

Universidade Federal do Maranhão - UFMA
Programa de Pós-Graduação em Física - PPGF
Laboratório de Simulação - LSIM

Paulo Brito Oliveira Lira Junior

**Propriedades Estruturais, Eletrônicas e
Energéticas de Pesticidas Interagindo com
Nanotubos de Nitreto de Gálio**

São Luís - MA

2024

Paulo Brito Oliveira Lira Junior

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Energéticas de Pesticidas Interagindo com Nanotubos de Nitreto de Gálio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini

São Luís - MA

2024

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

Junior, Paulo Brito Oliveira Lira.

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Energéticas de
Pesticidas Interagindo com Nanotubos de Nitreto de Gálio /
Paulo Brito Oliveira Lira Junior. - 2024.

69 p.

Orientador(a): Silvete Coradi Guerini.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís -
Ma, 2024.

1. Gannt. 2. Agrotóxico. 3. Acefato. 4. Glifosato.
5. Dft. I. Guerini, Silvete Coradi. II. Título.

Paulo Brito Oliveira Lira Junior

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Energéticas de Pesticidas Interagindo com Nanotubos de Nitreto de Gálio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini

Aprovado em: 26 de Setembro de 2024

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini

Orientadora

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Renato Borges Pontes

Universidade Federal de Goiás

São Luís - MA

2024

Ao meu sonho, que sempre me guia por caminhos tortuosos.

Agradecimentos

A Deus, pelos dons concedidos e pelo conforto nos momentos mais difíceis da minha vida. Sua presença foi uma constante, fortalecendo-me quando tudo parecia desmoronar. *One chapter might be done. God knows I had some fun. New one has just begun.*

À minha mãe, meu mais profundo e eterno agradecimento. Por tudo o que fez por mim, mesmo nas minhas loucuras e rebeldias, nunca desistiu de mim. Não há palavras que possam expressar a imensidão da minha gratidão por todo o apoio, carinho e amor que sempre me deu. Sua confiança inabalável foi o alicerce que me sustentou em todas as jornadas. Você é minha heroína e exemplo de vida.

Às minhas irmãs, Luana Pheifer e Laryssa Pheifer, que, apesar das brigas e desentendimentos, sempre estiveram ao meu lado. A gratidão que sinto por vocês é imensurável. Cada momento de apoio e carinho fez toda a diferença. Vocês são mais que irmãs; são amigas e cúmplices em todas as aventuras da vida.

À Silmayra Marques, amiga e confidente, sempre pronta para ouvir e oferecer os melhores conselhos. Agradeço por nunca deixar de acreditar no meu potencial e por estar disponível em momentos de alegria e dificuldade. Sua amizade é um presente valioso que guardo com carinho.

Aos meus colegas de curso, Andrezza e Denilson, pela companhia, risadas e apoio durante a graduação. As memórias que criamos juntos são inesquecíveis, e sinto saudades dos momentos que compartilhamos. Vocês tornaram essa jornada muito mais leve e divertida.

Aos meus companheiros de mestrado, Madson e Claudivon, e em especial Maria Luiza e PF, por não me deixarem desistir nos momentos de fraqueza. Seu apoio e incentivo foram fundamentais para que eu pudesse continuar e concluir essa etapa. Nossa convivência foi marcada por aprendizados e crescimento mútuo.

Ao Laboratório de Simulação (LSIM), agradeço imensamente pelo suporte, aprendizado e colaboração ao longo dessa jornada. Aos colegas Felipe Pimenta, Sara Ruth, Leandro, Andreik, Marcus, Gabriel e Paulo Fernando, minha gratidão por cada conversa, troca de ideias e momentos de convivência que enriqueceram tanto meu crescimento acadêmico quanto pessoal. Vocês tornaram o ambiente de trabalho inspirador e acolhedor.

Às dificuldades no meu caminho, cada obstáculo e queda foram aprendizados valiosos. Agradeço por cada desafio que me fez crescer e me tornar mais forte e resiliente.

Aos professores da UEMA: Dr. José Marão, Dr. Fernando Moucherek, Dr. Edvan Moreira e Dr. Welberth Santos Ferreira, por toda a ajuda, orientação e conhecimento

compartilhado ao longo desta jornada acadêmica. Agradeço por cada ensinamento e por terem sido verdadeiros mentores.

À minha orientadora, Profa. Silvete Coradi Guerini, um agradecimento especial por toda a paciência, atenção e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho. Sua orientação foi crucial para meu crescimento acadêmico e pessoal. Além de excelente orientadora, você se tornou uma inspiração. Espero um dia transmitir o conhecimento que adquiri com a mesma paixão e dedicação.

À CAPES, pelo financiamento que possibilitou a realização desta pesquisa.

Ao CENAPAD-SP, pelo auxílio no desenvolvimento desta pesquisa.

"Nenhuma pedagogia que seja verdadeiramente libertadora pode permanecer distante do oprimido, tratando-os como infelizes e apresentando-os aos seus modelos de emulação entre os opressores. Os oprimidos devem ser o seu próprio exemplo na luta pela sua redenção."

(Paulo Freire)

Resumo

As propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas do nanotubo de GaN (GaNNT) de parede simples (10,0) interagindo com os pesticidas acefato e glifosato, em diferentes configurações, foram investigadas através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional de densidade (DFT) implementada no programa computacional SIESTA, para verificar a utilização do GaNNT como filtro ou sensor dos pesticidas. Os resultados dos cálculos indicam que o acefato e o glifosato podem ser adsorvido na parede do GaNNT mediante interação eletrostática. Os resultados também mostram que o acefato e o glifosato altera as propriedades do nanotubo quando interagem com ele. A estrutura de bandas para o GaNNT puro foi modificada com a adsorção do acefato e glifosato pelo aparecimento de níveis localizados, assim como a redução do gap de energia. A energia de ligação mostra que a interação do acefato e do glifosato com o GaNNT ocorre via processo químico. Nossos resultados também indicam que o GaNNT é um material promissor para detectar e remover os pesticidas do meio ambiente.

Palavras-chave: GaNNT, agrotóxico, acefato, glifosato, DFT.

Abstract

The structural, electronic and energetic properties of single-walled (10, 0) GaN nanotube (GaNNT) interacting with the pesticides acephate and glyphosate, in different configurations, were investigated through first-principles calculations based on density functional theory (DFT) using the SIESTA computer program, to verify the use of GaNNT as a filter or sensor for pesticides. The calculation results indicate that acephate and glyphosate can be adsorbed on the GaNNT wall through electrostatic interaction. The results also show that acephate and glyphosate change the properties of the nanotube when they interact with it. The band structure for GaNNT was pure modified with the adsorption of acephate and glyphosate by the appearance of localized levels, as well as the reduction of the energy gap. The binding energy shows that the interaction of acephate and glyphosate with GaNNT occurs via a chemical process. Our results also indicate that GaNNT is a promising material for detecting and removing pesticides from the environment.

Keywords: GaNNT, pesticides, acephate, glyphosate, DFT.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema do processo de produção de nanotubos de GaN.	21
Figura 2 – (a) Imagem dos moldes de nanofios de ZnO, (b) nanotubos de GaN e (c) difração de raios-x das amostras de nanotubos de GaN.	22
Figura 3 – Imagens de TEM dos nanotubos de GaN (a), (b) e (c). Em (d) e (e) imagens de TEM de alta resolução de uma parede de nanotubos de GaN na superfície e no interior do tubo, respectivamente.	23
Figura 4 – Ilustração da rede direta do grafeno com vetores da rede direta $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$	24
Figura 5 – Representação esquemática da camada de grafeno, mostrando os vetores de rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$	25
Figura 6 – Os três tipos de nanotubos: zigzag (17, 0), armchair (10,10) e quiral (12, 8).	26
Figura 7 – Porcentagem de Agrotóxicos Altamente Perigosos (AAPs) da receita total das cinco maiores empresas de agrotóxicos e volume de negócios de substâncias altamente perigosas nos cinco mercados mais importantes, em 2018, em milhões de dólares	29
Figura 8 – Tabela de classificação de substâncias conforme o grau de toxicidade.	30
Figura 9 – Representação molecular do acefato, em (a) temos a representação da molécula em 3D em (b) a representação 2D.	31
Figura 10 – Impacto do uso de agrotóxicos na mortalidade de abelhas no Brasil.	32
Figura 11 – Gráfico comparativo que mostra o número de pulgões de cereais por talo de trigo. A linha laranja representa o cenário sem joaninhas. A linha verde mostra o cenário com joaninhas.	33
Figura 12 – Representação molecular do Glifosato, em (a) temos a representação da molécula em 3D em (b) a representação 2D.	34
Figura 13 – A lista de Agrotóxicos Altamente Perigosos segundo a Rede de Ação Contra Agrotóxicos.	35
Figura 14 – Uso de agrotóxicos no Brasil entre 2000 e 2020 e Dados do Ministério da Saúde do Brasil mostram um alto número de envenenamentos por agrotóxicos.	35
Figura 15 – Resíduos de agrotóxicos em produtos ultraprocessados de carne e derivados de leite.	36
Figura 16 – Coordenadas de um sistema molecular: i, j referente aos elétrons e A, B referente ao núcleo.	38
Figura 17 – Ciclo autoconsistente (SCF) para resolver as equações de Kohn-Sham	45
Figura 18 – Representação esquemática do método do pseudopotencial	47
Figura 19 – Supercélula do GaNNT zig-zag (10,0) otimizada.	51

Figura 20 – (a) Estrutura de bandas do GaNNT zig-zag (10,0) e a (b) densidade de estado local em torno do nível de Fermi. O valor escolhido para a isosuperfícies foi $0,0036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	52
Figura 21 – Estrutura relaxada da molécula acefato. Os símbolos e números servem como referência para os valores das ligações atômicas apresentados na Tabela 1.	53
Figura 22 – Níveis de energia da molécula de acefato e densidade de estado local para o LUMO e HOMO. O valor das isosuperfícies utilizado foi $0,0036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ para todos os plotes.	55
Figura 23 – Configurações da molécula acefato interagindo com o GaNNT, antes e após a relaxação estrutural.	56
Figura 24 – Estruturas de bandas eletrônicas para (P) a camada do GaNNT puro e para (I)-(III) diferentes configurações do acefato adsorvido na parede do GaNNT, que correspondem às configurações mostradas nas Figuras 23 (I)-(III), respectivamente. Em (A), estão os níveis de energia da molécula de acefato. O nível de Fermi é representando pela linha vermelha horizontal pontilhada.	58
Figura 25 – Plote da densidade de estado local da molécula acefato interagindo com GaNNT para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 24 (I)-(III) nas seguintes regiões: (I) -5,75 eV a -3,33 eV, (II) -5,87 eV a -2,86 eV e (III) 5,75 eV a -2,92 eV. O valor da isosuperfícies utilizado foi $0,0036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ para todos os plots.	59
Figura 26 – Estrutura relaxada da molécula do glifosato.	60
Figura 27 – Plot da densidade de estado local para o primeiro orbital desocupado (LUMO) e para o último orbital ocupado (HOMO). O isovalor utilizado foi $0,0036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ para todas as isosuperfícies.	62
Figura 28 – Esquema da molécula glifosato interagindo com o GaNNT, antes e após a relaxação estrutural.	63
Figura 29 – Estrutura de bandas para (P) GaNNT puro e [(I), (II), (III)] para diferentes configurações da molécula de glifosato adsorvida no GaNNT, que correspondem às configurações mostradas na Figura 28 (I), (II) e (III), respectivamente. O nível de Fermi é representando pela linha vermelha horizontal.	65
Figura 30 – Densidade de estado local para a molécula de glifosato interagindo com o GaNNT, nas configurações estudadas. Os plotes são para as estruturas de bandas das Figuras 29 (I), (II) e (III), respectivamente, nas seguintes regiões: (I) -5,78 eV a -2,83 eV, (II) -6,00 eV a -3,05 eV e (III) -6,00 eV a -3,05 eV. O isovalor utilizado foi $0,0036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ para todas as isosuperfícies.	67

Lista de tabelas

Tabela 1	–	Ligações atômicas ($d_{calculadas}$) entre os átomos na molécula acefato obtidos nesse trabalho após relaxação estrutural e ligações atômicas encontradas na literatura ($d_{literatura}$) [83]. Os símbolos e números identificam as distâncias referente a Figura 21.	54
Tabela 2	–	Energias de ligação (E_{lig}^{gga}), menores distâncias entre a molécula de acefato e o GaNNT d_{menor} , a transferência de carga (CT) e o gap de energia E_{gap} calculadas para todas as configurações apresentadas na Figura 23.	56
Tabela 3	–	Comprimento de ligação ($d_{calculada}$) dos átomos na molécula glifosato obtidos neste trabalho após relaxação estrutural e distâncias encontradas na literatura ($d_{literatura}$) [85]. Os símbolos e os números identificam as distâncias referente a Figura 26.	61
Tabela 4	–	Energias de ligação (E_{lig}^{gga}), a menor distância entre a molécula de glifosato e a parede do nanotubo (d_{menor}), a transferência de carga (CT) e o gap de energia calculada para todas as configurações apresentadas na Figura 28. Os sinais de menos e mais na carga valores de transferência indicam que a molécula de glifosato recebe ou doa carga eletrônica, respectivamente.	63

Lista de abreviaturas e siglas

DFT	<i>Density Functional Theory</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
HK	<i>Hohenberg-Kohn</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
PBE	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>
GaNNT	<i>Gallium Nitride Nanotube</i>
LDOS	<i>Local Density of States</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Nanotubos de Nitreto de Gálio: Aspectos Gerais	19
2.1.1	Primeira Síntese do GaNNT	20
2.1.2	Estrutura do GaNNT	22
2.1.3	Propriedades do GaNNT	26
2.2	Pesticidas	27
2.2.1	Acefato: Usos e Impactos na Saúde e Meio Ambiente	30
2.2.2	Glifosato: O Herbicida Mais Usado no Mundo e Suas Controvérsias	33
3	METODOLOGIA	37
3.1	Teoria do Funcional da Densidade	40
3.1.1	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	40
3.1.2	Equação de Kohn-Sham	42
3.1.2.1	Aproximações para o Termo de Troca e Correlação	45
3.1.2.1.1	Aproximação da Densidade Local	45
3.1.2.1.2	Aproximação do Gradiente Generalizado	46
3.2	Pseudopotenciais	46
3.3	Procedimentos utilizados nas simulações	49
3.3.1	Programas auxiliares utilizados	50
4	RESULTADOS	51
4.1	GaNNT puro	51
4.2	GaNNT interagindo com a molécula do acefato	53
4.3	GaNNT interagindo com a molécula do glifosato	60
5	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	70

1 Introdução

Os agrotóxicos são produtos químicos sintéticos utilizados para eliminar insetos, larvas, fungos e carrapatos, com a justificativa de controlar doenças e regular o crescimento da vegetação, tanto em ambientes rurais quanto urbanos [1, 2]. O Brasil, como um dos maiores produtores agrícolas do mundo, emprega amplamente esses produtos para minimizar perdas agrícolas. Contudo, o uso extensivo de agrotóxicos, além de promover o crescimento econômico, acarreta sérios riscos ao meio ambiente e à saúde humana [3].

