas podendo rodar em sistema Windows, Mac e Linux. No caso desse trabalho, o Maestro foi utilizado no sistema Linux. O manual do Maestro tem um amplo e didático material de apoio usado para aplicações gerais em análises químicas, bioquímicas, farmacológicas e que permite alteração das estruturas. Parte das estruturas usadas nesse artigo foram confeccionadas no Maestro - Schrödinger e visualizadas, também, com o programa Jmol.

2.1.13 Software JMol

O JMol (*Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*. <http://www.jmol.org/>) é um programa de fonte aberta do tipo Java para visualizar estruturas químicas, cristais e biomoléculas em três dimensões. Esse programa roda nos sistemas Windows, Mac e Linux/Unix. Nesse trabalho, foi usado o sistema Linux.

2.1.14 Software MOPAC

O termo MOPAC (*Molecular Orbital PACkage* - James J. P. Stewart, *Stewart Computational Chemistry*, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016) se refere a um programa para análises semi-empíricas em mecânica quântica baseado sobre as aproximações Dewar e Thiel (método MNDO citado acima), permitindo trabalhar com estruturas moleculares, estado sólido e reações. São usados os Hamiltonianos semiempíricos MNDO, AM1, PM3, PM6, RM1, MNDO-d e PM7, que permitem obter dados sobre os orbitais moleculares, calor de formação e seus derivados com relação à geometria molecular.

O programa original foi escrito em Austin, Texas em 1981 por James J. P. Stewart e está em contínuo desenvolvimento. Esse programa foi usado, nesse trabalho para os cálculos da organização geométrica e energética em relação às interações dos CNTs funcionalizados com COOH e glifosato, e, também, na obtenção, alhures, dos dados obtidos para os CNT funcionalizados com OH.

2.1.15 Procedimento de cálculo

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Modelagem Computacional – LaModel 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 Maestro2016 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 possui os compiladores para Fortran e C++ 27 da Intel e pacotes matemáticos otimizados, sistema Message Passing Interface - MPI para rodar em paralelo.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa MOPAC2016.

Os valores calculados para os sistemas CNT-COOH + Gli foram 1. calor de formação, 2. potencial de ionização, 3. número de enlaces de hidrogênio, 4. energia derivada dos enlaces de hidrogênio, 5. dipolo total, 6. energia de dispersão, 7. HOMO, 8. LUMO, 9. energia total do sistema, 10. distância entre os CNT funcionalizados e o glifosato.

O mesmo procedimento foi feito para os nanotubos funcionalizados com OH em outra dissertação levada a termo no mesmo laboratório e concomitante a esse trabalho.

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1 CNTs puros e funcionalizados

Foi usado o CNT com quiralidade (10,0) (IIJIMA, 1991; IIJIMA; ICHIHASHI, 1993) puro e funcionalizado com OHs e COOHs, construídos no Maestro. Na figura 4A está mostrado o CNT otimizado com com diâmetro de 8 Å e comprimentos de ligação C-C da ordem de 1,42 Å, semelhante a um CNT perfeito que possui majoritariamente ligações C-C hibridizadas sp^2 (FAGAN *et al.*, 2003, VELOSO *et al.*, 2006) e, no restante da figura, estão apresentadas as estruturas dos CNT-OHx e CNT-COOHx nas geometrias de equilíbrio após as otimizações estruturais.

Após a funcionalização dos CNTs, observou-se uma distorção ao longo da direção radial na superfície do tubo (figura 4).

Partindo das geometrias otimizadas, foram analisadas sistematicamente as modificações nas propriedades eletrônicas dos CNTs antes e após as funcionalizações (figura 7).

As propriedades estruturais como o volume dos CNT funcionalizados, aumentaram com o aumento da concentração de OH e COOH, mas com alterações mais pronunciadas onde ocorreram as ligações do tipo sp^3 com o C da carboxila (figuras de 4B a F).

As distorções observadas na figura 4 (de A a F) ocorreram também nos sistemas CNT-OH+Gli e CNT-COOH+Gli, como pode ser observado na figura 7. A presença do glifosato evidentemente gera a deformação estrutural pela ação de interação/repulsão das estruturas até o valor de maior entropia ou menor energia total do sistema que ocorreu com a concentração de 25% de OH e COOH nos CNTs com a presença ou não de glifosato (figura 15).

Alterações pequenas das distâncias interatômicas ocorreram numa associação entre CNTs não funcionalizados e glifosato com os CNTs funcionalizados.

2.2.2. Dados dos cálculos

2.2.2.1 Calor de formação

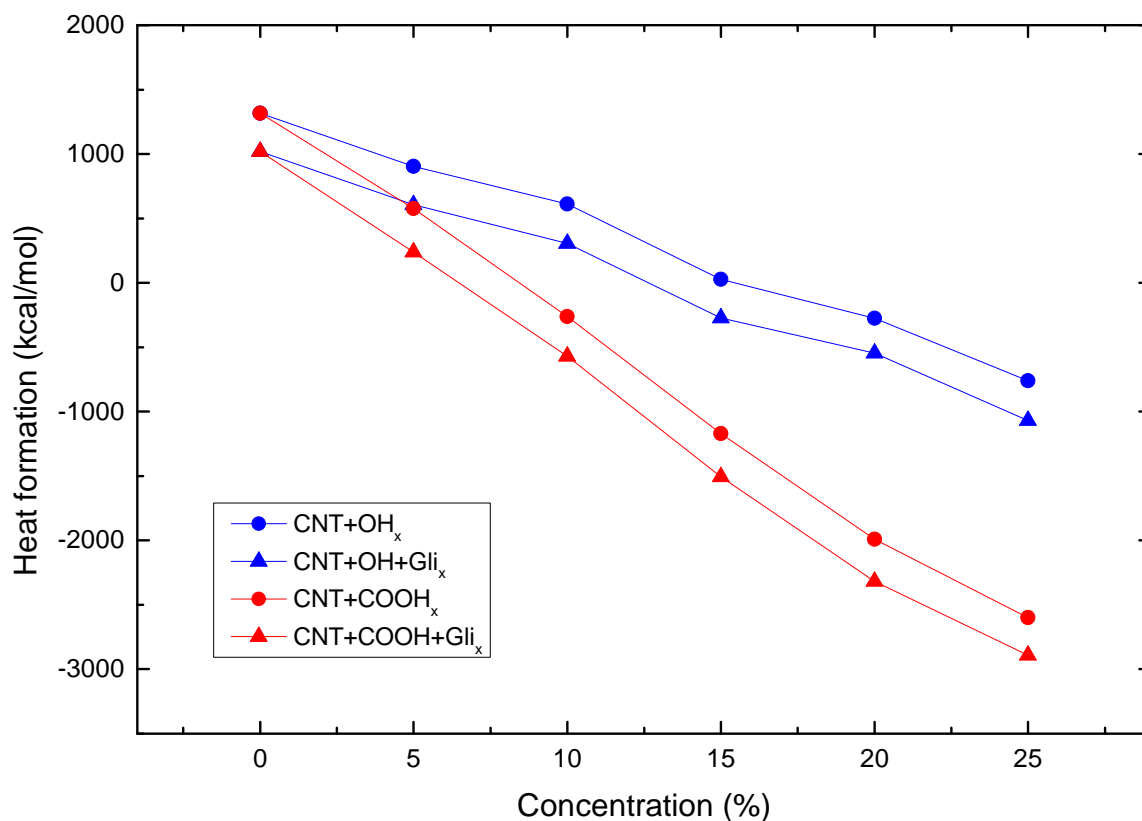
O calor de formação é a entalpia de formação das ligações de hidrogênio

formadas entre o glifosato e o CNT funcionalizado.

O aumento da concentração de OH e COOH nos CNTs mostrou uma alteração monotônica decrescente do calor de formação para os CNT-OH_x e CNT-COOH_x isolados e em presença de glifosato, i.e., para os sistemas CNT-OH_x+Gli e CNT-COOH_x+Gli. Os CNT funcionalizados na presença de glifosato apresentaram menor calor de formação, e, dentre esses, o sistema com menor calor de formação (figura 8), foi o CNT-COOH₂₅+Gli.

Considerando a relação entre entalpia e entropia, que é a variação da energia livre [$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$], o calor de formação mostra que as concentrações de 25% foram mais favoráveis a um sistema mais estável, i.e., exergônico.

Figura 8 - Gráfico do calor de formação para as concentrações de CNT funcionalizados com OH de COOH na presença e na ausência de glifosato. Os menores valores ocorreram para os CNT funcionalizados na presença de glifosato e, dentre esses, o menor valor ocorreu para os funcionalizados com COOH



Fonte: Autor (2023).

2.2.2.2 Potencial de Ionização

A energia necessária para retirar um elétron de um átomo é tanto maior quando mais perto do núcleo está o elétron, mas, numa molécula, pode-se considerar a estabilidade química da mesma quanto maior for a energia de ionização para a retirada de um elétron dela. Uma molécula estável o é por ter uma configuração estável, desse modo, o potencial de ionização para uma molécula ou sistema é tanto maior quanto mais estável forem ambos.

Na figura 9 observa-se que para os CNTs funcionalizados, o aumento de OH e COOH ligados mostrou um incremento dos valores do potencial de ionização iniciando uma estabilização próximo ao valor de 5,87 eV para o CNT-OH e para o CNT-COOH e terminando próximo ao valor de 7,37 eV para o CNT-OH e 7,82 eV para o CNT-COOH.

