

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

YURI RAMOS MENEZES SANTOS SOEIRO

ESTUDO AB INITIO DO TRICLOSAN INTERAGINDO COM O GRAFENO

São Luís – MA

2020

YURI RAMOS MENEZES SANTOS SOEIRO

ESTUDO AB INITIO DO TRICLOSAN INTERAGINDO COM O GRAFENO

Monografia apresentada ao curso de
Química da Universidade Federal do Maranhão
como requisito à obtenção do grau de Licenciatura
em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvete Coradi
Guerini

São Luís – MA

2020

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

Ramos Menezes Santos Soeiro, Yuri.
ESTUDO AB INITIO DO TRICLOSAN INTERAGINDO COM O GRAFENO
/ Yuri Ramos Menezes Santos Soeiro. - 2020.
40 f.

Orientador(a): Silvete Coradi Guerini.
Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade
Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e
Tecnologia, 2020.

1. DFT. 2. Grafeno. 3. Triclosan. I. Coradi
Guerini, Silvete. II. Título.

YURI RAMOS MENEZES SANTOS SOEIRO

ESTUDO AB INITIO DO TRICLOSAN INTERAGINDO COM O GRAFENO

Monografia apresentada ao curso de
Química da Universidade Federal do Maranhão
como requisito à obtenção do grau de Licenciatura
em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvete Coradi
Guerini

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Silvete Coradi Guerini (orientadora)

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof^a. Dr^a. Jaciene Jesus Cardoso Rocha

Universidade Federal do Maranhão - UFMA

São Luís – MA

2020

Aos meus pais, Jorge e Rosaly, por todo amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por toda força, sabedoria e companheirismo durante toda a graduação. Por ser um porto seguro em todos os momentos e por toda benção que tem proporcionado.

Gostaria de agradecer a minha família e em especial a minha mãe Rosaly e ao meu pai Jorge por serem os dois maiores pilares da minha vida, estarem comigo desde o início dos meus estudos e por apoiar e opinar em minhas decisões. Agradeço a ambos por todo apoio, presença, amor, dedicação e por serem as melhores pessoas que posso ter ao meu lado. Dedico esse agradecimento também a minha avó Esmeralda por toda ajuda e carinho e também ao meu avô Eudes (in memoriam) que pode ter sido fundamental em minha educação.

Agradeço à minha professora e orientadora de iniciação científica e TCC, Profa. Silvete Coradi Guerini, por demonstrar sua confiança durante esses anos em que trabalhamos juntos, por ser prestativa em todas as horas, pelo seu conhecimento, ser um exemplo para mim e por ser uma incrível conselheira. Sem dúvida uma das melhores pessoas que pude conhecer e que além de professora e orientadora a tenho como uma grande amiga.

Ao Prof. Dr. Ullises Magalhães e a Profa. Dra. Jaciene Cardoso por fazerem parte também do meu processo de formação, pela oportunidade que tive de trabalhar com eles e por serem profissionais e amigos incríveis. Agradeço também aos outros excelentes professores que tive durante toda educação e o que cada um contribuiu para minha formação.

Ao Laboratório de Simulação (LSIM-UFMA) que é sem dúvida alguma um excelente local de trabalho em que posso ter orgulho e felicidade de fazer parte e ter um trabalho produzido lá premiado no V COREQUI (Recife-PE). A Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e a Fundação de Amparo e Pesquisa do Maranhão (FAPEMA).

Agradeço também aos meus amigos, as minhas grandes amigas Luna e Nina, minhas primas Nayana e Nayara, as minhas tias e a todas as pessoas que sempre estiveram ao meu lado.

“Nunca deixe ninguém dizer que você não pode fazer alguma coisa. Se você tem um sonho, tem que correr atrás dele. As pessoas não conseguem vencer, e dizem que você também não vai vencer. Se quer alguma coisa, corre atrás.”

(À procura da Felicidade – Will Smith)

RESUMO

Este trabalho é um estudo teórico via simulação computacional da molécula 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, mais conhecida como triclosan, interagindo com o grafeno com base na teoria do funcional da densidade. Os cálculos foram realizados por meio do programa computacional SIESTA e por meio disso analisamos as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas decorrentes da interação grafeno-triclosan. Os resultados mostram que energeticamente a configuração mais favorável é aquela em que o triclosan foi adsorvido paralelamente na superfície do grafeno. Percebeu-se uma leve deformação na estrutura do grafeno ao ter a molécula adsorvida em sua superfície. As propriedades eletrônicas do grafeno sofrem alterações a partir do momento em que há interação entre a nanoestrutura e a molécula. Em todas as configurações estudadas foi observado o surgimento de novos níveis de energia assim como também o deslocamento do nível de Fermi para a banda de valência. Os resultados mostram que a interação da configuração mais estável ocorre por meio de adsorção química e a molécula atua como doadora de elétrons em relação ao grafeno com base nos resultados da transferência de carga o que torna possível a utilização da nanoestrutura como filtro ou sensor para o triclosan.

Palavras-chave: Grafeno. Triclosan. DFT.

ABSTRACT

This work is a theoretical study by computational simulation of the 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether molecule, better known as triclosan, interacting with graphene based on density functional theory. The calculations were performed by means of the SIESTA computer program and through this we analyzed the energetic, structural and electronic properties resulting from the graphenetriclosan interaction. The results show that energetically the most favorable configuration is that in which the triclosan was adsorbed parallel to the graphene surface. A slight deformation in the graphene structure was noticed when the molecule was adsorbed on its surface. The electronic properties of the graphene suffer alterations from the moment that there is interaction between the nanostructure and the molecule. In all the configurations studied it was observed the appearance of new energy levels as well as the displacement of the Fermi level to the valence band. The results show that the interaction of the most stable configuration occurs through chemical adsorption and the molecule acts as an electron donor in relation to the graphene based on the results of charge transfer which makes possible the use of the nanostructure as a filter or sensor for the triclosan.

Keywords: Graphene. Triclosan. DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas derivadas do grafeno.....	20
Figura 2. Representação estrutural do grafeno.....	20
Figura 3. Forno CVD (Chemical Vapor Depositian)	22
Figura 4. Representação da estrutura molecular do 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter.....	24
Figura 5. Representação da conversão do triclosan em diclorodioxina por meio de luz UV.....	24
Figura 6. Configurações estruturais estudadas da interação do triclosan com o grafeno.....	32
Figura 7. PDOS 1: grafeno puro (a) e configuração mais estável (b) mostrada na figura 6(a)...	34
Figura 8. PDOS 2: PDOS (a), (b), (c) das configurações (b), (c), (d) mostradas na figura 6....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos e suas respectivas concentrações de triclosan.....	16
Tabela 2. Tabela com valores de energia de ligação (E_{lig}), distância entre triclosan e o grafeno (D) e transferência de carga (CT) das configurações estudadas.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETE – Estações de Tratamento de Esgoto

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

FDA – Food and Drug Administration

IE – Interferentes Endócrinos

CVD – Deposição Química em fase Vapor

Exc – Term of Exchange and Correlation / Termo de Troca e Correlação

DFT – Density Functional Theory/Teoria do Funcional da Densidade

KS – Kohm - Sham

LDA – Local Density Aproximation/Aproximação de Densidade Local

GGA – Generalized Gradient Aproximation / Aproximação de Gradiente Generalizado

NAO – Numerical Atomic Orbitals

ELIG – Energia de ligação

D(Å) – Distância

CT – Transferência de Carga

TCS – Triclosan

PDOS – Densidade de Estado Projetado

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	14
2.OBJETIVOS	18
2.1.Objetivo Geral... ..	18
2.2.Objetivos Específicos.....	18
3.REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1.GRAFENO.....	19
3.2.TRICLOSAN.....	23
4.METODOLOGIA.....	25
4.1.Simulação Computacional.....	25
4.2.Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	26
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1.Procedimento do cálculo.....	31
5.2.Triclosan interagindo com grafeno	31
6.CONCLUSÃO.....	36
7.REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos o interesse por materiais em escalas nanométricas tem aumentado cada vez mais por conta das propriedades interessantes que podem apresentar (TANG et al.,2013). A nanociência e nanotecnologia são áreas que estudam e manipulam materiais na escala nanométrica e acabaram se tornando um campo muito abrangente e de diversificadas possibilidades de estudo fazendo com que a utilização desses nanomateriais venha se tornando cada vez mais presente em diversas áreas como a química, medicina, física, informática, biologia e entre outras (ZARBIN et al.,2013). O impacto dessa ciência é tão expressivo que já pode ser visto em produtos simples do nosso dia a dia que vão desde chips de computadores até protetores solares que bloqueiam os raios UV (GOGOTSI.,2017).