Desde 2008, o Brasil tem sido o país com maior consumo desses produtos, devido ao desenvolvimento do agronegócio. Existem sérios problemas quanto ao uso de agrotóxicos no país: permissão de agrotóxicos já banidos em outros países e venda ilegal de agrotóxicos proibidos [4]. Esses produtos podem permanecer por longos anos no solo, contaminando animais que se alimentam de pastagens e sobras nas lavouras, podendo se deslocar com as chuvas ou na drenagem da irrigação para os lençóis freáticos ou águas superficiais [5]. Em concentrações excessivas e dependendo dos fatores ambientais e de suas características próprias, eles podem alcançar regiões geograficamente distantes de seu ponto de aplicação original.

Além dos impactos ambientais, os efeitos adversos dos agrotóxicos na saúde humana são uma preocupação crescente. Estudos recentes revelam a contaminação generalizada da água potável em várias regiões do Brasil, associando essa contaminação ao aumento de uma variedade de problemas de saúde, incluindo doenças respiratórias, desregulação endócrina, danos neurológicos e câncer [6]. Estudos epidemiológicos mostram uma correlação significativa entre a exposição a agrotóxicos e o aumento da incidência de doenças crônicas em populações rurais [6, 7]. Além disso, a segurança alimentar é comprometida quando resíduos de agrotóxicos são encontrados em níveis elevados em produtos agrícolas consumidos pela população.

Outro fator importante na análise é a proteção das abelhas e outros polinizadores. As abelhas desempenham um papel vital na polinização de muitas culturas alimentares, e seu declínio tem implicações diretas para a produção agrícola e a segurança alimentar global [8]. Os efeitos tóxicos dos agrotóxicos sobre as abelhas destacam a necessidade urgente de práticas agrícolas mais sustentáveis.

Embora os agrotóxicos tenham desempenhado um papel importante na modernização da agricultura e no aumento da produção alimentar, seus impactos negativos sobre o meio ambiente e a saúde humana não podem ser ignorados [9]. A transição para práticas agrícolas mais sustentáveis e a inovação tecnológica na remoção de resíduos de pesticidas são passos cruciais para garantir um futuro mais seguro e saudável para todos.

Contemporaneamente, a nanotecnologia é um dos avanços mais significativos na ciência e tecnologia. A possibilidade de fabricar materiais e dispositivos na escala de átomos e moléculas está levando a progressos notáveis em vários campos científicos, incluindo medicina, eletrônica, energia e meio ambiente. Esse avanço permite a criação de novos materiais com propriedades únicas, como maior resistência, leveza e reatividade química específica, que não são possíveis com materiais em escalas maiores. No campo ambiental, a nanotecnologia oferece soluções promissoras para a detecção e remoção de poluentes, contribuindo para a preservação do meio ambiente.

Os nanotubos de carbono são materiais de uma dimensão (1D) que se destacam no uso como filtros devido à sua grande área superficial. Estudos demonstram a capacidade de adsorção de poluentes em nanotubos de carbono [10–12]. Com o sucesso dos nanotubos de carbono [13, 14], surgiram preocupações quanto à sua toxicidade, levando à busca por materiais alternativos com formas tubulares que fossem mais seguros, como nanotubos de nitreto de gálio (GaN), nitreto de boro (BN) e dióxido de titânio (TiO₂). Esses materiais são promissores para o desenvolvimento de tecnologias de filtração e purificação, oferecendo vantagens distintas em termos de eficiência, seletividade e capacidade de adsorção [15, 16, 25].

Os nanotubos de GaN, em particular, combinam as propriedades notáveis do GaN com as vantagens geométricas dos nanotubos, resultando em um material com uma ampla gama de possíveis aplicações tecnológicas [17]. Além de serem sempre semicondutores, são capazes de emitir luz nos comprimentos de onda azul e ultravioleta, possuem alta condutividade térmica e são estáveis ambientalmente. Na literatura, existem diversos estudos teóricos e experimentais que, em sua grande maioria, se concentram nas aplicações na eletrônica, fotônica e dispositivos optoeletrônicos, abrangendo, portanto, o estudo das propriedades ópticas e eletrônicas. Essas pesquisas destacam o uso de materiais avançados em componentes eletrônicos, moduladores ópticos e detectores de luz [18–20].

Diferentemente dos nanotubos de carbono, que têm sido amplamente estudados e aplicados em diversas áreas, incluindo sensores e filtros de poluentes [12, 14], os estudos sobre a potencialidade de materiais semelhantes para essas aplicações ainda são escassos. Isso abre uma interessante oportunidade de pesquisa para explorar novas propriedades e funcionalidades desse material, como sensor ambiental e filtro para a remoção de poluentes.

Este trabalho visa estudar a interação do nanotubo de GaNNT com os agrotóxicos acefato e glifosato, analisando como esta interação afeta as propriedades do nanotubo para inferir a possibilidade de usar o GaNNT na detecção e filtragem dessas moléculas. A pesquisa se concentrará em compreender as mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas do GaNNT quando em contato com esses agrotóxicos, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais para aplicações ambientais. Ao investigar essas interações, espera-se fornecer uma base sólida para o uso do GaNNT como sensor e/ou filtro em ambientes contaminados por agrotóxicos.

Inicialmente, descrevemos as propriedades estruturais e eletrônicas do GaNNT antes da interação com as moléculas dos agrotóxicos, ou seja, o GaNNT isolado. Esta etapa inicial é importante para estabelecer uma linha de comparação com a literatura e verificar se a abordagem por adotada nesse trabalho é adequada. A análise das propriedades do GaNNT sem a presença dos agrotóxicos fornecerá informações essenciais sobre a estrutura e o comportamento eletrônico do nanotubo em seu estado natural, permitindo entender melhor como ele pode ser utilizado na detecção de contaminantes.

Em seguida, será analisado como a presença da molécula do acefato e de glifosato afeta as propriedades do nanotubo de GaNNT. Esta análise incluirá a avaliação das mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas do GaNNT após a interação com o acefato e glifosato, ajudando a identificar possíveis alterações que possam ser indicativas de uma detecção eficaz. A compreensão das interações entre o e glifosato com GaNNT é fundamental para avaliar a viabilidade do nanotubo como sensor de detecção desse agrotóxico, contribuindo para a segurança e eficiência em aplicações agrícolas e ambientais. Identificar as semelhanças e diferenças nas interações entre GaNNT e os agrotóxicos acefato e glifosato permitirá uma avaliação mais abrangente das capacidades do nanotubo em diferentes contextos de contaminação, fornecendo *insights* para a aplicação do GaNNT na detecção e filtragem de diversos tipos de poluentes.

Por fim, será avaliada a sensibilidade do GaNNT às mudanças induzidas pelos agrotóxicos acefato e glifosato. Esta avaliação é essencial para determinar a eficácia do GaNNT como material sensorial para a detecção desses agrotóxicos em ambientes contaminados. A sensibilidade do GaNNT às mudanças nas propriedades eletrônicas e estruturais provocadas pela presença dos agrotóxicos será um indicador crucial de seu potencial uso em tecnologias de detecção e filtragem de contaminantes. Através dessa pesquisa, espera-se contribuir significativamente para a inovação tecnológica e a sustentabilidade ambiental, desenvolvendo novos materiais com potencial para aplicações ambientais e melhorias nas técnicas de filtragem e purificação de água contaminada por agrotóxicos.

Este trabalho está dividido em quatro partes: No capítulo 2 apresentamos uma revisão das propriedades do nitreto de gálio e suas aplicações, como os nanotubos de GaN são sintetizados e quais suas propriedades físicas e as possíveis aplicações destes novos materiais.

No capítulo 3 descreveremos a teoria empregada neste trabalho para efetuar as simulações desenvolvidas neste trabalho.

No capítulo 4 apresentaremos os resultados obtidos através da abordagem de primeiros princípios para os GaNNT interagindo com os pesticida acefato e glifosato, onde verificamos a influência dessa interação nas propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas destes materiais.

Finalmente, no capítulo 5, apresentaremos as considerações finais.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os principais temas abordados neste trabalho, fornecendo o embasamento teórico e científico necessário para a compreensão dos resultados e discussões subsequentes. A revisão abrange desde os aspectos gerais dos nanotubos de nitreto de gálio (GaNNT), suas propriedades estruturais, eletrônicas e possíveis aplicações, até o uso e impacto dos pesticidas no meio ambiente.

2.1 Nanotubos de Nitreto de Gálio: Aspectos Gerais

O nitreto de gálio (GaN) é um dos semicondutores mais importantes e amplamente estudados, pertencente ao grupo III-V da tabela periódica [22]. Sintetizado em laboratório e não encontrado na natureza, o GaN possui propriedades únicas que o tornam essencial para o desenvolvimento de diversas tecnologias. Entre suas características mais notáveis estão o grande gap de energia direto, de aproximadamente 3,4 eV à temperatura ambiente (300 K), e a elevada estabilidade térmica [23]. Essas propriedades tornam o GaN um componente crucial para aplicações que exigem alta eficiência energética e resistência a condições severas de temperatura.

Devido ao seu grande gap de energia, o GaN é altamente eficiente na emissão de fótons de alta energia, como os utilizados em LEDs de luz azul e lasers emissores de alta frequência [25, 27]. Sua estabilidade térmica e excelente mobilidade eletrônica também o tornam ideal para dispositivos de alta potência e alta frequência, como transistores e sistemas avançados de comunicação [21]. Além disso, estudos extensivos comprovaram sua biocompatibilidade e baixa toxicidade [24], expandindo seu potencial de aplicação para ambientes que exigem segurança biológica, como sensores bioquímicos. Dessa forma, o GaN se destaca tanto em aplicações convencionais da eletrônica quanto em áreas emergentes, como a nanotecnologia.

Com o avanço da pesquisa em materiais nanoestruturados, especialmente após a descoberta dos nanotubos de carbono (CNTs) [13], iniciou-se uma busca por novos materiais que combinassem propriedades excepcionais em dimensões reduzidas. Nesse contexto, surgiram os nanotubos de nitreto de gálio (GaNNTs), estruturas cilíndricas compostas por átomos de gálio e nitrogênio, que exibem propriedades distintas em relação ao material macroscópico.

Em 2003, Goldberger e colaboradores [26] realizaram a primeira síntese dos nanotubos de nitreto de gálio utilizando a técnica de deposição em camadas, inovadora à época, permitindo controlar a formação dos nanotubos com alta precisão e uniformidade.

Essa inovação representou um avanço significativo na nanotecnologia, abrindo novas possibilidades para a manipulação das propriedades eletrônicas e ópticas do GaN em escala nanométrica.

Os GaNNTs são considerados promissores para superar algumas limitações dos CNTs, particularmente em aplicações que exigem maior estabilidade térmica e resistência química. Enquanto os nanotubos de carbono apresentam uma estrutura baseada em ligações covalentes sp^2 puras, os GaNNTs possuem ligações parcialmente iônicas entre gálio e nitrogênio, o que lhes confere características mecânicas e eletrônicas diferenciadas. Assim como o GaN em sua forma macroscópica, espera-se que os GaNNTs apresentem alta biocompatibilidade, não toxicidade e capacidade de operar em ambientes extremos.

A exploração dos GaNNTs, portanto, abre novas oportunidades para o avanço tecnológico em áreas como eletrônica de alta potência, optoeletrônica e biossensores. Nos tópicos seguintes, serão detalhados o processo de síntese desses nanotubos, suas estruturas específicas e as propriedades que os tornam candidatos excepcionais para uma ampla gama de aplicações inovadoras.

2.1.1 Primeira Síntese do GaNNT

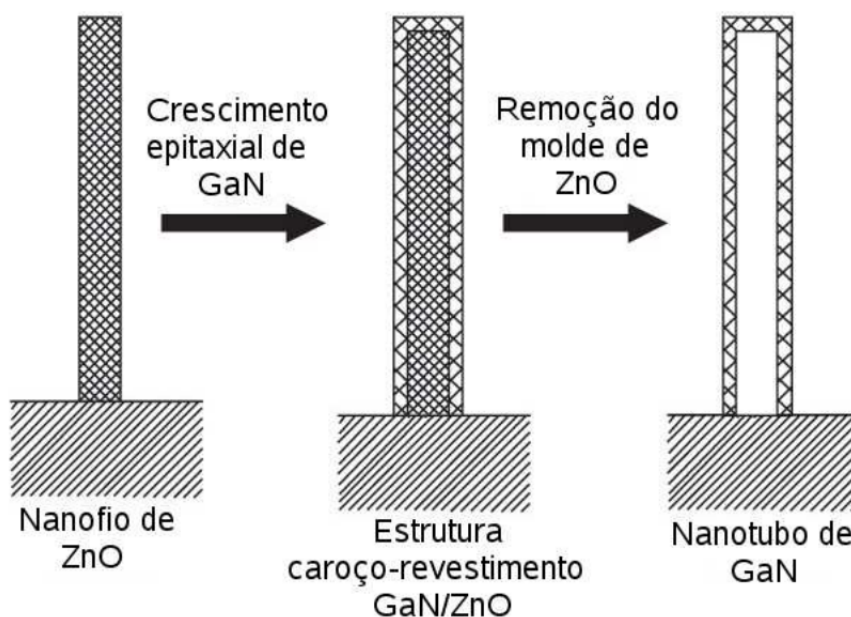
A primeira síntese de nanotubos de nitreto de gálio (GaNNTs) foi realizada utilizando a deposição em camadas com moldes de nanofios de óxido de zinco (ZnO), uma inovação significativa na época. A Figura 1 ilustra o processo, no qual os nanofios de ZnO são utilizados como moldes durante a deposição de GaN, facilitando o crescimento dos nanotubos de GaN.