Para os sistemas com glifosato, o crescimento dos valores do potencial de ionização segue o mesmo padrão do observado para os CNTs funcionalizados, exceto para 25% de COOH no CNT com glifosato presente cujo valor baixa para 6,96 eV após o valor de 7,8 eV para 20% de COOH (figura 9); diferentemente, o padrão de crescimento do potencial de ionização se mantém crescente com a concentração de 25% com CNT-OH, 7,37 eV, e 7,42 para o CNT-OH+Gli.

Uma primeira hipótese plausível para a diferença mostrada para o sistema CNT-COOH+Gli ter um potencial de ionização menor que o CNT-COOH e ainda menor que os valores observados para o CNT-OH e CNT-OH+Gli, é que o tamanho maior do COOH pode ter gerado interações de hidrogênio com prioridade entre os COOH internos, i.e., com aqueles que foram adicionados ao CNT.

Desse modo, o potencial de ionização do CNT-COOH com o glifosato é menor devido á proximidade dos COOH entre si do que desses COOH com o glifosato, pois o cálculo do potencial para os sistemas analisados aqui não foi decorrente de análise de todos os orbitais do sistema, nem os orbitais atômicos, mas daqueles que sofreram alguma alteração com redução da função e calculada de acordo com produto interno de dois orbitais moleculares desconsiderando a variância rotacional.

Apesar desse aspecto, o potencial de ionização do sistema CNT-COOH+Gli, ter se mostrado menor do que para todos os outros parâmetros para as concentrações de 25% de OH e COOH associados e não associados ao glifosato, os outros dados, i.e., calor de formação, energia dos enlaces de hidrogênio, dipolo total, a energia para

os orbitais moleculares de menor energia [LUMO], para a energia total do sistema, em conjunto, mostram que o sistema CNT-COOH+Gli é o mais estável de todos os sistemas estudados nesse trabalho (ver conclusão).

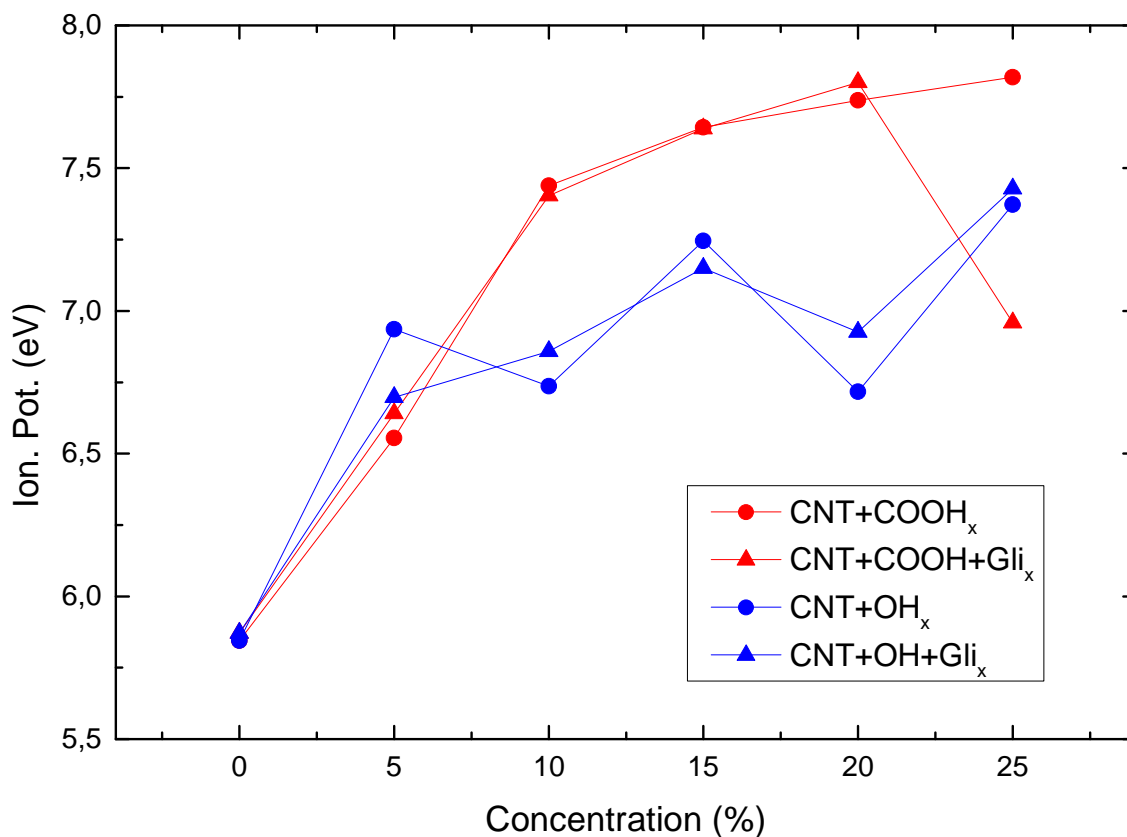
Então, para uma análise posterior, estudos com maior número de COOH para os CNT funcionalizados e para o sistema destes com glifosato devem ser feitos para verificar a existência ou não de um padrão de decréscimo do potencial de ionização para quantidades maiores de COOH que 25%, no entanto, o fator estérico deve ser considerado.

Os dados observados aqui, indicam que o potencial de ionização do sistema CNT-COOH25+Gli diminuiu, portanto, mostrando que a formação de íons é mais plausível do que nos sistemas com valores menores ou iguais a 10% de COOH e de 5% de CNT-OH.

Uma outra hipótese para explicar a inflexão para baixo do valor do potencial de ionização pode indicar que a formação de íons no sistema seja favorável devido à alta polaridade do CNT-COOH25 que gera um sistema mais homogêneo e estável considerando que o glifosato é uma molécula polar com os OHs do fósforo e da amina podendo sofrer ionização.

Figura 9 - Gráfico dos valores do potencial de ionização em elétron-volt [eV] das moléculas de CNT funcionalizados com OH e COOH na presença e na ausência de glifosato comparados para os pontos de quantidades de 0, 5, 10, 15, 20 e 25% para

as moléculas funcionalizadas e sistemas com presença de glifosato



Fonte: Autor (2023).

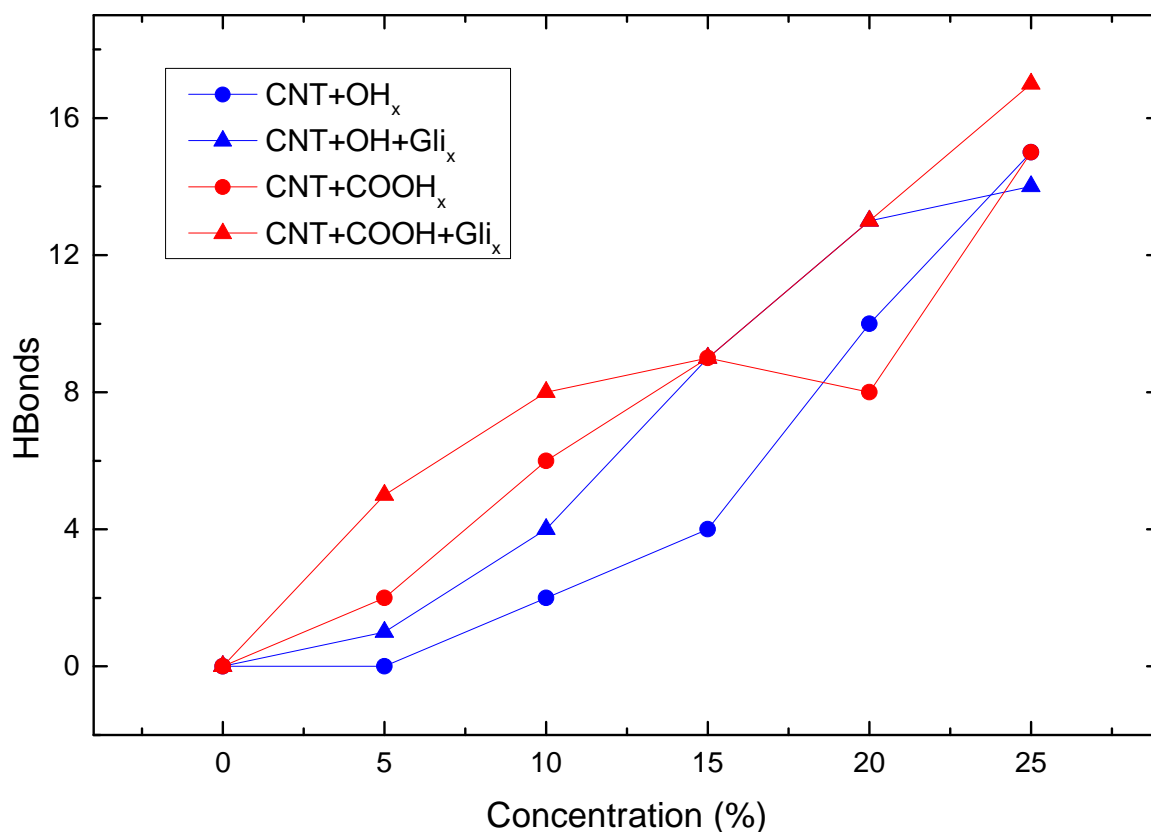
2.2.2.3 Número de enlaces de Hidrogênio

O aumento do número de enlaces de hidrogênio para todos os sistemas foi esperado devido ao aumento do número de OH e COOH, e com maior aumento para o sistema CNT-COOH+Gli, pois o glifosato traz consigo mais elementos, i.e., 2 oxigênios, que apresentam condições de realizar enlaces de hidrogênio do glifosato.