Os estudos voltados a esses nanomateriais se dão pelas incríveis características que apresentam, sendo que essas serão determinadas pela morfologia e tamanho dos mesmos com suas fascinantes propriedades físico-químicas (PASTRANA-MARTINÉZ et al.,2013). Dentre as opções de matéria prima temos o carbono como a mais comum fonte de utilização. O carbono é um elemento químico que possui número atômico igual a 6 e massa molar correspondente a 12 g/mol. É tetravalente e suas ligações são responsáveis pelas formações de inúmeros compostos, além de ser um dos mais versáteis e principais elementos na natureza cuja suas propriedades podem originar diferentes configurações estruturais as quais são denominadas de formas alotrópicas.

Em meio as formas alotrópicas mais estudadas e utilizadas podemos citar o grafeno (PASTRANA-MARTINÉZ et al.,2013). Assumindo a forma de uma folha plana de átomos de carbono que formam hexágonos entre suas ligações, o grafeno apresenta propriedades como boa resistência mecânica, alta condutividade térmica, é mais leve que outros materiais, possui área superficial maior do que comparado com o grafite, além da mobilidade eletrônica que resulta em seu caráter aromático (VIEIRA SEGUNDO; VILLAR, 2016).

As aplicações do grafeno podem ser potencializadas por meio de funcionalizações como a adsorção de moléculas e nanopartículas à sua superfície (VIEIRA SEGUNDO; VILLAR, 2016). A estabilidade dessas moléculas ou nanopartículas adsorvidas na superfície do grafeno vão depender de fatores como carga molecular, polaridade, sitio de adsorção e da área disponível na superfície da folha de grafeno. Todas essas características tornam possível a utilização desse material em diversas situações como em produtos

eletrônicos, questões ambientais, construção civil, detecção de doenças e entre outros (ZARBIN et al.,2013).

Atualmente tem se dado muita atenção ao meio ambiente, em especial aos que se refere ao meio hídrico, principalmente devido ao crescimento populacional desenfreado e avanços tecnológicos aumentando significativamente as atividades industriais, como a indústria farmacêutica e cosmética (COSTA et al., 2017). Esse crescimento tem acarretado num sério problema, pois essas indústrias vêm gerando grandes volumes de resíduos tóxicos (ROY et al.,1998). Substâncias tóxicas derivadas de fármacos, produtos de higiene e cuidados pessoais, também tem chamado a atenção já que as mesmas podem provocar modificações no meio ambiente (ROY et al.,1998). Após a administração, uma parte significativa dos fármacos é excretada e levada para as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) ou despejados no ambiente aquático por esgotos sem tratamento.

Há um grande interesse da toxicologia endocrinológica em estudar as substâncias químicas de origem exógena: plantas, produtos sintéticos, poluentes ambientais, etc (denominadas xenobióticos) as quais interferem na produção, liberação, transporte, metabolismo, ligação ou eliminação dos hormônios naturais, os responsáveis pela manutenção da homeostasia e regulação dos processos de desenvolvimento (SAUNDERS et al.,1997). 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 (TOPPARI et al.,1996) defeitos congênitos secundários à exposição fetal (SAUNDERS et al.,1997) e outras alterações (ROY et al.,1998) estejam associados a exposição a agentes químicos ambientais, com ação estrogênica.

Das muitas classes de fármacos, os antibióticos são os mais estudados devido à alta resistência a bactérias (PUSCEDO.,2009). O mesmo problema está associado aos bactericidas utilizados em produtos de higiene e cuidados pessoais, como o triclosan (TCS).

O triclosan é utilizado como antisséptico e está presente em alguns produtos de higiene pessoal como pastas de dente, sabonetes e desodorantes (CHAU et al.,2008). Por ser um éter difenil policlorado acaba tendo a capacidade de evitar a propagação e desenvolvimento de vírus, bactérias e fungos, sendo que seu efeito nestes irá ocorrer conforme a concentração

desses organismos. Contudo o TCS apresenta riscos danosos a saúde, podendo causar perda de peso e diarreia, mas também causando problemas a mucosa e a pele tornando-as mais frágeis e suscetíveis a absorção de outras substâncias.

Esse e outros problemas são causados pela falta de informação e uso inconsciente durante um longo prazo de produtos que contém essa substância. No Brasil é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que faz a regulamentação a respeito da concentração máxima permitida do Triclosan em produtos de higiene pessoal em torno de 0,3% (ANVISA.,2009). Na Tabela 1 é possível ver alguns produtos e suas respectivas concentrações (MAPRIC.,2007).

Tabela.1: Produtos e suas respectivas concentrações de triclosan

Produtos	Concentrações (%)
Desodorantes	0,1 a 0,2
Crems/Loções	0,2 a 0,3
Sabonete antissépticos	0,5
Sabonete para profilaxia cirúrgica	1

Fonte: MAPRIC. 2007

Já nos EUA a comercialização de produtos que contenham o triclosan é proibida pela *Food and Drug Administration* (FDA) por conta de não transmitirem a segurança necessária ao consumidor.

A grande preocupação que o TCS apresenta, além de efeitos no corpo humano, é a maneira como ele é propagado deixando os seres vivos expostos. Fora os resíduos provocados pelas indústrias, os produtos de higiene pessoal que geralmente são usados e que fazem parte de processos de lavagem e limpeza no cotidiano acabam gerando emissões desse triclosan e essas emissões são responsáveis por complicações que surgem em processos de tratamento de águas residuais (MCAVOY et al.,2002).

Para a remoção de compostos orgânicos que muitas vezes são despejados no 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.

Diante do exposto acima fica clara a necessidade de desenvolver processos para destruir estes poluentes. Uma possível solução para a remoção ou detecção dessas substâncias nocivas do meio ambiente é utilizar as nanoestruturas de carbono que hoje são vistas como possíveis filtros ou sensores para esse problema. Dentre as nanoestruturas de carbono destacamos o grafeno.

KO e colaboradores mostram que o grafeno é eficaz na remoção de moléculas de NO_2 presente na atmosfera visto que essa molécula tem a capacidade de reagir na atmosfera e gerar HNO_3 ocasionando impactos ambientais como a chuva ácida (KO et al.,2010). Diante deste fato tem se iniciado cada vez mais o estudo entre nanoestruturas de carbono, como o grafeno, atuando em questões ambientais.

O estudo teórico envolvendo as nanoestruturas com algumas substâncias perigosas, como é o caso deste trabalho que discorre sobre a interação entre o grafeno e o triclosan, é de extrema importância pelo fato de que a fabricação dessas nanoestruturas requer um alto custo com equipamentos além de ser uma maneira de evitar o gasto de reagentes por conta de tentativas experimentais já que a simulação computacional é capaz de antever a possibilidade dessa nanoestrutura interagir ou não com moléculas ou nanopartículas.

É possível obter também por meio da simulação computacional informações que dizem a respeito das propriedades físico-químicas do material como já ocorrido anteriormente com algumas nanoestruturas antes de sua fabricação (BLASE et al.,1994). Sendo assim, esse tipo de estudo acaba por ser uma ferramenta indispensável em práticas laboratoriais experimentais e até mesmo em produções de grande escala.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a interação entre o grafeno e o 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter (triclosan) por meio de simulação computacional.