A síntese inicia-se com a formação de nanofios de ZnO, estruturas alongadas e verticais com formato hexagonal, que servem como moldes para o crescimento de GaN. Em seguida, ocorre o crescimento epitaxial de GaN sobre os nanofios de ZnO. Esse crescimento epitaxial, que é a deposição controlada de uma fina camada de GaN, alinha-se à estrutura cristalina do ZnO.

A deposição de GaN é realizada utilizando uma técnica de deposição de vapor químico (CVD), com precursores de gálio e nitrogênio (trimetilgalio, $Ga(CH_3)_3$, e amônia, NH_3 , respectivamente) fornecidos juntamente com um gás portador (argônio ou nitrogênio) a temperaturas entre 600 °C e 700 °C. Esse processo resulta em uma estrutura de revestimento GaN/ZnO, na qual o GaN cobre uniformemente o nanofio de ZnO.

A última etapa envolve a remoção do nanofio de ZnO para deixar apenas o nanotubo de GaN. Este processo é realizado termicamente, onde o ZnO é quimicamente extraído por amônia a alta temperatura [26]. Durante este tratamento, o ZnO se volatiliza, resultando em nanotubos ocos de GaN, que mantêm a forma original dos moldes de ZnO, mas sem o núcleo de ZnO. O processo finaliza com a obtenção de nanotubos de GaN puros, valorizados

Figura 1 – Esquema do processo de produção de nanotubos de GaN.



Fonte: Adaptado de Colussi *et al.* [21].

por suas propriedades únicas e potenciais aplicações em diversas áreas da tecnologia e ciência dos materiais.

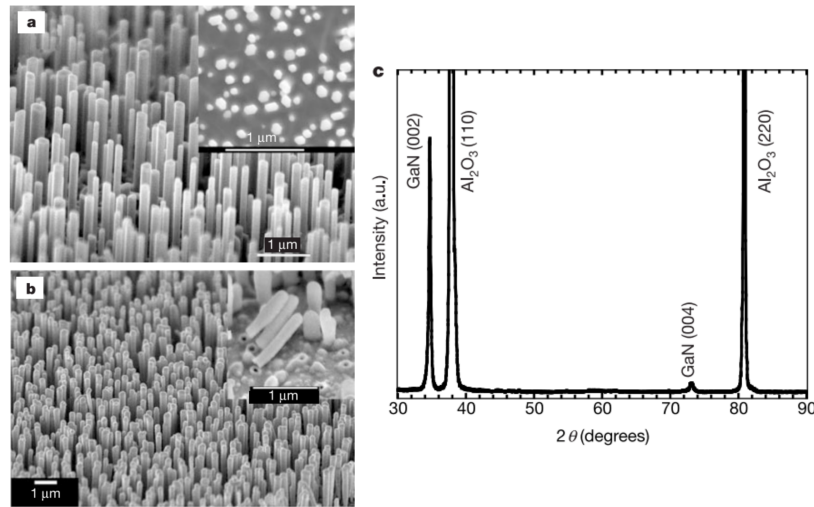
A Figura 2 ((a)) exibe uma imagem capturada por um microscópio eletrônico de varredura (SEM) de nanofios de ZnO. Esses nanofios têm um comprimento uniforme que varia entre 2 μm a 5 μm e um diâmetro que vai de 30 nm a 200 nm. Na área ampliada da Figura 2 (a), observam-se pequenas superfícies hexagonais com corte transversal, revelando o plano da superfície dos nanofios.

Após a deposição de GaN e a remoção dos moldes, a cor da amostra altera-se de branca para amarelada. A morfologia inicial dos nanofios é preservada, como mostrado na Figura 2 (b), embora o diâmetro aumente, resultando em nanoestruturas com características distintas. A análise da composição final após a reação indica a presença de pouco sinal de Zn. A difração de raios-x, Figura 2 (c), revelou apenas picos de difração associados à estrutura *wurtzita* de GaN na direção (001), indicando uma alta qualidade na formação do revestimento de GaN. No artigo, não há menção à origem dos picos de Al_2O_3 .

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram que a morfologia dos nanotubos de GaN apresenta uma estrutura tubular com paredes de espessura uniforme, Figura 3, mostrando que os nanotubos têm diâmetros internos variando de 30 nm a 200 nm, com espessuras de parede entre 5 nm e 50 nm [26].

Goldberger *et al.* [26] concluíram que as extremidades abertas dos nanotubos de GaN estavam originalmente localizadas entre o GaN e a interface do substrato, e que essas extremidades sofreram uma ruptura mecânica durante a preparação da amostra. Essa

Figura 2 – (a) Imagem dos moldes de nanofios de ZnO, (b) nanotubos de GaN e (c) difração de raios-x das amostras de nanotubos de GaN.



Fonte: Adaptado de [26].

observação é corroborada pela parte ampliada da Figura 2 (b), onde as extremidades abertas podem ser vistas na superfície do substrato, juntamente com o nanotubo correspondente.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX), Figura 3 (f), revela sinais bem correlacionados de átomos de Ga e N nas paredes do tubo, o que indica uma formação homogênea de GaN durante o processo de deposição, com quantidades equilibradas desses elementos.

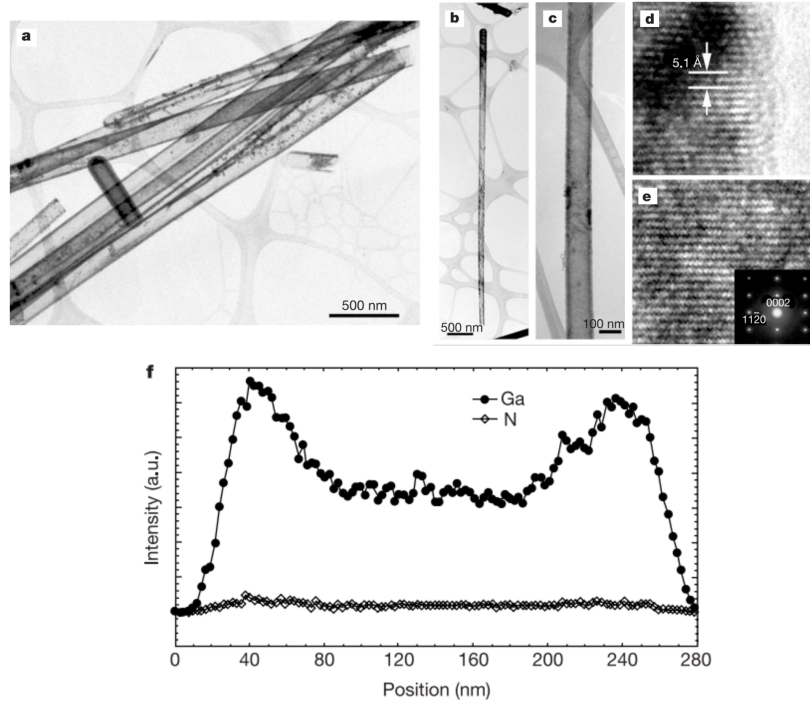
Além disso, diversos estudos [28–31] que empregaram técnicas alternativas de síntese, como Deposição Química de Vapor Metalorgânico (MOCVD), separação a laser e epitaxia por fase vapor halogenada, também relataram a formação de nanotubos de GaN. Embora nanotubos de GaN de parede única (*single-walled*) ainda não tenham sido obtidos experimentalmente, outras formas de nanotubos de GaN, como defeitos em cristais de GaN, foram observadas [32]

2.1.2 Estrutura do GaNNT

A descrição dos nanotubos de GaN (GaNNT) é semelhante à dos nanotubos de carbono, com a principal distinção sendo o material utilizado, o nitreto de gálio (GaN). Assim como os nanotubos de carbono, os nanotubos de GaN podem ser formados por uma única camada ou várias, resultando nos tipos GaNSWNT ("single-wall", de parede única) e GaNMWNT ("multi-wall", de múltiplas paredes).

Essas camadas são bidimensionais e apresentam uma estrutura hexagonal, similar ao grafeno, com átomos de gálio e nitrogênio dispostos em uma rede hexagonal, conferindo

Figura 3 – Imagens de TEM dos nanotubos de GaN (a), (b) e (c). Em (d) e (e) imagens de TEM de alta resolução de uma parede de nanotubos de GaN na superfície e no interior do tubo, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Goldberger *et al.* [26].

propriedades únicas ao material.

A Figura 4 apresenta a célula unitária de uma rede hexagonal bidimensional, que pode ser imaginada como a célula unitária de uma folha de GaN. Os vetores da rede direta $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, representados na Figura, podem ser expressos em coordenadas cartesianas da seguinte forma:

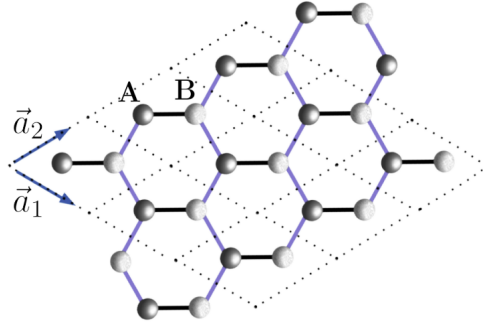
$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad (2.1)$$

e

$$\vec{a}_2 = a \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (2.2)$$

onde a é a distância entre os átomos de gálio e nitrogênio.

Figura 4 – Ilustração da rede direta do grafeno com vetores da rede direta $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$.



Fonte: Adaptado de Sobrinho [33].

A quiralidade do nanotubo de nitreto de gálio (GaNNT) pode ser entendida a partir da folha de Grafeno, usando os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ da rede direta, conforme mostrado na Figura 5. O vetor quiral C_h , de acordo com a notação de Hamada (n,m) [34], pode ser definido como:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m). \quad (2.3)$$

onde n e m são inteiros arbitrários. O ângulo quiral θ , que mede a direção de C_h em relação a $\vec{a}_1$, é dado por:

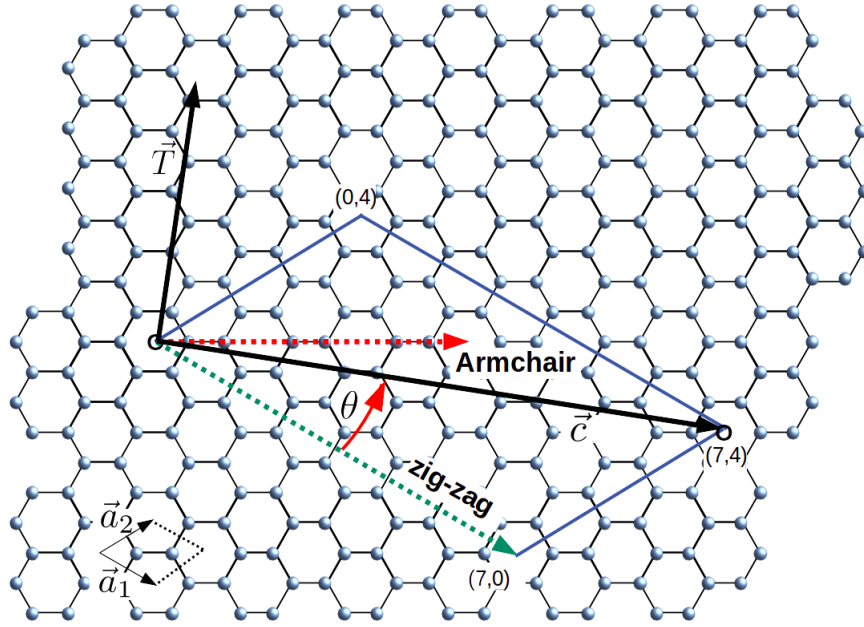
$$\theta = \arccos \left(\frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{C}_h}{|\vec{a}_1| |\vec{C}_h|} \right). \quad (2.4)$$

O vetor de translação $\vec{T}$, que define a direção do eixo do nanotubo, é obtido a partir de uma combinação linear dos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, descrito por:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2, \quad (2.5)$$

onde t_1 e t_2 são inteiros arbitrários.

Figura 5 – Representação esquemática da camada de grafeno, mostrando os vetores de rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$.



Fonte: Adaptado de Sobrinho [33].

Através do vetor quiral C_h , também podemos determinar o diâmetro do nanotubo, usando a expressão:

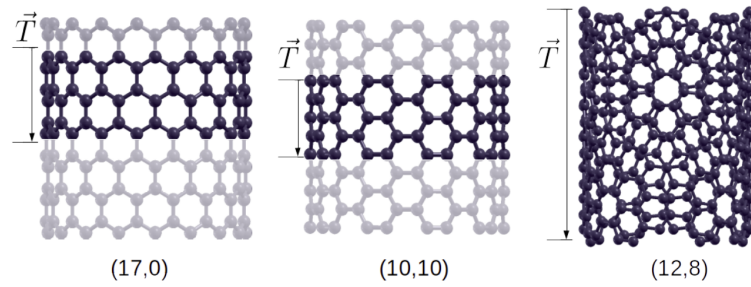
$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = a_0 \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi}, \quad (2.6)$$

onde L é o comprimento da circunferência do nanotubo, e $a_0 = a\sqrt{3}$.

Teoricamente, ao enrolar uma folha de material, três tipos distintos de nanotubos podem ser formados, dependendo do ângulo quiral. Esses tipos estão ilustrados na Figura 6. O ângulo quiral (θ) define a orientação do vetor quiral $\vec{C}_h$ em relação à rede cristalina do material e determina a geometria do nanotubo:

- Nanotubo Zigzag: Quando o ângulo quiral é $\theta = 0^\circ$, o vetor quiral é $\vec{C}_h = (n, 0)$. Nesse caso, obtemos um nanotubo zigzag, em que a borda do tubo forma um padrão de ziguezague.
- Nanotubo Armchair: Quando o ângulo quiral é $\theta = 30^\circ$, o vetor quiral é $\vec{C}_h = (n, n)$. Isso resulta em um nanotubo armchair, cuja borda lembra o formato de uma "cadeira".
- Nanotubo Quiral: Se o ângulo quiral está entre $0^\circ < \theta < 30^\circ$, o vetor quiral é $\vec{C}_h = (n, m)$, resultando em um nanotubo quiral.

Figura 6 – Os três tipos de nanotubos: zigzag (17, 0), armchair (10,10) e quiral (12, 8).



Fonte: Adaptado de Sobrinho [33].

2.1.3 Propriedades do GaNNT

Na literatura, existem trabalhos, tanto teóricos quanto experimentais, que destacam o potencial dos GaNNTs para uso em eletrônica, fotônica e dispositivos optoeletrônicos [17, 36]. Além disso, estudos recentes apontam para a viabilidade de utilizar os GaNNTs como sensores ou filtros para poluentes atmosféricos [18, 35, 48].