Os enlaces de hidrogênio nos CNT-OH_x e CNT-COOH_x são realizadas para gerar uma estabilidade interna com o aumento do número de OHs e COOHs; no entanto, para os sistemas com glifosato, elas ocorrem para estabilizar o grupo.

Nesse sentido, a presença do glifosato gera enlaces de hidrogênio devido à sua polaridade intrínseca na busca natural de estabilidade, i.e., menor energia e maior entropia no sistema, priorizando a ligação com os grupos OH e COOH mais próximos a ele, portanto, a comparação do número de enlaces de hidrogênio não pode ser vista apenas de forma biunívoca, mas, também, dentro da molécula dos CNT funcionalizados e, para estabilizar o sistema CNT-COOH+Gli (figura 10).

Figura 10 - Gráfico que mostra o número dos enlaces de hidrogênio nos CNT funcionalizados e nos sistemas com e sem glifosato com nanotubos funcionalizados com OH e COOH



Fonte: Autor (2023).

Isso indica que os enlaces de hidrogênio intrínsecos serão substituídos por enlaces com o glifosato para gerar um sistema mais estável de acordo com os conceitos de entropia.

A variação única observada e que pode ser explicada por uma maior ou menor proximidade dos grupos COOH ocorreu com o sistema CNT-COOH20 cujo valor saiu da tendência linear. Como os grupos OH e COOH foram adicionados aleatoriamente, a configuração obtida deve ter gerado menos interações internas com consequente diminuição do número de enlaces de hidrogênio. Esse tipo de raciocínio, considerando arranjos diferentes, foi usado para explicar a variação fora da tendência da curva do potencial de ionização e é a base para explicar as variações que deixam de seguir uma tendência.

De fato, é previsível que a confecção dos CNT funcionalizados de modo

aleatório gerasse alterações de tendências, pois os sistemas maiores se tornam cada vez mais complexos e um padrão para aumentar o número de OH e COOH nos CNT, seria mais prejudicial do que logicamente correto, pois não há referência para seguir nesses casos, considerando que os nanotubos funcionalizados com os OH e COOH com concentrações crescentes não são encontrados na natureza.

2.2.2.4 Energia derivada dos enlaces de Hidrogênio

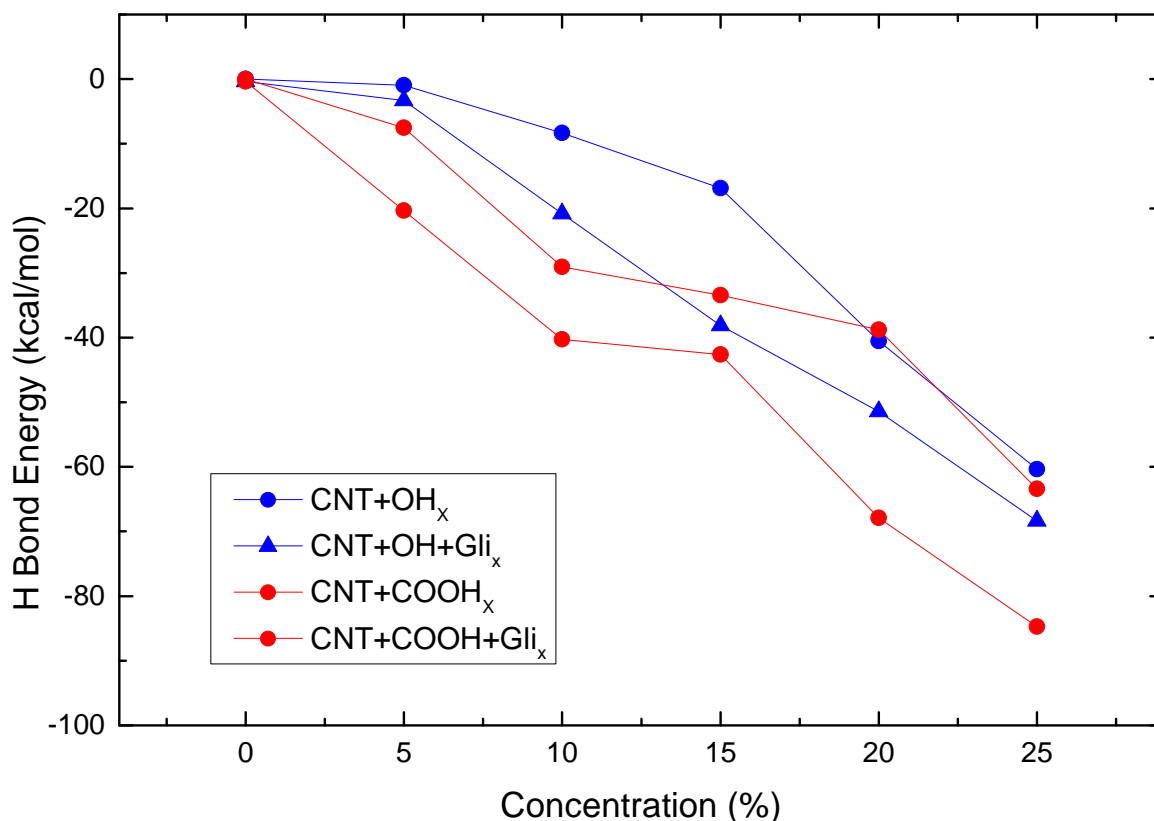
As curvas das energias dos enlaces de hidrogênio para os CNT-OHs, para os CNT-COOHs e para o sistema CNT-OH+Gli e CNT-COOH+Gli foram decrescentes em relação à quantidade de grupos OH e COOH ligados aos CNT (figura 11).

Os menores valores de energia dos enlaces de hidrogênio indicam moléculas e sistemas polares mais estáveis com entropia mais alta.

Nesse sentido, tanto os CNTs funcionalizados como os sistemas com glifosato se estabilizaram melhor em relação aos outros quanto maior o número de OH e COOHs ligados aos CNTs, com as discrepâncias de tendências de curva devido, putativamente, às posições relativas dos grupos OH e COOH ligados aos CNT.

Figura 11 - Energia dos enlaces de hidrogênio para CNT-COOH_x e sistemas CNT-

COOH_x+Gli em quilocalorias por mol [kcal/mol]

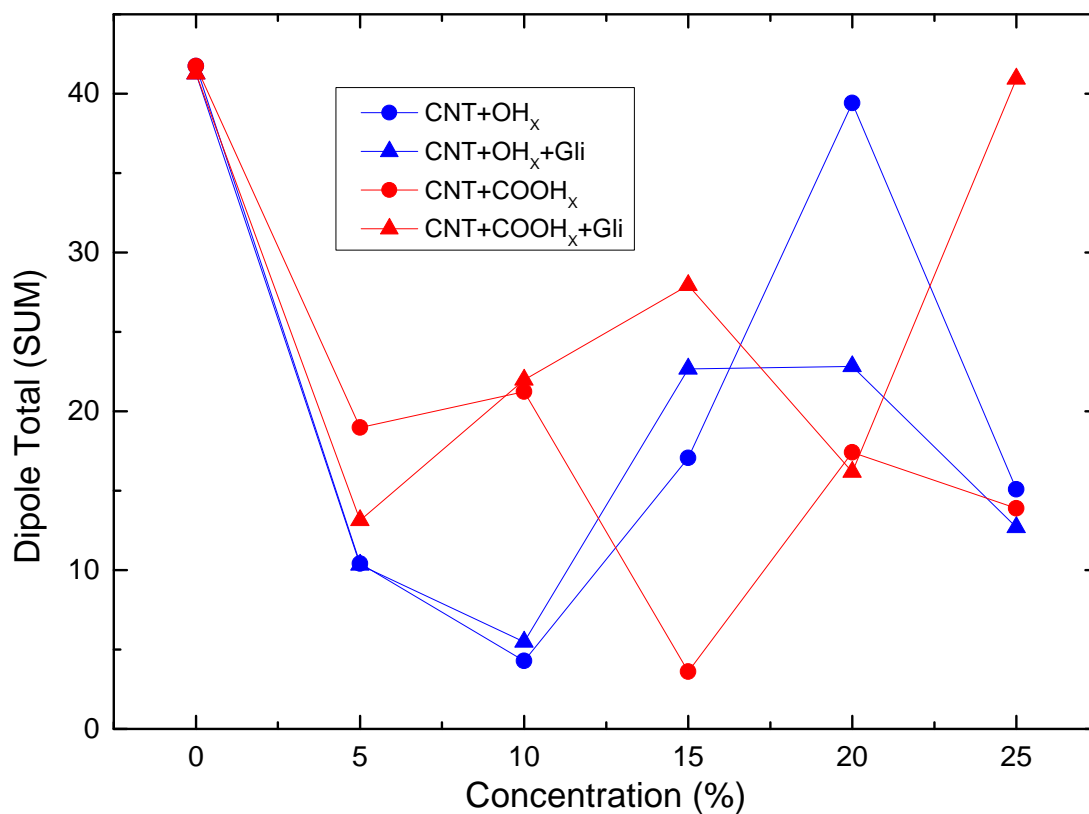


Fonte: Autor (2023).

2.2.2.5 Dipolo total

O somatório dos dipolos nas dimensões x , y , z gera o valor do dipolo total (figura 12). A diminuição desses valores indica uma mais eficiente entrópica distribuição de cargas nas moléculas o que ocorreu com oCNT-COOH15 e com os sistemas CNT-COOH5+Gli e CNT-COOH20+Gli. Os maiores valores, i.e., moléculas/sistemas mais polares, foram encontradas para as CNT-COOH_x e para os sistemas CNT-COOH_x+Gli com maior valor para o CNT-COOH25+Gli.