2.2. Objetivos Específicos

- Estudar as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais resultantes da interação grafeno-triclosan.
- Verificar a possibilidade da utilização do grafeno como filtro para o triclosan por meio das análises das propriedades apresentadas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

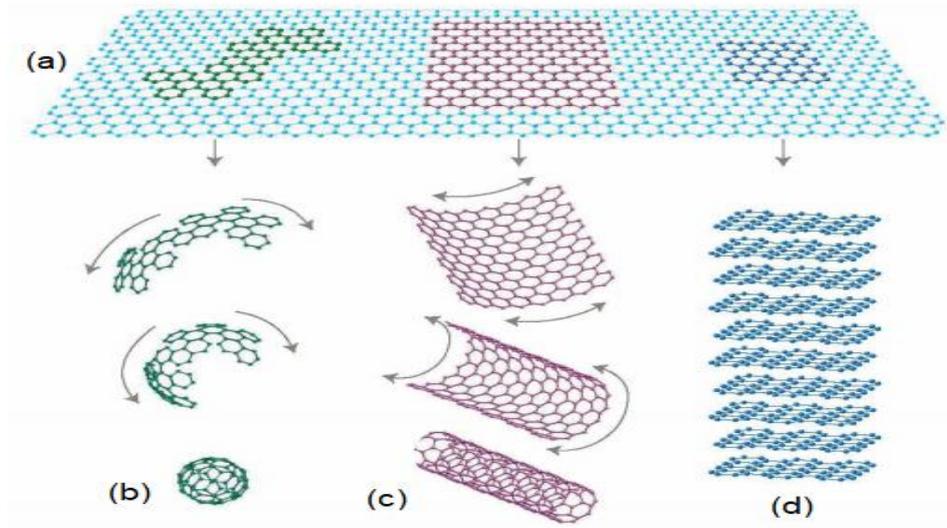
3.1. GRAFENO

No ano de 1947 o físico P. Wallace descobriu e começou estudar a estrutura e as características de um material que viria chamar atenção do ramo científico e parecia ser revolucionário (MUÑOZ.,2013). Este material que mais tarde acabou por ser denominado de grafeno, pela união da palavra graf e do sufixo eno por conta de suas ligações, possuía um empecilho o qual o seu estudo só era possível até então em campo teórico pela ausência de tecnologia suficiente e por vários estudos experimentais indicarem que era impossível obter cristais na espessura de um átomo (MUÑOZ.,2013). No entanto foi no ano de 2004 que pesquisadores russos, André Geim e Konstantin Novoselov (GEIM; NOVOSELOV, 2007), no centro de nanotecnologia em Manchester sintetizaram e começaram a testar o grafeno como possível alternativa para o uso do silício em materiais semicondutores. Foi por meio do método de esfoliação micromecânica do grafite que eles obtiveram uma fina camada de grafeno sobre uma superfície de óxido de silício no qual foi observada através da microscopia óptica que permitia fazer a divergência entre a camada de grafeno e a superfície na qual ela se encontrava.

Os estudos feitos por Geim e Novoselov foram tão importantes que acabaram por despertar o interesse de outros pesquisadores tanto do campo teórico quanto do campo experimental tendo em vista as propriedades apresentadas pelo grafeno. Sem dúvida nenhuma os estudos de Wallace também tiveram grande influência nessa popularidade que o grafeno adquiriu visto que o próprio Wallace que já havia analisado a estrutura eletrônica do grafite, acabou por notar que a estrutura eletrônica do grafeno se portava com características de um material semicondutor (MUÑOZ.,2013).

O trabalho dos cientistas russos acabou rendendo o prêmio Nobel de física no ano de 2010 por conta das características dessa nova forma alotrópica do carbono. O grafeno também é visto como “a mãe das nanoestruturas”, pois a partir do grafeno é possível obter as formas alotrópicas do carbono como o grafite, fulereno e o nanotubo de carbono, conforme representado na figura 1 (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Neste mesmo ano houveram mais 3000 trabalhos publicados envolvendo o estudo do grafeno com diferentes possibilidades de aplicação (BASSALO.,2011).

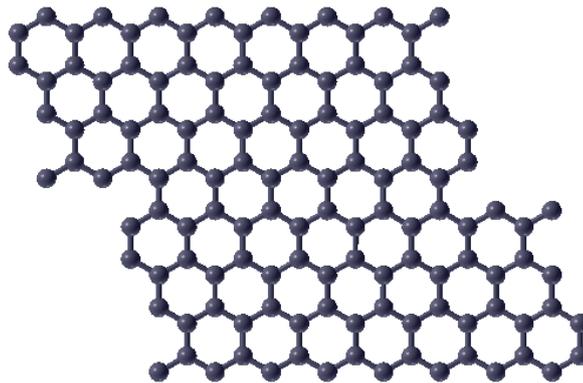
Figura 1: Estruturas alotrópicas do carbono: (a) grafeno, (b) fulereno, (c) Nanotubo e (d) Grafite



Fonte: (GEIM; NOVOSELOV, 2007)

O grafeno (Figura 2) é considerado um dos materiais mais finos e promissores já existentes. Baseia-se de uma folha fina contendo átomos de carbono que ficam ligados de modo que formam estruturas hexagonais que consistem em átomos hibridizados de forma sp^2 . Suas ligações juntamente com a grossura desse material são responsáveis por suas singulares propriedades físico-químicas.

Figura 2: Representação da estrutura do grafeno



Fonte: Autor (2020)

Essas ligações permitem que o grafeno seja detentor de uma estrutura eletrônica que garante propriedades únicas e vantajosas. Isso ocorre porque três dos quatro elétrons do carbono são compartilhados com os átomos adjacentes e um outro elétron compõe a ligação π o que resulta em suas inúmeras propriedades. Resistência mecânica, mobilidade eletrônica, flexibilidade inerente e boa condutividade térmica são algumas das propriedades que

fazem do grafeno um amplo leque de possibilidades para diversas aplicações. A condutividade térmica, por exemplo, faz com que seja possível a utilização do grafeno como gerenciador térmicos para utilizações em aparelhos eletrônicos. Já a resistência mecânica é uma propriedade resultante do arranjo estrutural do grafeno que permite sua aplicação em pás de turbina eólicas. Além disso, a mobilidade eletrônica do grafeno é muito mais elevada se comparada ao do silício e por consequência é muito utilizado também na fabricação de baterias e supercapacitores (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016).

Suas propriedades eletrônicas são correspondentes a suas propriedades ópticas de tal forma que o ponto de Dirac marca o encontro entre as bandas cônicas (PALACIO; REIS,2019). Essas propriedades garantem a utilização do grafeno como um material com a possibilidade de aplicação em sensores, dispositivos eletrônicos, fotocatalise e até mesmo células solares pela sua capacidade de absorver em torno de 2,3% de luz por conta de sua transparência (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016).

Sua obtenção pode ocorrer por diferentes métodos como: esfoliação micromecânica do grafite, Deposição Química em fase Vapor (CVD), esfoliação líquida a partir do grafite e crescimento de grafeno epitaxial em SiC (ALENCA; SANTANA, 2016). O método comumente mais utilizado é o de CVD por ser um processo que permite obter camadas finas e puras do grafeno. Esse método consiste em utilizar um gás carbonáceo como tratamento térmico no forno de CVD como ilustrado na figura 3. A alta temperatura vai degradar o gás fazendo com que ele fique depositado na superfície presente onde ocorrerá o crescimento da folha de grafeno (ALENCA; SANTANA, 2016). Neste método se faz importante a utilização do cobre como substrato pelo fato do mesmo reagir fracamente com o carbono o que acaba por não comprometer a obtenção do material.

Figura 3: Forno de CVD.



Fonte: (BARCELOS., 2015)

O grafeno é tido como um dos materiais mais promissores do momento por conta de suas características e hoje em dia é possível ver estudos teóricos e experimentais que procuram utilizar o grafeno de diversas formas. Sabe-se que moléculas como $TiCl_3$ e $TiCl_4$ em determinadas condições podem apresentar riscos a integridade do indivíduo como carcinogenicidade ou problemas citotóxicos, porém um estudo que analisa a interação do grafeno com essas moléculas mostra que ele pode servir como sensor para esses compostos (DOS SANTOS et al., 2013).

Um outro estudo já mostra a importância do grafeno interagindo com o resverastrol e a quercetina que são fármacos que apresentam propriedades importantíssimas quando se trata do poder antioxidante, antifúngico e até mesmo cardioprotetora. Contudo ambos apresentam uma certa instabilidade e a ideia de utilizar o grafeno por ser eletroquimicamente estável é válida afim de poder propiciar estabilidade a esses dois fármacos (HARTMANN; SANTOS, 2014).

