

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Shuanne Machado Castro

**Interação de nanotubo de carbono com
poluentes emergentes: um estudo de primeiros
princípios**

São Luís-MA, Brasil

2017

Shuanne Machado Castro

**Interação de nanotubo de carbono com
poluentes emergentes: um estudo de primeiros
princípios**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal do Maranhão como
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre
em Física.

Orientadora: Silvete Coradi Guerini

São Luís-MA, Brasil

2017

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Castro, Shuanne Machado.

Interação de nanotubo de carbono com poluentes emergentes : um estudo de primeiro princípios / Shuanne Machado Castro. - 2017.

69 f.

Orientador(a): Silvete Coradi Guerini.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

1. 17alfa -etinilestradiol. 2. DFT. 3. Nanotubo de carbono. 4. Triclosan. I. Guerini, Silvete Coradi. II. Título.

Shuanne Machado Castro

Interação de nanotubo de carbono com poluentes emergentes: um estudo de primeiros princípios

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em / /

Banca examinadora

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini (orientadora)
Universidade Federal do Maranhão

Profa. Dra. Simone Silva Alexandre
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz
Universidade Federal do Maranhão

Aos meus pais e ao meu afilhado Arthur

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente a Deus, pois sem ele nada disso seria possível, por ser o meu sustento sempre.

Aos meus pais, Sônia e Manoel, pela dedicação e incentivo sempre, principalmente a minha mãe, por toda ajuda, apoio e pelas palavras sempre animadoras.

A minha orientadora, professora Silvete Guerini por ser como uma mãe, por seus ensinamentos, compreensão, dedicação e incentivo.

Ao meu irmão Matheus, por sempre me ajudar e acreditar em mim.

Ao meu namorado, Ziel Cardoso por toda ajuda, carinho e companheirismo durante este anos.

Aos meus amigos do laboratório de simulação (LSIM), Leandro, Andrew, Hérisson, pelo companheirismo, ajuda e conversa. Aos meus amigos da turma de mestrado Ana Ruth e Pedro Diego pela amizade que é de muita importância. Aos meus amigos que ganhei no curso de Física: Delvair, Ticyana, Carla, Diego e Denis.

Aos meus professores, por todo o aprendizado adquirido. Em especial, ao professor Gabriel Mendes, Eduardo Diniz e Carlos Alberto Feitosa.

A Dona Maria, técnica do laboratório de física, que se tornou uma amiga, obrigada por toda ajuda sempre.

Ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão (FAPEMA).

*“Porque melhor é a sabedoria do que os rubis; e tudo o
que mais se deseja não se pode comparar com ela.”*

Provérbios 8:11

Resumo

Neste trabalho estudamos a interação da molécula triclosan e a molécula 17 α etinilestradiol com os nanotubos de carbono de única camada (SWCNT) (8,0) e (5,5) através de cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade, implementada no programa computacional Siesta. Os resultados mostram que adsorção tanto do triclosan, como do 17 α etinilestradiol modifica as propriedades dos SWCNT (8,0) e (5,5). As alterações nas propriedades dependem do sítio de adsorção do triclosan, o mesmo ocorre com 17 α etinilestradiol. Observou-se através da energia de ligação que a molécula triclosan interage com o SWCNT (8,0) através de processo químico na configuração mais estável, a qual foi predita ser aquela na qual a molécula de triclosan está paralela ao eixo do SWCNT (8,0). Enquanto para a molécula de 17 α etinilestradiol, na configuração mais estável, a interação ocorreu através de um processo físico. A interação da molécula de triclosan com o nanotubo (5,5), em todas as configurações ocorreu através de um processo físico. A molécula de 17 α etinilestradiol interage com o SWCNT (5,5), na configuração mais estável através de um processo químico, enquanto nas demais configurações a interação ocorreu através de um processo físico. Assim, propomos neste trabalho que os SWCNTs sejam utilizados com um filtro devido à interação física razoável com a molécula de triclosan e 17 α etinilestradiol. Além disso, este tipo de filtro pode ser reutilizável, portanto, após a filtragem, os SWCNTs podem ser separados da molécula de triclosan ou 17 α etinilestradiol.

Palavras-chave: DFT, nanotubo de carbono, triclosan, 17 α - etinilestradiol

Abstract

In this work we study the interaction of the triclosan molecule and 17- α -ethynylestradiol molecule in single wall carbon nanotubes (SWCNT) (8,0) and (5,5) through first principles calculations, based in theory of the functional of the density, implemented in the Siesta code. The results show that adsorption of triclosan and 17 α - ethynylestradiol modifies the properties of SWCNT (8,0) and (5, 5) and changes in properties depending of adsorption site of the triclosan, the same occurs with 17 ethinyl estradiol. It was observed through the binding energy that triclosan molecule interacts with SWCNT (8,0) through chemical processes in the configurations predicted to more stable with the triclosan molecule was parallel to the axis SWCNT (8,0). Whereas for the molecule of ethinyl estradiol, in the most stable configuration, the interaction occurred through a physical process. The interaction of the triclosan molecule with the nanotube (5.5) in all configurations occurred through a physical process. Whereas, 17 α -ethinylestradiol molecule interacts with the SWCNT (5.5), in the most stable configuration through a chemical process, while in the other configurations the interaction occurred through a physical process. Thus, we propose in this work that SWCNTs are used with a filter device because of reasonable physical interaction with the triclosan molecule and 17 α -ethinylestradiol. In addition, this filter can be reusable, therefore, after filtering, the SWCNTs can be separated from the triclosan molecule.

Keywords:DFT, carbon of nanotubes, triclosan, 17 α -ethinylestradiol

Lista de Figuras

2.1	Parâmetros estruturais a partir de uma folha de grafeno para gerar os nanotubos.	7
2.2	Estruturas dos três tipos de nanotubo em relação a vetor quiral: (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral.	8
4.1	Configuração da molécula de triclosan otimizada, sendo que as esferas cinzas, vermelha, verde e azul representam os átomos de carbono, oxigênio, cloro e hidrogênio, respectivamente.	24
4.2	(a) Níveis de energia da molécula de triclosan, (b) densidade de carga para o HOMO e (c) densidade de carga para o LUMO.	25
4.3	Esquema das configurações otimizadas consideradas para interação do triclosan com SWCNTs (8,0), para referências. As esferas cinzas, vermelha, verde e azul representam os átomos de carbono, oxigênio, cloro e hidrogênio, respectivamente.	26
4.4	Estrutura de bandas para (P) SWCNT (8,0) puro e [(a), (b), (c), (d), (e)] diferentes configurações do triclosan adsorvido no SWCNT (8,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.3 (a)-(e), respectivamente. A energia de Fermi está localizada em zero.	29
4.5	Plot da densidade de carga (isosuperfície 0,005 <i>estados/Ry</i>) para o SWCNT (8,0) interagindo com a molécula triclosan para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.4(a)-(e) em torno do nível de Fermi.	30

4.6	Representação das configurações realizadas da adsorção da molécula de triclosan com o SWCNT (5,5). As esferas cinzas, vermelha, verde e azul representam os átomos de carbono, oxigênio, cloro e hidrogênio, respectivamente.	31
4.7	Estrutura de banda para o SWCNT (5,5) puro (P) e [(a), (b), (c), (d), (e)] diferentes configurações do triclosan adsorvido no SWCNT (5,5), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.6 (a)-(e), respectivamente. A energia de Fermi está localizada em zero.	33
4.8	Plot da densidade de carga (isosuperfície 0,005 estados/Ry) para o SWCNT (5,5) interagindo com a molécula triclosan para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.7(a)-(e) em torno do nível de Fermi.	34
4.9	Representação da molécula de 17 α -etinilestradiol otimizada, sendo que as esferas cinzas, vermelha e azul representam os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.	35
4.10	(a) Representação dos níveis de energia da molécula 17 α -etinilestradiol, (b) plot da densidade de carga para o HOMO e (c) plot da densidade de carga para o LUMO.	36
4.11	Representação das configurações realizadas da adsorção da molécula de 17 α -etinilestradiol com o SWCNT (8,0). As esferas cinzas, vermelha e azul representam os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.	38
4.12	Estrutura de bandas para (P) SWCNT (8,0) puro e [(a), (b), (c), (d), (e)] diferentes configurações do 17 α -etinilestradiol adsorvido no SWCNT (8,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.11 (a)-(e), respectivamente. A energia de Fermi está localizada em zero.	40

4.13	Plot da densidade de carga, em torno do nível de Fermi, para o SWCNT (8,0) interagindo com a molécula 17α -etinilestradiol para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.12(a)-(e). Uma isosuperfície 0,005 states/Ry foi considerada.	41
4.14	Representação das configurações mais estáveis da adsorção da molécula de 17α -etinilestradiol com o SWCNT (5,5). As esferas cinzas, vermelha e azul representam os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.	43
4.15	Estrutura de banda para (P) SWCNT (5,5) puro e [(a), (b), (c), (d), (e)] diferentes configurações do 17α -etinilestradiol adsorvido no SWCNT (5,5), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.14 (a)-(e), respectivamente. A energia de Fermi está localizada em zero.	44
4.16	Plot da densidade de carga localizada (isosuperfície de 0,005 estados/Ry) nas configurações realizadas da adsorção da molécula de 17α -etinilestradiol com o SWCNT (5,5) em torno do nível de Fermi.	46

Lista de Tabelas

4.1	Energia de ligação (E_{lig}), distância de ligação (D), energia de gap (E_g), e transferência de carga (CT) calculadas para as diferentes configurações consideradas para o SWCNT (8,0) interagindo com a molécula triclosan, de acordo com a Figura 4.3. O sinal mais e menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula triclosan doa ou recebe carga eletrônica, respectivamente.	28
4.2	Resultados calculados para E_{lig} , D e CT nas diferentes configurações do SWCNT (5,5) interagindo com a molécula triclosan, de acordo com a Figura 4.6. O sinal mais e menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula triclosan doa ou recebe carga eletrônica, respectivamente.	32
4.3	Energia de ligação (E_{lig}), distância de ligação (D), energia de gap (E_g), e transferência de carga (CT) calculadas para as diferentes configurações consideradas para o SWCNT (8,0) interagindo com a molécula 17 α -etinilestradiol, de acordo com a Figura 4.11. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula recebe carga eletrônica.	39
4.4	Resultados calculados para E_{lig} , D e CT nas diferentes configurações do SWCNT (5,5) interagindo com a molécula 17 α -etinilestradiol, de acordo com a Figura 4.14. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula recebe carga eletrônica.	44

Sumário

1	Introdução	2
2	Nanotubos de carbono.	6
2.1	Propriedades	8
2.2	Aplicações	9
3	Metodologia	12
3.1	Teoria do Funcional da densidade	14
3.2	Termo de troca e correlação	17
3.3	Método de pseudopotencial	19
4	Resultados e discussões	23
4.1	Triclosan	24
4.1.1	Triclosan interagindo com o SWCNT (8,0)	25
4.1.2	Triclosan interagindo com o nanotubo (5,5)	31
4.2	17 α -etinilestradiol	35
4.2.1	17 α -etinilestradiol interagindo com o SWCNT (8,0) . . .	37
4.2.2	17- α -etinilestradiol interagindo com o SWCNT (5,5) . . .	42
5	Considerações Finais	47
	Referências Bibliográficas....	50
	Apêndice	57

Capítulo 1

Introdução

Devido ao crescimento da população e conseqüentemente o aumento da liberação de lixo, esgoto e substâncias prejudiciais, a poluição ambiental se torna um problema que necessita de grande atenção e a preservação dos recursos hídricos se torna um desafio. Apesar de todo o avanço tecnológico e industrial, a quantidade de esgoto doméstico despejado em mares e rios ainda é grande, bem como a ineficiência no tratamento do esgoto. No Brasil, por exemplo, menos da metade do esgoto é tratado, o que significa que uma grande quantidade é despejada nos recursos hídricos de forma inadequada [1]. No Maranhão, a quantidade de esgoto tratado é muito pequena e houve poucos avanços nos últimos anos [2]. Estudos mostram que o despejo inadequado de resíduos no ambiente aquático acaba prejudicando a reprodução e desenvolvimento das espécies marítimas. A exposição dos seres humanos e animais a substâncias do meio ambiente com ação estrogênica pode resultar em alterações adversas no desenvolvimento reprodutivo, funcional e/ou comportamental. Existem pesquisas que sugerem que o aumento da incidência do câncer de mama, queda da quantidade de esperma, diminuição da fertilidade [3-6], defeitos congênitos secundários à exposição fetal [7] e outras alterações [8] estejam associados a exposição a agentes químicos ambientais, com ação estrogênica.

Muitas substâncias tóxicas derivadas de fármacos, produtos de higiene e cuidados pessoais são despejados diariamente no meio ambiente, após sua ad-

ministração, através dos esgostos sem tratamento. Essas substâncias são denominadas como poluentes emergentes, chamados desta forma por serem novos contaminantes, cujas concentrações no ambiente ainda não foram regulamentadas, e que anteriormente não eram detectados ou não tinham sido considerados um risco. Pesquisas recentes mostram a presença destes poluentes em diversos compartimentos ambientais, tais como águas superficiais, solos, sedimentos, e águas de escoamento superficial [9]. Produtos farmacêuticos não são totalmente eliminados nas estações de tratamento de esgostos, já que a tecnologia convencional de tratamento utilizada, quando existente, é insuficiente para a remoção completa. Desta forma, diferentes classes e quantidades de produtos farmacêuticos atingem as águas superficiais [10-13]

Das muitas classes de fármacos, os antibióticos são os mais estudados devido a alta resistência a bactérias. O mesmo problema está associado aos agentes bacteriostáticos utilizados em produtos de higiene e cuidados pessoais, como o triclosan. Triclosan é um composto orgânico de baixa solubilidade que é utilizado em formulações de produtos de higiene pessoal, embalagens de gêneros alimentícios e diversos tipos de materiais. Evidências da presença de triclosan têm sido frequentemente relatadas em efluentes urbanos e industriais, águas superficiais e sedimentos de ambientes dulcícolas, estuarinos e marinhos, como também em organismos aquáticos como algas, peixes e mamíferos [14].

Os hormônios são moléculas produzidas por glândulas em organismos multicelulares e são transportadas pelo sistema circulatório para órgãos alvo e regulam a fisiologia e o comportamento. A contaminação por estrógenos como estrona, 17β -etinilestradiol, 17α -etinilestradiol e estriol é de grande preocupação [15], uma vez que foram detectados em esgoto bruto, esgoto tratado, água bruta e água potável em diferentes países inclusive o Brasil. Esses poluentes são conhecidos por causarem rompimento na reprodução de alguns peixes [16]-[17]. Lange e colaboradores, em um estudo, verificaram que os peixes da espécie *Pimephales Promelas* expostos ao estrogênio sintético 17α -etinilestradiol na concentração de 4 ngL^{-1} inibiu o desenvolvimento de tecido testicular após 172 dias de exposição, além de impedir o desenvolvimento de características

sexuais secundárias normais [18]. Existem pesquisas que mostram os efeitos causados do contato de peixes com 17α etinilestradiol, entre as causas vamos ter o hermafrotismo, feminilização de peixes e outros.

Para a remoção de compostos orgânicos do meio ambiente aplicam-se métodos de tratamento convencionais. Os principais mecanismos envolvem a adsorção de sólidos suspensos, a associação de compostos com ácidos graxos e óleos, a biodegradação aeróbica e anaeróbica, a degradação química por processos de hidrólise e nitrificação e a volatilização. No entanto, muitos interferentes endócrinos (IE) podem apresentar características físico-químicas que favorecem a sua permanência no efluente final, sem que haja remoção significativa dos compostos, como tem sido documentado na literatura. Nas estações de tratamento de esgoto os compostos 17α -etinilestradiol, 17β -estradiol e estrona após o tratamento convencional permanecem presentes em concentrações tóxicas pois se consegue remover aproximadamente 65% dos compostos.

Diante do exposto fica clara a necessidade de desenvolver processos, para eliminar estes poluentes. Uma possível solução para a remoção ou detecção dessas substâncias tóxicas do meio ambiente é utilizar as nanoestruturas de carbono. As nanoestruturas de carbono, desde sua descoberta, ampliaram as possibilidades do desenvolvimento tecnológico como a abertura de uma nova área de conhecimento trazendo uma verdadeira revolução tecnológica e científica. Isso é devido as propriedades espetaculares apresentadas por materiais na escala nanométrica. Atualmente, existe um grande interesse em estudar nanoestruturas nas diferentes áreas do conhecimento e também grande possibilidade de aplicação em diversos setores como na indústria, em fármacos, em sistemas biológicos e entre outras áreas. Dentre as nanoestruturas de carbono, podemos destacar os nanotubos que devido as suas propriedades (grandes áreas de superfície, alta estabilidade química e térmica) tornam esses nanomateriais atraentes para adsorver contaminantes da água e das águas residuais. Os nanotubos de carbono (CNTs) vem se mostrando com grande potencial para a remoção ou detecção de moléculas tóxicas, estejam elas em meio aquoso ou gasoso. [19].