Figura 12 - Valores de dipolo total para as moléculas CNT-COOH_x e para os sistemas

CNT-COOH_x+Gli

Fonte: Autor (2023).

2.2.2.6 Energia de dispersão - inclui as energias de van der Waals

A energia de dispersão das moléculas/sistema diminui monotonicamente com o aumento da quantidade de COOHs ligados aos CNTs (figura 13).

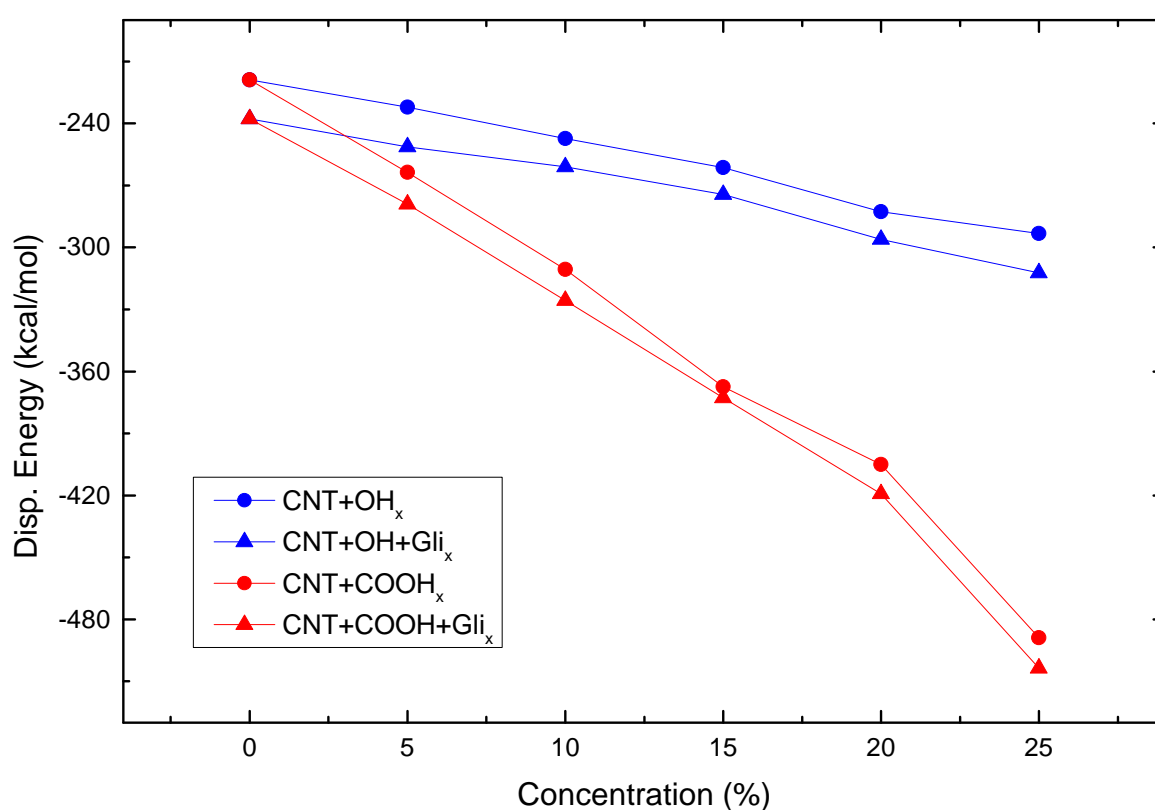
A análise das forças dipolo nos sistemas gerou curvas com tendências bem definidas geometricamente para cada caso, mostrando uma tendência decrescente linear para todos os casos com menor inclinação negativa para os sistemas com OHs.

O cálculo das energias envolve um sistema cinético com vários elétrons nos orbitais moleculares com muitas interações intereletrônicas usando aproximações semi-empíricas considerando a invariância rotacional e negligenciando alguns fatores dos orbitais atômicos, que são menores e mais fáceis de calcular pela adequação à equação de Schrödinger (DEWAR; THIEL, 1977). O MOPAC2016 usa o sistema NNDO que minimiza os parâmetros de complexidade, mas para uma situação de um sistema complexo, i.e., com muitas variáveis, e dinâmico, as variações mostraram uma tendência de curvas geometricamente definidas mostrando que o menor valor da

dispersão de energia foi do sistema CNT-COOH25, mostrando, em mais um parâmetro, que esse sistema é o mais estável em relação àqueles estudados em termos de entropia.

Os dados aqui obtidos são fac-símiles àqueles obtidos para os sistemas CNT-OH e CNT-COOH em termos de decrescimento das curvas (RIBEIRO *et al.*, 2017).

Figura 13 - Dados da energia de dispersão dos sistemas CNT com OH e COOH isolados e na presença de glifosato



Fonte: Autor (2023).

2.2.2.7 HOMO

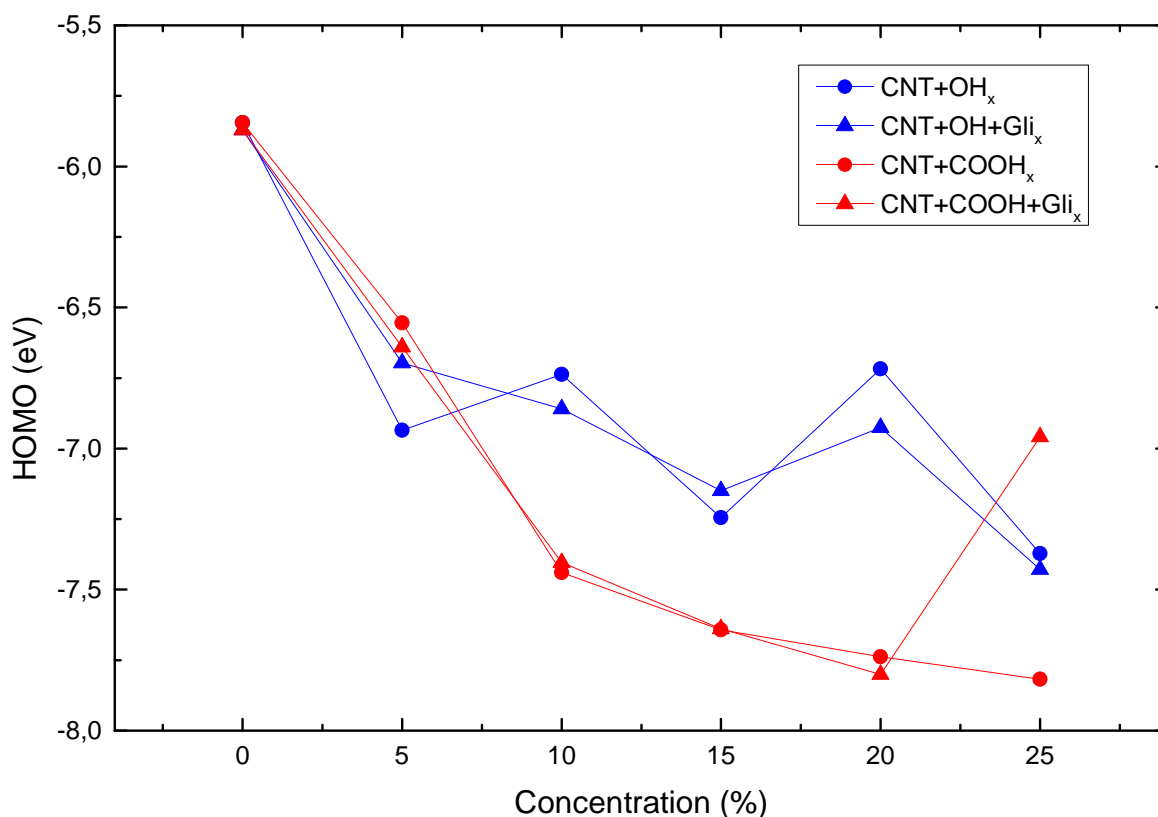
Os valores das energias para o Orbital Molecular (ocupado) de Maior Energia [HOMO] (figura 14) são monotonicamente decrescentes para as moléculas funcionalizadas de CNT com OH e COOH e, segue a mesma tendência para os sistemas dessas moléculas em presença de glifosato até a CNT-COOH20+Gli, mas com alterações para cima e para baixo com o aumento da concentração de OH. Para

o CNT-COOH25+Gli ocorreu uma inflexão para cima que mostra um valor menor que os valores para as quantidades zero e 5% de COOH nesses sistemas.

Novamente, e principalmente nessa análise, a quantidade de COOH no CNT alterou a relação com o glifosato que, possivelmente, alterou ou diminuiu a estabilidade do orbital molecular de maior energia entre esses espécimes. De fato, se o sistema CNT-COOH sem glifosato foi o mais estável, é razoável concluir que o glifosato desestabilizou o citado orbital (figura 13).

Um padrão crescente-decrescente ("zig-zag") para a CNT-OH e CNT-COOH foi verificado alhures (RIBEIRO *et al.*, 2017), com a exceção de tênue inflexão para o valor de 15% de CNT-OH. Esse padrão é observado para CNT-OH e CNT-OH+Gli nesse trabalho (figura 15), mas não para os sistemas com COOH cujo padrão principal foi decrescente em termos de energia para o HOMO.

Figura 14 - Valores para as energias dos Orbitais Moleculares de Maior Energia [HOMO] em elétron-volts [eV]



Fonte: Autor (2023).

2.2.2.8 LUMO

Os valores das energias para o Orbital Molecular (desocupado) de Menor Energia [LUMO] (figura 15) são crescentes, a partir de aproximadamente -4,6 eV para todos os sistemas até 5%, estabiliza até 15% de CNT-OH, decresce bruscamente em 20% e depois toma o maior valor entre os sistemas estudados aqui.