Sabe-se que o formaldeído é um gás que gera bastante irritação nas mucosas. A exposição em grande concentração por esse gás pode originar algumas consequências como a laringite, broncopneumonia e até mesmo crises de asma por afetar a respiração. Tendo em vista isso há trabalho que discorre sobre a utilização do grafeno funcionalizado no intuito de servir como sensor para esse tipo de gás (TANG et al., 2017).

É possível ver também a presença do grafeno na área da medicina onde tem surgido cada vez mais investigações referentes a aplicação desse nanomaterial como

biossensores, terapia gênica e até mesmo *drug-deliverys* (transportadores de medicamentos) (CANCINO et al., 2014). A possibilidade da sua utilização no tratamento do câncer tem ganhado destaque e isso pode ser visto na utilização do oxido de grafeno reduzido como agente fototérmico que em testes experimentais permite a eliminação de tumores no tecido vivo de um organismo ou dentro do próprio, entretanto ainda se faz necessário o avanço nesse tipo de pesquisas afim de saber as consequências dessa utilização por um uso prolongado (CANCINO et al., 2014).

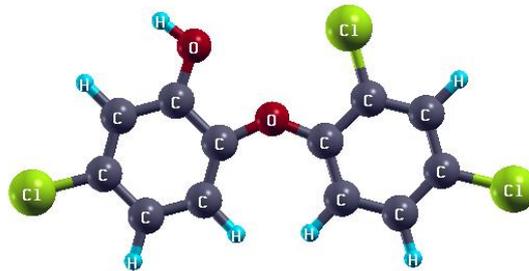
Diante de diversas pesquisas que possibilitam aplicações do grafeno como sensor de substâncias perigosas no meio ambiente (KO et al.,2010), filtro de água justamente por sua característica de impermeabilidade a tudo exceto a própria água (YOO et al.,2014), capacidade de reforçar baterias de lítio fazendo com que armazenem mais carga do que o normal, poder prolongar a vida útil de computadores por conta de ser um material com boa condutividade térmica evitando um alto aquecimento (VIEIRA SEGUNDO; VILLAR, 2016), tratamentos medicinais principalmente contra tumores malignos (CANCINO et al., 2014) e também em aplicações na engenharia civil na fortificação de concreto (MAMANI, H. C.,2017), por exemplo, só faz acentuar a importância do estudo em cima do grafeno.

Tendo em vista o poder desse material e sua capacidade comprovada a cada novo estudo feito devido suas propriedades singulares que garantem várias vantagens em aplicações, o grafeno é tido não só como o nanomaterial para o presente, mas também para o futuro.

3.2. TRICLOSAN

O 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter mais conhecido como triclosan (Figura 4) é um antibacteriano que tem sido usado extensivamente nos últimos anos em diversos produtos de higiene pessoal como sabonetes líquidos, desodorantes, pastas de dente, enxaguantes bucais e entre outros.

Figura 4: Representação da estrutura molecular do 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter (triclosan).



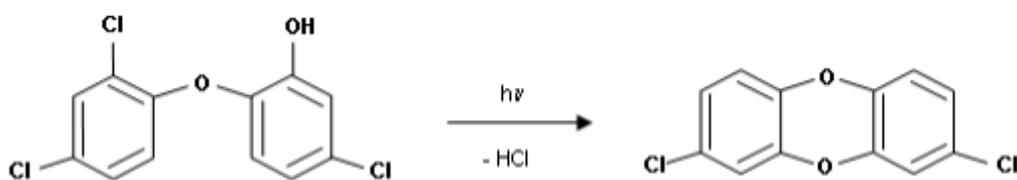
Fonte: Autor (2020)

Além de toda ação antimicrobiana, o triclosan também pode causar prejuízos as pessoas que o utilizam. A perda de peso e a diarreia são uns dos problemas iniciais que o triclosan pode trazer. Também tornando o usuário mais suscetível a outras contaminações pelo fato de deixar a pele e as mucosas frágeis tornando-as alvos fáceis ao ataque de bactérias (PUSCEDO.,2009).

Dentre essas bactérias a mais comum é a *Staphylococcus aureus* que pode trazer alguns problemas como a foliculite, endocardite, síndrome da pele escaldada e até mesmo pneumonia (FRANKLIN; LOWY,1998).

Além disso, há a preocupação quanto ao processo de conversão que o triclosan pode sofrer. Esse processo, representado na reação ilustrada na figura 5, ocorre por conta da degradação térmica sofrida pelo TCS que origina a reação de hidrodessalogenação da molécula e posteriormente a formação de um ânion birradical. A ligação C-Cl orto sofre uma clivagem e como produto o surgimento do dicloro-dioxina ou dibenzodiclono-p-dioxina (KLIEGMAN, S et al., 2013) sendo que essa mesma substância acaba tornando-se ambientalmente tóxico e o número de cloros na molécula irá influenciar nessa toxicidade (BLACK; HOWES, 1975).

Figura 5: Representação da conversão do triclosan em diclorodioxina por meio de luz UV.



Fonte: (GARCIA, 2011).

4. METODOLOGIA

4.1. Simulação Computacional

No começo do ano de 1960 o mundo científico ainda não era marcado com inúmeras possibilidades tecnológicas que podem ser encontradas atualmente. Químicos teóricos e físicos faziam seus estudos com base em exemplares analíticos em relação as moléculas e suas estruturas, além de suas interações com outros corpos (HASE., 2013). Entretanto esses modelos acabavam sendo insuficientes na satisfação dos seus objetivos (HASE., 2013) e por conta desse problema foram surgindo com o passar dos anos técnicas e métodos voltados ao ramo computacional para solução de problemas a nível quântico.

A simulação computacional é uma área que vem ganhando cada vez mais destaques no decorrer dos anos (HASE., 2013). É o processo que utiliza de modelos matemáticos e técnicas computacionais em simulações no intuito de obter soluções para problemas do macroscópico (CAROBIN; NETO., 2003).

Através da simulação de processos químicos ou química computacional é possível analisar sistemas como: moléculas, proteínas, nanoestrutura, nanopartículas e entre outras utilizando softwares que irão buscar soluções para diversos processos químicos obedecendo as leis da natureza. Ela vai envolver a participação de teorias e modelos que abrangem a mecânica quântica afim de obter soluções para os processos físicos e químicos que ocorrem na realidade (CAROBIN; NETO., 2003).

A simulação computacional pode ser utilizada para entender as problemáticas de casos reais e encontrar e explicar o melhor caminho para obtenção de resultados experimentais. Tal estudo garante inúmeras vantagens e entre essas vantagens podemos citar: a redução com gastos de materiais experimentais, permitir o teste de novos processos antes de sua aplicação prática, obter o melhor aperfeiçoamento durante os processos de simulação, disponibilidade de informações dos sistemas estudados além da redução de tempo na parte experimental (HASE., 2013).

4.2. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

No início do século XX, Erwin Schrödinger marcava seu nome ao apresentar para o mundo científico a famosa equação de Schrödinger (MARQUES; BOTTI, 2006). Por meio dessa equação a mecânica quântica ganhava uma grande ferramenta para enfim poder obter as propriedades de sistemas quânticos e como funcionavam.

A equação que inicialmente parece ser simples, utiliza de uma função de onda a qual é necessária para determinar informações a respeito de átomos, moléculas e sólidos. Entretanto a resolução dessa equação exige um grau de complexidade muito elevado e soluções somente são possíveis para átomos simples, como o hidrogênio (MARQUES; BOTTI, 2006).