Khan *et al.* [48], em um estudo teórico, exploraram o uso de nanotubos de GaN em diversas aplicações. Eles concluíram que os nanotubos de GaN são estáveis e semicondutores, independentemente do vetor quiral (n, m) . No entanto, nanotubos de GaN zigzag $(n, 0)$ e quiral (n, m) apresentam um gap direto, enquanto nanotubos armchair (n, n) possuem um gap indireto. Nos nanotubos zigzag, o gap diminui conforme o diâmetro é reduzido, enquanto nos nanotubos armchair, o gap se mantém praticamente constante [49]. Diferente dos nanotubos de carbono, cujas propriedades eletrônicas variam significativamente com quiralidade e diâmetro, os nanotubos de carbono zigzag $(n, 0)$ são semicondutores apenas se o diâmetro for superior a 4 Å e n não for múltiplo de 3, enquanto os nanotubos armchair (n, n) são metálicos [50].

O fato de os GaNNTs serem sempre semicondutores, aliado às já reconhecidas propriedades ópticas e eletrônicas do GaN em sua forma cristalina, torna-os particularmente promissores para a construção de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos em escala nanométrica. O GaN é amplamente conhecido por sua capacidade de emitir luz em comprimentos de onda azul e ultravioleta, o que fortalece o potencial dos GaNNTs em aplicações fotônicas [52].

Liu *et al.* [30] realizaram estudos sobre as propriedades mecânicas dos GaNNTs, determinando um módulo de Young de aproximadamente 37 GPa, valor inferior aos 220 a 300 GPa observados para nanofios de GaN [53]. Fatores como o método de síntese, defeitos estruturais, dopagem e tensões residuais podem influenciar significativamente o módulo de Young, o que explica variações entre diferentes estudos.

Em contrapartida, Kang *et al.* [56], em um estudo computacional, calcularam um módulo de Young de aproximadamente 796 GPa para o GaNNT (5,5), ainda inferior ao dos nanotubos de carbono (CNTs), cujo módulo é de cerca de 1,25 TPa [54,55]. Além disso, os GaNNTs apresentam temperaturas de desintegração que aumentam com o diâmetro, alcançando um patamar de aproximadamente 2400 K, enquanto os CNTs desintegram-se em temperaturas superiores a 4500 K.

Medidas de transporte eletrônico mostraram que os nanotubos de GaN apresentam resistência na ordem de 10 $M\Omega$ à temperatura ambiente [52]. A resistência aumenta com a diminuição da temperatura, comportamento típico de semicondutores.

Em síntese, os nanotubos de nitreto de gálio e os nanotubos de carbono são materiais complementares, com atributos únicos que os tornam adequados para diferentes tipos de aplicações. À medida que a síntese de GaNNTs avança e suas propriedades são melhor compreendidas, é provável que seu uso se expanda, especialmente em dispositivos optoeletrônicos de alta precisão e sensores de última geração.

2.2 Pesticidas

O primeiro pesticida amplamente conhecido foi desenvolvido pelo químico suíço Paul Hermann Müller. A descoberta da eficiência do dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) como inseticida, rendeu ao mesmo o Prêmio Nobel de Química no ano de 1948 [37]. Esse pesticida desempenhou um papel crucial durante a Segunda Guerra Mundial. Naquele período, o DDT foi amplamente utilizado para combater a malária e o tifo, doenças transmitidas por insetos que se proliferavam em condições de higiene precárias [38]. Graças ao DDT, foi possível controlar essas doenças em muitas regiões, especialmente em áreas insulares.

Na época, os impactos ambientais e na saúde humana ainda não eram completamente conhecidos. Posteriormente foi descoberto que o DDT é lipossolúvel, ou seja, acaba se acumulando no tecido adiposo dos seres vivos, provocando uma bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, levando a uma a sérios problemas de saúde, no sistema nervoso, endócrino e reprodutivo [39,40]. Mesmo com o surgimento desses problemas, os derivados do DDT foram extremamente importantes na agricultura e levaram a busca por novos inseticidas

A publicação do livro "Primavera Silenciosa", de Rachel Carson, em 1962, foi um marco importante no processo de conscientização sobre os efeitos adversos do uso de pesticidas, alertando o público sobre os perigos do uso indiscriminado de agrotóxicos [39]. A obra ressaltou que esses produtos químicos não só atingiam as pragas, mas também provocavam sérios danos à fauna, à flora e à saúde humana. Essa crescente preocupação levou a uma série de regulamentações e proibições em vários países, incluindo a proibição

do DDT em muitos lugares.

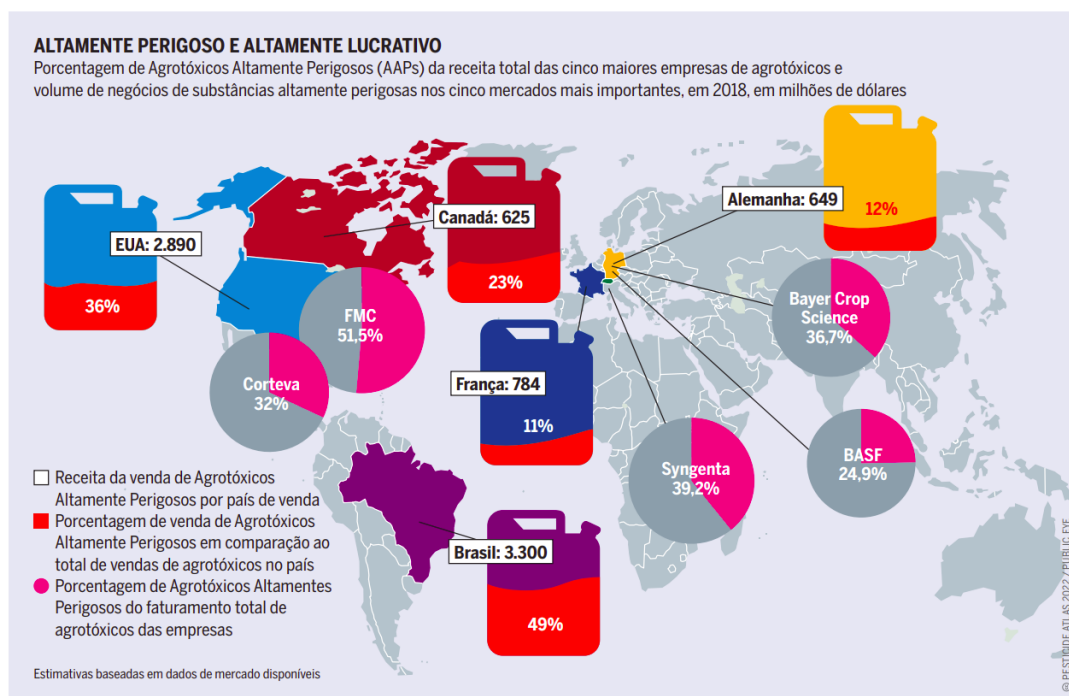
A busca por opções mais seguras levou ao desenvolvimento de novos pesticidas que, apesar de inicialmente promissores, também suscitaram dúvidas sobre sua segurança e eficiência. Diversos desses compostos, como os inseticidas neonicotinoides, revelaram-se ainda mais tóxicos para os insetos, alimentando um ciclo contínuo de descobertas e proibições [41, 42]. Além disso, a resistência das pragas a esses produtos se tornou um desafio, obrigando os agricultores a usar doses cada vez mais intensivas de agrotóxicos.

Além disso, os impactos dos agrotóxicos na biodiversidade e nos ecossistemas tem se intensificado. Pesquisas mostram que os pesticidas não afetam apenas as pragas-alvo, mas também prejudicam insetos benéficos, como polinizadores e predadores naturais, levando a desequilíbrios ecológicos [40, 42]. A perda de biodiversidade é uma preocupação crescente, e especialistas alertam que a extinção de espécies pode trazer consequências sérias para a agricultura e a segurança alimentar em escala global.

Diferentemente das monoculturas industriais, as práticas agroecológicas de cultivo, que envolvem maior rotação e diversidade de culturas, permitem que os agricultores utilizem menos ou nenhum agrotóxico. Educar e conscientizar os produtores sobre os riscos associados aos pesticidas é fundamental para uma transição bem-sucedida para métodos mais sustentáveis, garantindo a continuidade da produção agrícola sem prejudicar o equilíbrio ecológico e a saúde das futuras gerações [41, 42].

O cenário brasileiro é particularmente alarmante, pois o país se tornou um dos maiores consumidores de agrotóxicos globalmente, conforme demonstrado pela Figura 7. A adoção de um modelo agrícola intensivo, a ampliação das monoculturas e a crescente utilização de culturas geneticamente modificadas, como a soja, têm levado a um aumento expressivo no uso de herbicidas e inseticidas. Embora esses insumos tenham contribuído para o aumento da produtividade no setor agrícola, os impactos negativos sobre a saúde pública e o meio ambiente são cada vez mais preocupantes [42].

Figura 7 – Porcentagem de Agrotóxicos Altamente Perigosos (AAPs) da receita total das cinco maiores empresas de agrotóxicos e volume de negócios de substâncias altamente perigosas nos cinco mercados mais importantes, em 2018, em milhões de dólares



Fonte: Adaptado de Fundação Heinrich Böll *et al.* [42].

O uso excessivo de agrotóxicos no Brasil está relacionado a sérios problemas de saúde, incluindo intoxicações agudas e o desenvolvimento de doenças crônicas, além de impactar negativamente a biodiversidade local [42, 43]. Outro desafio crescente é a resistência de pragas e ervas daninhas aos pesticidas, o que tem levado os agricultores a aumentar as doses de produtos químicos, criando um ciclo vicioso de dependência desses insumos.

Os agrotóxicos podem ser classificados de duas formas: uma com base na toxicidade das substâncias e outra segundo o tipo de ação. A Figura 8 apresenta a classificação conforme o grau de toxicidade. Quanto às categorias de ação, os agrotóxicos podem ser divididos da seguinte maneira: Inseticidas, Fungicidas, Herbicidas, Raticidas, Acaricidas, Desfolhantes [7]. Essas categorias representam estratégias distintas de controle de pragas e doenças nas práticas agrícolas, desempenhando um papel essencial no manejo e na proteção das lavouras.

Figura 8 – Tabela de classificação de substâncias conforme o grau de toxicidade.

	CATEGORIA 1	CATEGORIA 2	CATEGORIA 3	CATEGORIA 4	CATEGORIA 5	NÃO CLASSIFICADO
	EXTREMAMENTE TÓXICO	ALTAMENTE TÓXICO	MODERADAMENTE TÓXICO	POUCO TÓXICO	IMPROVÁVEL CAUSAR DANO AGUDO	NÃO CLASSIFICADO
PICTOGRAMA					Sem símbolo	Sem símbolo
PALAVRA DE ADVERTÊNCIA	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem advertência
CLASSE DE PERIGO						
ORAL	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
DÉRMICA	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
INALATÓRIA	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-
COR DA FAIXA	VERMELHO	VERMELHO	AMARELO	AZUL	AZUL	VERDE

Fonte: Adaptado de INCA [7].

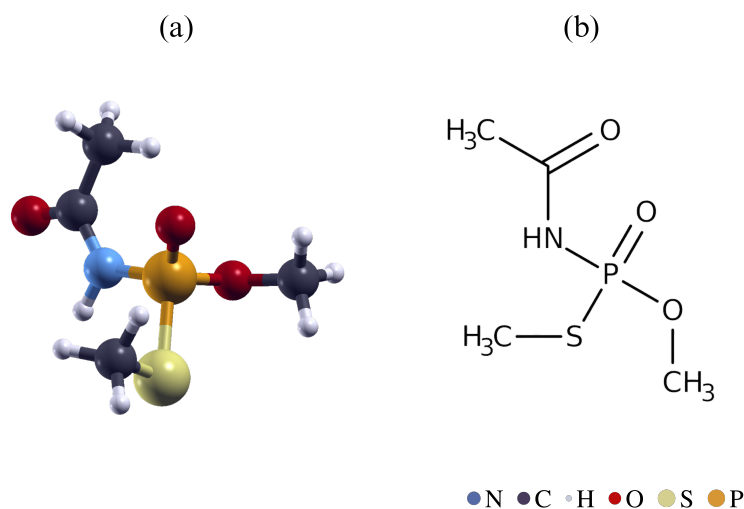
2.2.1 Acefato: Usos e Impactos na Saúde e Meio Ambiente

O acefato é um inseticida organofosforado com fórmula química $C_4H_{10}NO_3PS$. A Figura 9 apresenta a molécula do acefato. Apesar de ser classificado como moderadamente tóxico (categoria 3), o acefato representa riscos consideráveis à saúde, sendo perigoso quando inalado, ingerido ou em contato com a pele [7].

A regulamentação do uso de pesticidas varia dependendo do país. O acefato é um exemplo: embora tenha sido banido na União Europeia desde 2003, ele continuava entre os dez agrotóxicos mais vendidos no Brasil em 2021 [42]. Recentemente, diversos países, incluindo o Brasil, têm revisado suas legislações sobre agrotóxicos, buscando equilibrar a necessidade de controle de pragas com a proteção à saúde pública e ao meio ambiente. No entanto, a implementação de políticas mais restritivas ainda encontra resistência significativa de setores da indústria agrícola [44].

O acefato é amplamente utilizado como ingrediente ativo (IA) em diversos produtos inseticidas e acaricidas, sendo reconhecido por sua eficácia no controle de pragas, como insetos e ácaros [45]. Seu uso é comum em culturas como algodão, tabaco, frutas, hortaliças e plantas ornamentais. No Brasil, o acefato é autorizado para aplicação foliar em plantações de algodão, amendoim, batata, citros, feijão, melão, soja e tomate rasteiro destinados à indústria. Além disso, é empregado no tratamento de sementes de algodão e feijão destinadas ao plantio.

Figura 9 – Representação molecular do acefato, em (a) temos a representação da molécula em 3D em (b) a representação 2D.