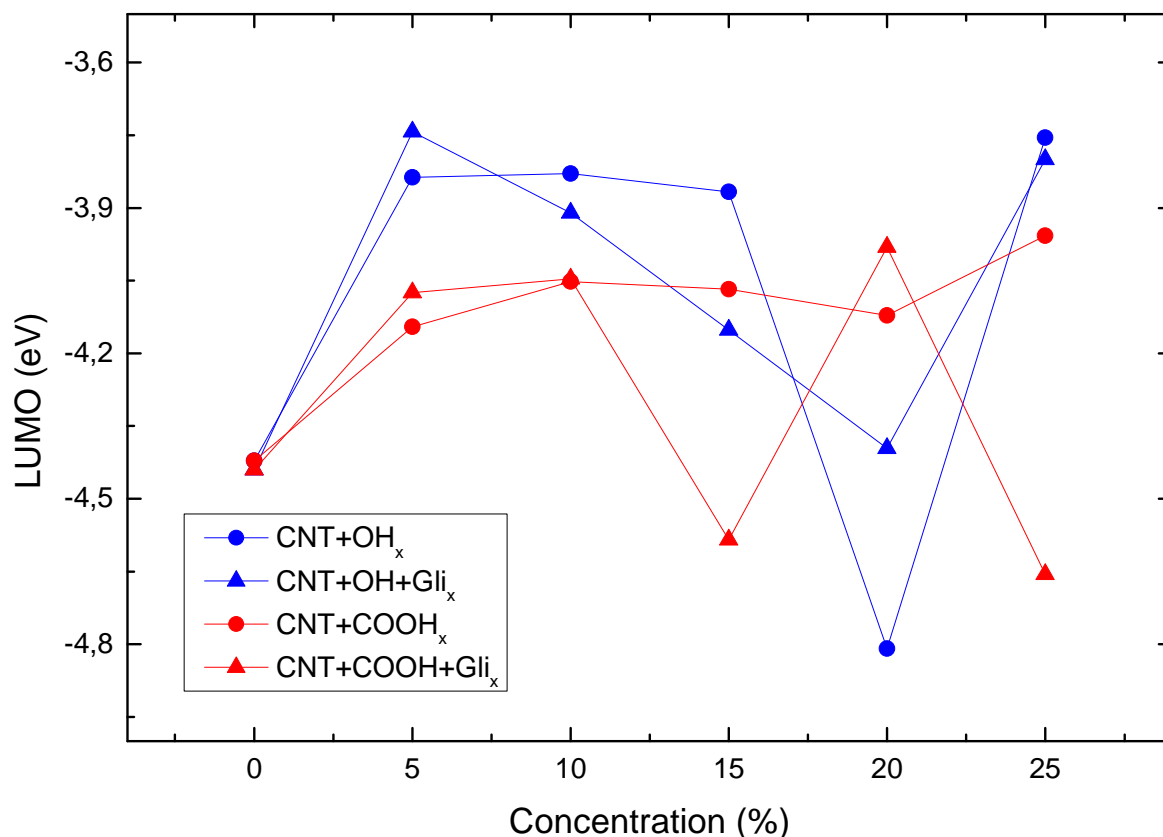
Para o sistema CNT-OH+Gli, há um decréscimo da energia do LUMO até 20% e depois termina com um valor próximo ao valor do sistema CNT-OH de aproximadamente -3,7 eV. A menor variação a partir de 5% para os valores da energia do LUMO foi para as moléculas funcionalizadas de CNT com COOH com patamar aproximado em torno de -3,8 eV, no entanto, os sistemas CNT-COOH+Gli não seguem a mesma tendência, mostrando três inflexões, uma para o CNT-COOH10+Gli até a CNT-COOH15+Gli, outra de CNT-COOH15+Gli até a CNT-COOH20+Gli, e a última de CNT-COOH20+Gli até a CNT-COOH25+Gli, mas com o menor valor para o último sistema, próximo a -4,6 eV, um pouco maior do que o valor de -4,82 eV para o menor valor dos sistemas que foi calculado para a molécula CNT-OH.

As interações internas entre os OH para uns e COOH para outros, como já citado, colocados nas moléculas de CNT de modo aleatório, devem ter sido a causa das variações observadas.

Como referência, um estudo com os nanotubos funcionalizados com OH e COOH mostrou um padrão crescente-decrescente para a energia LUMO (RIBEIRO *et al.*, 2017), o que foi observado neste trabalho somente para o sistema CNT-COOH+Gli. No entanto, neste trabalho, exceto para as moléculas CNT-COOH, que mostrou uma tendência linear constante a partir de 5%, ocorreu crescimento e decréscimo das curvas.

Figura 15 - Valores para as energias dos Orbitais Moleculares de Menor Energia

[LUMO]



Fonte: Autor (2023).

2.2.2.9 Energia total do sistema

A energia total das moléculas/sistemas diminui monotonicamente com o aumento da quantidade de OHs e COOHs ligados aos CNT (figura 16).

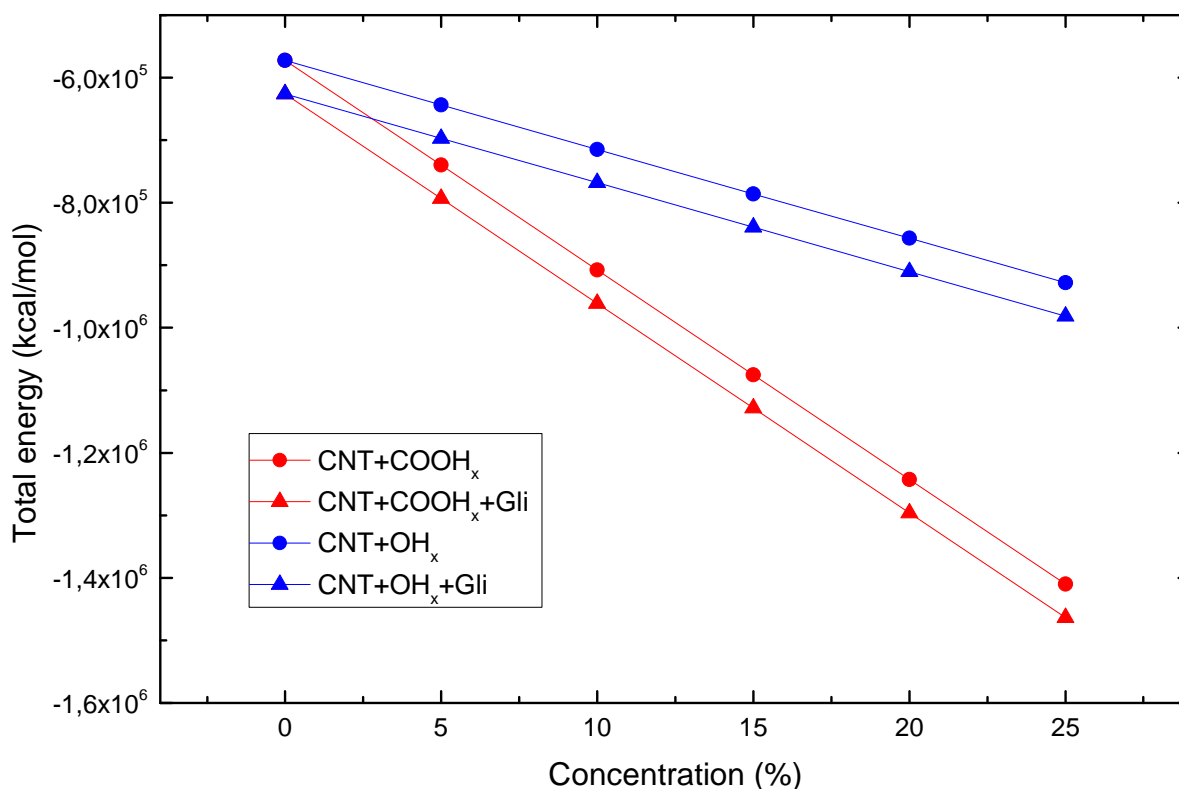
Então, a diminuição da energia total ocorre em função do aumento da quantidade dos ligantes OH e COOH ligados ao CNT e com a presença do glifosato. Essa análise mostra claramente que o sistema CNT-COOH+Gli é o mais estável daqueles estudados aqui, devido ao padrão monotônico decrescente das curvas, e, a energia total menor é um conceito direto da maior entropia de um sistema.

Identicamente, para os CNT funcionalizados com OH e COOH em outro trabalho (RIBEIRO et al., 2017), o mesmo padrão foi observado e com as moléculas CNT-COOH25 mostrando a menor energia.

Nesse sentido, a interação com CNT estabilizou mais os sistemas, pois os dois sistemas com glifosato apresentaram, comparativamente para o mesmo ligante, as menores energias totais, e, as menores energias para os sistemas com CNT com e

sem o glifosato, demonstra que os sistemas com COOH são mais estáveis do que os sistemas com os OH como ligantes.

Figura 16 - Valores da energia total para as moléculas de CNT-OH_x e CNT-COOH_x e para os sistemas CNT-OH_x+Gli e CNT-COOH_x+Gli em kcal/mol



Fonte: Autor (2023).

2.2.2.10 Distâncias entre os CNT funcionalizados e o glifosato

De acordo com os dados das distâncias entre o glifosato e os CNT funcionalizados em função das quantidades de ligantes, essas não influenciaram diretamente a estabilidade das configurações CNT-OH_x+Gli e CNT-COOH_x+Gli.