As propriedades de adsorção dos nanotubos de carbono foram investigadas considerando uma série de tóxicos agentes em água e águas residuais, como Pb, Cd e 1,2-diclorobenzene. Hadavifar e colaboradores relataram a adsorção de Hg (II) de águas residuais por nanotubo de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) funcionalizados com amino e tiol. Os grupos funcionais foram introduzidos nas paredes laterais do nanotubo de carbono via reações sequenciais com etilenodiamina, cloreto cianúrico e 2-mercaptoetanol de sódio. Os autores demonstraram que MWCNT funcionalizados com tiol, em geral, são mais eficiente para remover o Hg (II) de águas residuais do que o MWCNT funcionalizados com amino [20]. Cálculos de primeiros princípios realizados em nanotubo de carbono de única camada (SWCNT) adsorvendo a molécula NO_3^- , onde o NO_3^- é um poluente de água, mostram que a energia de ligação entre os sistema é fraca, caracterizando uma adsorção física, mas ocorrem mudanças na estrutura de banda do sistema e estas mudanças mostram que os nanotubos de carbono são sensíveis à presença do NO_3^- . Desta forma, os autores sugerem que os SWCNT podem ser utilizados como filtro [21]. Outro estudo comprova que SWCNT são eficazes na remoção de um poluente perigoso, a dioxina, através da interação entre os anéis de benzeno da dioxina e os anéis do SWCNT [22].

Pesquisas mostram que os nanomateriais de carbono possuem alta capacidade de adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos, pesticidas, material orgânico natural, metais pesados e fluoretos. O uso de nanomateriais já foram avaliados para tratamento de água, como por exemplo a adsorção de bisfenol A e 17 α -etinilestradiol em nanotubos de carbono de paredes simples e fulerenos [23].

Neste trabalho, iremos verificar a interação de nanotubos de carbono com as moléculas de triclosan e de 17- α -etinilestradiol que são consideradas poluentes emergentes. A molécula de triclosan é um agente bacteriostático que está presente em produtos usados diariamente pelas pessoas [24], enquanto o 17 α -etinilestradiol é um hormônio sintético presente em formulações de pílulas anticoncepcionais e em formulações de tratamentos da menopausa [25].

Capítulo 2

Nanotubos de carbono.

Nos anos 80 iniciou-se uma nova era marcada por descobertas muito importantes, entre elas a descoberta do fulereno C_{60} em 1985 por Kroto, Smalley e Curlley [26], abrindo assim uma nova área denominada nanociência. Alguns anos depois, em 1991, os nanotubos de carbono foram sintetizados pela primeira vez por Iijima [27]. Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas que podem variar com comprimentos nas faixas de micrômetros até centímetros e com diâmetros nas faixas de nanômetros. Devido a razão comprimento/diâmetro pode ser considerado uma nanoestrutura unidimensional. Os nanotubos de carbono, do ponto de vista teórico, podem ser gerados enrolando uma única folha de grafeno, neste caso os nanotubos são classificados como nanotubos de paredes simples (*single wall carbon nanotube*- SWCNT). Os nanotubos de carbono são caracterizados pelo vetor quiral, C_h , que é expresso em termos dos vetores unitários a_1 e a_2 no espaço real da rede hexagonal bidimensional (grafeno), como:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (2.1)$$

A estrutura do nanotubo depende unicamente do vetor quiral, sendo n e m inteiros e $0 \leq \theta \leq m$, conforme mostra a Figura 2.1.

A direção do vetor quiral C_h é medida através do ângulo quiral θ , definido

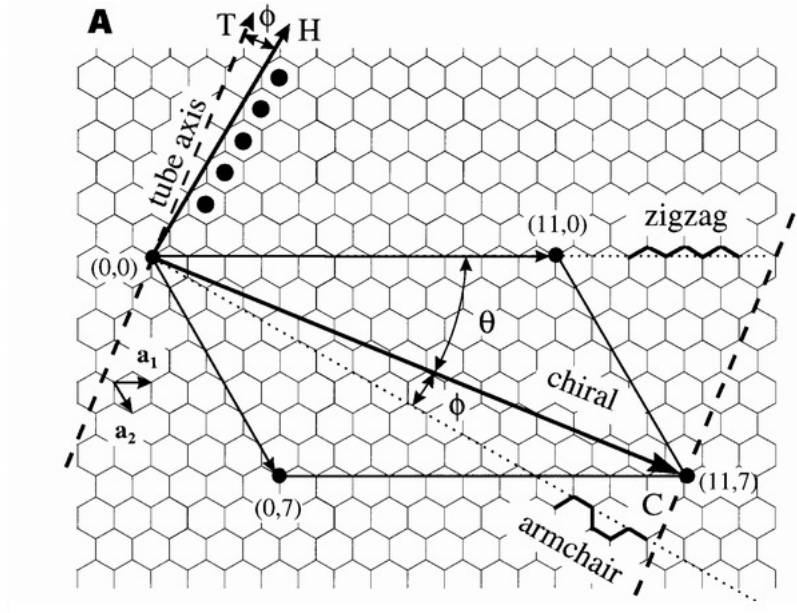


Figura 2.1: Parâmetros estruturais a partir de uma folha de grafeno para gerar os nanotubos.

como o ângulo entre a a_1 e C_h , descrito da seguinte forma:

$$\cos \theta = \frac{a_1 C_h}{|a_1| |C_h|} \quad (2.2)$$

Além disso, outro vetor importante é o vetor de translação (T) que determina a direção do eixo do tubo. Ele é descrito a partir dos vetores de base a_1 e a_2 da Equação 2.2

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2 \quad (2.3)$$

Através do vetor quiral C_h podemos obter o diâmetro do nanotubo, da seguinte forma:

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{C_h}{\pi} = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi} \quad (2.4)$$

sendo que a a constante de rede e L o comprimento da circunferência do tubo.

Enrolando a folha de grafeno podemos obter três tipos de estruturas de nanotubos. Se o ângulo $\theta = 30^\circ$ temos os nanotubos (n, n) chamados de armchair (Figura 2.2 (a)), se o ângulo $\theta = 0^\circ$ temos os nanotubos $(n, 0)$ denominados de zigzag (Figura 2.2 (b)), esses dois tipos de tubos são classificados de aquirais, já que possuem um plano de simetria especular. Os que possuem $0 < \theta < 30^\circ$ formam os nanotubos quirais (n, m) (Figura 2.2 (c)).

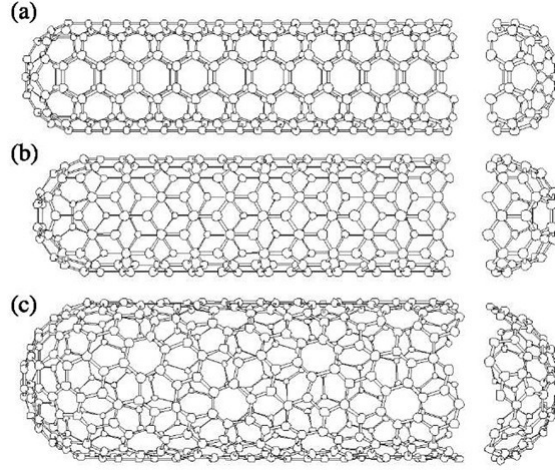


Figura 2.2: Estruturas dos três tipos de nanotubo em relação a vetor quiral: (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral.

2.1 Propriedades

Os SWCNTs podem apresentar características semicondutoras ou metálicas, que serão determinadas pelos parâmetros estruturais m e n e o diâmetro. Para determinar se um nanotubo de parede simples é metálico ou semicondutor basta fazer a diferença entre os índices n e m , caso a diferença seja igual a múltiplo de 3 temos nanotubos do tipo metálico, caso contrário temos nanotubos semicondutores.

Estudos teóricos mostram a relação da quiralidade e o diâmetro com as propriedades eletrônicas, o movimento dos elétrons está confinado ao longo do eixo do tubo [28]. As estruturas de bandas dos nanotubos são obtidas cortando a banda do grafite bidimensional (grafeno) de acordo com os vetores de ondas permitidos. Os nanotubos são considerados metálicos quando os estados permitidos contém os pontos k do grafeno, caso contrário são semicondutores. Isso ocorre devido ao confinamento quântico dos elétrons na direção normal do eixo do tubo. A diferença entre os nanotubos metálicos e semicondutores é que o primeiro apresenta uma densidade diferente de zero no nível de Fermi, enquanto o segundo possui um “gap” de energia entre as bandas de valência e condução. Como todos os nanotubos armchair, com $n = m$, a banda inclui os

pontos k , todos os nanotubos armchair são metálicos. Já os nanotubos quirais são metálicos apenas quando $\frac{n-m}{3}$ for um número inteiro, caso contrário temos nanotubos semicondutores. Algo interessante que se foi observado é que para os nanotubos semicondutores o “gap” de energia apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro do tubo. Um fenômeno interessante pode ocorrer com os nanotubos condutores, este fenômeno é denominado distorção de Peierls, em que ocorre uma distorção da rede em baixas temperaturas tornando os nanotubos semicondutores, já que esta distorção ocasiona um deslocamento de banda.

Dentre as características que tornam os nanotubos de carbonos especiais estão: a condutividade térmica, que uma das maiores já conhecidas, sua alta resistência e também sua flexibilidade. Outra característica interessante do nanotubo de carbono é que devido a estrutura curva com diâmetro reduzido, ele confina os elétrons da folha de grafeno, o que modifica a estrutura de bandas e criam níveis discretos denominados singularidade de van Hove, o que proporciona propriedades ópticas únicas que dependem também da quiralidade e do diâmetro dos nanotubos. A simetria da estrutura geométrica dos SWNCT lhe proporcionam efeitos quânticos interessantes [29].

As propriedades químicas dos nanotubos de carbono abrem espaço para várias aplicações, possuem propriedades de absorção de gases a baixas temperaturas. Devido ao raio na escala nanométrica, comprimentos grandes e hibridização $\rho - \pi$, estes se tornam atraentes para interações químicas. Além disso, possuem uma alta reatividade, isso ocorre devido a presença de átomos de carbono com ligações incompletas nas extremidades abertas do tubo. Foi descoberto também que os nanotubos possuem uma cavidade oca que faz com que estes possam ser utilizados para crescimento de diferentes materiais.

2.2 Aplicações

Como mencionamos anteriormente, as propriedades dos nanotubos são ex-

tremamente interessantes, o que torna sua perspectiva de aplicação muito maior, e foi isso que ocorreu. O número de possibilidades de aplicações dos nanotubos é enorme, e diversa, já que está presente em várias áreas do conhecimento desde a física até a medicina. Por exemplo, na medicina, existem pesquisas que mostram o uso de nanotubos no combate a tumores [30], como sensores de moléculas como o Salbutamol [31], como biosensores de câncer de próstata [32], no transporte de medicamentos para tratamentos de doenças, como por exemplo o câncer [33], interação com vitaminas [34], na regeneração de tecidos, e transportes de genes [35].

Já na indústria temos aplicações em células solares [36], na construção de aviões e barcos, na remoção de metais pesados em ambientes aquosos [37], em sensores para detecção de movimentos humanos [38]. Os nanotubos, podem ser aplicados na desalização da água ou como filtros em poluentes em meio aquoso [39], na filtração de ar [40] e em outras aplicações. A seguir iremos explicar mais detalhadamente estas aplicações.

Aplicações na medicina: Na medicina o número de pesquisas já realizadas utilizando nanotubos de carbono é bem extensa, em diferentes segmentos e de diferentes formas. Por serem materiais na escala nanométrica e com estrutura tubular há uma facilidade da entrada em células, sua grande área de superfície proporciona a adesão de moléculas, ácidos nucleicos e proteínas o que torna os nanotubos importantes em tratamentos de doenças, como por exemplo: o câncer. Eles são importante também para o transporte de drogas devido a sua alta superfície de adsorção, algumas pesquisas mostram que apresentam biocompatibilidade com os fluidos corporais, pouca toxicidade e excreção eficiente o que são elementos importantes para esta utilização. Outra utilidade dos nanotubos é em implantes artificiais [41], já que eles possuem uma alta resistência a ruptura sob tração. Em tecidos, eles podem ser utilizados de quatro formas: para detectar o comportamento de células, rastreamento e rotulagem celular, no aumento da matrizes de tecido. Na parte neural, os CNTs aumentam a sinalização neuronal e ajuda nos substratos de crescimento para células-tronco.

Aplicações na Indústria: O interesse nos CNTs também é bem grande nas indústrias, principalmente na construção civil, por exemplo, a presença dos nanotubos de carbono em tintas presentes em cascos de navios reduzem a proliferação de algas, e em lâminas de turbinas eólicas eles aumentam a resistência e as tornam mais leves. Elas podem ser usadas na fabricação de filmes transparentes, em “displays”, na fabricação de canos de pvc, tornando-os mais resistentes em comparação aos canos comuns. Os nanotubos podem ser ainda utilizados como retardadores de fogo em substituição a retardadores halogenados que possuem uso restrito [42].

Aplicações no meio ambiente: No meio ambiente, muitas pesquisas já estão disponíveis e mostram o uso dos CNTs como sensores, filtros e para desalinização da água. [43]. Os nanotubos também, podem ser usados como filtros para remoção de bactérias da água devido a sua estabilidade térmica, a sua alta área de superfície e por serem hidrofóbicos. Eles podem ser usados como sensores de gás já que possuem reatividade com várias moléculas e devido também sua grande área de superfície [44] e além de, ao interagirem com alguns gases, apresentam mudanças na condutividade elétrica que podem ser observadas a temperatura ambiente. Para a detecção de gases, como o CO, é necessário a dopagem dos nanotubos já que os nanotubos puros não mostram tanta eficiência para interagir com o CO [45].

Aplicações Catalíticas: A utilização em catálise pode ser dar de duas formas: diretamente como catalisador ou como suporte catalítico. Devido a sua grande área de superfície, os nanotubos de carbono são utilizados como suporte catalíticos. Já que os metais utilizados como catalisadores são muito caros, existe uma necessidade de suportes que aproveitem a maior área superficial e conseqüentemente necessite de menor quantidade do catalisador. Algumas pesquisas mostram que eles servem como suporte catalítico em diversas áreas como: na decomposição do hidrogênio, a desidrogenação do ciclo-hexanol, decomposição do metano e outros.

Capítulo 3

Metodologia

O grande problema na mecânica quântica computacional era resolver o problema de muitos corpos. A descrição precisa das propriedades estruturais e eletrônicas é necessária para que pudesse ser entendido o que se passava com moléculas e átomos. Ao longo dos anos, vários métodos foram elaborados para que fosse possível se aproximar ao máximo do mundo real. Entre as teorias que surgiram, a que hoje é utilizada com grande frequência é a Teoria do Funcional da Densidade. Descrever átomos e moléculas não é uma atividade tão fácil. Neste capítulo iremos falar sobre a teoria utilizada neste trabalho.

A resolução da equação de Schrödinger é o ponto inicial para os problemas de átomos e moléculas. Para uma molécula composta por N elétrons e M núcleos, a função de onda que é dada pela solução da equação de Schrödinger independente do tempo é escrita como:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1)$$

sendo $\hat{H}$ o operador hamiltoniano do sistema, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ a função de onda que descreve o sistema, $r = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ e $R = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ são as coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. A expressão do hamiltoniano de um

sistema de vários corpos é dado por:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^M \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A * Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

isto é,

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (3.2)$$

onde:

- $\hat{T}_N = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ é o operador de energia cinética nuclear,
- $\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$ é o operador de energia cinética eletrônica
- $\hat{V}_{Ne} = \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|}$ é o operador referente a interação electrón-núcleo,
- $\hat{V}_e = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^M \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|}$ é o operador do potencial repulsivo electrón-eletrón
- $\hat{V}_N = \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A * Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$ é o operador da interação núcleo-núcleo.

A equação 3.1 não admite solução exata para um sistema descrito pelo hamiltoniano 3.2, ela só admite solução exata apenas para átomos hidrogenóides, ou seja, sistemas simples. Para resolver sistemas mais complexos temos que fazer uso de algumas aproximações. A primeira a ser utilizada é a de Born-Oppenheimer que desacopla o movimento dos núcleos e elétrons e dessa forma os núcleos são tratados de maneira clássica. Essa aproximação consiste em desprezar o movimento dos núcleos comparado ao movimento dos elétrons, isso devido ao argumento de que a massa do núcleo é muito maior que a massa dos elétrons. Se fizermos a razão entre a massa do electrón e núcleo veremos que é suficientemente pequena, assim os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons, vamos então considerá-lo fixo. Com essa aproximação, podemos desprezar o termo de energia cinética nuclear e considerar constante o termo de energia potencial nuclear. Os termos que restaram na equação 3.3 é conhecido como hamiltoniano eletrônico.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, o problema se reduz a resolver o hamiltoniano eletrônico num campo nuclear fixo, isto é,

$$\hat{H}_{el}(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N) = E_{el}\Psi(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Apesar do uso da aproximação de Born-Oppenheimer, a equação 3.3 ainda é muito complexa de se resolver, devido ao acoplamento eletrônico decorrente da energia potencial V_e . A aproximação de Hartre-Fock, permite solucionar este problema, ela transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo [46]. Contudo, existe uma forma alternativa de resolver a equação de Schrödinger para o estado fundamental do sistema, a qual se baseia na redefinição da variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda (Teoria do Funcional da Densidade).