Para determinar as propriedades físicas e químicas de um sistema quântico se faz necessário a resolução da equação de Schrödinger que independente do tempo é escrita como:

$$H\Phi = E\Phi \quad (3.1)$$

Sendo o Hamiltoniano (H) escrito na forma:

$$H = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3.2)$$

onde T_n representa a energia cinética do núcleo, T_e a energia cinética do elétron, V_{ne} é a energia de atração núcleo-elétron, V_{ee} energia de repulsão elétron-elétron e V_{nn} sendo a energia de repulsão núcleo-núcleo. A equação 3.1, com o Hamiltoniano descrito na equação 3.2 somente tem solução exata para o átomo de hidrogênio ou hidrogenóides, para outros sistemas é necessário fazer uso de aproximações. A primeira aproximação é a aproximação de Born-Oppenheimer que leva em consideração o movimento do núcleo e dos elétrons de forma que como o movimento do núcleo é mais lento do que dos elétrons, há um desacoplamento do movimento do núcleo em relação ao movimento dos elétrons (BORN; OPPENHEIMER.,1927). Desta forma podemos desprezar o termo de energia cinética dos núcleos na equação 3.2 e considerar constante o termo de energia potencial de interação núcleo-núcleo. Os termos que restam na equação 3.2 acaba resultando no hamiltoniano somente da parte eletrônica chamado de hamiltoniano eletrônico, escrito como:

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (3.3)$$

A resolução da equação 3.1 com o hamiltoniano descrito na equação 3.3 ainda possui solução inviável devido ao acoplamento eletrônico decorrente da energia potencial elétron-elétron. Portanto há a necessidade de usarmos uma outra aproximação, como a aproximação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a qual redefine a variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica ao invés da função de onda.

A DFT foi desenvolvida em 1964 por Hohenberg e Kohn, um método da mecânica quântica (HOHENBERG; KOHN, 1964) que basicamente afirma que a energia eletrônica do estado fundamental e outras propriedades moleculares são determinadas pela densidade eletrônica.

A DFT está fundamentada em dois teoremas:

1º Teorema: A presença de um potencial externo $v(r)$ em um sistema é determinante para obtenção de maneira única da densidade de carga do estado fundamental $p(r)$ desconsiderando uma constante.

A prova disso é que por meio da resolução do Hamiltoniano a partir da função de onda de sistemas de muitos corpos que define todas as propriedades do sistema, ou seja, as propriedades são definidas por $p(r)$.

2º Teorema: O segundo teorema diz a respeito da relação entre o funcional da energia $E[n]$ e a densidade de carga do estado fundamental $p(r)$ no qual está presente a partir de qualquer potencial externo $v(r)$. Logo a energia $E[n]$ mínima determina o valor mínimo da densidade de carga do estado fundamental $p(r)$ para sistemas quânticos.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn mostraram que a energia do estado fundamental de um sistema pode ser determinada unicamente por sua densidade eletrônica e que toda a informação do sistema pode ser transferida da função de onda para a densidade eletrônica. E a partir desta densidade pode-se calcular qualquer outra propriedade (HOHENBERG; KOHN.,1964).

O termo elétron-elétron dentro da teoria do funcional da densidade, é escrito como uma soma de dois termos: um que descreve a interação entre os elétrons (E_c), e o outro descreve a interação de troca (exchange) (E_x). Esses dois termos são agrupados no termo de troca e correlação (E_{xc}) (MARQUES; BOTTI, 2006). O termo de troca surge devido ao

princípio de exclusão de Pauli e não possui análogo clássico, enquanto o termo de correlação corresponde a uma correção que aparece devido à interação elétron-elétron ser tratada como uma parte de elétrons que interagem e outra parte como elétrons não interagentes, assim o termo de correlação corresponde a parte dos elétrons que não interagem

Kohn e Sham (MARQUES; BOTTI, 2006) propuseram o potencial escrito como:

$$v_{KS} = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[p](\vec{r}) + v_{xc}[p](\vec{r}) \quad (3.4)$$

e a equação

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right] \Phi(\vec{r}) = E \Phi(\vec{r}) \quad (3.5)$$

que leva em consideração partículas não interagentes de sistemas fictícios de tal forma que a densidade eletrônica gerada seja igual a densidade eletrônica de um sistema real com partículas interagentes

Na equação 3.4 o termo inicial refere-se ao potencial externo que é criado no sistema atômico, o termo seguinte é o potencial de Hartree que faz referência ao potencial eletrostático clássico dos elétrons enquanto o último termo é o potencial de troca e correlação. Na prática, para utilizarmos as equações de KS é necessário o emprego de aproximações para o termo de troca e correlação. A Aproximação de Densidade Local (LDA) (MARQUES; BOTTI, 2006) e Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) (MARQUES; BOTTI, 2006), são as mais utilizadas para diversos sistemas. A LDA considera sistema de densidade eletrônica uniforme, mas se não for o caso é necessário utilizar o GGA que leva em considerações diferentes parâmetros para sistemas cuja a densidade se comporta de maneira não uniforme.

Então, ao resolver a equação de Kohn e Sham (KS) (Eq. (3,5)) obtemos o valor da energia total do estado fundamental do sistema. Neste trabalho, as equações de KS são resolvidas através do programa computacional SIESTA (ARTACHO et al., 1999).

O Programa computacional SIESTA realiza cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab initio* ou primeiros princípios de molécula e sólidos. O SIESTA é um programa autoconsistente baseado na teoria do funcional da densidade, que usa uma base flexível de orbitais atômicos para calcular as autofunções do hamiltoniano, denominada LCAO.

Outra aproximação utilizada nos cálculos é a do pseudopotencial, pois sabemos que a estrutura atômica é descrita por um núcleo com elétrons fortemente atraídos por ele e com elétrons mais distantes que ficam localizadas nas camadas de valência os quais são responsáveis pelas ligações químicas e conseqüentemente as propriedades de diferentes compostos. O núcleo e os elétrons próximos dele são considerados como um caroço interno no qual o pseudopotencial procura desconsiderar esse caroço e descreve os elétrons de valência como pseudofunções que ajudam a reduzir o custo computacional. Entre os pseudopotenciais, o mais utilizado é o de Troulier-Martins (TROULIER; MARTINS., 1991) que garante uma convergência mais rápida dos cálculos computacionais de acordo com as funções de base utilizadas.

Resolver as equações KS para átomos torna-se relativamente fácil devido a simetria esférica destes. Entretanto, para outros sistemas como moléculas e cristais torna-se mais complexa.

Uma maneira de contornar este problema é fazer uso das funções de base, onde as funções de onda são escritas em termos de um conjunto completo de funções. O SIESTA utiliza o conjunto base de orbitais atômicos numéricos (NAO) (JUNQUERA, J. et al., 2001), sendo que os orbitais atômicos são soluções do hamiltoniano de KS para pseudoátomos isolados, em um *grid* (malha) radial com a mesma aproximação para sólidos e moléculas. As funções base localizadas são determinadas pela aplicação de condições de contorno, ou multiplicando os orbitais do átomo livre por uma certa função de corte. Assim, obtemos orbitais localizados que serão zero numa região externa, a partir de um dado raio de corte. Neste tipo de base três condições devem ser observadas: A primeira condição é o **número de orbitais por átomos** - a base *single zeta* (SZ), possui uma função radial por momento angular na valência do átomo isolado. Esta base agiliza os cálculos em sistemas constituídos por muitos átomos. Para cálculos que requerem uma flexibilidade maior na parte angular e na parte radial, essa base é muito rígida (ARTACHO et al., 2008).

Para obtermos uma maior flexibilidade radial partindo de uma base (SZ) adicionamos uma segunda função por momento angular, O conjunto base obtido adicionando esta segunda função é a chamada *double zeta* (DZ).

Na base DZ a ideia básica é adicionar um segundo orbital numérico que reproduza a função de onda original a partir de um raio externo e tenha comportamento suave na origem. A vantagem desta segunda função é que ela está estritamente localizada em raio

externo, menor que o raio de corte original, o que reduz o custo computacional (ARTACHO et al., 2008).

A segunda condição é o **alcance do raio de *cutoff*** dos orbitais. A vantagem de se usar orbitais estritamente localizados (aqueles que se anulam acima de um determinado raio de corte) deve-se ao fato de que as matrizes hamiltonianas e de overlap nessa base tornam-se esparsa (ARTACHO et al., 2008).

Para bases estritamente localizadas, o problema é encontrar uma maneira sistemática para definir todos os diferentes raios de cutoff, pois tanto a exatidão e eficiência computacional nos cálculos depende deles. Usualmente, todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, conhecido como energia de shift, ou seja, o incremento em energia que sofre o orbital quando está confinado. Limitando todos os raios de corte de maneira que esse incremento seja o mesmo para todos os orbitais, geramos uma base que evita a transferência de carga.