A força de atração elétrica é maior quanto menor a distância elevada a potências que variam de 2 para atrações eletrostáticas até 12 para as forças de van der Waals. Então, uma ligação mais forte, i.e, menor distância entre as moléculas funcionalizadas de CNT e o glifosato, poderia indicar uma estabilidade maior para os sistemas, no entanto, aspectos como o grau de liberdade interno e externo dos

sistemas gerados pela atração de ligantes dentro e fora dos CNTs, influenciaram no cálculo da energia total que foi usada para definir a estabilidade dos sistemas em função da análise entrópica.

Enquanto, pela maioria dos dados obtidos, exceto as distâncias entre os CNT funcionalizados e o glifosato, a estabilidade é maior para a quantidade de CNT funcionalizado com 25%, a maior distância, o que mantém o glifosato mais afastados dos CNT com ligantes, são aqueles que apresentam 20% de ligantes, com maior valor de interação para o CNT-OH₂₀+Gli de 0,429 nm e, para o CNT-COOH₂₀+Gli de 0,569 nm (tabela 1).

Então, duas situações precisam ser discutidas, a menor distância do glifosato em relação aos CNT funcionalizados, que ocorrem com as quantidades de 5% em ambos os casos, i.e., para OH e COOH e a estabilidade dos sistemas.

Considerando qualitativamente as variáveis distâncias, energia de ligação e estabilidade em função da energia total, associadas com os arranjos internos das forças e as quantidades de ligantes, a estabilidade, devido à diminuição da distância das quantidades de 20 para 25% (tabela 1), a menor energia total indica que as ligações dos CNT funcionalizados com glifosato são mais adequadas para o uso destes como filtros do que aqueles que mostraram a menor distância entre as moléculas e o glifosato.

Nesse sentido, a molécula CNT-COOH₂₅ ainda apresenta uma expressiva e maior transferência de carga (tabela 1) com o glifosato do que todas as outras espécies com OH e COOH, indicando uma forte atração eletromagnética dentro das muitas variáveis envolvidas no processo de manutenção dessas estruturas unidas para efeito do uso dos CNTs como adsorvedores de glifosato no meio.

Tabela 1 – Valores da transferência de carga, distância dos nanotubos funcionalizados ao glifosato e E_b para CNT+OH e CNT+COOH

%[OH/COOH]	$Q_{\text{glif OH}}$	$Q_{\text{glif COOH}}$	Distâncias OH [nm]	Distâncias COOH [nm]	$E_b\text{OH}$ [eV]	$E_b\text{COOH}$ [eV]
5%	-0,01102	0,06812	0,298	0,269	- 0,14654	-1,5766
10%	0,01446	-0,00412	0,332	0,381	- 0,29237	-0,3466
15%	0,00279	0,00268	0,378	0,342	0,3676	-1,9380
20%	0,04537	0,06064	0,429	0,569	1,23764	-0,3522
25%	-0,00689	0,42144	0,328	0,380	- 0,30273	0,7341

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

2.2.3 Sobre os cálculos teóricos

Feitas as análises individuais das variáveis, a associação delas pode ser realizada para explicar os dados quânticos calculados, o que será feito doravante nesse item.

Estudos semiempíricos mostraram a distorção nos CNT funcionalizados provocada pela re-hibridização local da ligação C-C de sp^2 para sp^3 (BASTOS; CAMPS, 2014; VELOSO *et al.*, 2006).

As variações do diâmetro dos CNTs funcionalizados e o comprimento das ligações C-C próximos da distância de ligação C-C encontrada em diamante (HEIMANN; EVSVUKOV; KOGA, 1997) também foram observadas em trabalhos anteriores (ZHAO *et al.*, 2004), como ocorreu nesse trabalho.

Qualquer alteração numa estrutura química com a adição de ligantes exige uma reorganização de orbitais moleculares, portanto, as mudanças, não obstante citadas, já eram previstas, considerando que a estrutura do CNT é estável devido às hibridações sp^2 das ligações C-C (RIBEIRO *et al.*, 2017), com efeitos esses observados para a funcionalização com outros compostos (AJORI, ANSARI; DARVIZEH, 2015; AJORI; ANSARI; PARSAPOUR, 2016; ANSARI; ASORI; AMERI, 2014; ANSARI; AJORI; ROUHI, 2015; YANG *et al.*, 2014).

Em relação ao calor de formação, a diminuição observada em CNTs funcionalizados com COOHs foi mostrada alhures em sistemas isolados (RIBEIRO *et al.*, 2017), com aumento da polaridade dos CNTs com COOH, como ocorreu aqui, e com OH (RIBEIRO *et al.*, 2017), o que parece gerar CNT-COOHx mais estáveis.

A mesma tendência foi observada no sistema CNT-COOHx+Gli, putativamente, devido ao fato dos CNTs estarem funcionalizados com ligantes polares e o glifosato ser uma molécula polar, proporcionando um sistema interativo polar estável seguindo a tendência geral de dissolução que afirma que semelhante dissolve semelhante.

O aumento da energia de ionização em função do aumento da quantidade de COOH nos CNT mostra que as estruturas são mais estáveis, no entanto, a menor energia de ionização para o sistema CNT-COOH₂₅+Gli foi inesperado tanto em consequência das curvas da figura 9 como pelos dados observados na energia total do sistema (figura 15).

Em considerando as energias de ionização como um valor indireto da estabilidade dos elétrons no sistema, o valor menor para CNT-COOH₂₅+Gli pode indicar uma parte instável no CNT funcionalizado ou no glifosato, mas que não torna esse sistema instável de acordo com os dados da energia total, e está em acordo com os dados observados nas energia HOMO e LUMO (figuras 14 e 15) que também mostram que o sistema CNT-COOH₂₅+Gli tem maior HOMO e menor LUMO indicando que existe um orbital de maior energia nesse sistema, mas compensado por um de menor energia em relação a todos os outros sistemas (figura 16).

Dados semelhantes para o potencial de ionização foram considerados como inesperados para sistemas com CNTs funcionalizados com COOH e OH (RIBEIRO *et al.*, 2017), o que mostra que as curvas para as energias de ionização, HOMO e LUMO em CNT funcionalizados com COOH são características dessas estruturas.

O número de enlaces de hidrogênio aumenta em função do aumento da concentração de COOH nas moléculas de CNT funcionalizadas e nos sistemas dessas com glifosato. De fato, o aumento de COOH incrementa a quantidade de pontes de hidrogênio disponíveis no próprio sistema, pois o hidrogênio ligado ao oxigênio permite a formação de enlaces de hidrogênio e o aumento de COOH permite uma maior disponibilidade de hidrogênios para efetuar estes enlaces (figura 10). A formação das pontes de hidrogênio está associada com as variáveis 1] energia derivada das mesmas (figura 11), com o 2] dipolo total das moléculas, 3] dos sistemas com glifosato (figura 12) e 4] com a dispersão de energia (figura 13).

A energia dos enlaces de hidrogênio decresce com o aumento destas de modo semelhante ao que ocorre com a dispersão de energia que também decresce, o que era esperado, pois o aumento do número de possibilidades de ocorrer enlaces de hidrogênio favorece essas interações diminuindo os valores de energia destas e da dispersão de energia (RIBEIRO *et al.*, 2017) o que facilita a adsorção de uma molécula polar em CNT funcionalizados (ASLAM *et al.*, 2021).

O aumento do número de ligações de hidrogênio deve gerar um aumento do dipolo da molécula por torná-la mais polar, via um raciocínio direto, no entanto, a polaridade das moléculas de CNT-COOH diminuiu com o aumento de COOH para a quantidade de 5% e um padrão não foi obtido tanto para as moléculas quanto para o sistema com glifosato (figura 10).

Uma diminuição não monotônica para os CNT-COOH_x, com um valor menor para o CNT-COOH₁₅ para os valores de dipolo ocorreram (figura 12) em contraposição, mas um valor diametralmente maior para CNT-COOH₁₅+Gli pode ser observado e, valores opostos ocorreram para a molécula CNT-COOH₂₅ e para CNT-COOH₂₅+Gli.

Valores similares com o de dipolo foram obtidos para os outros dados sobre da quantidade de COOH para moléculas e sistemas.

Uma explicação e análise com quantidades maiores de COOH poderia mostrar algum padrão com novos dados em específico para mostrar uma variação de dipolo, mas como vastamente citado acima, a imprevisibilidade da posição dos ligantes nas moléculas de glifosato deve ser a causa mais plausível para explicar as variações sem padrão geométrico definido dos dados.

Os valores da energia HOMO e LUMO foram discutidas junto com o potencial de ionização, mas os valores obtidos para o sistema CNT-COOH₂₅+Gli em ambos os casos (figuras 14 e 15) mostra que a adsorção gerou um sistema mais estável que os demais, principalmente em associando esses valores com a energia total do sistema.

A energia total do sistema é uma medida indireta da entropia das moléculas e sistemas, as maiores concentrações de COOH nos CNTs mostraram maiores entropias devido, também, ao maior número de grau de liberdade destes o que permite o aumento da desordem ou da estocaticidade do meio (RIBEIRO *et al.*, 2017), que demonstra que a adsorção de glifosato é maior para a maior quantidade de COOHs ligados aos CNTs, nesse trabalho.

O valor da menor distância de ligação proporcional para o sistema CNT-COOH₂₅+Gli somado ao maior valor da transferência de carga calculado, também fortalece a hipótese da efetividade desse sistema como o mais adequado para adsorver o glifosato.

2.2.4 Sobre a aplicação dos CNT-COOH como adsorvedores para glifosato

Os problemas relativos ao uso de pesticidas sobre o meio ambiente são amplamente discutidos com estudos em várias áreas, principalmente a da saúde, ambiental, química e física teórica (KE *et al.*, 2021).