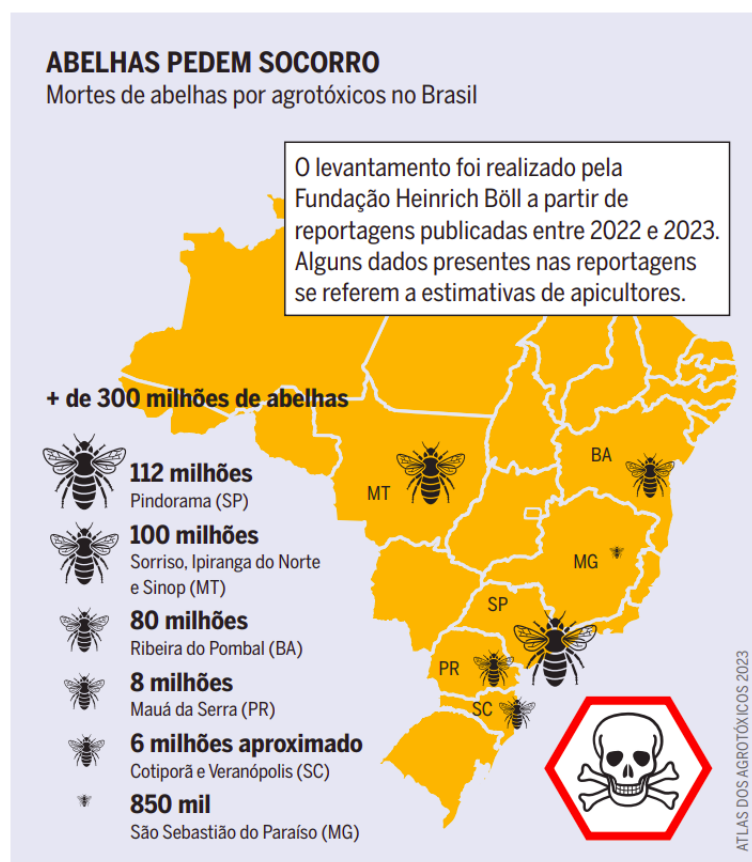


Fonte: Elaborado pelo autor

A exposição ao acefato está frequentemente associada a diversos efeitos adversos à saúde humana, incluindo distúrbios gastrintestinais, neurológicos, respiratórios e dérmicos. Entre os sintomas mais comuns estão náusea, vômito, diarreia, dor abdominal, tremores, taquicardia, sudorese, desorientação, tosse, congestão pulmonar e pneumonia. Além disso, observam-se irritações cutâneas, como inchaço, urticária, vermelhidão e erupções na pele. O acefato também é considerado um potencial carcinogênico, com estudos sugerindo sua relação com leucemias, linfomas não Hodgkin e câncer de pâncreas [7].

Além dos riscos à saúde humana, o acefato tem impactos ambientais significativos. A exposição a agrotóxicos como o acefato compromete o comportamento de forrageamento das abelhas, afeta o sistema imunológico e prejudica sua capacidade de navegação, tornando-as mais suscetíveis a doenças e reduzindo sua eficiência como polinizadoras. A Figura 10 ilustra como o uso de agrotóxicos contribuiu para a morte de milhões de abelhas em diversas regiões do Brasil [42]. Proteger as abelhas e reduzir o uso de substâncias tóxicas como o acefato são ações cruciais para preservar a saúde dos ecossistemas e garantir a sustentabilidade da agricultura.

Figura 10 – Impacto do uso de agrotóxicos na mortalidade de abelhas no Brasil.



Fonte: Adaptado de Fundação Heinrich Böll *et al.* [42].

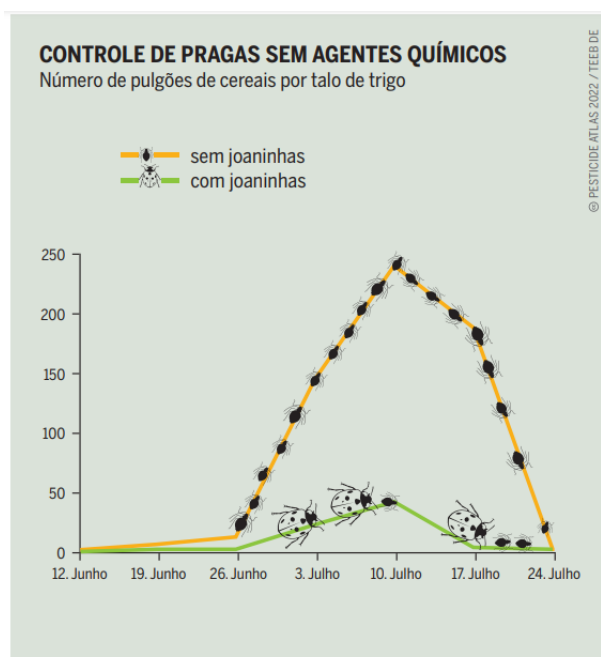
Estudos demonstram que o acefato é altamente tóxico para as abelhas *Apis mellifera*. Após a aplicação do produto, Machado Baptista *et al.* [46] observaram mortalidade significativa das abelhas, com taxas de quase 100% em 24 horas. Os sintomas de intoxicação incluem falta de coordenação motora, tremores e prostração. Isso indica um impacto severo no sistema nervoso dos insetos, já que o acefato atua inibindo a enzima acetilcolinesterase, provocando o acúmulo de acetilcolina e impulsos nervosos repetitivos, que eventualmente resultam na morte [42, 46].

Além dos impactos negativos do acefato para a saúde humana e o meio ambiente, é essencial explorar alternativas mais sustentáveis. O manejo integrado de pragas (MIP), que engloba técnicas como o controle biológico, rotação de culturas e o uso de pesticidas naturais, tem se mostrado uma alternativa eficaz à dependência de agrotóxicos sintéticos. Um exemplo de controle biológico é o uso de joaninhas para controlar pragas, como os pulgões.

A Figura 11 apresentada demonstra que, em cultivos de trigo, o número de pulgões por talo é significativamente reduzido quando joaninhas são utilizadas, em comparação com áreas sem a presença desses predadores naturais. Essa estratégia demonstra como a aplicação de inimigos naturais pode controlar pragas de forma eficaz sem causar grandes

danos ao ambiente ou à saúde pública. Promover práticas sustentáveis como essa é crucial para reduzir os impactos negativos dos agrotóxicos e garantir uma produção agrícola mais segura e equilibrada [42, 44].

Figura 11 – Gráfico comparativo que mostra o número de pulgões de cereais por talo de trigo. A linha laranja representa o cenário sem joaninhas. A linha verde mostra o cenário com joaninhas.

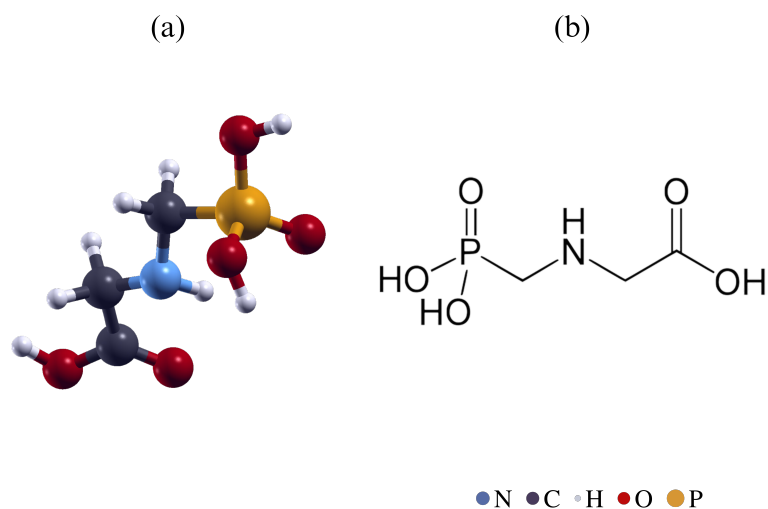


Fonte: Adaptado de Fundação Heinrich Böll *et al.* [42].

2.2.2 Glifosato: O Herbicida Mais Usado no Mundo e Suas Controvérsias

O glifosato, com a fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$. A Figura 9 mostra a molécula do glifosato, um dos herbicidas mais amplamente utilizados no mundo. Embora classificado pela ANVISA como de baixa toxicidade (categoria 4), ele representa riscos consideráveis à saúde humana, podendo ser perigoso se inalado, ingerido ou em contato com a pele [7]. Essa molécula solúvel em água é composta por três grupos funcionais principais: carboxila, amino e fosfonato. Sua ação herbicida ocorre pela inibição da rota do ácido chiquímico, essencial para a síntese de aminoácidos aromáticos em plantas, o que interrompe o crescimento e compromete a sobrevivência das plantas-alvo.

Figura 12 – Representação molecular do Glifosato, em (a) temos a representação da molécula em 3D em (b) a representação 2D.

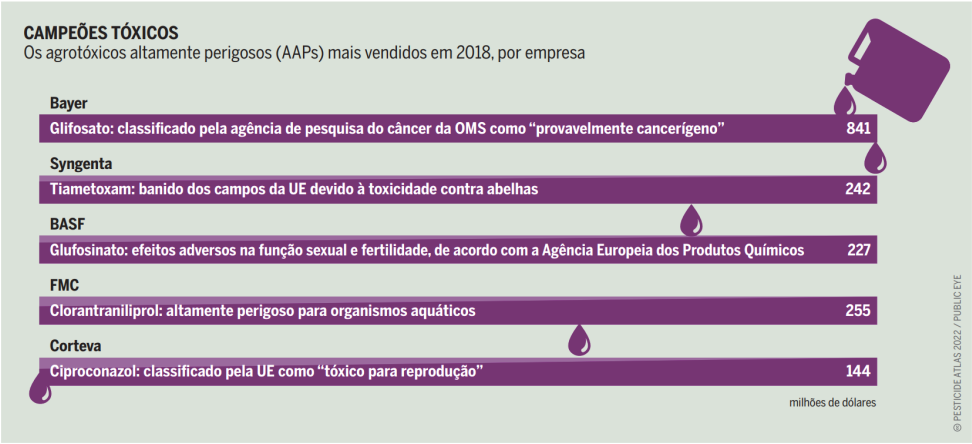


Fonte: Elaborado pelo autor

Sistêmico, de amplo espectro e não seletivo, o glifosato é usado principalmente como herbicida pós-emergente, sendo eficaz no controle de uma ampla variedade de plantas, como gramíneas, perenes, videiras, arbustos e até árvores. Desde sua introdução na década de 1970, o glifosato tornou-se o herbicida mais utilizado no mundo, registrado em mais de 130 países. No Brasil, ele é amplamente empregado em culturas de grande importância econômica, como soja, milho e trigo, desempenhando um papel fundamental na agricultura nacional [47].

Apesar de sua eficácia, o glifosato é alvo de grandes controvérsias. Diversos estudos científicos e organizações internacionais apontam potenciais efeitos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. A Figura 13 demonstra o impacto econômico gerado pelo glifosato, com a Bayer lucrando 841 milhões de dólares em 2018 apenas com a venda deste herbicida [42].

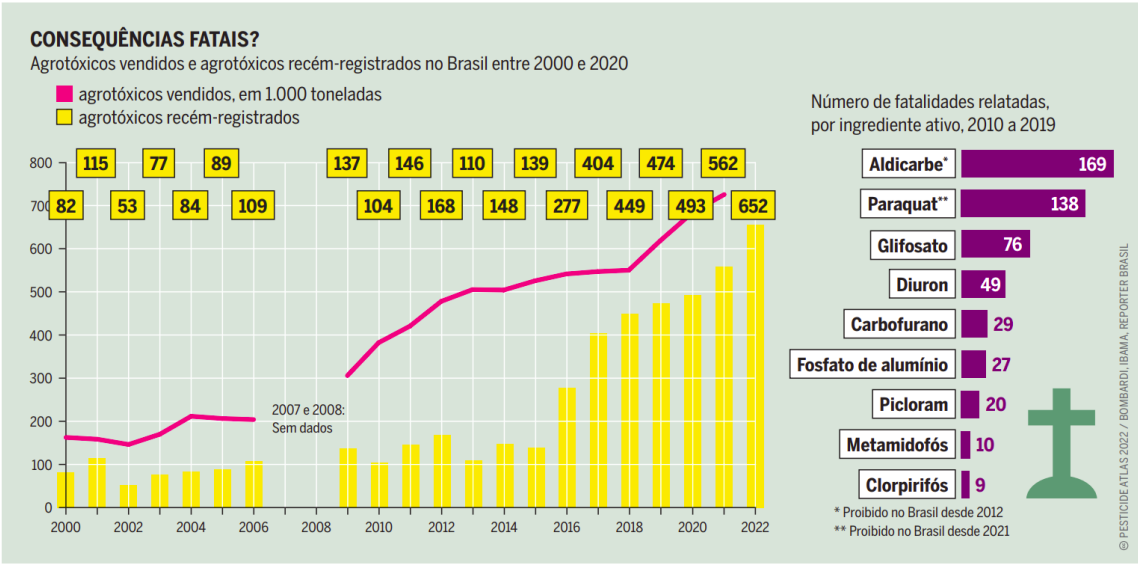
Figura 13 – A lista de Agrotóxicos Altamente Perigosos segundo a Rede de Ação Contra Agrotóxicos.



Fonte: Adaptado de Fundação Heinrich Böll *et al.* [42].

Do ponto de vista ambiental, o uso indiscriminado do glifosato está associado à redução da biodiversidade e ao desenvolvimento de resistência em ervas daninhas, levando à aplicação de doses crescentes ou à utilização de herbicidas alternativos, muitas vezes mais tóxicos. A Figura 14 ilustra o crescimento significativo no uso de agrotóxicos no Brasil entre 2000 e 2020, destacando tanto o aumento das vendas quanto os registros de novos produtos. No mesmo período, foram registradas 76 fatalidades associadas ao uso de glifosato, embora o número de mortes seja inferior ao de outros agrotóxicos, como o aldicarbe (169) e o paraquat (138).

Figura 14 – Uso de agrotóxicos no Brasil entre 2000 e 2020 e Dados do Ministério da Saúde do Brasil mostram um alto número de envenenamentos por agrotóxicos.



Fonte: Adaptado de Fundação Heinrich Böll *et al.* [42].

O debate sobre a regulamentação do glifosato permanece acirrado. Alguns países impuseram restrições ou até baniram o herbicida, enquanto outros continuam permitindo seu uso, argumentando que, quando aplicado corretamente, o glifosato é seguro. O glifosato está registrado em mais de 130 países e autorizado para aplicação em mais de 300 espécies de plantas daninhas em 100 culturas agrícolas. No Brasil, desde 2008, o país é o maior mercado mundial de agrotóxicos, com o glifosato sendo o herbicida mais vendido.