A terceira condição é a **forma dos NAO**, pois dentro da aproximação dos pseudos potenciais é importante que as funções base as ajustem à forma do pseudopotencial na região próxima do núcleo (região do caroço). Isso se consegue utilizando como base as soluções do hamiltoniano de KS para o pseudopotencial correspondente ao átomo livre. A forma dos orbitais para raios maiores depende do raio de corte e da maneira que é feito o confinamento (ARTACHO et al., 2008).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Procedimento do cálculo

Com o objetivo de estudar as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas da interação entre o grafeno com o triclosan, realizamos cálculos computacionais de *ab initio* ou primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT).

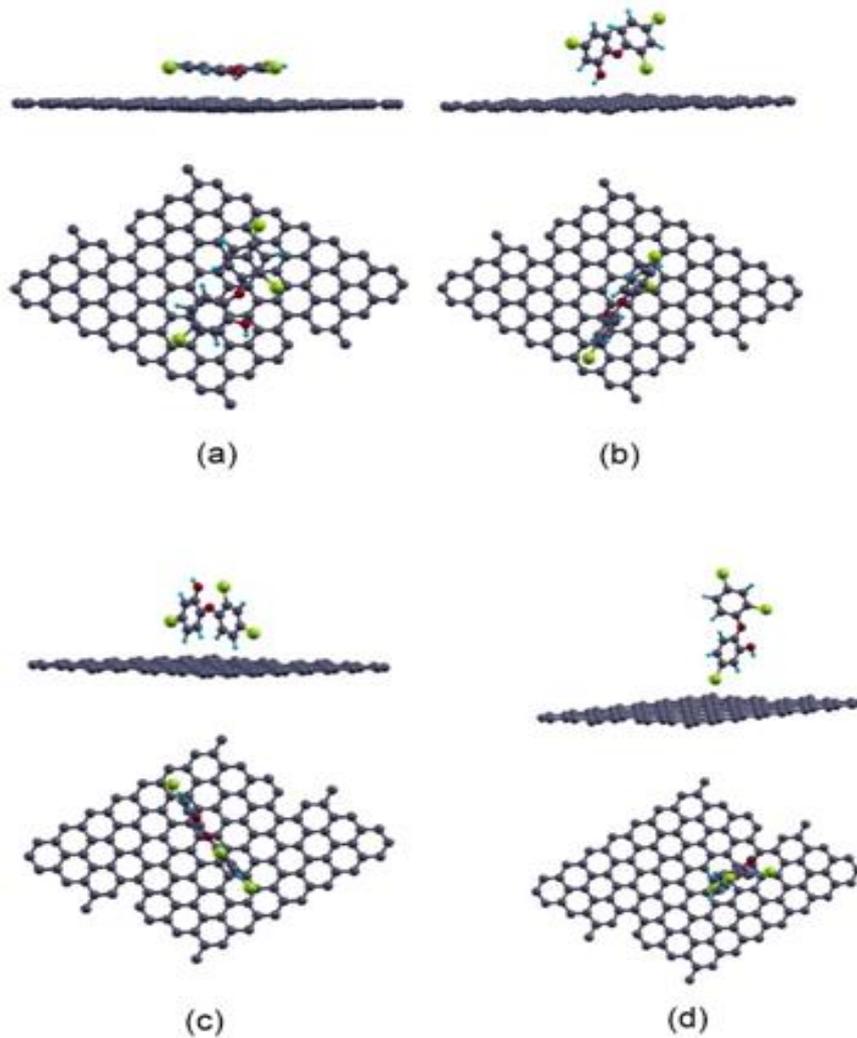
Para investigarmos as propriedades citadas acima utilizamos uma folha de grafeno contendo 128 átomos de carbono mais 24 átomos da molécula triclosan. Os cálculos de simulação foram executados através do programa computacional SIESTA (ORDEJÓN et al., 2002) que utiliza uma base numérica obtida por meio de pseudo orbitais atômicos para descrever as funções de onda do sistema em estudo. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos dupla zeta mais polarização (DZP), com uma energia de shift de 0,05 eV. O termo de troca e correlação foi descrita pela aproximação da densidade local (LDA) (PERDEW; ZUNGER., 1981), sendo está a mais adequada para descrever sistema de fraca interação. O pseudopotencial de norma conservada foi utilizado para descrever a interação entre os elétrons do caroço e os elétrons de valência (TROULLIER; MARTINS, 1991). Um raio de cutoff de 250 Ry foi empregado para representar a densidade de carga.

No intuito de obter a configuração de menor energia, foram testadas diferentes configurações onde o triclosan foi colocado em diferentes sítios em cima da folha de grafeno. Em todos os cálculos os átomos foram relaxados até que atingissem o critério de convergência de 0,05 eV/Å.

5.2. Triclosan interagindo com grafeno

Para iniciar a análise do triclosan interagindo com o grafeno foram consideradas em diferentes configurações estruturais, tais como: (i) a molécula de triclosan paralela à superfície de grafeno [Fig. 6 (a)], (ii) a molécula de TCS posicionada de maneira que os átomos de cloro e oxigênios da molécula estão próximos a superfície do grafeno [Fig. 6 (b)], (iii) o triclosan é colocado de modo que os átomos de hidrogênio da molécula são posicionados próximos a superfície do grafeno [Fig. 6 (c)], e (iv) a molécula de triclosan é posicionada de maneira que o átomo de cloro da molécula esteja próximo a superfície do grafeno [Fig. 6 (d)].

Figura 6: Configurações estruturais consideradas da interação do triclosan com o grafeno.



Fonte: Autor (2020)

A figura 6 mostra as configurações após o relaxamento estrutural. Afim de verificar qual das configurações estruturais é a mais estável calculou-se as energias de ligação de cada uma das configurações através da equação:

$$E_{lig} = E_{total}(Graf + Mol) - E_{total}(Graf) - E_{total}(Mol) \quad (5.1)$$

sendo $E_{total}(Graf + Mol)$ é a energia total do grafeno interagindo com a molécula, $E_{total}(Graf)$ é a energia total do grafeno isolado e $E_{total}(Mol)$ é a energia total da molécula isolada. A tabela 2 mostra os valores da energia de ligação (E_{lig}) calculados através da equação 5.1, a distância entre a molécula e o grafeno (D) e a transferência de carga (CT) para as configurações mostradas na figura 6. Os valores negativos para a energia de ligação indicam as energias liberadas para a união dos núcleos e elétrons durante o surgimento de novas estruturas (LEWARS, E. G., 2011).

Tabela 2: Energia de ligação (E_{lig}), distância entre o triclosan e o grafeno (D) e transferência de carga (CT) calculadas para as configurações da Figura 6. O sinal positivo nos valores da transferência de carga indica que a molécula triclosan doa carga eletrônica para o grafeno.

Configurações	E_{lig} (eV)	D (Å)	CT (e ⁻)
(a)	-1,25	2,64	+ 0,22
(b)	-0,67	2,52	+ 0,11
(c)	-0,61	2,29	+ 0,17
(d)	-0,46	3,29	+ 0,11

Fonte: Autor (2020)

Através dos valores da energia de ligação percebemos que a configuração (a), ou seja, a configuração em que o triclosan está paralelo ao grafeno, figura 6 (a), se mostrou a mais estável energeticamente com distância de ligação de 2,64 Å e energia de ligação de 1,25 eV.

A análise da energia de ligação da molécula interagindo com o grafeno mostra que a interação pode ocorrer por um processo físico ou químico dependendo da posição do TCS em relação ao grafeno. De acordo com Machado e colaboradores (MACHADO, F. M et al., 2012) para valores da energia de ligação $<0,83$ eV podem ser considerados baixos e desta forma a interação ocorre através de processos físicos. Por outro lado, se os valores da energia de ligação forem $>0,83$ eV são considerados valores altos e a interação ocorre por meio de processos de adsorção química.