De fato, está comprovado o malefício ambiental dos pesticidas para a vida animal (FROTA; SIQUEIRA, 2021), mas a produção agrícola para a alimentação da

população requer o uso de pesticidas para o abastecimento necessário (CHEN *et al.*, 2014) de recursos de sobrevivência à população.

Nesse sentido, a busca de alternativas para pesticidas menos tóxicos, neste caso o glifosato (SAWADA *et al.*, 1988) e modos de impedir a ação tóxica após o uso, i.e., evitar a continuidade do pesticida no meio, são modos de minimizar o problema ambiental.

No entanto, estudos mostram que mesmo o glifosato é prejudicial para a saúde humana e animal (RODRIGUES *et al.*, 2009). Considerando em conjunto a necessidade dos pesticidas para alimentar a população humana e de animais domésticos e produção de alimentos, alternativas de desintoxicação são necessárias para um caminho sustentável para o uso de pesticidas, mesmo que sejam soluções parciais e paliativas para o momento.

De fato, o estudo teórico feito com o glifosato nesse trabalho, tendo os CNT funcionalizados como adsorvedores dos mesmos, se mostrou como uma possibilidade promissora para remover e/ou inibir a ação do glifosato no ambiente.

O glifosato é adsorvido por CNTs não funcionalizados fracamente (Tonetto *et al.*, 2013), mas os dados desse trabalho mostraram que o glifosato é adsorvido mais forte e eficientemente pelas moléculas de CNT-COOHx do que com as CNT-OHx, e pela molécula CNT-COOH25, i.e., com 25% de COOH nos CNT se mostrando a mais promissora em termos gerais, mas com maior energia de ligação para o sistema CNT-COOH15+Gli.

Os CNTs funcionalizados com COOH não são tóxicos, podem ser produzidos em laboratórios e empresas especializadas e, colocadas no solo ou em água, adsorvem o glifosato, de modo que podem ser retirados do ambiente aquoso ou mantidos estanques no solo retidos pelos CNT-COOHx.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos teóricos mostraram a plausibilidade de serem usados como ferramentas para direcionamento de possíveis análises práticas da interação de glifosato com nanotubos por fornecerem dados físico-químicos das estruturas individuais e das associações.

Ficou evidente que a funcionalização alterou para melhor a adsorção dos nanotubos com glifosato, com melhores resultados para a funcionalização com COOH em comparação com OHs. No entanto, funcionalizações com outras estruturas que permitam enlaces de hidrogênio e com estruturas que permitam interações hidrofóbicas devem ser testadas.

Os dados das análises teóricas mostraram que os CNT-COOH_x se tornam mais estáveis com o aumento da quantidade de OH e COOH sendo a estrutura mais estável das estudadas aqui o sistema CNT-COOH₂₅+Gli devido à menor energia total, logo, maior entropia, e menor distância com o glifosato; no entanto, a maior energia de ligação foi observada para o CNT-COOH₁₅+Gli.

Os dados teóricos sugerem que os CNT funcionalizados com COOH adsorvem melhor o glifosato, portanto, tem potencial para limitar seu efeito danoso ao ambiente tornando-o estanque para ser retirado oportunamente.

REFERÊNCIAS

- AJORI, S.; ANSARI, R.; PARSAPOUR, H. Buckling analysis of defective crosslinked functionalized single- and double-walled carbon nanotubes with polyethylene chains using molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 22, nov 2016.
- AJORI, S.; ANSARI, R.; DARVIZEH, M. Vibration characteristics of single- and double-walled carbon nanotubes functionalized with amide and amine groups. **Physica B: Condensed Matter**, v. 462, p. 8–14, abr 2015.
- AMARANTE JUNIOR, O. P. DE . et al.. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589–593, jul 2002.
- ANSARI, R.; AJORI, S.; AMERI, A. Elastic and structural properties and buckling behavior of single-walled carbon nanotubes under chemical adsorption of atomic oxygen and hydroxyl. **Chemical Physics Letters**, v. 616-617, p. 120–125, nov 2014.
- ANSARI, R.; AJORI, S.; ROUHI, S. Structural and elastic properties and stability characteristics of oxygenated carbon nanotubes under physical adsorption of polymers. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 640–647, mar 2015.
- ARBUCKLE, T. E.; LIN, Z.; MERY, L. S. An exploratory analysis of the effect of pesticide exposure on the risk of spontaneous abortion in an Ontario farm population. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. 8, p. 851–857, ago 2001.
- ARORA, B.; ATTRI, P. Carbon Nanotubes (CNTs): A Potential Nanomaterial for Water Purification. **Journal of Composites Science**, v. 4, n. 3, p. 135, set. 2020.
- ARTACHO, E.; SNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJN, P.; GARCA, A.; SOLER, J. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **Physica Status Solidi B**, v. 215, p. 809–817, sep 1999.
- ASLAM, M. M-A.; KUO, H-W.; DEN, W.; USMAN, M.; SULTAN, M.; ASHRAF, H. Functionalized Carbon Nanotubes (CNTs) for Water and Wastewater Treatment: Preparation to Application. **Sustainability**, v. 13, n. 10, p. 5717, mai 2021;
- BASTOS M.; CAMPS, I. First-principles calculations of nickel, cadmium, and lead adsorption on a single-walled (10,0) carbon nanotube. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, p. 2094, feb 2014.
- BAYLIS, A. D. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects. **Pest Management Science**, v. 56, n. 4, p. 299-308, abr 2000.
- BETHUNE, D., KIANG, C., DE VRIES, M. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p. 605–607, jun 1993.
- BORN. M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457-484, [S. I.] 1927.

BUKOWSKA, B.; PIENIAZEK, D.; DUDA, W. Hemolysis and lipid peroxidation in human erythrocytes incubated with roundup. **Current Topics in Biophysics**, v. 26, n. 2, p. 245–249, jan 2002.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 566-69, mai 1980.

CERRILLO, I.; GRANADA, A.; LÓPEZ-ESPINOSA, M. J.; OLMOS, B.; JIMÉNEZ, M.; CAÑO, A.; OLEA, N.; FÁTIMA OLEA-SERRANO, M. Endosulfan and its metabolites in fertile women, placenta, cord blood, and human milk. **Environmental Research**, v. 98, n. 2, p. 233–239, jun 2005.

CHANG, S. Y.; LIAO, C. H. Analysis of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid by capillary electrophoresis with indirect fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 959, n. 1-2, p. 309–315, jun 2002.

CHEN, X.; CUI, Z.; FAN, M. et al. Producing more grain with lower environmental costs. **Nature**, v. 514, p. 486–489, set 2014.

CLARK, T. Pesticides in Perspective Monitoring of Pesticides in the UK Environment. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, n. 5, p. 83N, nov 2000.

DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. **Surface Science**, v. 500, p. 218–241, mar 2002.

DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. approximations and parameters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p. 4899–4907, jun 1977.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; A. JORIO, A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, n. 1, p. 247-278, ago 2004.

DUBUS, I. G.; HOLLIS, J. M.; BROWN, C. D. Pesticides in rainfall in Europe. **Environmental pollution**, v. 110, n. 2, p. 331–344, nov 2005.

FAGAN, S. B.; MOTA, R.; BAIERLE, R.; DA SILVA, A. J.; FAZZIO, A. Energetics and structural properties of adsorbed atoms and molecules on silicon-doped carbon nanotubes. **Materials Characterization**, v. 50, p. 183–187, mar 2003.

FARAHAT, T. M.; ABDELRASOUL, G. M.; AMR, M. M.; SHEBL, M. M.; FARAHAT, F. M.; ANGER, W. K. Neurobehavioural effects among workers occupationally exposed to organophosphorous pesticides. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 60, n. 4, p. 279–286, abr 2003.

FAVA, L.; ORRÙ, M.; CROBE, A.; CARACCILO, A. B.; BOTTONI, P.; FUNARI, E. Pesticide metabolites as contaminants of groundwater resources: assessment of the leaching potential of endosulfan sulfate, 2,6-dichlorobenzoic acid, 3,4-dichloroaniline, 2,4-dichlorophenol and 4-chloro-2-methylphenol. **Microchemical Journal**, v. 79, p. 207-211, jan 2005.

FROTA, M. T. B. A.; SIQUEIRA, C. E. Agrotóxicos: os venenos ocultos na nossa

mesa. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, n. 2, p. e00004321, fev 2021.

FUCHS, M.; BOCKSTEDTE, M.; PEHLKE, E.; SCHEFFLER, M. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation. **Physical Review B**, v. 57, p. 2134–2145, jan 1998.

GARRY, V. F.; SCHREINEMACHERS, D.; HARKINS, M. E.; GRIFFITH, J. Pesticide applicers, biocides, and birth defects in rural Minnesota. **Environmental Health Perspectives**, v. 104, n. 4, p. 394-9, abr 1996.

GOJNY, F. H.; NASTALCZYK, J.; ROSLANIEC, Z.; SCHULTE, K. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. **Chemical Physics Letters**, v. 370, n. 5-6, p. 820-824, mar 2003.

HANDY, R. D.; ABD-EL SAMEI, H. A.; BAYOMY, M. F.; MAHRAN, A. M.; ABDEEN, A. M.; EL-ELAIMY, E. A. Chronic diazinon exposure: pathologies of spleen, thymus, blood cells, and lymph nodes are modulated by dietary protein or lipid in the mouse. **Toxicology**, v. 172, n. 1, p. 13–34, mar 2002.