3.1 Teoria do Funcional da densidade

Na Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional of Theory*-DFT), a quantidade fundamental do problema não é a função de onda multieletrônica, mas a densidade eletrônica do sistema. Assim, o problema de 3N variáveis (função de onda para cada elétron) se reduz a determinação de uma função de 3 variáveis (densidade em três dimensões).

Esta teoria foi desenvolvida em 1964 por Hohenberg e Kohn [47] e sua aplicabilidade foi feita em 1965 por Kohn e Sham [49]. Esta teoria vem sendo muito utilizada por diversos grupos de pesquisa em todo o mundo. A DFT está implementada no código Siesta (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands Atoms*) [48], que utilizamos para a realização dos cálculos deste trabalho.

O alicerce da DFT são dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn:

Primeiro teorema : O potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

Segundo teorema: A energia do estado fundamental obedece a um princípio

variacional e é mínima para a densidade $n(\vec{r})$ exata.

Os teoremas nos mostram como podemos transformar nosso problema em dependência do funcional da densidade, mas não explica a forma deste funcional. Em 1965, Kohn-Sham (KS) apresentaram um artifício para o cálculo da estrutura eletrônica de sistema com muitas partículas, para isso fizeram o uso de duas suposições:

- A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade de um sistema auxiliar de partículas não interagentes.
- O hamiltoniano auxiliar é escolhido de forma que possua uma energia cinética de forma usual e um potencial efetivo local atuando sobre um elétron de spin na coordenada r .

Para entender estas duas suposições vamos imaginar um gás de elétrons, em que a energia do estado fundamental não homogêneo interagindo com um potencial externo estático $v(r)$ é descrito por 3.4

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[n] \quad (3.4)$$

Onde $G[n]$ é um funcional universal e pode ser escrito da seguinte forma:

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (3.5)$$

Os termos da Equação 3.5 são: $T_s[n]$, a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade e E_{xc} denominado energia de troca e correlação. Fazendo o uso do princípio variacional vamos ter que:

$$\delta E_n[n] - \mu \left[\int n[\vec{r}]d\vec{r} - N \right] = 0 \quad (3.6)$$

Em que o N representa a carga eletrônica total e é dada por:

$$N = \int n[\vec{r}]d\vec{r} \quad (3.7)$$

Sendo μ o potencial químico, o que mede a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema de equilíbrio com a carga total fixa. Substituindo a equação 3.4 em 3.6 vamos ter:

$$\delta n[\vec{r}] \left[\frac{\delta T}{\delta n} + v(\vec{r}) + \int \frac{n\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} - \mu \right] = 0 \quad (3.8)$$

Podemos ainda substituir na equação 3.8 a seguinte expressão

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (3.9)$$

E a densidade de carga auxiliar é dada por:

$$n[\vec{r}] = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.10)$$

A solução da equação 3.4 obedecendo as equações 3.10 é dada por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{ks}[n]\right]\psi(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

Desta forma podemos determinar que $-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu^{ks}[n] = H^{KS}$ é o hamiltoniano fictício e é denominado o Hamiltoniano de KS(Kohn-Sham). As contribuições geradas através deste serão:

- uma devido ao potencial externo
- devido ao potencial de Hartree
- uma que compense os erros cometidos nas avaliações de T_S e E_H .

$$v^{ks} = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[n] \quad (3.12)$$

sendo v^{KS} o potencial efetivo de KS e sua forma é dada pela equação 3.12.

A solução da equação 3.11 é obtida através de um cálculo auto consistente onde a equação 3.11 é conhecida como equação de KS. Para obter a função de onda do estado fundamental deste sistema de referência de elétrons não interagentes, devemos utilizar a mesma aproximação de Hartree-Fock ,ou seja, a função de onda será aproximada para um produto anti-simétrico representado pelo determinante de Slater. O esquema proposto por KS permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental. Desta forma, conhecendo os funcionais da densidade, então as propriedades do sistema podem ser calculadas.

A interação elétron-elétron será dada por dois termos: um que será dado pela solução clássica de uma distribuição fixas de cargas e outro que compensa o erro causado pelo primeiro termo.

Desta forma, a energia será dada por:

$$E[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int v_{ext}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + E_{xc}^\sigma(\vec{r}[n]) \quad (3.13)$$

através do segundo teorema conseguimos determinar a densidade eletrônica do estado fundamental.

A equação passa ser chamada de equação de KS, as autofunções da equação de KS são conhecidas como orbitais de KS. Desta forma, conseguimos resolver o problema real com o uso de um problema fictício consideravelmente mais simples e assim, ao resolver as equações de KS temos o valor da energia total do estado fundamental do sistema.

Na DFT, o ponto crucial é o potencial de troca-correlação, porém não conhecemos a forma funcional exata para esse potencial. Desta forma, para resolver a equação de KS precisamos fazer a escolha do funcional de troca-correlação, já que o potencial de KS necessita deste termo. A seguir falaremos as diferentes formas para o funcional de troca-correlação.

3.2 Termo de troca e correlação

Na prática, para utilizar as equações de KS é necessário o uso de aproximações para calcular o termo de troca e correlação (XC). Quanto melhor for descrito o termo de XC, menor será os erros encontrados. Existem várias aproximações para o termo de XC, as mais conhecidas e utilizadas são a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA).

Na LDA, o termo de troca e correlação é descrito como:

$$E_{xc}^\sigma[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.14)$$

sendo o termo $\varepsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]$ a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo, com densidade $n(\vec{r})$. De acordo com a LDA, cada

elemento de volume contribui para a energia total de troca e correlação e depende somente do valor da densidade neste determinado volume. Quando utilizamos a LDA estamos usando a expressão da correlação de um gás de elétrons homogêneo de Ceperley e Alder [50] como parametrizada por Perdew e Zunger [51].

Embora a LDA forneça bons resultados para determinadas propriedades dos sólidos, em princípio, pode apresentar problemas quando a densidade eletrônica não for uniforme. Para melhorar esta aproximação, pode se introduzir informações sobre a variação dessa densidade. Esta informação é fornecida pela aproximação do gradiente generalizado (GGA), onde a energia depende da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e também do gradiente $\nabla n(\vec{r})$. Desta forma, a $E_{xc}[n(\vec{r})]$ é uma função da densidade e seus gradientes, descrita como:

$$E_{xc}^{\sigma}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon[n(\vec{r}, \nabla n(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (3.15)$$

A diferença entre as diferentes GGAs está na função $\varepsilon[n(\vec{r}, \nabla n(\vec{r}))]$. Este fato, faz com que diferentes GGAs levem a resultados diferentes entre si e entre aqueles fornecidos pela aproximação LDA. O termo $\varepsilon[n(\vec{r}, \nabla n(\vec{r}))]$ pode ser escrito de diferentes formas, assim há muitos funcionais GGA. Esses funcionais normalmente são construídos de forma a descrever bem certas moléculas e/ou sólidos.

Tanto a LDA como a GGA tem-se mostrado muito eficiente para cálculos de sólidos, apresentando bons resultados para as propriedades estruturais e eletrônicas, como o parâmetro de rede e cálculo de estrutura de bandas, respectivamente. Entretanto, vários resultados indicam que a LDA super estima a energia de ligação entre os átomos e assim os valores para as distâncias de ligação serão subestimados. Nos cálculos de estrutura de banda, a LDA e a GGA, apresentam um valor do gap de energia normalmente muito menor do que o experimental (aproximadamente a metade) mas, a forma e a dispersão dos níveis da banda de valência e condução serão bem representados. Como dito anteriormente, a GGA corrige alguns problemas em relação a LDA, mas isso não é válido necessariamente para todos os sistemas [52].

3.3 Método de pseudopotencial

Os pseudopotenciais são introduzidos com o objetivo de simplificar os cálculos de estrutura eletrônica. Os cálculos que descrevem a estrutura eletrônica do sistema, são em geral, computacionalmente caros. Os elétrons mais fortemente ligados ao núcleo atômico, chamados de elétrons do caroço iônico, não tem papel determinante nas ligações químicas. Assim, pode-se eliminar os estados de caroço iônico e os potenciais fortes responsáveis por ligá-los. Com o método do pseudopotencial, o átomo é separado em duas regiões, uma mais interna delimitada por um raio arbitrário, denominado raio de corte (r_c), onde estão localizados os elétrons do caroço e outra região externa a este raio de corte, onde estão os elétrons de valência (elétrons responsáveis pelas ligações químicas). Deve-se garantir que as funções de onda dos elétrons de valência sejam ortogonais aos estados do caroço. Um número infinito de pseudopotenciais pode ser construído obedecendo essa condição de ortogonalidade.

A maioria dos pseudopotenciais usados em cálculos de estrutura eletrônica são construídos a partir de cálculos da função de onda de todos os elétrons. Dentro da DFT faz-se um cálculo assumindo a aproximação da esfera blindada e resolve-se, de forma autoconsistente a equação radial de Kohn e Sham [49].

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[n(\vec{r})] \right] r R_{nl}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(\vec{r}). \quad (3.16)$$

sendo $V[n(\vec{r})]$ o potencial autoconsistente para uma partícula, da forma

$$V[n(\vec{r})] = -\frac{Z}{r} + V_H[n(\vec{r})] + \mu_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (3.17)$$

sendo $n(\vec{r})$ a densidade eletrônica para as funções de onda ocupadas em $R_{nl}(\vec{r})$. $V_H[n(\vec{r})]$ é o potencial de Hartree e $\mu_{xc}[n(\vec{r})]$ é a aproximação usada para o termo de troca e correlação.

Os pseudopotenciais conhecidos como de norma conservada são construídos de modo que quatro condições sejam satisfeitas [53]:

- A pseudofunção de onda (PP) gerada a partir do pseudopotencial, não deve conter nós. Esta condição vem do fato de que a pseudofunção de onda deve ser suave.

- A pseudofunção de onda, para determinado momento angular l , deve ser igual à função de onda de todos os elétrons (do inglês *all electron* -AE), a partir do raio de corte r_c , ou seja,

$$R_l^{PP}(\vec{r}) = R_l^{AE}(\vec{r}). \quad (3.18)$$

para $r > r_c$, ou convergir rapidamente para este valor.

- A carga no interior de r_c , para as duas funções de onda deve ser igual, ou seja,

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(\vec{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(\vec{r})|^2 r^2 dr. \quad (3.19)$$

- Os autovalores de todos os elétrons de valência e os autovalores do pseudopotencial devem ser iguais,

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{AE}. \quad (3.20)$$

Obtida a pseudofunção de onda, que satisfaz as condições acima, o pseudopotencial blindado é determinado invertendo a equação 3.16:

$$V_{scr,l}^{PP}(\vec{r}) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(\vec{r})]. \quad (3.21)$$

Da equação (3.21) vê-se que, para que o pseudopotencial seja contínuo é necessário que a pseudofunção de onda tenha suas derivadas primeira e segunda contínuas. Ainda, para que o pseudopotencial seja suave, sem singularidade na origem, a pseudofunção de onda deve-se comportar como r^l nas proximidades da origem.

Pode-se obter o pseudopotencial iônico, a partir do pseudopotencial blindado, dado pela equação (3.21), subtraindo-se os potenciais de Hartree V_H^{PP} e o termo de troca e correlação V_{xc}^{PP} . Assim,

$$V_{ion,l}^{PP}(\vec{r}) = V_{scr,l}^{PP}(\vec{r}) - V_{H,l}^{PP}(\vec{r}) - V_{xc,l}^{PP}(\vec{r}). \quad (3.22)$$

A principal consequência deste procedimento para gerar o pseudopotencial é que cada componente do momento angular da função de onda perceberá como um potencial diferente.

O operador pseudopotencial iônico pode ainda ser escrito como

$$V_{ion,l}^{PP}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{PP}(\vec{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}(\vec{r}) \hat{P}_l. \quad (3.23)$$

sendo $V_{ion,local}^{PP}(\vec{r})$ o potencial local e

$$V_{nonlocal,l}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{PP}(\vec{r}) - V_{ion,local}(\vec{r}). \quad (3.24)$$

é o pseudopotencial não local, ou mais precisamente semilocal, de componente do momento angular l . $\hat{P}_l$, na equação (3.23), é a projeção da l -ésima componente do momento angular da função de onda.

O pseudopotencial local pode ser escolhido arbitrariamente, desde que a soma em (3.23) seja truncada em algum valor de l . O pseudopotencial local será escolhido de forma que ele reproduza adequadamente o espalhamento atômico para todos os momentos angulares mais altos. Já o pseudopotencial semilocal (3.24) pode ser transformado em uma forma não-local usando um procedimento sugerido por Kleinman e Bylander [54].

Para se obter uma rápida convergência em cálculos de energia total de um sistema, ou seja, uma rápida convergência das propriedades deste sistema, utiliza-se um pseudopotencial suave.

No desenvolvimento de um pseudopotencial suave, levamos em consideração o procedimento de Kerker [55], onde podemos gerar uma família parametrizada de pseudopotenciais de norma conservada. Primeiramente, deve-se fazer com que a pseudofunção de onda dentro do raio de corte r_c seja uma função analítica, que comporta-se como r^l para r pequeno e não tenha nós. Desta forma, a pseudofunção de onda de Kerker é definida como:

$$R_l^{PP}(\vec{r}) = \begin{cases} R_l^{AE}(\vec{r}) & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(\vec{r})] & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.25)$$

sendo $p(\vec{r})$ um polinômio de grau $n = 4$.

$$p(\vec{r}) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i. \quad (3.26)$$

Para evitar-se a singularidade do pseudopotencial blindado $V_{scr,l}(\vec{r})$ em $r = 0$, o coeficiente c_1 na expansão polinomial (3.26) não é considerado. Os quatro

coeficientes do polinômio são determinados pelas condições do pseudopotencial de norma conservada.

O pseudopotencial blindado é obtido invertendo-se a equação radial de Schrödinger

$$V_{src,l}(\vec{r}) = \begin{cases} V^{AE}(\vec{r}) & \text{se } r \geq r_c \\ \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [\frac{p'(r)}{2}]^2}{2} & \text{se } r \leq r_c \end{cases}. \quad (3.27)$$

A vantagem deste procedimento é que a pseudofunção de onda $R_l^{PP}(\vec{r})$ e o pseudopotencial blindado $V_{scr,l}(\vec{r})$ são funções analíticas dentro do raio de corte r_c .

Aumentando-se a ordem n do polinômio $p(\vec{r})$, o método de Kerker é generalizado, sendo que os coeficientes adicionais permitem uma maior suavidade dos pseudopotenciais, sem aumentar o raio de corte r_c .

Esta generalização é feita por Troullier e Martins [56] na construção de um pseudopotencial suave. Nesta construção, a parte radial da pseudofunção de onda é definida como em (3.25), com o polinômio $p(\vec{r})$ de ordem n igual a seis em r^2 , ou seja,

$$p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (3.28)$$

Os sete coeficientes do polinômio (3.28) são determinados usando-se as seguintes condições:

- A carga deve ser conservada dentro de um raio de corte.
- A pseudofunção de onda e suas quatro primeiras derivadas devem ser contínuas em r_c .
- O pseudopotencial blindado na origem deve ser zero, $V_{scl,l}(0) = 0$, o que resulta em

$$c_2^2 + c_4^4(2l+5) = 0. \quad (3.29)$$

Isto garante que o pseudopotencial seja suave.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste trabalho, apresentamos o estudo de duas moléculas: o triclosan e o 17α -etinilestradiol interagindo com os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) usando cálculos de primeiros princípios. A adsorção destas moléculas no nanotubo foi avaliado através da Teoria do Funcional da Densidade implementado no código Siesta, que realiza cálculos autoconsistentes para resolver a equação de Kohn-Sham. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos duplo-zeta mais polarização (DZP) [57] e um raio de *cutoff* de 150 Ry é empregado para representar a densidade de carga, com uma energia de *shift* de 0,05 eV. Para descrever a interação entre os elétrons de valência e os de caroço utilizamos o pseudopotencial de norma conservada [56]. O potencial de troca-correlação foi tratado através da aproximação de densidade local (LDA) na parametrização de Perdew e Wang [51]. A zona de Brillouin é mostrada com 23 pontos k 's ao longo da direção Γ -X através do método de Monkhorst-Pack [58].

Neste estudo, foi utilizado o SWCNT (8,0) e SWCNT (5,5) e usamos condições periódicas de contorno e o método de supercélula, com separação de 20 Å, para assegurar a não interação do sistema com as imagens periódicas. O diâmetro dos nanotubos (8,0) e (5,5) são, respectivamente, 6,37 Å e 6,78 Å. A otimização das estruturas foram realizadas utilizando o procedimento de gradiente conjugado e, em todas as configurações consideradas, as posições

atômicas das estruturas são relaxadas até que todos os componentes da força sejam menores do que 0,04 eV/Å.