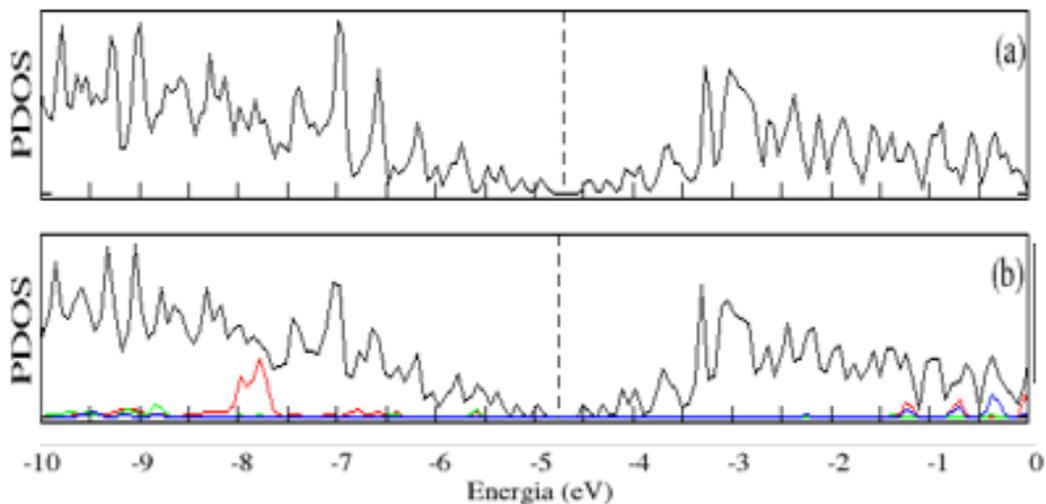
A configuração (a), representada na figura 6 (a), é a mais estável se comparada com as outras estudadas. Com valor de energia de ligação correspondente a 1,25 eV, em módulo, e com distância entre a molécula e o grafeno em torno de 2,64 Å, a interação entre o triclosan e o grafeno ocorre por meio de quimissorção visto que o seu valor é superior ao valor proposto por Machado e colaboradores. Já as configurações (b), (c) e (d) apresentam valores de energia de ligação, também em módulo, inferiores a 0,83 eV o que indica que a interação ocorre via processo de fisissorção.

Devido a configuração mais estável ser aquela em que molécula está posicionada paralela ao grafeno, a interação entre TCS e o grafeno depende fortemente da interação entre os anéis aromáticos do grafeno e da molécula devido a contribuição dos elétrons π .

Para as configurações estudadas consideramos a transferência de carga eletrônica, entre a molécula triclosan e o grafeno, realizada através da análise da população de Mülliken, a qual não apresenta valores reais, mas indica a tendência e a ordem correta do processo de transferência de carga (CASTRO, S. M. et al., 2017). Analisando a tabela 2 percebemos que a molécula de TCS se comporta como um doador de elétrons, sendo que para a interação com o grafeno na configuração (a), configuração mais estável, o triclosan doa $0,22^{-e}$ e nas configurações (b), (c) e (d) doa $0,11^{-e}$, $0,17^{-e}$ e $0,11^{-e}$, respectivamente. Desta forma, em todas as configurações analisadas, o triclosan acaba sendo doador independentemente da posição em que ocorre a adsorção na superfície da nanoestrutura.

As propriedades eletrônicas da interação do triclosan com grafeno foram analisadas por meio da Densidade de Estado Projetada (PDOS) como é mostrado nas figuras 7 e 8. O nível de Fermi é representado pela linha vertical pontilhada enquanto a linha preta, linha vermelha, linha azul e linha verde representam os níveis de energia dos átomos de C, Cl, H e O respectivamente.

Figura 7 – PDOS 1: Grafeno puro (a) e configuração mais estável resultante da interação grafeno-triclosan (b).

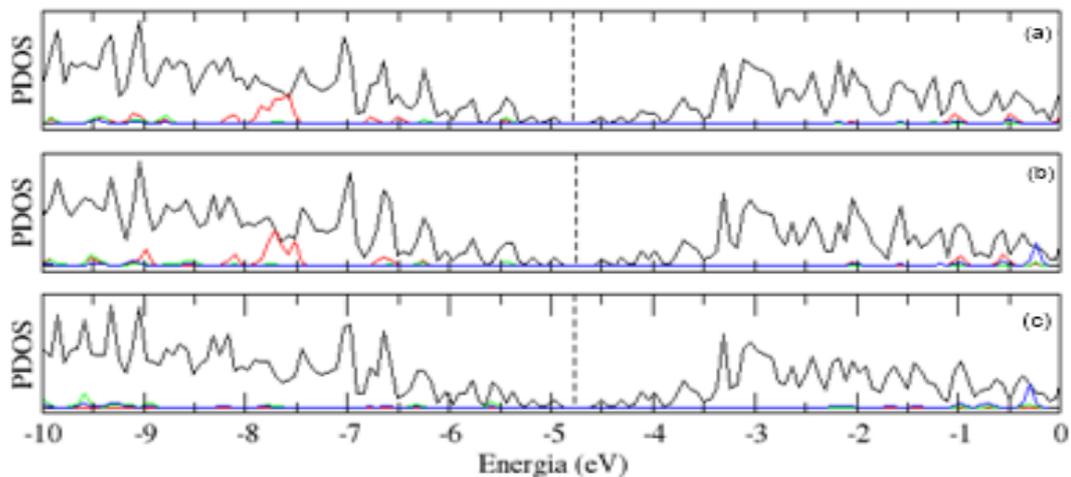


Fonte: Autor (2020)

Para efeitos de comparação plotamos o grafeno puro na figura 7(a). O grafeno isolado, figura 7 (a), é um semicondutor de gap nulo, o qual está em concordância com dados reportados na literatura (REBELLO et al., 2018). Quando a molécula TCS é adsorvida na superfície do grafeno mudanças ocorrem na PDOS. A figura 7 (b) mostra a PDOS para a configuração mais estável onde podemos verificar que existem misturas entre os níveis da

molécula de triclosan com o grafeno quando comparamos diretamente as duas figuras. Observamos que níveis de energia localizados surgem tanto na região de condução quanto na região de valência da PDOS, e esses níveis localizados são contribuições dos estados do átomo de carbono da molécula. Na região entre $-8,0$ eV e $-5,0$ eV os níveis de energia sofrem modificações devido à hibridização entre os orbitais da molécula e do grafeno, com maior contribuição dos orbitais dos átomos de Cl, o que sugere uma interação covalente entre a molécula e o grafeno. Uma outra mudança é em relação ao nível de Fermi que sofreu deslocamento para banda de valência a partir do momento em que a molécula interagiu com o grafeno.

Figura 8 – PDOS 2: PDOS (a), (b), (c) das configurações (b), (c), (d) mostradas na figura 6



Fonte: Autor (2020)

As PDOS mostradas na figura 8 (a)-(c), referem às configurações mostradas nas figuras 6 (b)-(d), respectivamente. Observamos que como no caso da PDOS da figura 7 (b), níveis localizados emergem em torno do nível de Fermi, bem como os níveis de energia na região entre $-8,0$ eV e $-5,0$ eV, são modificados devido a hibridização entre os átomos da molécula e do grafeno, principalmente nas figuras 8 (a) e (b). Na PDOS da figura 8 (c) observamos que na região entre $-5,8$ eV e $-5,5$ eV aparece níveis de hibridização entre os átomos O e Cl da molécula com o átomo de carbono do grafeno.

A adsorção da molécula triclosan com o grafeno ocorre através de um processo físico na maioria das configurações estudadas o que mostra que a molécula não tem seus princípios ativos modificados, o que pode facilitar a remoção da molécula da superfície do grafeno e que potencializa o grafeno a ser utilizado como filtro reutilizável no tratamento de água.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho realizamos simulações computacionais com base na Teoria do Funcional da Densidade com a finalidade de verificar a interação triclosan com o grafeno, em diferentes configurações. Os resultados obtidos dependeram exclusivamente de como a molécula foi adsorvida na superfície da nanoestrutura.

A análise estrutural mostra que a configuração cuja molécula está paralela à superfície do grafeno é a mais favorável energeticamente muito por conta da participação dos elétrons π tanto do grafeno como do triclosan. Por meio da energia de ligação pode-se observar que a configuração mais estável ocorre por meio de processo químico enquanto as outras configurações se deram por meio do processo de fisissorção. Verificou-se a transferência de carga de cada uma das configurações estudadas afim de checar o comportamento da molécula em relação a nanoestrutura.