A presença de glifosato não se limita apenas à agricultura. De acordo com estudos recentes, resíduos de agrotóxicos foram encontrados em alimentos ultraprocessados disponíveis no mercado brasileiro. A Figura 15 apresenta os resultados de uma análise conduzida em 24 produtos ultraprocessados, dos quais 14 apresentaram resíduos de agrotóxicos, sendo o glifosato e seu metabólito AMPA os compostos mais encontrados. Entre os produtos analisados, campeões de resíduos de veneno incluem empanados de frango e requeijões, com destaque para as marcas Seara e Perdigão, como ilustrado na Figura.

Figura 15 – Resíduos de agrotóxicos em produtos ultraprocessados de carne e derivados de leite.



Fonte: Adaptado de Fundação Heinrich Böll *et al.* [42].

Do ponto de vista ambiental, o glifosato tem baixa mobilidade no solo, o que limita sua contaminação em águas subterrâneas. No entanto, ele pode alcançar águas superficiais por escoamento, gerando preocupações quanto ao seu impacto na biodiversidade e na resistência de plantas daninhas.

As controvérsias em torno do glifosato seguem alimentando discussões sobre a necessidade de uma regulamentação mais rigorosa. Alguns países adotam medidas restritivas, enquanto outros continuam a permitir seu uso, considerando que, sob condições controladas, os benefícios superam os riscos.

3 Metodologia

Em 1926, Erwin Schrödinger formulou uma Equação que descreve o comportamento de sistemas quânticos, abrindo caminho para a compreensão de fenômenos experimentais que desafiavam a física clássica. A solução da Equação de Schrödinger, Equação 3.1, é conhecida como função de onda, $\psi(\mathbf{r})$ e oferece percepções fundamentais sobre as propriedades quânticas do sistema [57, 58]. A Equação de Schrödinger independente do tempo tem a seguinte forma:

$$\hat{H}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

onde E é o autovalor de energia e $\hat{H}(\mathbf{r})$ é o operador hamiltoniano do sistema. A probabilidade de achar uma partícula no ponto $\mathbf{r}$ é $|\psi(\mathbf{r})|^2$.

Para descrever de maneira realista e útil as propriedades das nanoestruturas, é imperativo considerar sistemas com uma abundância de elétrons e núcleos. Nesse contexto, é introduzida a função de onda de muitos corpos, representada por Ψ , a qual é dependente das coordenadas dos elétrons e núcleos presentes no sistema. Para um sistema composto por N elétrons, com coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, e M núcleos, cujas coordenadas são $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$, temos:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M). \quad (3.2)$$

A função de onda de muitos corpos é obtida pela solução da Equação de Schrödinger independente do tempo para sistemas com múltiplos corpos, representada pela seguinte Equação:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \Psi(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) = E_{tot} \Psi(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M), \quad (3.3)$$

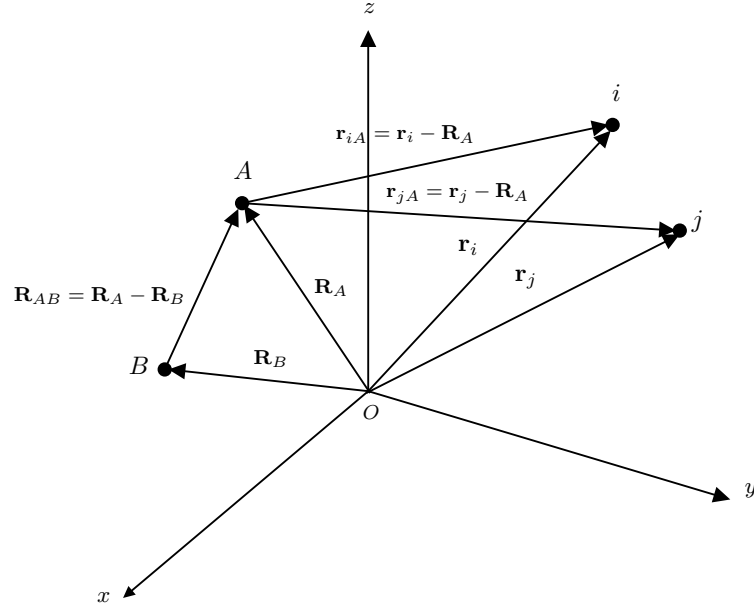
onde E_{tot} é o autovalor correspondente à energia total do sistema e $\hat{H}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M)$ representa o operador hamiltoniano total do sistema.

A expressão do operador hamiltoniano em unidades atômicas é dada por:

$$\hat{H} = \hat{K}_n + \hat{K}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}, \quad (3.4)$$

os termos da Equação 3.4 representam uma parte das interações presentes no sistema. Os termos individuais são respectivamente o operador energia cinética nuclear, $\hat{K}_n$, operador energia cinética eletrônico, $\hat{K}_e$, operador energia potencial repulsiva elétron-elétron, $\hat{V}_{ee}$, operador energia potencial repulsiva núcleo-núcleo, $\hat{V}_{nn}$ e operador energia potencial atrativa elétron-núcleo, $\hat{V}_{en}$. A Figura 16 mostra o sistema de coordenadas molecular de referência para a expansão da Equação 3.4.

Figura 16 – Coordenadas de um sistema molecular: i, j referente aos elétrons e A, B referente ao núcleo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De maneira explícita, a Equação 3.4 pode ser escrita como:

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (3.5)$$

considerando M_A a massa do núcleo e Z a carga do núcleo.

O Hamiltoniano da Equação 3.5 descreve um problema de muitos corpos que não pode ser resolvido analiticamente. Para lidar com essa complexidade, é necessário introduzir uma aproximação para os termos cinéticos. Em 1927, Max Born e Robert Oppenheimer publicaram um trabalho que propunha uma abordagem na qual a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena ($M_A \approx 10^5 m_e$) [59]. Nesse contexto, os núcleos não acompanham as rápidas mudanças dos elétrons e podem ser considerados fixos. Essa teoria, conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer, permite desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons. Assim, quando $M_A \rightarrow \infty$, o termo que representa a energia cinética nuclear, $\hat{K}_n$, tende a zero, e a energia potencial repulsiva núcleo-núcleo, $\hat{V}_{nn}$, é constante, resultando no Hamiltoniano total:

$$\hat{H}_T = \hat{K}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}, \quad (3.6)$$

dessa forma, o Hamiltoniano total pode ser expresso como a soma do Hamiltoniano eletrônico, $\hat{H}_{ele}$ e $\hat{V}_{nn}$,

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn} \quad (3.7)$$

e o hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{K}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}. \quad (3.8)$$

Como consequência da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos reescrever a Equação 3.3 com o auxílio da separação de variáveis, de forma que:

$$\Psi(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) = \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \Theta(\mathbf{R}_M), \quad (3.9)$$

Aplicando a Equação 3.4, encontraremos a Equação de Schrödinger que descreve o movimento dos elétrons:

$$(\hat{K}_n + \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn}) \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \Theta(\mathbf{R}_M) = E_T \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \Theta(\mathbf{R}_M),$$

$$\Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \hat{K}_n \Theta(\mathbf{R}_M) + (\hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn}) \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \Theta(\mathbf{R}_M) = E_T \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \Theta(\mathbf{R}_M),$$

$$\frac{1}{\Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M)} (\hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn}) \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) \Theta(\mathbf{R}_M) = E_T - \frac{1}{\Theta(\mathbf{R}_M)} \hat{K}_n \Theta(\mathbf{R}_M).$$

Assim, chegamos em duas soluções: uma para a parte nuclear,

$$(\hat{K}_n + E_T) \Theta(\mathbf{R}_M) = E_T \Theta(\mathbf{R}_M), \quad (3.10)$$

e outra para a parte eletrônica,

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) = (E_T - \hat{V}_{nn}) \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M),$$

desse modo, encontramos

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M) = E_m \Psi_{ele}(\mathbf{r}_N, \mathbf{R}_M). \quad (3.11)$$

Podemos notar que a Equação 3.11 depende das coordenadas eletrônicas e nucleares, ocorrendo o mesmo para o autovalor de energia eletrônico.

A informação que é peculiar a cada sistema a ser tratado pelo hamiltoniano eletrônico está contido em $\hat{V}_{en}$ que trata sobre a interação entre núcleo e elétrons. Apesar dessa ser uma boa aproximação, a Equação 3.11 é ainda um problema de solução não viável, uma vez que a formulação ainda exige um grande esforço computacional.

Uma alternativa para resolver a Equação de Schrödinger para o estado fundamental do sistema é redefinir a variável básica do problema, usar a densidade eletrônica, em vez da função de onda. Essa abordagem além de oferecer uma nova perspectiva, pode potencialmente simplificar o problema computacional [57].

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade conecta simplicidade e precisão. Por esse motivo, a teoria rapidamente se difundiu na Física do Estado Sólido, encontrando importantes aplicações no estudo de vários tipos de materiais. Com o desenvolvimento dos computadores, compreender e prever propriedades de átomos, moléculas e sólidos se tornou ainda mais fácil. Essa teoria é uma ferramenta fundamental em áreas tão diversas como Nanotecnologia, Biotecnologia e Ciência dos Materiais.

Dois trabalhos fundamentam a base da Teoria do Funcional da Densidade (DFT- do inglês *Density Functional Theory*) [60, 61]. O primeiro trabalho, de Walter Kohn e Pierre Hohenberg em 1964 [60], introduziram uma nova abordagem da Mecânica Quântica centrada na densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, que representa a probabilidade de encontrar um elétron em uma determinada coordenada $\mathbf{r}$. O segundo trabalho de Walter Kohn e Lu Sham em 1965 [61], detalhou o método para determinar $\rho(\mathbf{r})$ em sistemas reais.

3.1.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O trabalho de Hohenberg e Kohn propôs dois teoremas fundamentais [60].

Teorema 1. *O potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, sentido pelos elétrons, é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Demonstração. Vamos usar a Equação 3.8 para provar o teorema. Partindo do teorema variacional, temos:

$$E = \langle \Psi | \hat{K} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{K}' + \hat{U}' + \hat{V}' | \Psi' \rangle, \quad (3.12)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{K}' + \hat{U}' + \hat{V}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{K} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (3.13)$$

ou

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle,$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle. \quad (3.14)$$

É importante lembrar a definição quantitativa da densidade e do potencial:

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle, \quad (3.15)$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^n v_{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (3.16)$$

assim temos que:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^n \int d^3 r_1 \cdots \int d^3 r_n \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_n) v_{ext}(\mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_n), \\ \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle &= \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3 r.\end{aligned}\quad (3.17)$$

Aplicando a Equação 3.17 na Equação 3.14, temos:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r.$$

$$E < E' + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r \quad (3.18)$$

de modo análogo, encontramos:

$$E' < E + \int [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (3.19)$$

Finalmente,

$$E + E' < E' + E. \quad (3.20)$$

Este resultado demonstra que é impossível para dois potenciais externos distintos resultarem na mesma densidade de carga no estado fundamental. Horrenberg e Kohn afirmam que a densidade eletrônica determina o Hamiltoniano de forma exclusiva e, como consequência, todas as informações do sistema [57]. Isso implica que a energia no estado fundamental é uma funcional da densidade eletrônica. Logo, a energia no estado fundamental é dada por:

$$E_0 = E_0[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.21)$$

□

Teorema 2. *A energia total do estado fundamental $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ exata do sistema no estado fundamental.*

Demonstração. Com $\rho(\mathbf{r})$ a densidade de um determinado estado Ψ e $\rho_0(\mathbf{r})$ a densidade proveniente de $\hat{H} = \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}$, e desse modo temos:

$$\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \Psi \neq \Psi_0 \quad \therefore \quad E > E_0$$

ou

$$\rho = \rho_0 \Rightarrow \Psi = \Psi_0 \quad \therefore \quad E = E_0.$$

Partindo da definição matemática de $E[\rho(\mathbf{r})]$,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{K} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (3.22)$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{K} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle,$$

sendo $F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{K} + \hat{U} | \Psi \rangle$ um funcional universal válido para qualquer sistema colombiano, já o termo $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ vai depender do sistema em questão, portanto:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (3.23)$$

ou

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = F[\rho_0(\mathbf{r})] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.24)$$

Considerando que $\rho_0(\mathbf{r})$ determina $\Psi_0(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r})$ determina $\Psi(\mathbf{r})$, e assumindo que tanto $\rho_0(\mathbf{r})$ quanto todos os $\rho(\mathbf{r})$ são definidos por algum potencial externo, podemos então aplicar o teorema variacional:

$$E[\Psi_0(\mathbf{r})] < E[\Psi(\mathbf{r})],$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{K} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle,$$

$$F[\rho_0(\mathbf{r})] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < F[\rho(\mathbf{r})] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle,$$

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] < E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.25)$$

Com esse procedimento, minimiza-se a $E[\rho(\mathbf{r})]$ em função de $\rho(\mathbf{r})$ até alcançar o estado fundamental, caracterizado pela densidade eletrônica do estado fundamental por meio de um ciclo autoconsistente [57, 58]. $\square$

3.1.2 Equação de Kohn-Sham

Motivados pelo fato de que as interações de Coulomb são de longo alcance Kohn e Sham, idealizaram um sistema fictício de partículas não interagentes, submetido a um potencial externo estático $v(\mathbf{r})$ [61]. Esse potencial é aquele que fornece a mesma densidade eletrônica que o sistema original [57]. Sendo assim, a energia total do sistema é:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.26)$$

Sabendo que o funcional universal é dado por:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.27)$$

que substituído na Equação 3.26 obtemos a energia total do sistema na forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.28)$$

O termo $G[\rho(\mathbf{r})]$ presente na Equação 3.26 é também um funcional universal dado por:

$$G[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.29)$$

onde $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia cinética dos elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contém a energia de troca e correlação de um sistema não interagente, sendo ambos funcionais da densidade $\rho(\mathbf{r})$ (Vianna). A fórmula para o funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ não é simples e nem conhecida, então $E[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser reescrito como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.30)$$

Procura-se uma Equação que descreva o estado fundamental do sistema, então, a energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ tem que ser minimizada em relação à densidade $\rho(\mathbf{r})$ [57], com o vínculo que o número total de partículas do sistema seja fixo,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N. \quad (3.31)$$

Usando o procedimento variacional

$$\delta \left[E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d^3r - N \right) \right] = 0, \quad (3.32)$$

obtemos a seguinte Equação

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \right] d^3r = 0 \quad (3.33)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange e $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial de troca e correlação, dado por:

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (3.34)$$

Para resolver com mais facilidade a Equação 3.33, temos que escrever respectivamente $\rho(\mathbf{r})$ e $T[\rho(\mathbf{r})]$ em função dos orbitais de uma dada partícula $\psi_i(\mathbf{r})$ [57],

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.35)$$

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.36)$$

A solução da Equação 3.33 satisfazendo a Equação 3.31 pode ser obtida resolvendo a Equação de Schrodinger de elétrons não interagentes,

$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.37)$$

sendo $v^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ o potencial efetivo de Kohn-Sham definido como:

$$v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.38)$$

A Equação 3.37 é chamada de Equação de Kohn-Sham e $\hat{H}^{KS}$ é o hamiltoniano de Kohn-sham, e finalmente pode ser reescrita como:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.39)$$

Portanto, podemos expressar a energia total do sistema em termos dos autovalores de $\hat{H}^{KS}$, como:

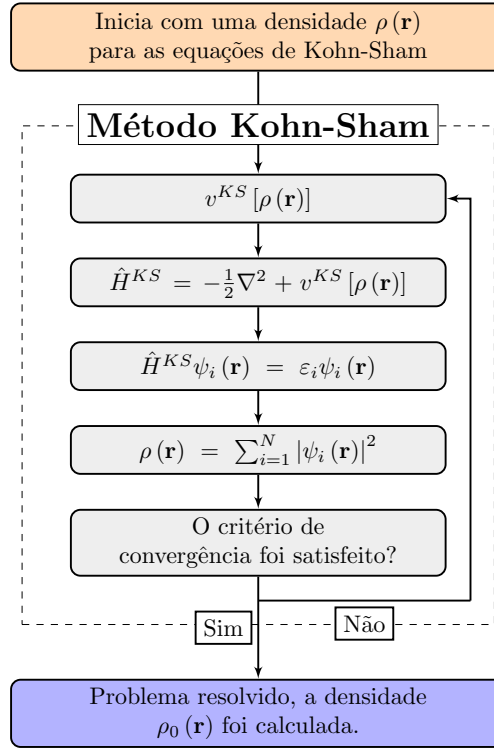
$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r}) v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r, \quad (3.40)$$

sendo ε_i os autovalores.