4.1 Triclosan

Como destacado anteriormente, o triclosan ($C_{12}Cl_3O_2H_7$) é um antimicrobiano utilizado em produtos de higiene pessoal como sabonetes, desodorantes, cremes para a pele, creme dental, além de plásticos, brinquedos de crianças, tábuas de corte e etc. O triclosan é um éter bifenílico clorado ionizável com baixa solubilidade em água, o ph é alcalino, solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Apesar dos tratamentos realizados em usinas locais de tratamento de águas residuais, ainda existe uma certa quantidade de triclosan que chega na águas e efluentes [59]. A Figura 4.1 mostra a estrutura atômica da molécula triclosan otimizada, que foi utilizada para ser adsorvida a parede dos nanotubos.

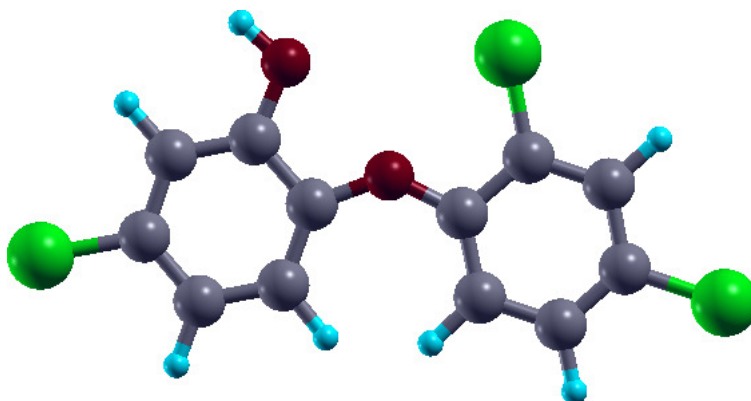


Figura 4.1: Configuração da molécula de triclosan otimizada, sendo que as esferas cinzas, vermelha, verde e azul representam os átomos de carbono, oxigênio, cloro e hidrogênio, respectivamente.

Na Figura 4.2 representamos os níveis de energia da molécula triclosan, afim de avaliarmos suas características eletrônica, plotamos a densidade de carga para o último orbital ocupado (HOMO) e o primeiro orbital desocupado (LUMO). A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, o análogo ao gap de energia em sistemas periódicos, foi de 3,37 eV. Podemos observar que os níveis de energia são todos localizados, o que caracteriza os níveis de

energia de um sistema não periódico.

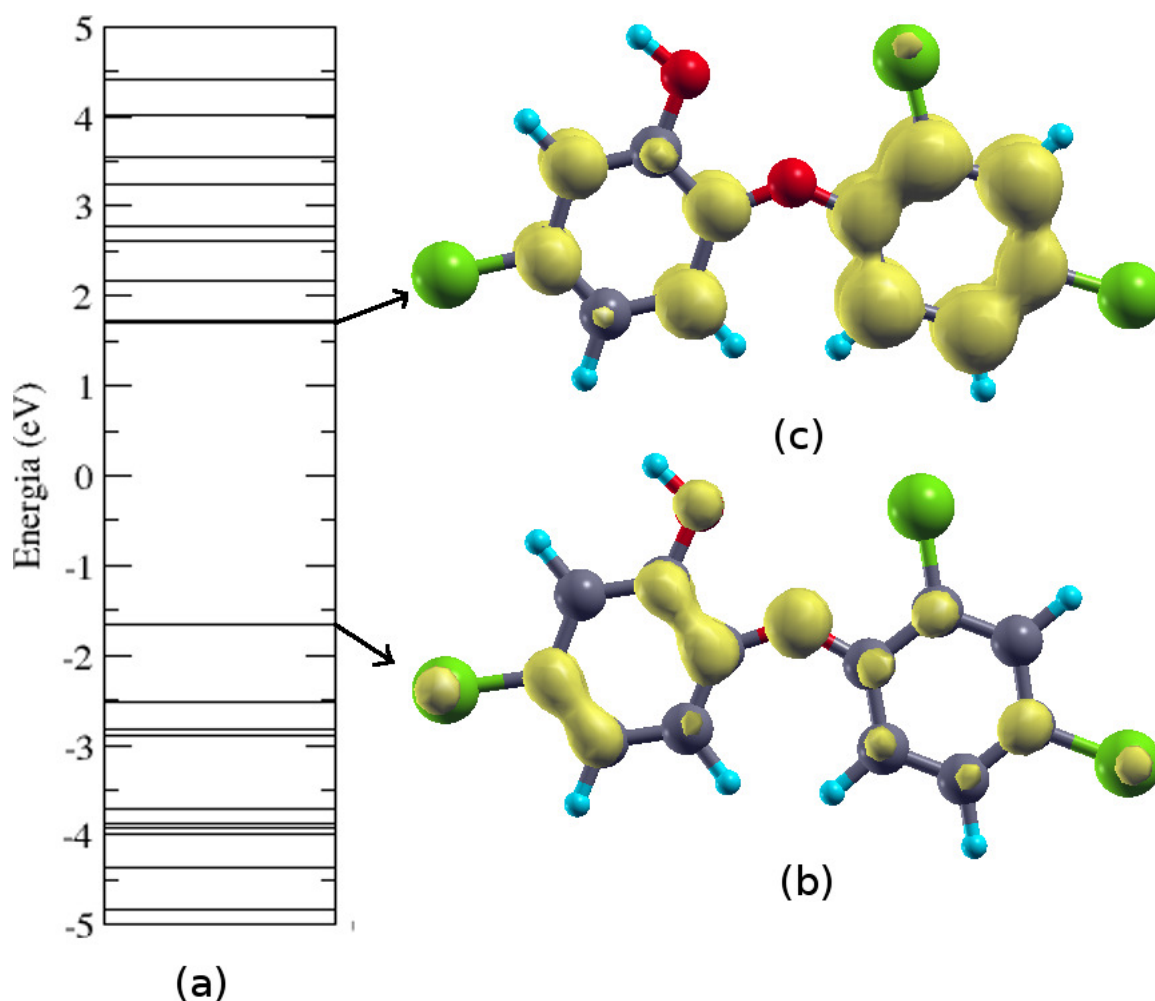


Figura 4.2: (a) Níveis de energia da molécula de triclosan, (b) densidade de carga para o HOMO e (c) densidade de carga para o LUMO.

4.1.1 Triclosan interagindo com o SWCNT (8,0)

A adsorção da molécula triclosan nos nanotubos de carbono (8,0) e (5,5) foi realizada considerando diferentes configurações, com o objetivo de verificar qual das configurações era a mais favorável energeticamente. Assim consideramos as configurações: a molécula triclosan paralela ao eixo do nanotubo (Figura 4.3 (a)), os átomos de H de molécula triclosan interagindo com nanotubos (Figura 4.3 (b)), os átomos de O e Cl da molécula interagindo com nanotubos (Figura 4.3 (c)), o átomo de Cl da molécula interagindo com nanotubos (Figura 4.3

(d)) e a molécula triclosan perpendicular ao eixo do tubo (Figura 4.3 (e)).

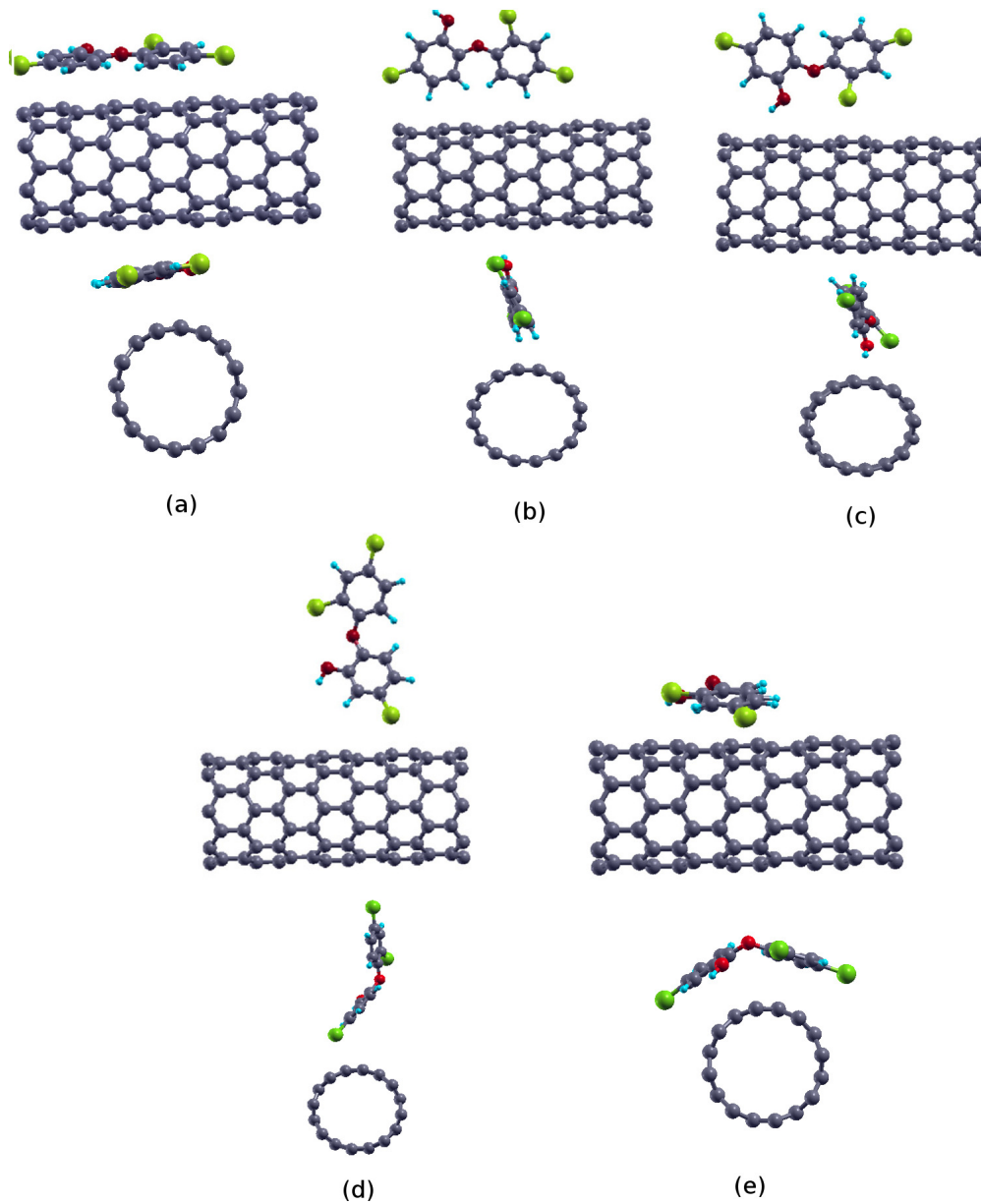


Figura 4.3: Esquema das configurações otimizadas consideradas para interação do triclosan com SWCNTs (8,0), para referências. As esferas cinzas, vermelha, verde e azul representam os átomos de carbono, oxigênio, cloro e hidrogênio, respectivamente.

Nestes sistemas usamos uma célula unitária de 128 átomos de carbono para o nanotubo (8,0) e 180 átomos de carbono para o nanotubo (5,5). Para verificar qual a configuração mais favorável energeticamente, as energias de ligação (E_{lig}) foram calculadas usando a correção do erro da superposição de

bases (BSSE - *Basis Set Superposition Error*) [60]. Esta correção é realizada utilizando átomos fantasmas como na seguinte equação:

$$E_{lig} = -[E_{SWCNT+mol} - E_{SWCNT_{fantasma}+mol} - E_{SWCNT+mol_{fantasma}}] \quad (4.1)$$

sendo $E_{SWCNT+mol}$ a energia total do nanotubo interagindo com a molécula triclosan e $E_{SWCNT_{fantasma}}$ e $E_{mol_{fantasma}}$ corresponde à base adicional das funções de onda centradas na posição do SWCNT ou da molécula, sem nenhum potencial atômico. A configuração da Figura 4.3 (a) é a mais estável, com distância de ligação entre o SWCNT e o triclosan de aproximadamente 2,98 Å. A Tabela 4.1 resume a energia de ligação calculada (E_{lig}) de acordo com a equação 4.1, distância de ligação (D), energia de gap E_g e transferência de carga para todas as configurações estudadas na Figura 4.3.

Analisando os resultados das energias de ligação das configurações consideradas, podemos dizer que a interação da molécula triclosan com o SWCNT (8,0) ocorre através de processos químico ou físico dependendo da posição da molécula em relação ao eixo do nanotubo. Segundo Machado e colaboradores [61], se os valores obtidos para a energia de ligação forem menores ou igual a 0,83 eV eles são considerados baixos, correspondendo a um processo físico. Por outro lado, valores de energia de ligação acima de 0,83 eV são considerados altos, e desta forma o processo é denominado químico. Pelos valores de energia de ligação mostrados na Tabela 4.1, a configuração mais favorável energeticamente é a configuração (a) que corresponde aquela em que a molécula de triclosan está paralela ao eixo do nanotubo (ver Fig. 4.3 (a)), com energia de ligação de 1,73 eV, e a interação ocorre através de um processo químico. Este resultado sugere que a interação entre a molécula de triclosan e o SWCNT (8,0) depende fortemente da interação entre os anéis aromático do nanotubo e o triclosan devido a ligação π - π . As demais configurações apresentam um baixo valor para a energia de ligação, ou seja, menor que 0,83 eV, o que caracteriza um processo físico.

Para todas as configurações estudadas, consideramos a transferência de carga (ver Tabela 4.1) por meio da análise da população de Mülliken, que embora não apresenta valores reais da carga transferida, ela indica a tendência

Tabela 4.1: Energia de ligação (E_{lig}), distância de ligação (D), energia de gap (E_g), e transferência de carga (CT) calculadas para as diferentes configurações consideradas para o SWCNT (8,0) interagindo com a molécula triclosan, de acordo com a Figura 4.3. O sinal mais e menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula triclosan doa ou recebe carga eletrônica, respectivamente.

Configurações	E_{lig} (eV)	D (Å)	E_g (eV)	CT (e^-)
(a)	1,73	2,98	0,52	+0,05
(b)	0,65	2,46	0,60	-0,14
(c)	0,28	2,11	0,60	-0,12
(d)	0,10	3,40	0,60	+0,02
(e)	0,47	3,42	0,57	-0,01

e a ordem correta do processo de transferência de carga [62]. Analisando a Tabela 4.1 percebemos que dependendo da configuração a molécula de triclosan se comporta como um doador ou aceitador de elétrons. Para a interação com o SWCNT (8,0) na configuração (a), configuração mais estável, o triclosan doa $0,05e$. Na configuração (b) recebe $0,14e$, na configuração (c) recebe $0,12e$, na configuração (d) doa $0,01e$ e na configuração (e) recebe $0,02e$.

As propriedades eletrônicas do SWCNT (8,0) interagindo com a molécula triclosan são analisadas através da estrutura de bandas. Na Figura 4.4 (P) temos a estrutura de banda eletrônica calculadas para o SWCNT (8,0) puro, para comparação. O nível de Fermi está localizado em zero. O sistema é semicondutor com um gap de energia de aproximadamente 0,60 eV, o qual está em concordância com dados reportado na literatura [61]. Quando a molécula de triclosan é adsorvida à parede do nanotubo a energia de gap fica em torno de 0,60 eV (ver Tabela 4.1) significando que as propriedades eletrônicas do SWCNT continuam como semicondutor em todas as configurações estudadas. A Figura 4.4 (a) mostra a estrutura da banda para a configuração mais estável e podemos verificar que existem misturas entre os níveis da molécula de triclo-

san com o nanotubo. Também, observa-se que níveis delocalizados aparecem na região entre -0,90 eV a -0,29 eV, isso ocorre devido a interação do anel aromático da molécula de triclosan com o SWCNT. Para elucidar mais detalhadamente a localização dos estados na região entre -0,90 eV a -0,29 eV plotamos a densidade local, como mostra a Figura 4.5 (a). Podemos ver que, para o valor de isosuperfície 0,005 *estados/Ry*, existem estados sobre os átomos do nanotubo e também sobre os átomos da molécula, com contribuição dos orbitais dos átomos de oxigênio, carbono e cloro.