HAPEMAN, C. J.; MCCONNELL, L. L.; RICE, C. P.; SADEGHI, A. M.; SCHMIDT, W. F.; MCCARTY, G. W.; STARR, J. L.; RICE, P. J.; ANGIER, J. T.; HARMAN-FETCHO, J. A. Current United States Department of Agriculture-Agricultural Research Service research on understanding agrochemical fate and transport to prevent and mitigate adverse environmental impacts. **Pest Management Science**, v. 59, n. 6-7, p. 681-690, jun/jul 2003.

HEIMANN, R. B.; EVSVUKOV, S. E.; KOGA, Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. **Carbon**, v. 35, p. 1654–1658, mai 1997.

HOAGLAND, R. E. Interaction of indoleacetic acid and glyphosate on phenolic metabolism in soybeans. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 36, n. 1, p. 68-75, jan 1990.

HOHENBERGP.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864–B871, nov 1964.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, nov 1991.

IJJIMA, S., ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603–605, jun 1993.

KAMEL, F.; HOPPIN, J. A. Association of pesticide exposure with neurologic dysfunction and disease. **Environmental Health Perspectives**, v. 112, n. 9, p. 950-8, jun 2004.

KE, M.; YE, Y.; ZHANG, Z.; GILLINGS, M.; QU, Q.; XU, N. XU, L.; LU, T.; WANG, J.; QIAN, H. Synergistic effects of glyphosate and multiwall carbon nanotubes on *Arabidopsis thaliana* physiology and metabolism. **The Science of the Total Environment**, v. 769, p. 145156, jan 2021.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, nov 1965.

KOLPIN, D. W.; SCHNOEBELEN, D. J.; THURMAN, E. M. Degradates Provide Insight to Spatial and Temporal Trends of Herbicides in Ground Water. **Groundwater**, v. 42, p. 601-608, jul/ago 2004.

KRUSE, N. D.; TREZZI, M. M.; VIDAL, Ribas A. Herbicidas inibidores da EPSPs: revisão de literatura. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 1, n. 2, p. 139-146, ago. 2000.

KUZMANY, H.; KUKOVECZ, A.; SIMON, F.; HOLZWEBER, M.; KRAMBERGER, C.; PICHLER, T. Functionalization of carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 141, p. 113–122, mar 2004.

MALLAKPOUR, S.; SOLTANIAN, S. Surface functionalization of carbon nanotubes: fabrication and applications. **RSC Advances**, v. 6, p. 109916-109935, nov 2016.

MALLAT, E.; BARCELÓ, D. Analysis and degradation study of glyphosate and of aminomethylphosphonic acid in natural waters by means of polymeric and ion-exchange solid-phase extraction columns followed by ion chromatography-post-column derivatization with fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 823, n. 1-2, p. 129–136, out 1998.

MARTIN, Richard M. **Electronic structure**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

NASUTI, C.; CANTALAMESSA, F.; FALCIONI, G.; GABBIANELLI, R. Different effects of Type I and Type II pyrethroids on erythrocyte plasma membrane properties and enzymatic activity in rats. **Toxicology**, v. 191, n. 2-3, 233–244, out 2003.

PASTORE, P.; LAVAGNINI, I.; BOARETTO, A.; MAGNO, F. Ion chromatographic determination of n-nitrosoglyphosate in a glyphosate matrix. **Analytica Chimica Acta**, v. 230, p. 29–34, [S. I.] 1990.

PAULI, B. D.; COULSON, D. R.; BERRILL, M. Sensitivity of amphibian embryos and tadpoles to Mimic® 240 LV insecticide following single or double exposures. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, p. 2538-2544, nov 2009.

PEEPLER, E. S.; SCHOPFER, L. M.; DUYSSEN, E. G.; SPAULDING, R.; VOELKER, T.; THOMPSON, C. M.; LOCKRIDGE, O. Albumin, a new biomarker of organophosphorus toxicant exposure, identified by mass spectrometry. **Toxicological sciences**, v. 83, n. 2, p. 303–312, fev 2005.

PERDEW J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, p. 5048–5079, mai 1981.

RIBAS-FITÓ, N.; GRIMALT, J. O.; MARCO, E.; SALA, M.; MAZÓN, C.; SUNYER, J. Breastfeeding and concentrations of HCB and p,p'-DDE at the age of 1 year. **Environmental Research**, v. 98, n. 1, 8–13, mai 2005.

RIBEIRO, M.; PASCOINI, A.; KNUPP, W.; CAMPS, I. Effects of surface functionalization on the electronic and structural properties of carbon nanotubes: A computational approach. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 781–787, dez 2017.

RODRIGUES, H. G.; BATISTAS, M. T. A.; FONSECA, L. C.; AVERSI-FERREIRA, T. A. Efeitos de pesticidas sobre a fragilidade osmótica de eritrócitos – uma breve revisão. **Biotemas**, v. 22, n. 1, p. 7-16, mar 2009.

SABA, A.; MESSINA, F. Attitudes towards organic foods and risk/benefit perception associated with pesticides. **Food Quality and Preference**, v. 14, p. 637-645, dez 2003.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. Londres: Imperial College Press, 1998.

SANGHI, R.; PILLAI, M. K.; JAYALEKSHMI, T. R.; NAIR, A. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in breast milk from Bhopal, Madhya Pradesh, India. **Human & Experimental Toxicology**, v. 22, n. 2, p. 73–76, fev 2003.

SAWADA, Y.; NAGAI, Y.; UEYAMA, M.; YAMAMOTO, I. Probable toxicity of surface-active agent in commercial herbicide containing glyphosate. **Lancet**, v. 1, n. 8580, p. 299, fev 1988.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical Review**, v. 28, p. 1049–1070, dec 1926.

SMITH, E. A.; OEHME, F. W. The biological activity of glyphosate to plants and animals: a literature review. **Veterinary and Human toxicology**, v. 34, n. 6, p. 531–543, dec 1992.

SMULDERS, C. J. G. M.; BUETERS, T. J. H.; VAILATI, S.; VAN KLEEF, R. G. D. M.; VIJVERBERG, H. P. M. Block of neuronal nicotinic acetylcholine receptors by organophosphate insecticides. **Toxicological Sciences**, v. 82, n. 2, p. 545-554, dec 2004.

SØRENSEN, S. R.; BENDING, G. D.; JACOBSEN, C. S.; WALKER, A.; AAMAND, J. Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 45, n. 1, p. 1–11, jul 2003.

SRIVASTAVA, A.; SRASHTI, J.; NAGAWAT, A. K. Electronic Properties of Nitrogen Doped Armchair Single Wall Nanotubes: Ab-Initio Study. **Quantum Matter**, v. 2, p. 469–473, dec 2013.

SUZUKI, T.; NOJIRI, H.; ISONO, H.; OCHI, T. Oxidative damages in isolated rat hepatocytes treated with the organochlorine fungicides captan, dichlofluanid and chlorothalonil. **Toxicology**, v. 204, n. 2-3, p. 97–107, nov 2004.

TEMPLE, W. A.; SMITH, N. A. Glyphosate herbicide poisoning experience in New Zealand. **The New Zealand Medical Journal**, v. 105, n. 933, 173–174, mai 1992.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542-548, jan 1927.

TONETTO, B. C.; MARTINZ, M. O.; FAGAN, B.; da SILVA, I. Z. Glifosato adsorvido em nanotubos de carbono via modelagem molecular. **Disciplinarum Scientia**, v. 14, n. 1, jul 2013.

UEHLING, E. A.; UHLENBECK, G. E. Transport phenomena in Einstein-Bose and Fermi-Dirac gases. I. **Physical Review**, v. 43, p. 552–561, abr 1933.

VELOSO, M. V.; FILHO, A. S.; FILHO, J. M.; FAGAN, S. B.; MOTA, R. Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, l. 430, p. 71–74, oct 2006.

von MÜHLEND AHL K. E. Hormonally active organochlorines and breast cancer: don't believe every abstract. **European Journal of Pediatrics**, v. 158, n. 7, p. 603–604, jul 1999.

WAUCHOPE, D. Acid dissociation constants of arsenic acid, methylarsonic acid (MAA), dimethylarsinic acid (cacodylic acid), and n-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate). **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 24, p. 717-721, jul. 1976.

WHYATT, R. M.; CAMANN, D. E.; KINNEY, P. L.; REYES, A.; RAMIREZ, J.; DIETRICH, J.; DIAZ, D.; HOLMES, D.; PERERA, F. P. Residential pesticide use during pregnancy among a cohort of urban minority women. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, n. 5, p. 507–514, mai 2002.

WILLIAMS, G. M.; KROES, R.; MUNRO, I. C. Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 31, n. 2, p. 117–165, abr 2000.

WONG, H. -S. Philip; AKINWANDE, Deji. **Carbon Nanotube and Graphene Device Physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.

WORRALL, F. The vulnerability of groundwater to pesticide contamination estimated directly from observations of presence or absence in wells. **Journal of Hydrology**, v. 303, p. 92-107, mar 2005.

Yan, H.; Xue, Z.; Xie, J.; Dong, Y.; Ma, Z.; Sun, X.; Kebebe Borga, D.; Liu, Z.; Li, J. Toxicity of Carbon Nanotubes as Anti-Tumor Drug Carriers. **International Journal of Nanomedicine**, v. 14, p. 10179–10194, dez 2019.

YANG, Q-S.; LI, B-Q.; HE, X-Q.; MAI, Y-W. Modeling the mechanical properties of functionalized carbon nanotubes and their composites: design at the atomic level. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2014, p. 1–8, fev 2014.

ZHAO, J.; PARK, H.; HAN, J.; LU, J. P. Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 4227–4230, mar 2004.