Através dessas aproximações, podemos determinar tanto a densidade quanto a energia do estado fundamental. Assim, é possível estabelecer um método de cálculo autoconsistente (SCF) para resolver as equações de Kohn-Sham, conforme ilustrado na Figura 17.

O processo inicia-se com uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Em seguida, constroi-se o potencial $v^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ e resolvem-se as equações de Kohn-Sham, extraindo uma possível energia mínima ε_i e obtendo-se um possível estado fundamental Ψ_i . A partir disso, calcula-se uma nova densidade $\rho(\mathbf{r})$. Se o critério de convergência for satisfeito, o processo é considerado convergente; caso contrário, os passos são repetidos até que o critério de convergência seja alcançado.

Figura 17 – Ciclo autoconsistente (SCF) para resolver as equações de Kohn-Sham



Fonte: Adptado de [62].

3.1.2.1 Aproximações para o Termo de Troca e Correlação

Para determinar a solução das equações de Kohn-Sham, é necessário calcular o potencial de Kohn-Sham a partir da densidade de carga, conforme explicado no ciclo ilustrado na Figura 17. No entanto, falta determinar a energia de troca e correlação, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. A forma exata de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ não é conhecida, e a aplicabilidade da Teoria do Funcional da Densidade depende diretamente da precisão desse termo. Na literatura, existem muitas aproximações para $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ [57, 58]. As mais famosas são: a Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

3.1.2.1.1 Aproximação da Densidade Local

A Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) é a abordagem mais básica dentro da DFT. Nela, assume-se que a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ para cada elétron em uma certa posição $\mathbf{r}$ equivale à energia correspondente de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$ nessa posição:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \{ \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \} d^3r, \quad (3.41)$$

onde cada elemento de volume contribui para a energia de troca e correlação exclusivamente em função do valor da densidade local.

A LDA é simples de implementar e amplamente utilizada em cálculos devido à sua eficiência computacional, especialmente para sistemas com densidade eletrônica homogênea, como metais e sólidos cristalinos [63]. No entanto, essa aproximação apresenta limitações, como a tendência a subestimar as energias de troca e correlação em sistemas com densidades eletrônicas que variam rapidamente, como moléculas, superfícies e sólidos com interações eletrônicas fortes [61]. Consequentemente, a LDA também subestima os gaps de energia em semicondutores e isolantes, o que pode levar a previsões imprecisas de propriedades eletrônicas fundamentais [64].

3.1.2.1.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Em sistemas reais, a densidade eletrônica não é homogênea, o que levou à necessidade de aprimorar a Aproximação da Densidade Local (LDA) [57]. A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) assume que a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ depende não só da densidade $\rho(\mathbf{r})$ como também do gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Isso permite uma descrição mais precisa das variações espaciais na densidade eletrônica:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \approx E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r, \quad (3.42)$$

onde $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ incorpora a densidade local e suas variações, proporcionando melhorias significativas em sistemas com densidades eletrônicas não homogêneas [65].

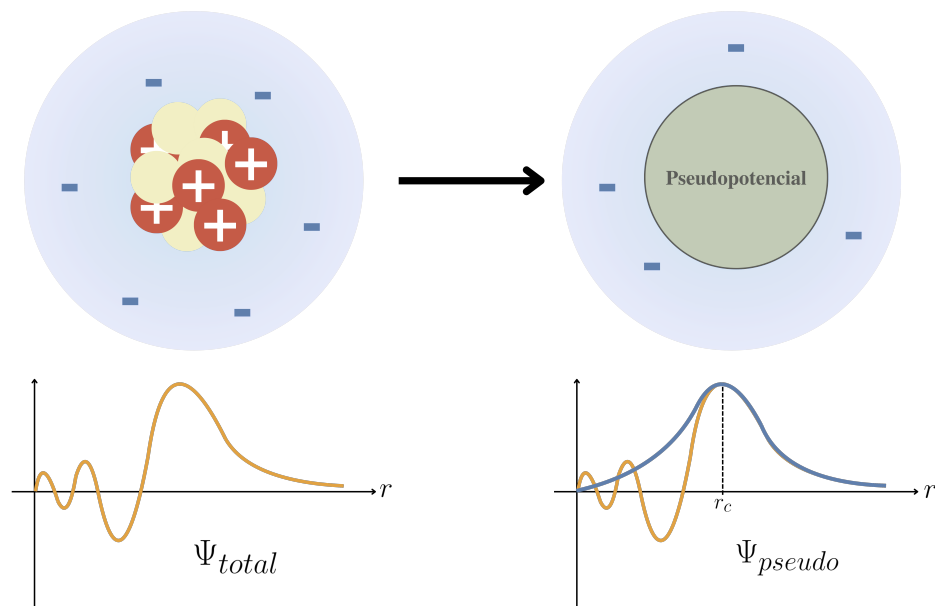
Os funcionais GGA, como PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), têm se mostrado eficazes na previsão de propriedades estruturais e energéticas em sistemas complexos [66]. Contudo, a GGA apresenta limitações na descrição de interações fracas, como forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, que são fundamentais para sistemas moleculares complexos, como biomoléculas e materiais moleculares [67]. Para tratar essas interações de forma mais precisa, tornam-se necessários funcionais híbridos ou correções específicas de dispersão, como as abordagens DFT-D (DFT com correções de dispersão) [68].

3.2 Pseudopotenciais

Um átomo pode ser dividido em duas partes fundamentais: os elétrons do caroço e os elétrons de valência. Os elétrons do caroço estão próximos do núcleo, interagindo fortemente com ele, enquanto os elétrons da valência estão mais distantes do núcleo e interagem fracamente com ele. Os elétrons da valência são aqueles responsáveis pela formação de ligações químicas com outros átomos [57, 58]. Nesse contexto, surge o método do pseudopotencial, que separa o átomo nessas duas partes, delimitando a parte do caroço por um raio de corte r_c .

A Figura 18 mostra o esquema ilustrativo do método do pseudopotencial, sendo que a região do caroço é representada pelo núcleo e pelos elétrons próximos e a parte de valência é tratada pelos elétrons mais distantes do núcleo. A função de onda dos elétrons do caroço e da valência são representadas por Ψ_{total} e a nova pseudofunção de onda dos elétrons Ψ_{pseudo} .

Figura 18 – Representação esquemática do método do pseudopotencial



Fonte: Adaptado de [69].

Este método permite simplificar os cálculos, focando nos elétrons de valência que são os principais responsáveis pelas propriedades químicas e físicas do material, enquanto os efeitos dos elétrons do caroço são incorporados de forma aproximada através do pseudopotencial [58].

O pseudopotencial garante que as funções de onda dos elétrons sejam ortogonais, e existe um número infinito de pseudopotenciais que podem ser construídos para obedecer a essa condição de ortogonalidade. Esses pseudopotenciais permitem simplificar os cálculos ao tratar os elétrons da valência explicitamente, enquanto os efeitos dos elétrons do caroço são incorporados de forma aproximada [57].

Em muitos casos, é conveniente realizar cálculos de DFT descrevendo explicitamente apenas os elétrons de valência, utilizando pseudopotenciais *ab initio*, também conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada. Esses pseudopotenciais podem ser obtidos via resolução autoconsistente da Equação de Kohn-Sham considerando um sistema esfericamente simétrico, escrevendo a parte radial como:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_{ps}^l(\mathbf{r}) \right] R_{ps}^l(\mathbf{r}) = \varepsilon_l R_{ps}^l(\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

em que $R_{ps}^l(\mathbf{r})$ é a pseudofunção radial, $\hat{V}_{ps}^l(\mathbf{r})$ é o pseudopotencial e ε_l é a autoenergia, ambos indexados pelo número quântico azimutal l

Reescrevendo a expressão para $\hat{V}_{ps}^l(\mathbf{r})$, temos:

$$\hat{V}_{ps}^l(\mathbf{r}) = \varepsilon_l + \frac{1}{2} \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{1}{R_{ps}^l(\mathbf{r})} \frac{d^2 R_{ps}^l(\mathbf{r})}{dr^2} \right] \quad (3.44)$$

A criação dos pseudopotenciais de norma conservada foi primeiramente proposta por Hamann, Schlüter e Chiang, entretanto, foi Troullier e Martins [70,71] que aprimoraram a técnica. Os pseudopotenciais de norma conservada podem ser resumidos como aqueles que apresentam as seguintes propriedades [58]:

- Os autovalores ε_l^{AE} obtidos para o estado de valência atômicos devem ser, por construção, idênticos aos autovalores ε_l^{PS} obtidos com o pseudopotencial;
- A pseudofunção de onda para um determinado momento angular l , deve ser igual á função de onda de todos os elétrons para $r \geq r_c$;
- As integrais de $0 \leq r \leq r_c$ das densidades de carga da solução de todos os elétrons devem ser iguais às das soluções com o pseudopotencial;
- A derivada logaritmica da pseudofunção de onda deve convergir para a função de onda de todos os elétrons para $r \leq r_c$.

Dentro da DFT, uma das formulações mais utilizadas para o pseudopotencial de norma conservada proposta por Troullier e Martins [71], que propuseram uma generalização do procedimento de Kerker. A pseudo função radial de Kerker é definida como:

$$R_l^{PS}(\mathbf{r}) = \begin{cases} R_l^{AE}, & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(\mathbf{r})], & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.45)$$

onde $R_l^{PS}(\mathbf{r})$ é a pseudo função radial, R_l^{AE} é a função de onda de elétrons de valência em um átomo de referência (Ψ_{todos}) para $r \geq r_c$, e r_c é o raio de corte. Para $r \leq r_c$, a pseudo função radial é expressa como $r^l \exp[p(\mathbf{r})]$.

A função $p(\mathbf{r})$ é definida como:

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i \quad (3.46)$$

O coeficiente c_1 é excluído para evitar uma singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$.

Troullier e Martins propuseram a construção de um pseudopotencial suave, generalizando o procedimento de Kerker, desta forma a parte radial da pseudofunção de onda da Equação 3.45, é escrita como o polinômio:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (3.47)$$

onde coeficientes adicionais c_i fornecem os graus de liberdade necessários para que o pseudopotencial fique mais suave. Essa suavidade é crucial para melhorar a eficiência computacional e a precisão dos cálculos de estrutura eletrônica, garantindo que as propriedades essenciais, como ortogonalidade e conservação da norma, sejam mantidas.

3.3 Procedimentos utilizados nas simulações

As propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas do nanotubo de nitreto de gálio (GaNNT) de parede simples (10,0), interagindo com as moléculas de acefato e glifosato em diferentes configurações, foram investigadas utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) [57, 58]. Esses cálculos foram realizados com o programa computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [72].

O SIESTA emprega uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos (LCAO) [73, 74] com conjuntos de bases atômicas numéricas para resolver de forma auto-consistente as equações de Kohn-Sham [61]. A mudança de energia foi fixada em 0,04 eV, utilizando a aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof [66]. Para o termo de troca e correlação. Pseudopotenciais de Troullier-Martins [71] foram empregados para descrever a interação entre elétrons do núcleo e de valência.

Para representar a valência da função de onda, foi utilizada uma base double- ζ mais polarização (DZP) [75]. Um corte de 400 Ry foi usado para representar a densidade de carga em uma grade de espaço real regular para o cálculo autoconsistente dos elementos da matriz hamiltoniana.

Em todos os cálculos, utilizamos a aproximação da supercélula e as condições de contorno periódicas unidimensionais ao longo do eixo do tubo. As moléculas de acefato ($C_4H_{10}NO_3PS$) e de glifosato ($C_3H_8NO_5P$) foram obtidas no banco de dados de moléculas PubChem, com os IDs 1982 e 3496 [76, 77], respectivamente. Foi escolhido um nanotubo de GaN (GaNNT) zig-zag (10,0) contendo 160 átomos ($Ga_{80}N_{80}$), com diâmetro de 10,23 Å e comprimento de 21,32 Å. A fim de garantir que não houvesse interação do sistema com as imagens periódicas uma separação lateral de aproximadamente 40 Å foi utilizada.

Para amostrar a zona de Brillouin, foram utilizados doze pontos k especiais ao longo das direções Γ -X, usando o método Monkhorst-Pack [78]. Todos os átomos envolvidos

foram completamente relaxados até que a força em cada coordenada atômica fosse inferior a 0,04 eV/Å.

Todos os parâmetros utilizados nos cálculos foram testados em trabalhos anteriores realizados pelo grupo que fizeram parte do Laboratório de Simulação (LSIM). Desta maneira, garantimos uma descrição precisa e detalhada das interações entre o nanotubo de GaN e as moléculas de acefato e glifosato, possibilitando a análise das propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas dos sistemas estudados.