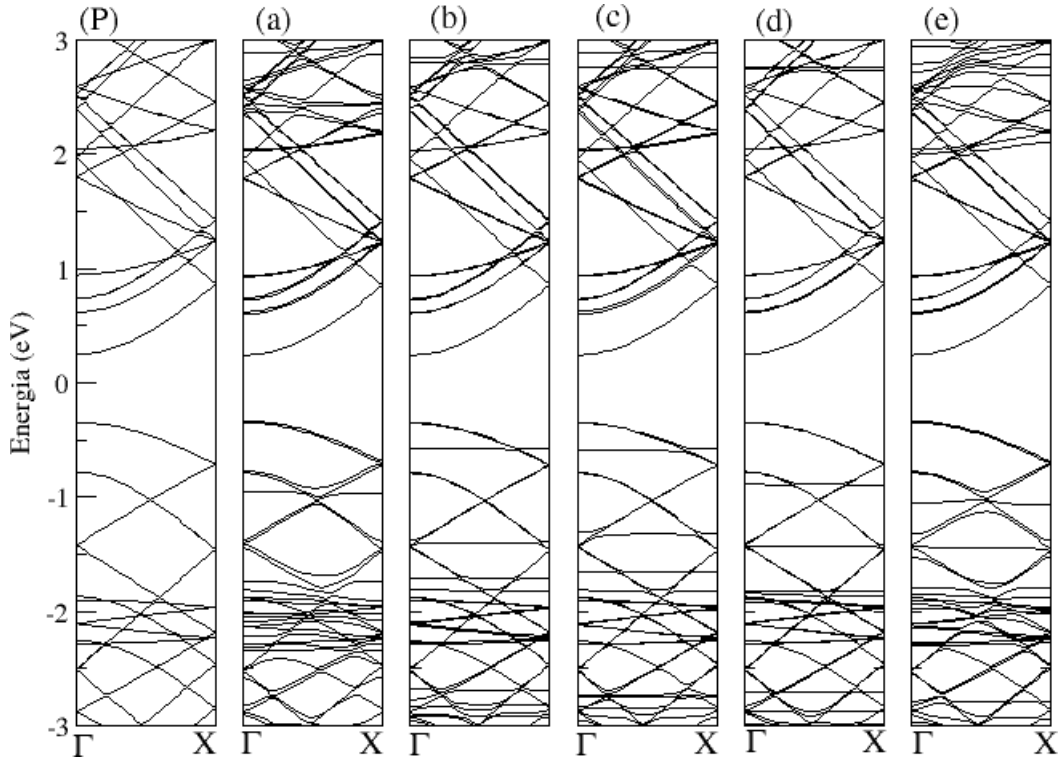


Figura 4.4: Estrutura de bandas para (P) SWCNT (8,0) puro e [(a), (b), (c), (d), (e)] diferentes configurações do triclosan adsorvido no SWCNT (8,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.3 (a)-(e), respectivamente. A energia de Fermi está localizada em zero.

Diferentemente da configuração da Figura 4.3 (a), nas configurações da Figura 4.3 (b) e Figura 4.3 (c), a estrutura da banda apresenta níveis localizados na banda de valência 0,6 eV abaixo do nível de Fermi (ver Figura 4.4 (b) e (c)). O plot da densidade de carga orbital dessas configurações em torno do nível de Fermi, são mostrados na Figura 4.5 (b) e Figura 4.5 (c), respectiva-

mente. Podemos observar que as maiores contribuições para esses níveis são dos átomos da molécula triclosan. A estrutura da banda para configuração das Figuras 4.3 (d) e Figura 4.3 (e), são mostradas na Figura 4.4 (d) e Figura 4.4 (e), respectivamente, nesta duas configurações as propriedades eletrônicas foram similares, por exemplo, em ambas as estruturas de banda, aparece um nível localizado aproximadamente 0,86 eV abaixo do nível de Fermi e níveis degenerados emergem abaixo do nível de Fermi. Os plots da densidade de carga orbital, em torno do nível de Fermi, mostram que os níveis nesta região são uma mistura dos orbitais dos átomos de carbono do SWCNT e da molécula de triclosan [ver Figura 4.5 (d) e 4.5 (e)].

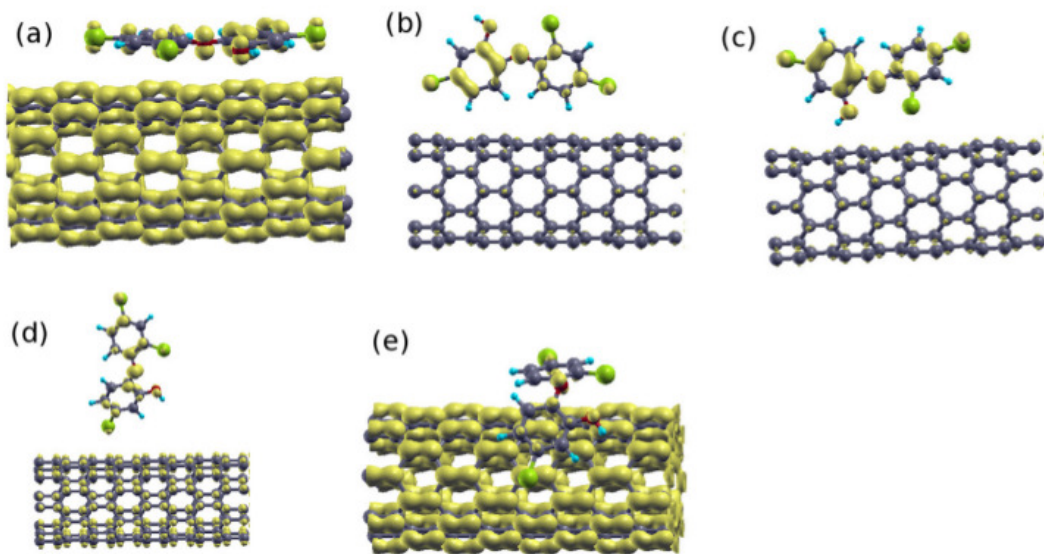


Figura 4.5: Plot da densidade de carga (isosuperfície 0,005 *estados/Ry*) para o SWCNT (8,0) interagindo com a molécula triclosan para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.4(a)-(e) em torno do nível de Fermi.

4.1.2 Triclosan interagindo com o nanotubo (5,5)

Para o estudo do SWCNT (5,5) interagindo com a molécula de triclosan as configurações consideradas foram as mesmas para o SWCNT (8,0) (ver Figura 4.6). Na configuração mais estável a distância de ligação entre o nanotubo e a molécula de triclosan é de 3,12 Å.

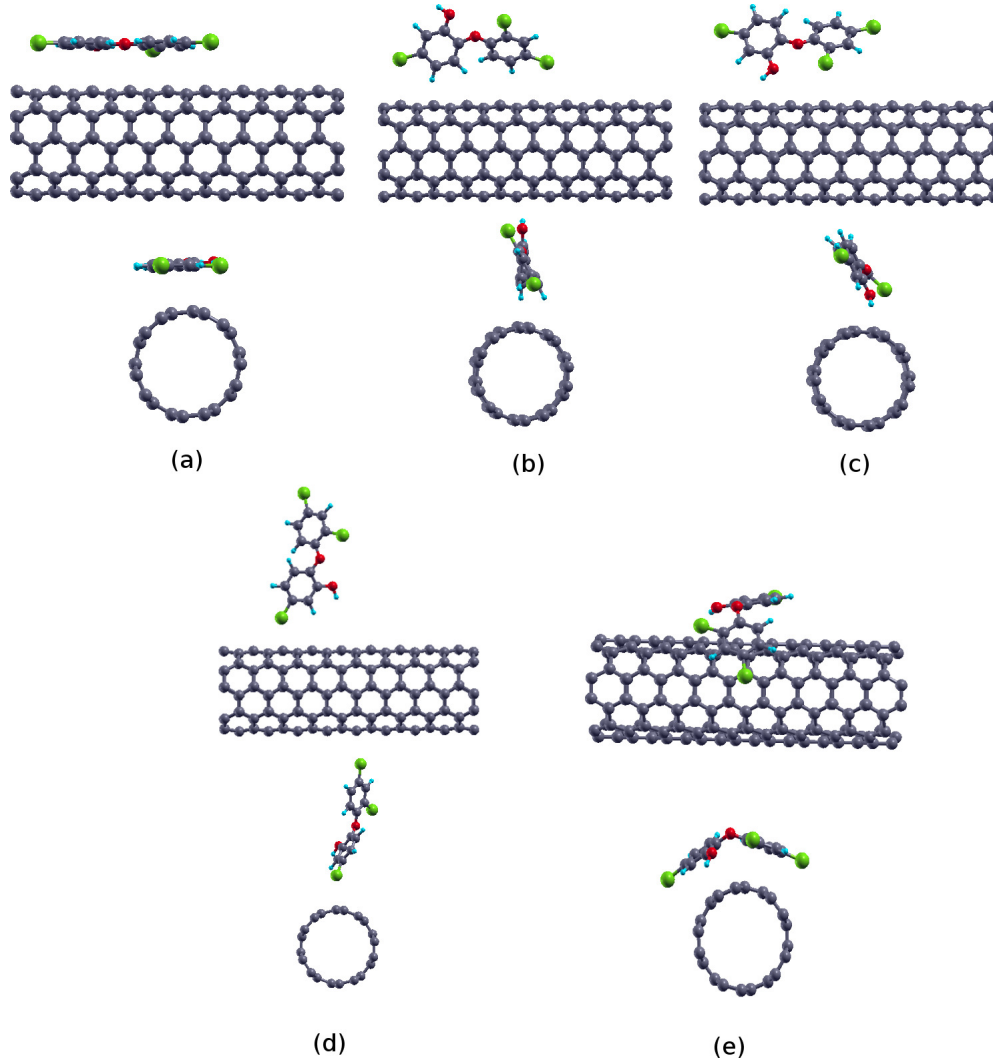


Figura 4.6: Representação das configurações realizadas da adsorção da molécula de triclosan com o SWCNT (5,5). As esferas cinzas, vermelha, verde e azul representam os átomos de carbono, oxigênio, cloro e hidrogênio, respectivamente.

Para todas as configurações a energia de ligação, calculadas através das Equações 4.1, é inferior a 0,83 eV (ver 4.2) isso significa que a interação da

molécula de triclosan com o nanotubo (5,5) ocorre através de um processo físico. A configuração mais estável foi aquela na qual a molécula de triclosan está localizada paralelamente ao eixo do tubo (5,5). Os valores positivos para a energia de ligação indicam uma força de atração entre a molécula de triclosan e o nanotubo (5,5).

Pela Tabela 4.2 podemos verificar que a molécula de triclosan se comporta como doadora de elétrons para a configuração (a), que é a mais estável e para configuração (d), enquanto para as configurações (b), (c) e (e) a molécula de triclosan se comporta como aceitadora de elétrons.

Tabela 4.2: Resultados calculados para E_{lig} , D e CT nas diferentes configurações do SWCNT (5,5) interagindo com a molécula triclosan, de acordo com a Figura 4.6. O sinal mais e menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula triclosan doa ou recebe carga eletrônica, respectivamente.

Configurações	E_{lig} (eV)	D (Å)	CT (e^-)
(a)	0,53	3,12	+0,03
(b)	0,26	2,29	-0,11
(c)	0,30	2,13	-0,12
(d)	0,10	3,20	+0,01
(e)	0,28	2,97	-0,05

Na Figura 4.7 (P) plotamos a estrutura de banda do SWCNT (5,5) puro, para comparação, que é um sistema com comportamento metálico. Nas Figuras 4.7 (a)-(e) temos a estrutura de banda eletrônica do SWCNT (5,5) com a molécula de triclosan adsorvida. Comparando diretamente, o sistema puro com o sistema com a molécula adsorvida, observamos que não ocorrem mudanças significativas em torno do nível de Fermi. Isso significa que há uma fraca interação entre a molécula de triclosan e o SWCNT (5,5), fato que pode ser verificado pelos valores calculados para a energia de ligação listados na Tabela 4.2.

Na Figura 4.8 mostramos a densidade de estados localizada (LDOS), para

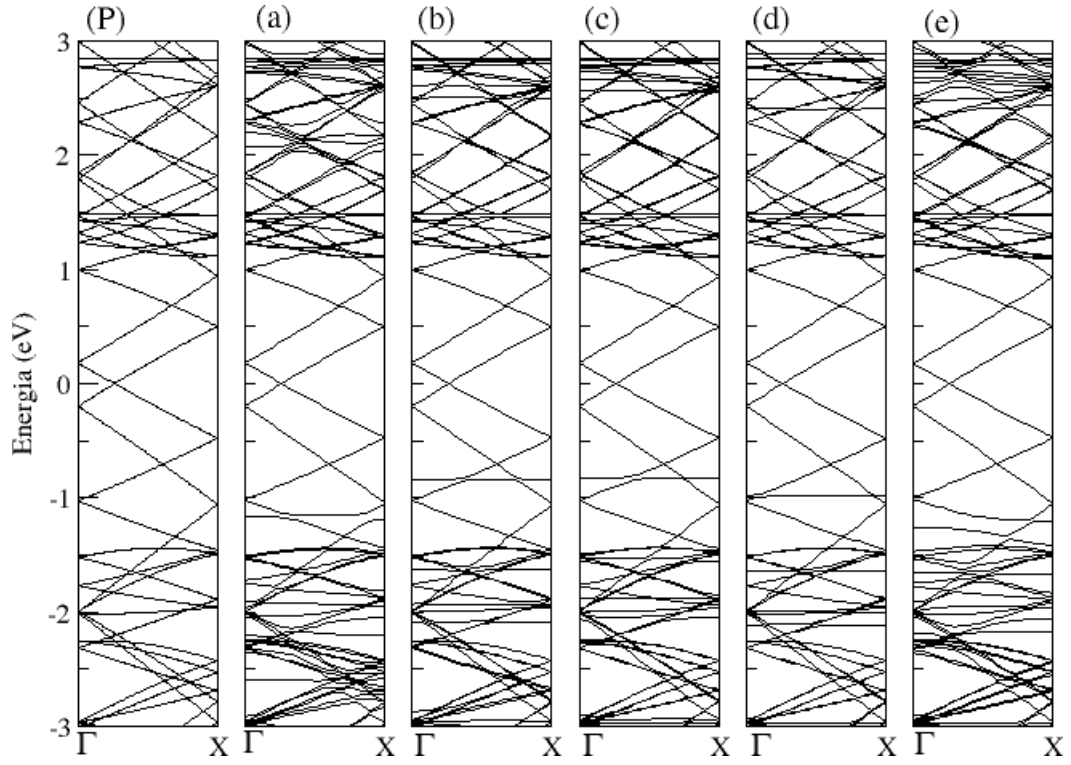


Figura 4.7: Estrutura de banda para o SWCNT (5,5) puro (P) e [(a), (b), (c), (d), (e)] diferentes configurações do triclosan adsorvido no SWCNT (5,5), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.6 (a)-(e), respectivamente. A energia de Fermi está localizada em zero.

as configurações estudadas, da molécula de triclosan adsorvida na parede do SWCNT (5,5) para os níveis eletrônicos localizados na região em torno do nível de Fermi (-1,07 eV a 1,09 eV) (ver Figura 4.7 (a)-(e)). A partir do desenho da LDOS, observamos que a maior contribuição nesta faixa de energia pertence à molécula triclosan.

Fazendo comparação entre os dois sistemas estudados, a molécula de triclosan interagindo com o SWCNT (8,0) e (5,5), podemos observar que houve um comportamento diferente. Enquanto a interação da molécula de triclosan com o SWCNT (8,0), na configuração mais estável ocorreu através de um processo químico. A interação do SWCNT (5,5) com a molécula ocorreu através

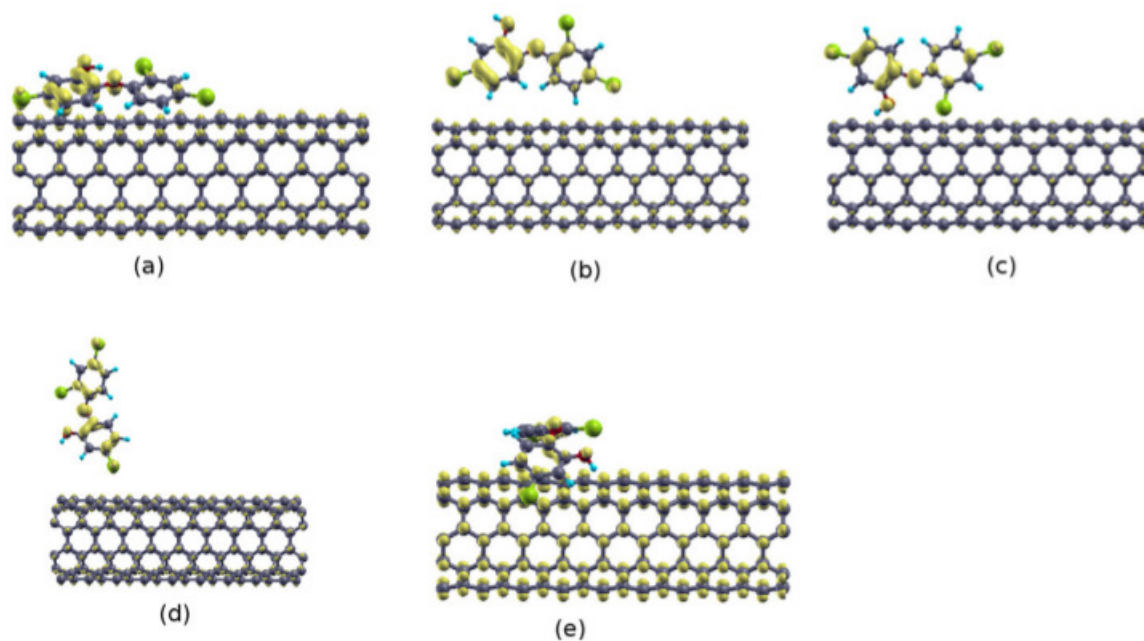


Figura 4.8: Plot da densidade de carga (isosuperfície 0,005 estados/Ry) para o SWCNT (5,5) interagindo com a molécula triclosan para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.7(a)-(e) em torno do nível de Fermi.

de um processo físico. Em ambas, a configuração mais estável foi aquela em que a molécula está paralela ao eixo do nanotubo. Em relação, as propriedades eletrônicas podemos observar que houve poucas mudanças em torno do nível de Fermi, tanto para a interação com (8,0), como para o (5,5) o que mantém com características semicondutoras e metálicas, respectivamente.