Na análise eletrônica percebemos que a molécula teve influência no deslocamento do nível de Fermi em direção a banda de valência e o surgimento de novos níveis de energia, referentes aos átomos do triclosan, em meio aos níveis de energia do grafeno. Por meio da PDOS é possível observar que o grafeno é sensível a presença do triclosan visto que a hibridização entre ambos se deu pelos orbitais dos sistemas presentes nessa interação.

O sítio de adsorção tem significativa influência tanto nos resultados estruturais e eletrônicos visto a forma e como a molécula foi adsorvida no grafeno. A maneira como a molécula foi adsorvida em todas as configurações e seus respectivos valores de energia podem ser úteis na aplicação experimental reduzindo o tempo de futuros experimentos práticos e de custos desnecessários na utilização do grafeno contra o risco que o triclosan apresenta.

Em suma, os resultados apresentados criam grandes perspectivas da utilização dessa nanoestrutura como filtro e sensor para esse tipo de poluente e abre a possibilidade da utilização do grafeno em outras questões envolvendo poluentes ambientais em futuras pesquisas.

7. REFERÊNCIAS

ALENCAR, E. SANTANA, D. Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil. Centro de pós-graduação Oswaldo Cruz. **Revista Oswaldo Cruz**. p.1-9

ANVISA. **AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA**. Resolução da diretoria colegiada- RDC 0030, de 27 de fevereiro de 2009. Disponível

em:<www.anvisa.gov.br/legis>

ARTACHO, E. et al. Linear-Scaling ab Initio calculations for large and complex systems. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v. 215, p. 809-817, 1999.

ARTACHO, E. et al. SIESTA User's Guide 2.0.2. **Fundación General Universidad Autónoma de Madrid. Madrid**, p. 89. 2008.

BASSALO, J.M.F. O PRÊMIO NOBEL DE FÍSICA DE 2010. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**. v. 28, n. 1, p. 205-213, abr. 2011.

BARCELOS, I. Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formada por materiais bidimensionais. Tese (doutorado). **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte, MG. 2015.

BLASE, X. et al. Stability and Band-gap Constancy of Boron Nitride nanotubes. **Europhysics Letters**, n.2, p. 334-340, 1994.

BLACK, J.G; HOWES, D. Percutaneous absorption of triclosan from toilet preparations. **J SotCosmChem**, v. 26, p. 205-215, 1975.

BORN, M; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v.84, p. 457-484, 1927.

CANCINO, J. et al. Nanotecnologia em medicina: Aspectos Fundamentais E Principais Preocupações. **Química Nova**, v.37, n.3, p. 521-526, 2014.

COSTA, A. F. S.; ROCHA, M. A. V.; SARUBBO, L. A. Bacterial cellulose: an ecofriendly biotextile. **International Journal of Textile and Fashion Technology**, v. 7, p. 11-26, 2017.

CHAU, W. et al. Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry. **Chemosphere**. v. 73, n. 1, p. S13-S17, 2008.

CAROBIN, C.; NETO, A. A. Um exemplo do uso de simulações computacionais aplicados no ensino de equilíbrio químico para estudantes de ensino médio. **IV ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA EM EDUCAÇÃO EM CIÊNCIAS**, p. 1–14, 2003. Disponível: <http://fep.if.usp.br/~profis/arquivos/ivenpec/Arquivos/Orais/ORAL173.pdf>.

CASTRO, S. M.; ARAUJO, A. B.; NOGUEIRA, R. F. P; GUERINI. S. Adsorption of triclosan on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. **Applied Surface Science**, v. 403, p.519-524. 2017.

DOS SANTOS, M.A.P. et al. $TiCl_3$ e $TiCl_4$ adsorvido em grafeno via modelagem molecular. **Disciplinarum Scientia**, v. 14, n. 1, p. 149-155, 2013.

FRANKLIN, D; LOWY, M.D. Staphylococcus aureus Infections. **The New England Journal of Medicine**. v-339. p 520-531. 1998.

GARCIA, A. J. C. Metodologia analítica para determinação de triclosan e clorofenóis por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e Cromatografia por Injeção Sequencial (SIC). Tese(doutorado). **Universidade de São Paulo, Instituto de Química**, São Paulo, SP. 2011.

GEIM, A.K; NOVOSELOV, K.S. The Rise of Graphene. **Nature Materials**. v. 6. p. 183. 2007.

GOGOTSI, Yury. **Nanomaterials Handbook: Série de materiais e tecnologias avançadas. 2ª Edição**. CRC Press, LLC. 2017

HARTMANN, J.H. SANTOS, C.L. Grafeno interagindo com moléculas de resveratrol e quercetina via modelagem molecular. Dissertação (mestrado). **Universidade Franciscana, Departamento de Biociência e Nanomateriais**, f. 74 Santa Maria, RS. 2014.

HASE, W. L. Computational Chemistry. **Computing in Science &Engineering**, p. 12–13, 2003.

HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.B**, USA, v.136, p.B864, 1964.

JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Physical Review B**, v. 64, p. 235111, 2001.

KLIEGMAN, S. et al. Experimental and Theoretical Insights into the Involvement of Radicals in Triclosan Photo transformation. **Environmental Science Technology**, v. 47, p. 6756-6763, 2013.

KO, G. et al. Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. **Current Applied Physics**, v.10(4), p. 1002–1004. 2010.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2nd ed. ed. New York: Springer, 2011.

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. **Physical Chemistry Physics**, v.14, n.31, p. 11139-11153, 2012.

MAMANI, H. C. Efecto del grafeno como aditivo nanotecnologico en la resistencia del concreto. Tesis obtención del título de ingeniero civil. **Universidad Nacional del Altiplano**, Puno, Peru. 2017.

MAPRIC. TRICLOSAN-IRGASAN DP300. Boletim153. p. 1, 2007. Disponível: <mapric.com.br/pdf/boletim153_14112007_090029.pdf>

MARQUES, M.A.L. BOTTI, S. O que é e para que serve a Teoria do Funcional da Densidade?. **Gazeta de Física**. v. 29, fascículo 4, p.10-15, 2006.

MCAVOY, DC. et al. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, n.21, p.1323–1329. 2002.

MUÑOZ, William Armando. Efeitos de desordem e localização eletrônica em bicamada de grafeno. Dissertação (mestrado) - **Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin**, f. 63, Campinas, SP. 2010.

ORDEJÓN, P. et al. The SIESTA method for ab initio order N materials simulation. **Phys.: Condens. Matter**. v. 14(11), p-2745–2779. 2002.

PALACIO, M.G. REIS, E.A.P. Estudo das propriedades do grafeno: Do conhecimento teórico as aplicações. **Toledo Centro Universitário**. Encontro de iniciação científica. p. 1-2. 2019

PASTRANA-MARTINÉZ, Luísa. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono. **QUÍMICA**, v. 128, p. 21-27, 2013.

PERDEW, J. P; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **American Physical Society**. v. 23(10), p-5048–5079. 1981.

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**. n. 116, 2009.

ROY, D. et al. Is exposure to environmental or industrial endocrine disrupting estrogen-like chemicals able to cause genomic instability?. **Frontiers in Bioscience**, v. 3, p. 913-921, 1998.

SAUNDERS, P. T. et al. Fetal and Perinatal Influence of Xenoestrogen on Testis Gene Expression. In: Ivell R., Holstein AF. (eds) The Fate of the Male Germ Cell. **Advances in Experimental Medicine and Biology**, v. 424, Springer, Boston, MA. 1997.

TANG, Q. et al. Graphene-related nanomaterials: Tuning properties by functionalization. **RSC Publishing Nanoscale**, v. 5, p-11, 2013.

TANG, X. et al Defect-free functionalized graphene sensor for formaldehyde detection. **IOP Publishing. Nanotechnology**, v. 28. 2017.

TOPPARI, J. et al. Male reproductive health and environmental xenoestrogens. **Environ Health Perspect** 104. v. 4, p. 741–803, 1996.

TROULLIER, N. MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43(3). 1991.

VIEIRA SEGUNDO, J.E.D; VILAR, E.O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n.2, p.54-57. 2016.

YOO, B. M. et al. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 1, p, 1-23, 2014.

ZARBIN, A. J. G; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, v. 36, n.10, p.1533-1539. 2013.