4.2 17 α -etinilestradiol

17 α etinilestradiol (C₂₀ O₂H₂₄) ou etinilestradiol é um hormônio sintético presente em pílulas anticoncepcionais e tratamento hormonais, ele é derivado do estradiol. A presença do grupo etinil na estrutura molecular confere a este composto uma maior resistência a biodegração. A quantidade excretada pelos seres humanos é grande. E uma parte deste hormônio não é retirada dos esgotos, desta forma uma boa parte vai para águas superficiais e efluentes. Estudos já mostram a presença deste hormônio na feminilização de peixes (como por exemplo o peixe conhecido como “paulistinha”), causa de hermafroditismo, indícios do aumento do câncer de mama, ovário e testículos. No Brasil, alguns estudos mostram que a concentração de 17 α -etinilestradiol encontrada na água, mesmo após tratamento é grande, chegando a concentrações de 275ng/L que é um valor bem grande se comparados com outros hormônios encontrados na água. A grande preocupação surge, já que o 17 α -etinilestradiol em pequenas quantidades pode causar efeitos grandes no desenvolvimento reprodutivo de peixes e animais marinhos. A representação da molécula otimizada é mostrada na Figura 4.9.

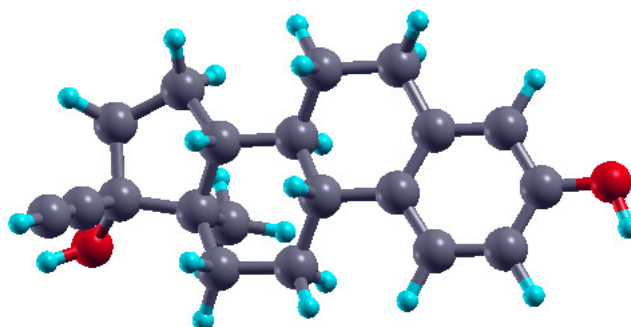


Figura 4.9: Representação da molécula de 17 α -etinilestradiol otimizada, sendo que as esferas cinzas, vermelha e azul representam os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.

Na figura 4.10 temos a representação dos níveis de energia da molécula de 17α etinilestradiol, com os plots da densidade de carga para o HOMO e LUMO. A diferença entre o HOMO e o LUMO calculada foi de 3,96 eV, sendo os níveis de energia localizados característicos de moléculas.

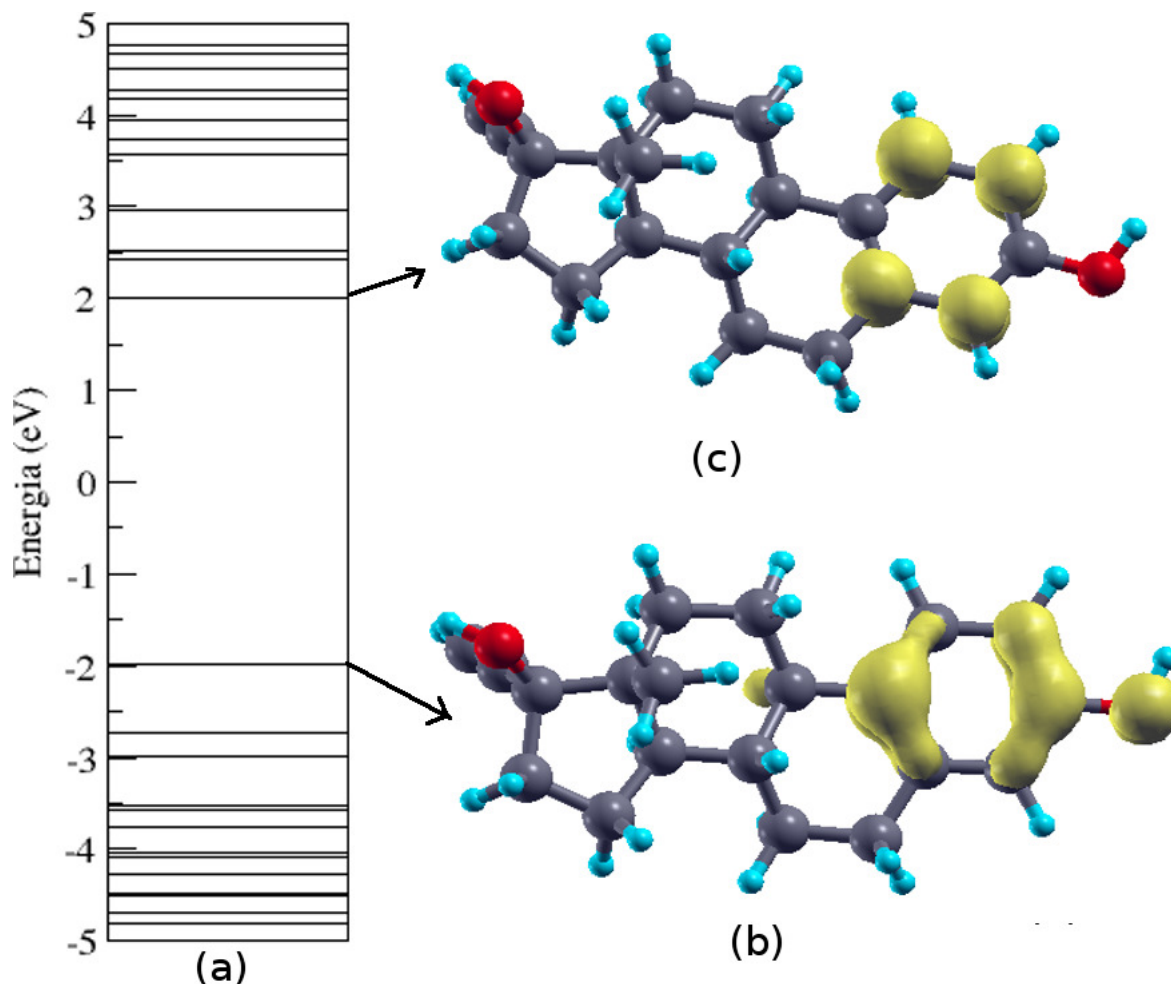


Figura 4.10: (a) Representação dos níveis de energia da molécula 17α -etinilestradiol, (b) plot da densidade de carga para o HOMO e (c) plot da densidade de carga para o LUMO.

A seguir apresentamos os resultados das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas da interação do 17α etinilestradiol com os SWCNT (8,0) e (5,5). Utilizamos uma célula unitária de 192 átomos de carbono para o SWCNT (8,0) e 180 átomos de carbono para o nanotubo (5,5). A molécula 17α -etinilestradiol contém 46 átomos.

4.2.1 17 α -etinilestradiol interagindo com o SWCNT (8,0)

A adsorção desta molécula no nanotubo foi realizada em 12 configurações diferentes, mas iremos apresentar os resultados das 5 configurações mais estáveis, uma vez que as energias de ligação das outras configurações são muito próximas as apresentadas na Tabela 4.3. As configurações consideradas são: a molécula de 17 α -etinilestradiol paralela ao eixo do nanotubo (Figura 4.11 (a)), a molécula 17 α -etinilestradiol perpendicular ao eixo do tubo com os átomos de H mais próximo do tubo (Figura 4.11 (b)), a molécula 17 α -etinilestradiol perpendicular ao eixo do tubo com o grupo etinil mais próximo do tubo (Figura 4.11 (c)), os átomos de H, C e O mais próximos do tubo (Figura 4.11 (d)) e os átomos de H da molécula mais próximo do tubo (Figura 4.11 (e)).

Assim, como feito para o triclosan, o cálculo da energia de ligação (E_{lig}) foi feito com o uso do erro de superposição de base (BSSE) dado pela Equação (4.1) para verificar a configuração mais favorável energeticamente. De acordo com os dados apresentados na tabela 4.3 a configuração Figura 4.11 (a) é a mais estável, com distância de ligação entre o SWCNT e o 17 α -etinilestradiol de aproximadamente 2,39 Å. Na Tabela 4.3 temos os valores calculados para a energia de ligação (E_{lig}) de acordo com a equação 4.1, distância de ligação (D), energia de gap E_g e transferência de carga para todas as configurações apresentadas neste trabalho.

Através dos resultados das energias de ligação das configurações consideradas, podemos dizer que a interação da molécula 17 α -etinilestradiol com o SWCNT (8,0) ocorre através de processos físico em todas as configurações apresentadas, pois como citado anteriormente [61], para valores de energia de ligação menor ou igual a 0,83 eV temos valores baixos e desta forma o processo é físico [61]. A configuração mais favorável energeticamente corresponde aquela em que a molécula de 17 α -etinilestradiol está, inicialmente paralela ao eixo do nanotubo (ver Fig. 4.11 (a)), provavelmente devido a interação entre os anéis aromáticos do nanotubo e o anéis aromáticos da molécula 17 α -etinilestradiol, ligação π - π . A população de Mulliken foi utilizada para o

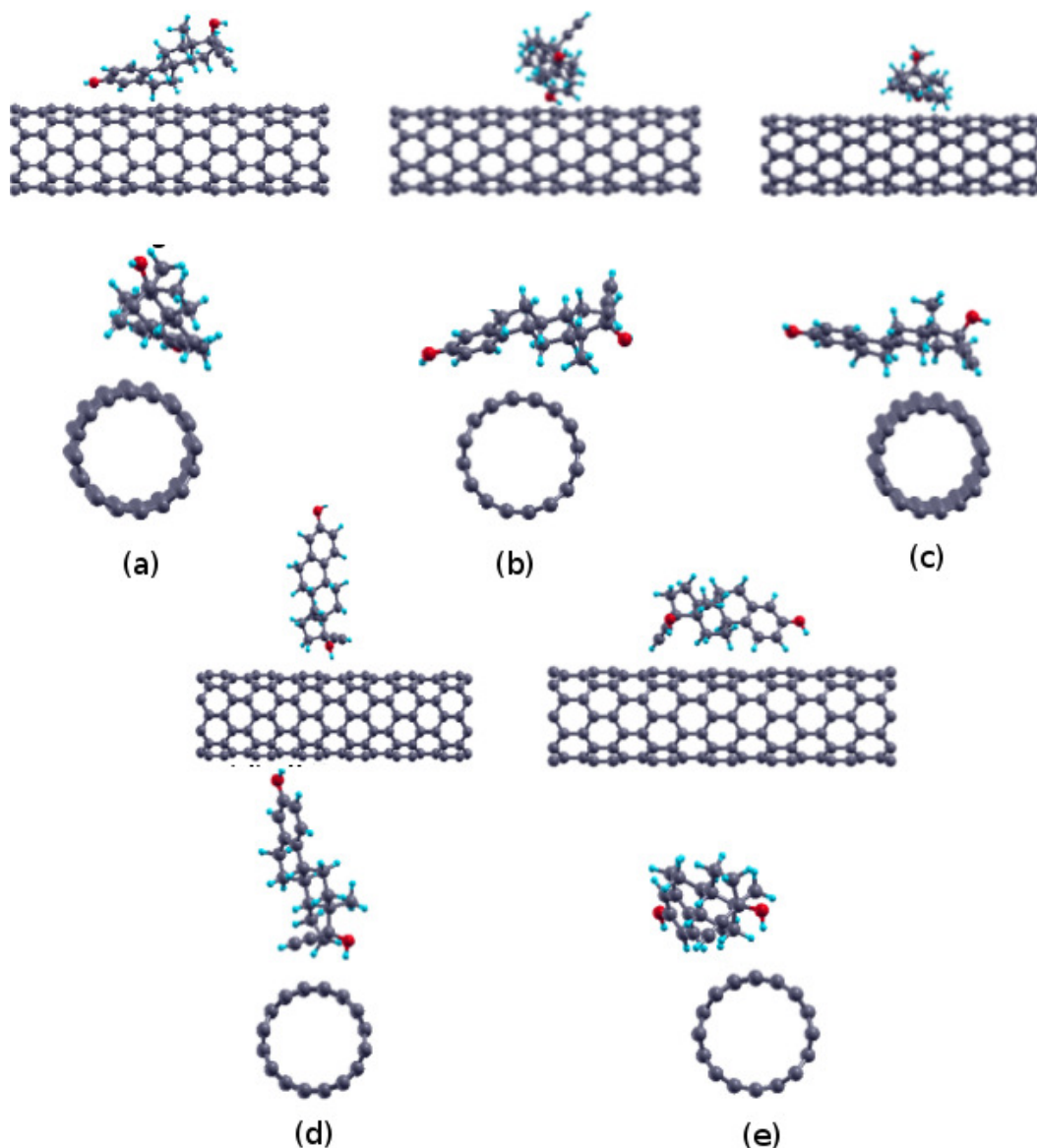


Figura 4.11: Representação das configurações realizadas da adsorção da molécula de 17 α -etinilestradiol com o SWCNT (8,0). As esferas cinzas, vermelha e azul representam os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.

cálculo da transferência de carga para todas as configurações estudadas. Analisando a Tabela 4.3 percebemos que para todas as configurações, a molécula se comportou como um aceitador de elétrons. Para a interação com o SWCNT (8,0) na configuração (a), configuração mais estável, o 17 α -etinilestradiol recebe 0,11e. Na configuração (b) recebe 0,13e, na configuração (c) recebe

Tabela 4.3: Energia de ligação (E_{lig}), distância de ligação (D), energia de gap (E_g), e transferência de carga (CT) calculadas para as diferentes configurações consideradas para o SWCNT (8,0) interagindo com a molécula 17 α -etinilestradiol, de acordo com a Figura 4.11. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula recebe carga eletrônica.

Configurações	E_{lig} (eV)	D (Å)	E_g (eV)	CT (e^-)
(a)	0,45	2,39	0,58	-0,11
(b)	0,43	2,54	0,57	-0,13
(c)	0,40	2,71	0,59	-0,17
(d)	0,35	2,35	0,58	-0,16
(e)	0,30	2,38	0,60	-0,16

0,17 e , na configuração (d) recebe 0,016 e e na configuração (e) recebe 0,16 e .

A análise das propriedades eletrônicas do SWCNT (8,0) interagindo com a molécula 17 α -etinilestradiol são realizadas através da estrutura de banda. Na Figura 4.12 (P) temos a estrutura de banda eletrônica calculadas para o SWCNT (8,0) puro, para comparação. O nível de Fermi está localizado em zero. O sistema é semicondutor com um gap de energia de aproximadamente 0,60 eV, e quando a molécula de 17 α -etinilestradiol é adsorvida à parede do nanotubo a energia de gap permanece em torno de 0,60 eV para as configurações consideradas (ver Tabela 4.3). Desta forma, o SWCNT continua como semicondutor em todas as configurações estudadas. Mas comparando diretamente as estruturas de banda do SWCNT puro com SWCNT interagindo com o 17 α -etinilestradiol, podemos observar que houve alterações na estrutura de banda, principalmente na banda de valência de todas as configurações consideradas. A Figura 4.12 (a) mostra a estrutura da banda para a configuração mais estável e podemos verificar que novos níveis de energia surgem ao redor do nível de Fermi. Um nível localizado surge a 0,36 eV abaixo do nível de Fermi e um nível delocalizado aparece a 0,7 eV abaixo do nível de Fermi, sugerindo que há uma mistura entre os níveis de energia da molécula e do nanotubo, devido

a interação entre o anel aromático da molécula de triclosan com o SWCNT. Para elucidar mais detalhadamente a localização dos níveis de energia em torno do nível de Fermi plotamos a densidade de carga local (ver Figura 4.13 (a)). Neste plot observamos que, para o valor de isosuperfície 0,005 estados/Ry, existem grande contribuição dos átomos de carbono do anel aromático e do átomo de oxigênio da molécula e baixa contribuição dos estados dos átomos do nanotubo.

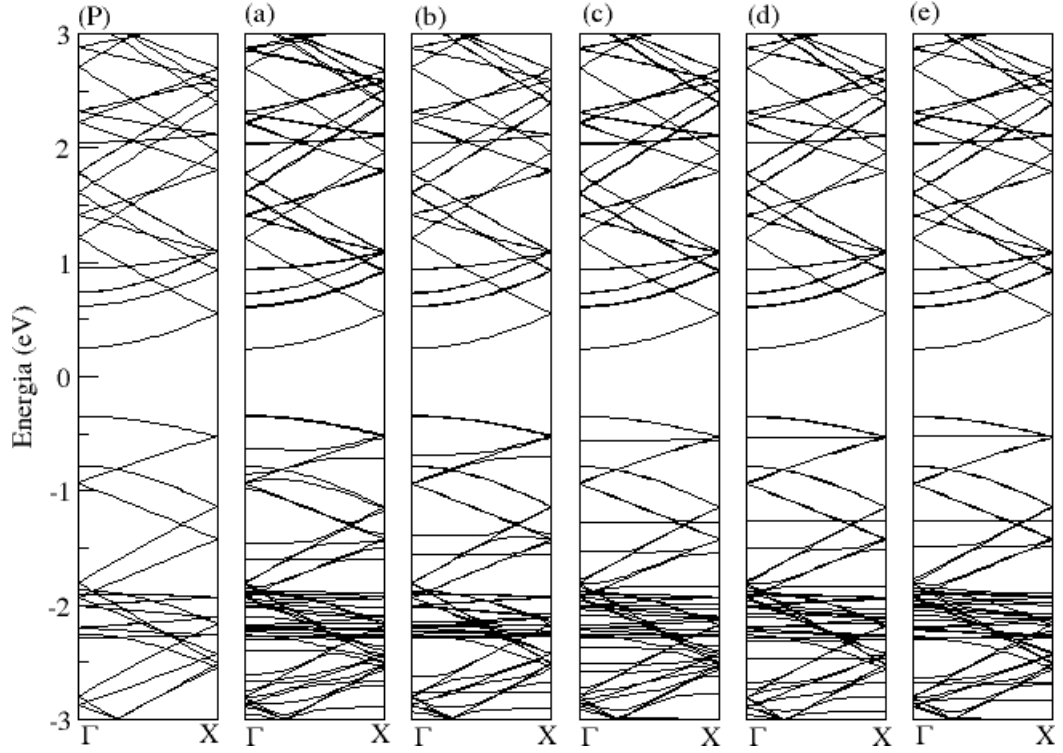


Figura 4.12: Estrutura de bandas para (P) SWCNT (8,0) puro e [(a), (b), (c), (d), (e)] diferentes configurações do 17 α -etinilestradiol adsorvido no SWCNT (8,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.11 (a)-(e), respectivamente. A energia de Fermi está localizada em zero.

A estrutura de banda para a configuração da Figura 4.11 (b) é mostrada na Figura 4.12 (b), neste caso observamos um nível degenerado no topo da banda de valência em 0,35 eV abaixo do nível de Fermi e um nível delocalizado aparece a 0,70 eV abaixo do nível de Fermi. O plot da densidade de carga, em torno do nível de Fermi, referente a Figura 4.12 (b) é mostrada na Figura 4.11 (b), sendo que a contribuição dos níveis desta região é principalmente dos átomos

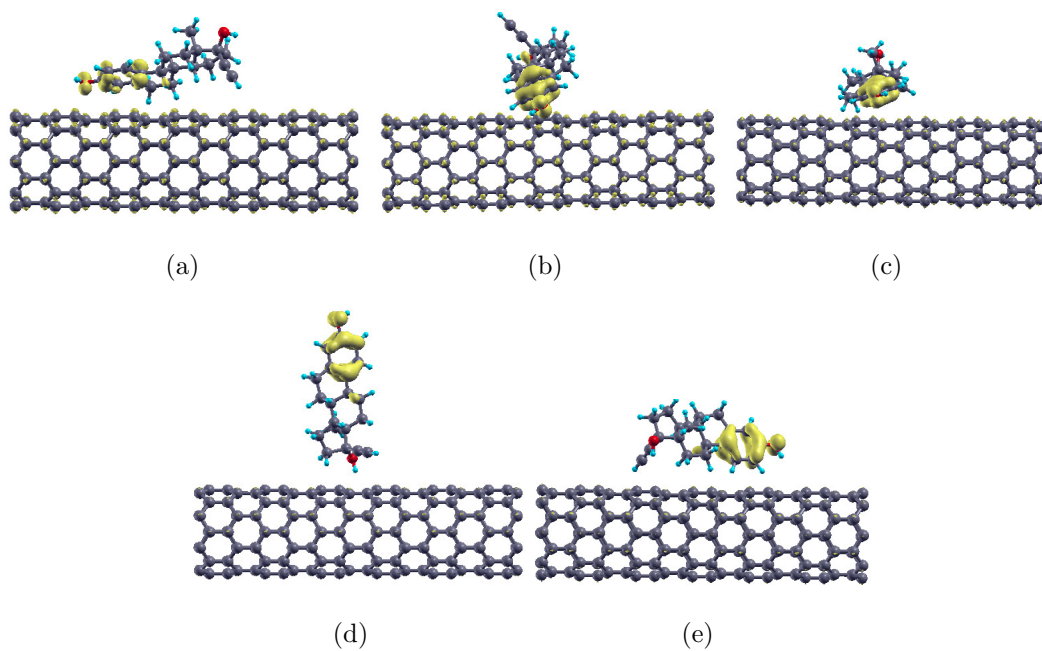


Figura 4.13: Plot da densidade de carga, em torno do nível de Fermi, para o SWCNT (8,0) interagindo com a molécula 17α -etinilestradiol para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.12(a)-(e). Uma isosuperfície 0,005 states/Ry foi considerada.

da molécula, com baixa contribuição dos átomos do nanotubo.

A estrutura de banda, referente as configurações da Figura 4.11 (c)-(e), são mostradas na Figura 4.12 (c)-(e). Observando as três bandas podemos observar uma grande semelhança entre elas, sendo que observamos que níveis degenerados emergem abaixo do nível de Fermi. Também observamos que um nível delocalizado aparece em 0,56 eV abaixo do nível de Fermi, nível esse característico da molécula. O Plot da densidade de carga, em torno do nível de Fermi, das três configurações é mostrada na Figura 4.13 (c)-(e), respectivamente, sendo que a contribuição dos níveis são praticamente da molécula de 17α -etinilestradiol.

4.2.2 17- α -etinilestradiol interagindo com o SWCNT (5,5)

As mesmas configurações consideradas para o SWCNT (8,0) interagindo com a molécula de 17 α -etinilestradiol foram consideradas para o estudo do SWCNT (5,5) interagindo com a molécula de 17 α -etinilestradiol, sendo que as configurações mais estáveis são mostradas na Figura 4.14. A configuração mostrada na Figura 4.14 (a) os átomos de carbono do grupo etinil se encontram paralelo ao nanotubo, na configuração Figura 4.14 (b) a molécula de 17 α -etinilestradiol está paralela ao eixo do nanotubo, na configuração 4.14 (c) a molécula de 17 α -etinilestradiol está perpendicular ao eixo do nanotubo com o grupo etinil e os átomo de H mais próximo do nanotubo, na configuração 4.14 (d) a molécula de 17 α -etinilestradiol está perpendicular ao nanotubo com os átomos de carbono e hidrogênio mais próximos ao nanotubo, na configuração 4.14 (e) a molécula de 17 α -etinilestradiol está paralela ao eixo do nanotubo com os átomos de hidrogênio e oxigênio mais próximos ao nanotubo. A estabilidade das configurações estudadas foram calculadas através da equação 4.1, e os valores da energia de ligação(E_{lig}) são listados na Tabela 4.4, bem como as distância de ligação (D) e a transferência de carga (CT). A configuração mais estável é a que os átomos de carbono do grupo etinil se encontram paralelo ao nanotubo (ver Figura 4.14 (a)). Nesta configuração a energia de ligação é superior a 0,83 eV, desta forma a interação da molécula de 17 α -etinilestradiol com o nanotubo (5,5) ocorre através de um processo químico. Nesta configuração a distância de ligação entre C-C é de 1,52 Å a qual está próxima da ligação C-C no grafite 1,42 Å. Podemos observar que nesta configuração os átomos de carbono da molécula se encontram paralelo ao átomos de carbono do nanotubo e houve uma ligação entre os átomos de carbono da molécula mais próximos ao nanotubo. Para as demais configurações a energia de ligação foi inferior a 0,83 eV, assim interação da molécula de 17 α -etinilestradiol com o nanotubo (5,5) ocorreu através de um processo físico. Podemos observar, na configuração mais estável, que a molécula adsorveu na parede do nanotubo, causando uma pequena deformação no nanotubo, o que é mais um índice de um processo químico. Como mostrado na Tabela 4.4 a molécula de 17 α -etinilestradiol se

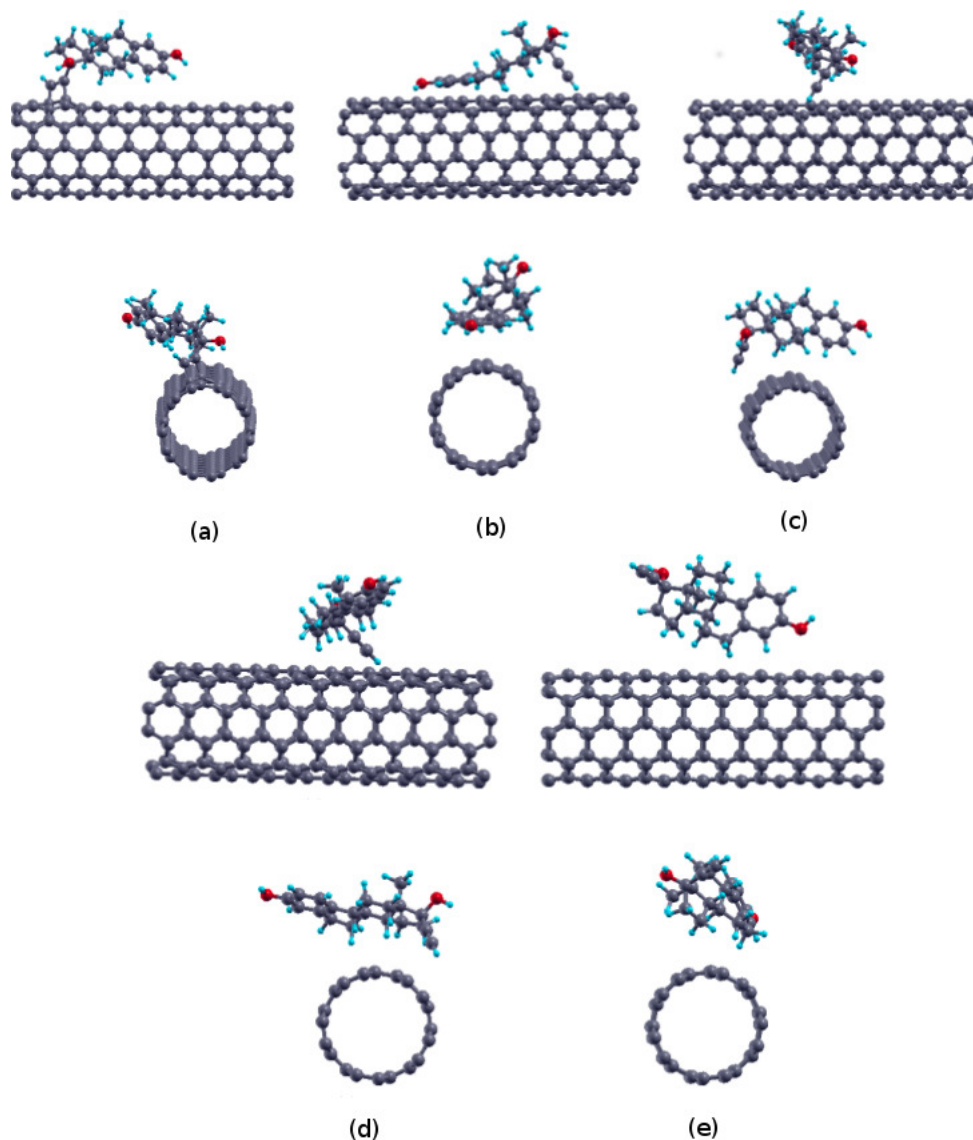


Figura 4.14: Representação das configurações mais estáveis da adsorção da molécula de 17α -etinilestradiol com o SWCNT (5,5). As esferas cinzas, vermelha e azul representam os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.

comportou em todas as configurações como aceitadora de elétrons.

As estruturas de banda das estruturas mais estáveis são apresentadas na Figura 4.15, sendo na Figura 4.15 (P) plotamos a estrutura de banda do SWCNT (5,5) puro o qual possui compartimento metálico. A estrutura de banda da molécula adsorvida no nanotubo (5,5) para diferentes configurações apresentadas na Figura 4.14 (a)-(e) são plotadas na Figura 4.15 (a)-(e), respectivamente.

Tabela 4.4: Resultados calculados para E_{lig} , D e CT nas diferentes configurações do SWCNT (5,5) interagindo com a molécula 17α -etinilestradiol, de acordo com a Figura 4.14. O sinal menos nos valores da transferência de carga indica que a molécula recebe carga eletrônica.

Configurações	E_{lig} (eV)	D (Å)	CT (e^-)
(a)	4,50	1,52	-0,18
(b)	0,44	2,26	-0,09
(c)	0,29	2,69	-0,39
(d)	0,27	2,20	-0,18
(e)	0,18	2,27	-0,15

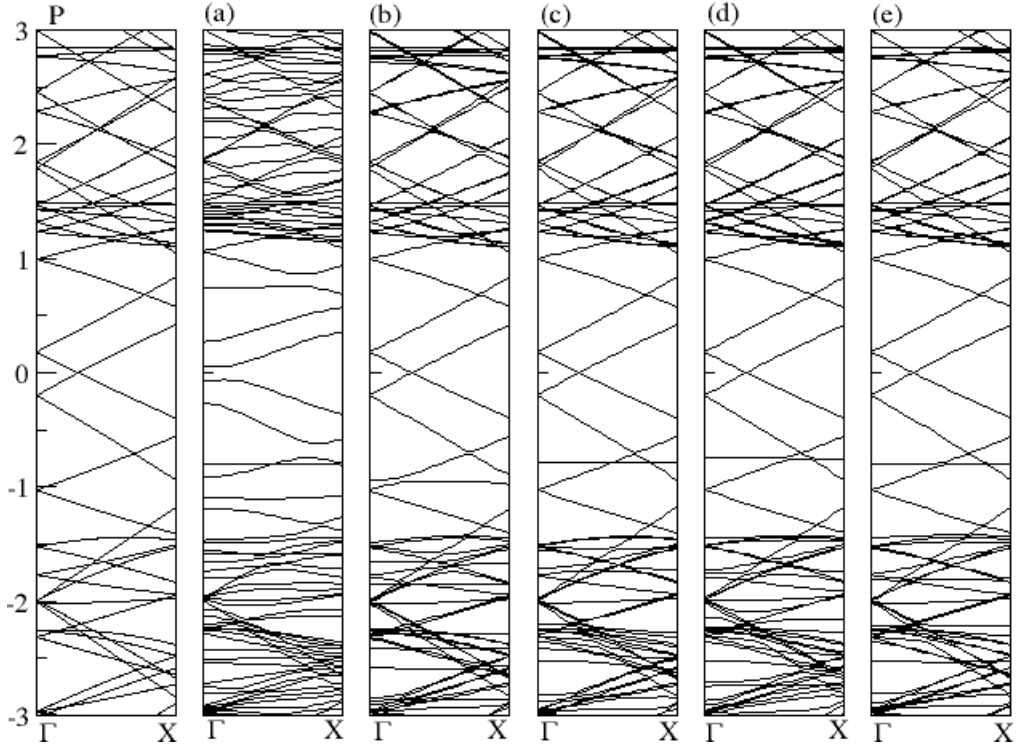


Figura 4.15: Estrutura de banda para (P) SWCNT (5,5) puro e [(a), (b), (c), (d), (e)] diferentes configurações do 17α -etinilestradiol adsorvido no SWCNT (5,5), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.14 (a)-(e), respectivamente. A energia de Fermi está localizada em zero.

Ao analisarmos diretamente o sistema puro com o sistema com a molécula adsorvida, para configuração mais estável, observamos que mudanças significativas ocorrem em torno do nível de Fermi (ver Figura 4.15 (P)-(a)). A primeira mudança que observamos é o do deslocamento dos níveis de energia ao redor do nível de Fermi ocasionando a abertura de um gap de energia de 0,13 eV fazendo com que o sistema passe a ter um caracter semiconductor. Também observamos que um nível fortemente localizado emerge em 0,81 eV abaixo do nível de Fermi, e um nível quase localizado aparece 0,72 eV acima do nível de Fermi. Esses dois níveis apresentam forte característica de níveis moleculares. Para as configurações Figura 4.15 (b)-(e) não há mudanças significativas em torno do nível de Fermi, uma vez que os sistemas permanecem metálicos embora um nível quase delocalizado surge em 0,97 eV abaixo do nível de Fermi na Figura 4.15 (b) com característica da molécula. Nas estruturas de banda mostradas na Figura 4.15 (c)-(e) as características são muito similares, pois um nível pertencente a molécula emerge em 0,80 eV abaixo do nível de Fermi. Assim para a configuração mais estável podemos concluir que existe uma forte interação entre a molécula com o nanotubo (5,5), já para as configurações de (b)-(e) a interação é fraca. Isso pode se ser confirmado pelos valores obtidos para a energia de ligação e também pelas modificações na estrutura de banda das configurações.

Afim de verificarmos as contribuições nas propriedades eletrônicas da molécula 17 α etinilestradiol interagindo com o SWCNT (5,5) plotamos a LDOS em torno do nível (região entre -0,88 eV a 0,85 eV) da Figura 4.15 (a)-(b) para as configurações apresentadas. Na Figura 4.16 (a) temos o plot da configuração mais estável e podemos observar que em torno do nível de Fermi existe contribuições dos átomos de carbono do nanotubo e da molécula principalmente na região em que a molécula liga-se ao nanotubo e há também contribuições do anel aromático da molécula. Nas demais configurações (Figura 4.15(b)-(e)) existem contribuições principalmente da molécula, particularmente do anel aromático, e menores contribuições do nanotubo. Os resultados da LDOS, coraboram com os valores da energia de ligação dos sistemas apresentados.

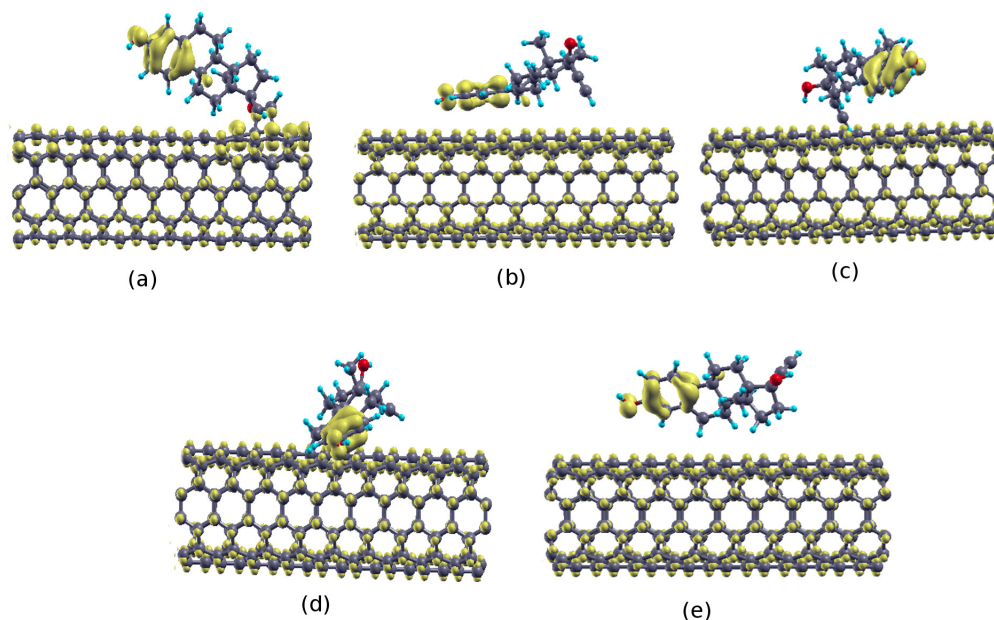


Figura 4.16: Plot da densidade de carga localizada (isosuperfície de 0,005 estados/Ry) nas configurações realizadas da adsorção da molécula de 17 α -etinilestradiol com o SWCNT (5,5) em torno do nível de Fermi.

Comparando diretamente as configurações da molécula 17 α -etinilestradiol interagindo com os SWCNT (8,0) e (5,5), podemos observar um comportamento diferente entre os sistemas. A interação da molécula com o nanotubo (8,0), para a configuração mais estável, ocorreu através de um processo de físico, enquanto que para o nanotubo (5,5) a interação ocorreu através de um processo químico. As configurações mais estáveis foram diferentes, enquanto que para o nanotubo (8,0) a configuração mais estável foi aquela que a molécula estava paralela ao eixo do nanotubo, para o nanotubo (5,5) a configuração mais estável foi aquela que o grupo etinil se encontra mais próximo da molécula. Em relação, as propriedades eletrônicas podemos observar que existe poucas mudanças, em torno do nível de Fermi na interação da molécula com o nanotubo (8,0) o que mantém o nanotubo com característica originais. Já no nanotubo (5,5) observa-se que há uma abertura do gap de energia na configuração mais estável, enquanto para as demais, o nanotubo se mantém metálico. A molécula se comportou como aceitadora de elétrons em todas as configurações mostradas.

Capítulo 5

Considerações Finais

No presente trabalho, através de cálculos de primeiros princípios com o uso da Teoria do Funcional da Densidade, estudamos as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais dos nanotubos de carbono (8,0) e (5,5) interagindo com a molécula triclosan e 17 α -etinilestradiol em diferentes configurações. Os resultados obtidos mostram que as propriedades energéticas vão depender da configuração formada entre a molécula e o nanotubo. Para os dois nanotubos estudados um semicondutor (SWCNT (8,0)) e o outro metálico (SWCNT (5,5)), as mesmas configurações foram analisadas.

A estabilidade dos sistemas considerados foi analisada através do cálculo da energia de ligação, para a interação da molécula de triclosan com os dois tipos de nanotubos a configuração mais estável é aquela que a molécula está paralela ao eixo do nanotubo de carbono. Para o nanotubo (8,0), o cálculo da energia de ligação, nos mostra que para a configuração mais estável, a interação se deu por um processo químico, enquanto para as demais configurações ocorreu através de um processo físico. A análise da transferência de carga mostrou que quando a molécula de triclosan interage com os SWCNT (8,0) e (5,5) pode se comportar como doadora ou aceitadora de elétrons, dependendo do sítio de adsorção. Para a configuração mais estável seu comportamento foi de aceitador de elétrons. Na análise eletrônica, temos que para o SWCNT semicondutor, o gap de energia com a molécula triclosan adsorvida não apresenta muitas

alterações, o que demonstra que as características semicondutoras do nanotubo mantiveram-se inalteradas.

Os cálculos de energia de ligação mostram que a interação do nanotubo (5,5), que é um nanotubo com característica metálica, com a molécula triclosan ocorre em todas as configurações através de um processo físico. Em relação a transferência de carga, a molécula também se comportou como doadora ou aceitadora de elétrons, conforme o sítio de adsorção. As propriedades eletrônica do nanotubo de carbono (5,5) interagindo com a molécula triclosan não sofreram mudanças significativas, o que demonstra que a interação foi fraca.

As configurações mais estáveis da molécula de 17- α etinilestradiol adsorvida no nanotubo (8,0), foram diferentes das configurações com o nanotubo (5,5). Para a molécula de 17- α etinilestradiol interagindo com o nanotubo (8,0) a configuração mais estável é também que a molécula está paralela ao nanotubo de carbono. Diferentemente do que ocorreu com a molécula de triclosan interagindo com o SWCNT (8,0), para o 17- α -etinilestradiol interagindo com o SWCNT (8,0), interação se deu através de um processo físico em todas as configurações realizadas. Para a interação da molécula de 17 α -etinilestradiol com o SWCNT (8,0), a análise eletrônica mostrou que o gap de energia não sofreu alterações significativas, assim as características semicondutoras do nanotubo continuaram inalteradas. Na análise de transferência de carga, a molécula de 17 α -etinilestradiol se comportou como aceitadora de elétrons para todas as configurações estudadas.

O SWCNT (5,5) interagindo com a molécula de 17 α -etinilestradiol, a configuração mais estável foi aquela em que o grupo etinil encontra-se mais próximo da molécula. Nesta configuração, o cálculo de energia de ligação nos mostra que a interação ocorreu através de um processo químico, enquanto as demais configurações a interação ocorreu através de um processo físico. Análise da estrutura eletrônica, nos mostra que para a configuração mais estável houve uma pequena abertura no gap de energia e desta forma o nanotubo passou de metálico para semicondutor, já para as demais configurações não houve alterações no gap de energia.

Para as duas moléculas adsorvidas no nanotubo (8,0) não houve mudanças significativas no gap de energia, o que o mantém com características semicondutoras, enquanto para a interação com o nanotubo (5,5) houve, em apenas uma configuração, mudanças significativas no gap de energia. Isso mostra que o nanotubo interagindo com ambas moléculas não terão suas propriedades modificadas na maioria das configurações.

Na interação da molécula triclosan e o nanotubo (5,5), bem como na interação da molécula de 17α -etinilestradiol com nanotubo (8,0) o processo ocorre através de um processo físico, o que nos mostra que a molécula não terá seus princípios ativos modificados, o que faz com que seja facilmente removido dos nanotubos de carbono, o que potencializa os nanotubos de carbono para serem utilizados como filtro reutilizável no tratamento de água.

Referências Bibliográficas

- [1] Instituto TRATA BRASIL. Benefícios economicos e sociais da expansão no Brasil, Rio de Janeiro: FGV, IBRE, CPS (2017).
- [2] Instituto TRATA BRASIL. Ranking do Saneamento, Rio de Janeiro: FGV, IBRE, CPS (2017).
- [3] DAVIS,D. L , BRADLOW,H. L.Can environmental estrogens cause breast cancer? Scientific American.v.273,n.4,p.166–172.(1995)
- [4] ASCHENGRAU,A et al. Occupational exposure to estrogenic chemicals and the occurrence of breast cancer: an exploratory analysisInt Med 34, 6 (1998).
- [5] JENSEN,T. K. et al. Do environmental estrogens contribute to the decline in male reproductive health? Clinical chemistry v.41,n.12,p.1896–1901 (1995).
- [6] TOPPARI, J, et al. Male reproductive health and environmental xenoestrogens. Environmental health perspectives v.104, n. Suppl 4,p.741(1996)
- [7] SAUNDERS, PTK et al.Fetal and perinatal influence of xenoestrogens on testis gene expression. The fate of the male germ cell.p.99–110. (1997)
- [8] ROY,D et al. Is exposure to environmental or industrial endocrine disrupting estrogen-like chemicals able to cause genomic instability.Front Biosci.v.3,p.913–928. (1998)
- [9] TIBURTIUS, E.R; SCHEFFER, E. W; SUPPLY, Public Water. Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no tratamento de águas

- de abastecimento público. Revista Virtual de Química. v.6,n.5, p.1144–1159 (2014).
- [10] GHOSH,S; SOOD, A. K; KUMAR, N. Carbon nanotube flow Sensors. Science. v.299, n.5609,p. 1042-1044 (2003).
- [11] GUAN, T. E; YAO, M. Use of carbon nanotube filter in removing bioaerosols. Journal of Aerosol Science. 41, 611 (2010).
- [12] FERRER, I et al. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. Journal of Chromatography. v.938,n.1,p.187-197 (2001).
- [13] AGÜERA, A. et al. Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, v. 480, n. 2, p. 193-205, (2003).
- [14] PUSCEDDU,F. H. Avaliação ecotoxicológica do fármaco Triclosan para invertebrados de água doce com ênfase em ensaios com sedimento marcado (*spiked sediment*). Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, SP (2009).
- [15] DESBROW,C.E.J.R et al. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. Environmental science & technology. v.32,n.11,p.1549-1558 (1998)
- [16] KUZMANOVIC, M; GINEBRED,A; BARCELÓ, D. Risk assessment and prioritization of pollutants in continental Mediterranean waters based on hazard quotients. Contributions to Science. p.125–134(2014)
- [17] MELO, S.A. S. et al. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. Quimica Nova, v. 32, n. 1, p. 188-197, (2009).

- [18] LANGE, R. et al. Effects of the synthetic estrogen 17- α - ethinylestradiol on the life cycle of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 20, n. 6, p.1216-1227 (2001).
- [19] MERUM, S.; VELURU, J. B.; SEERAM, R. Functionalized carbon nanotubes in bio-world: Applications, limitations and future directions. *Materials Science and Engineering: B*, v. 223, p. 43-63 (2017).
- [20] HADAVIFAR, M. et al. Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 217-228, (2014).
- [21] GUERINI, S. et al. Theoretical study of NO_3^- interacting with carbon nanotube. *Central European Journal of Physics*, v. 6, n. 1, p. 105-108, (2008).
- [22] KANG, H. S. Theoretical study of binding of metal-doped graphene sheet and carbon nanotubes with dioxin. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 27, p. 9839-9843, (2005).
- [23] PAN, B. et al. Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on carbon nanomaterials. *Environmental science & technology*, v. 42, n. 15, p. 5480-5485, 2008.
- [24] ZHOU, S. et al. Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Triclosan onto Multi Walled Carbon Nanotubes. *CLEAN–Soil, Air, Water*, v. 41, n. 6, p. 539-547, 2013.
- [25] MARTINI, E. et al. Revisão Bibliográfica sobre a presença de etinilestradiol e cafeína na água potável e seus efeitos no organismo humano. *Novos Saberes* (ISSN: 2359-1986), v. 2, n. 1, 201
- [26] KROTO, H. W. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.

- [27] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.
- [28] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. *Physical Properties of Carbon Nanotube*. Imperial college press, (1998).
- [29] REICH, S.; THOMSEN, C.; MAULTZSCH, J.. *Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties*. John Wiley & Sons, (2008)
- [30] SILVA, V.D.R. *Dissertação de Mestrado Campinas-São Paulo*. (2011).
- [31] KARUWAN, C et al. Flow injection based microfluidic device with carbon nanotube electrode for rapid salbutamol detection. *Talanta*. **79**, 995–1000 (2009).
- [32] KIM, J.P. et al. Enhancement of sensitivity and specificity by surface modification of carbon nanotubes in diagnosis of prostate cancer based on carbon nanotube field effect transistors. *Biosensors and Bioelectronics* **24**, 11, 3372–3378, (2009).
- [33] LIU, Z. et al. Drug delivery with carbon nanotubes for in vivo cancer treatment. *Cancer research*, 68, 16, 6652–6660, (2008).
- [34] DE MENEZES, V. M. *NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM VITAMINAS B₃ E C: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS*. Dissertação de Mestrado. (2008)
- [35] HE, H et al. Carbon nanotubes: applications in pharmacy and medicine. *BioMed Research International*. 2013, (2013).
- [36] HANAEI, H., ASSADI, M.K. E SAIDUR, R. Highly efficient antireflective and self-cleaning coatings that incorporate carbon nanotubes (CNTs) into solar cells: A review. *R. Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 59, p. 620–635 (2016). Elsevier
- [37] ABBBAS, A. et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*. v. 157, p. 141–161. (2016).

- [38] YAMADA,T., HAYAMIZU,Y., YAMAMOTO,Y.A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nature Nanotechnology*.v.6,n.5,p.296-301 (2011)
- [39] DAS, R et al. Carbon nanotube membranes for water purification: a bright future in water desalination. *Desalination*.v.336;p.97-109,(2014)
- [40] LI, P. ; Wang, C. ; Zhang, Y. and Wei, F. Air Filtration in the Free Molecular Flow Regime: A Review of High-Efficiency Particulate Air Filters Based on Carbon Nanotubes. *Small*,v.10,n.22,p.4543–4561,(2014).
- [41] UBERTINI, F. et al. Natural frequencies identification of a reinforced concrete beam using carbon nanotube cement-based sensors. *Engineering structures*, 60, 265-275, (2014).
- [42] DE VOLDER, M. FL et al. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*. v.339,n.6119,p.535–539 (2013). American Association for the Advancement of Science.
- [43] SRISTAVA, A et al. Carbon nanotube filters. *Nature materials*. v.3,n.9,p.610. (2004)
- [44] BOYD, A et al. Gas sensing mechanism of carbon nanotubes: from single tubes to high-density networks. *Carbon*. v.69,p.417–423. (2014)
- [45] ADJIZIAN, J.J et al. Boron-and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. *Carbon*. v.66, p.662–673,(2014)
- [46] VIANNA,J. D. N. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional, Livraria da Física (2004).
- [47] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [48] SOLER, J.M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.

- [49] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, v. 140, n. 4A, p. A1133 (1965).
- [50] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- [51] PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- [52] FUCHS, M. et al. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation. *Physical Review B*, v. 57, n. 4, p. 2134, 1998.
- [53] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- [54] KLEINMAN, L; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 48, n. 20, p. 1425, (1982).
- [55] KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 13, n. 9, p. L189 (1980).
- [56] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. *Physical review B*, v. 43, n. 11, p. 8861, (1991)
- [57] ARTACHO, E. et al. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Status Solidi B*, **215**, 809 (1999).
- [58] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, v. 13, n. 12, p. 5188, (1976).
- [59] SCHWEIZER, H. P. Triclosan: a widely used biocide and its link to antibiotics. *FEMS microbiology letters*, v. 202, n. 1, p. 1-7, (2001).

- [60] BOYS, S. F; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, v. 19, n. 4, p. 553-566, (1970).
- [61] MACHADO, F.M. et al. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 31, p. 11139-11153, (2012).
- [62] MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, v. 23, n. 10, p. 1833-1840, (1955).

Apêndice

Artigo publicado resultante deste trabalho.

- S. M. Castro, A. B. Araújo, R. F. P. Nogueira, S. Guerini. Adsorption of triclosan on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. *Applied Surface Science*, **403**, 519 (2017).