As energias de ligação (E_{lig}) calculadas para todos os sistemas foram obtidas através da seguinte fórmula:

$$E_{lig} = E_{GaNNT+molécula} - E_{GaNNT} - E_{molécula}. \quad (3.48)$$

No programa computacional SIESTA, os orbitais de Kohn-Sham (KS) são descritos usando orbitais pseudoatômicos, e as dimensões dos conjuntos de bases são diferentes para cada um dos termos acima. Especificamente, $E_{GaNNT+molécula}$ representa a energia total do GaNNT com a molécula adsorvida. O termo E_{GaNNT} corresponde à energia total do GaNNT original, enquanto $E_{molécula}$ é a energia total da molécula isolada. Ambos E_{GaNNT} e $E_{molécula}$ são descritos por conjuntos de bases incompletas em comparação com o termo $E_{GaNNT+molécula}$. Essa diferença nas dimensões dos conjuntos de bases entre os termos é importante para a precisão dos cálculos de energia de ligação.

3.3.1 Programas auxiliares utilizados

Além do programa anterior mencionado, SIESTA, também foram utilizados programas para a elaboração da dissertação, criação e edição de Figuras, são eles:

- As imagens dos sistemas atômicos e as imagens da densidade local de estados 2D e 3D foram geradas pelo software *X-Window Crystalline Structures and Densities* (X-CrySDen) versão 1.6.2 [79];
- Os gráficos de estruturas de bandas e de níveis de energia foram geradas pelo software *GGraphing, Advanced Computation and Exploration of data* (Grace) versão 5.1.22 [80];
- As edições gráficas de imagens e montagens de figuras foram realizadas no software Inkscape versão 1.2.2 [81];
- este documento foi escrito em L^AT_EX utilizando como base o template "Template PPGCC Dissertação" [82].

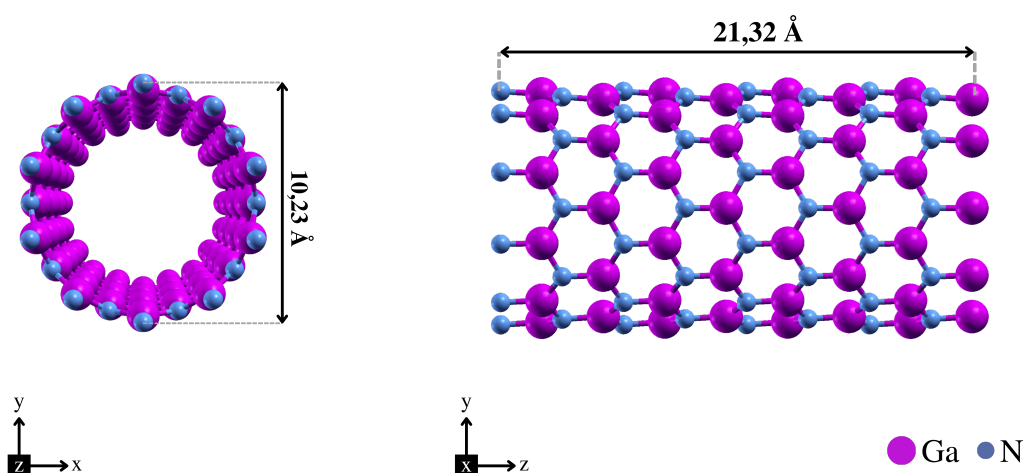
4 Resultados

Os resultados apresentados a seguir referem-se às análises dos sistemas compostos pelos agrotóxicos acefato e glifosato interagindo com o GaNNT de parede simples. Para compreender melhor a interação entre as moléculas dos agrotóxicos e o GaNNT, foram criadas diferentes configurações dos sistemas acefato com GaNNT e glifosato com GaNNT. Para cada configuração, foram obtidos resultados distintos. A seguir, apresentamos as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas dos sistemas, obtidas por meio de simulação computacional via cálculos de primeiros princípios, com base na teoria do funcional da densidade implementada no programa computacional SIESTA.

4.1 GaNNT puro

Neste estudo, o nanotubo de GaNNT zig-zag (10,0) foi escolhido com base no estudo de Colussi *et al.* [20], onde foi estabelecido, via cálculos DFT, ser esta a configuração mais estável. A Figura 19 mostra a supercélula do GaNNT zig-zag (10,0) utilizada nas configurações analisadas. Foi escolhido um GaNNT zig-zag (10,0) com 160 átomos ($Ga_{80}N_{80}$), com diâmetro de 10,23 Å, comprimento de 21,32 Å e ligação Ga-N com aproximadamente 1,79 Å.

Figura 19 – Supercélula do GaNNT zig-zag (10,0) otimizada.



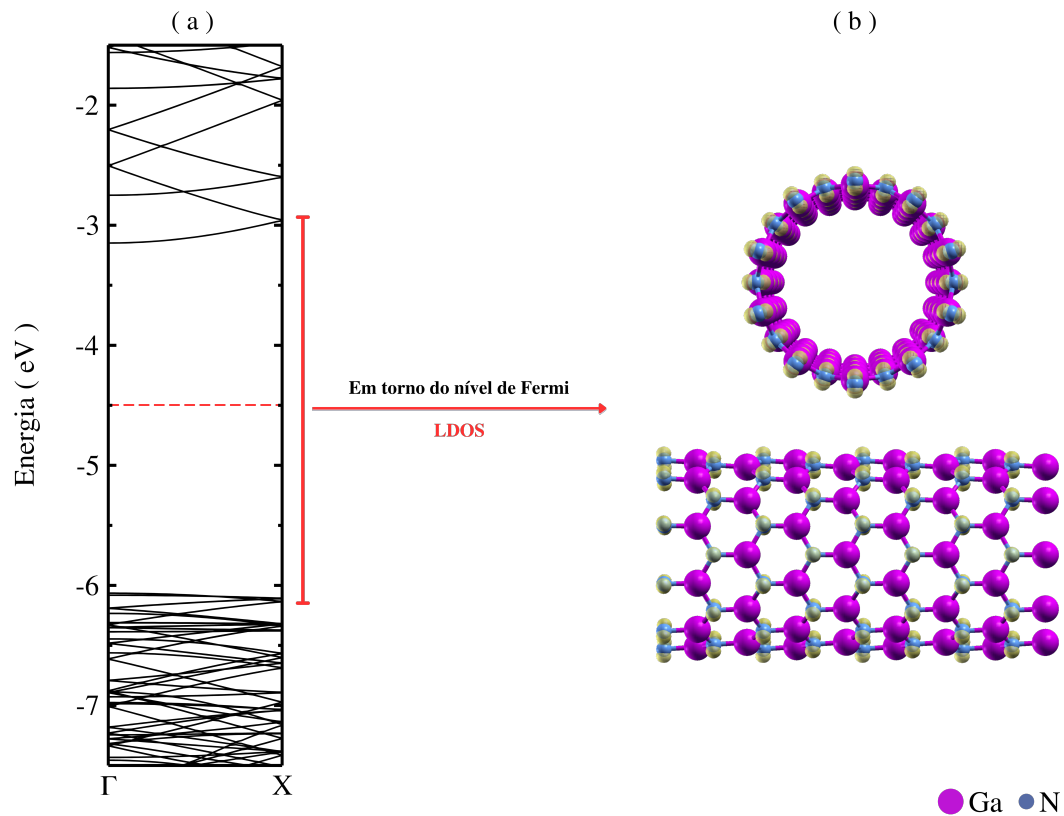
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a finalidade de evitar interações entre o sistema e suas imagens periódicas, foi considerada uma rede tetragonal com os parâmetros a e b de aproximadamente 42,64 Å e

c de 21,32 Å.

A Figura 20 (a) esquematiza a estrutura de bandas do GaNNT puro e a Figura 20 (b) mostra o plot da densidade de estado local (LDOS) para o GaNNT puro, em torno do nível de Fermi (região entre -6,08 e -2,96 eV).

Figura 20 – (a) Estrutura de bandas do GaNNT zig-zag (10,0) e a (b) densidade de estado local em torno do nível de Fermi. O valor escolhido para a isosuperfícies foi $0,0036 \text{ eÅ}^{-3}$



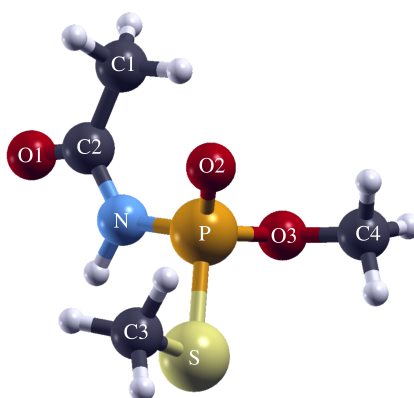
Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da estrutura de bandas mostra que o GaNNT puro é um semiconductor, com gap de energia direto de aproximadamente 2,94 eV o qual está em concordância com estudos reportados na literatura utilizando o mesmo procedimento de cálculos realizado nesse trabalho e o GaNNT apresentando diâmetros entre 9,98 Å e 10,4 Å [18–20]. É importante ressaltar que o gap de energia pode variar de acordo com o comprimento e o diâmetro do nanotubo. A densidade de estado local em torno do nível de Fermi foi caracterizada pelo aumento da densidade de elétrons ao redor dos átomos de nitrogênio, indicando que os estados desses átomos são mais significativos nessa região.

4.2 GaNNT interagindo com a molécula do acefato

No primeiro momento, foi realizada a análise detalhada das propriedades estruturais e eletrônicas da molécula de acefato isolada, utilizando o mesmo procedimento de cálculo descrito na seção 3. Essa análise foi fundamental para compreender as características intrínsecas da molécula, servindo como base para os estudos subsequentes. Em um segundo momento, foi conduzida a investigação da interação entre a molécula de acefato e o nanotubo de nitreto de gálio (GaNNT), com o objetivo de avaliar possíveis alterações em suas propriedades devido ao processo de adsorção. Para ilustrar, a Figura 21 apresenta um esquema da molécula de acefato otimizada, onde cada átomo constitutivo é devidamente identificado, com exceção do hidrogênio (H), que está simbolizado pela cor branca.

Figura 21 – Estrutura relaxada da molécula acefato. Os símbolos e números servem como referência para os valores das ligações atômicas apresentados na Tabela 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 4.3 apresenta as distâncias de ligação entre cada par de átomos que compõem a molécula de acefato otimizada, permitindo uma análise detalhada das interações químicas na estrutura. Além disso, os valores obtidos foram comparados com aqueles reportados por Kumar *et al.* [83], essa comparação evidencia que os resultados deste trabalho estão em boa concordância com os dados disponíveis, reforçando a confiabilidade do método empregado.

Tabela 1 – Ligações atômicas ($d_{calculadas}$) entre os átomos na molécula acefato obtidos nesse trabalho após relaxação estrutural e ligações atômicas encontradas na literatura ($d_{literatura}$) [83]. Os símbolos e números identificam as distâncias referente a Figura 21.

Ligação	$d_{calculada}(\text{\AA})$	$d_{literatura}(\text{\AA})$
C1-C2	1,52	1,49
C2-O1	1,24	1,21
C2-N	1,41	1,39
N-P	1,72	1,68
P-S	2,14	2,04
P-O2	1,53	1,45
P-O3	1,67	1,59
S-C3	1,85	1,79
O3-C4	1,46	1,42
C-H	1,11	1,11
N-H	1,03	1,03

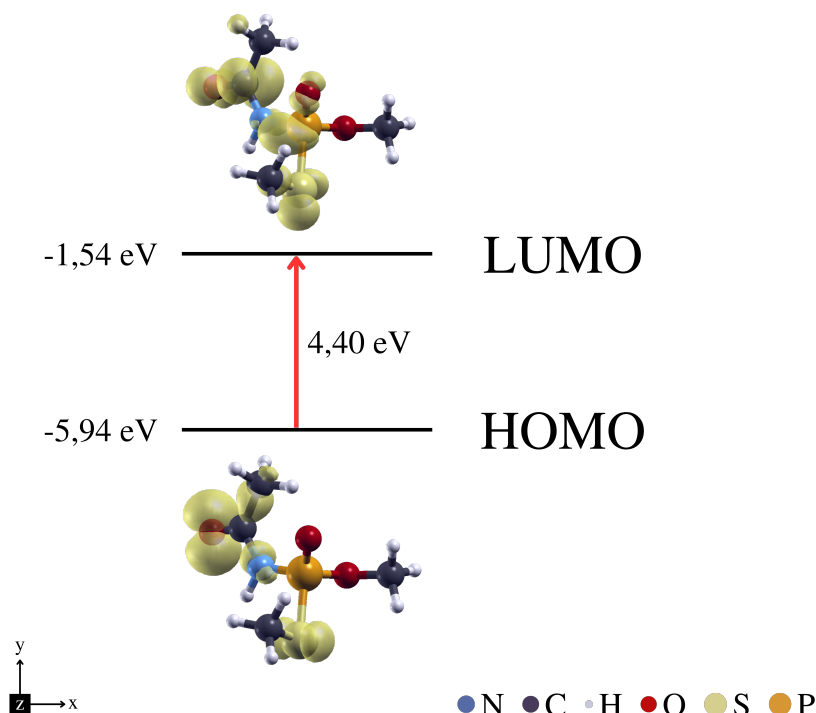
Fonte: Elaborado pelo autor.

AA figura 22 apresenta uma representação visual do primeiro orbital desocupado (LUMO) e do último orbital ocupado (HOMO), incluindo as respectivas posições dos níveis de energia e as distribuições da densidade de carga para cada orbital. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, que é análoga ao gap de energia em cristais, foi calculada como 4,40 eV, indicando uma significativa estabilidade eletrônica da molécula.

A análise da densidade de estado local mostrou que, no caso do LUMO, os átomos de hidrogênio, oxigênio, carbono e enxofre possuem as maiores contribuições, enquanto os átomos de nitrogênio e fósforo apresentam uma participação menos expressiva. Já para o HOMO, os átomos de oxigênio e enxofre dominam as contribuições, com uma participação menor dos átomos de carbono e nitrogênio.

De acordo com Fukui [84], a densidade de estado local está diretamente relacionada às regiões mais reativas da molécula, sendo essas áreas cruciais para compreender os processos de interação química e a reatividade do sistema. Essa análise oferece uma visão detalhada dos sítios ativos da molécula, contribuindo para estudo da interação com a nanoestrutura.

Figura 22 – Níveis de energia da molécula de acefato e densidade de estado local para o LUMO e HOMO. O valor das isosuperfícies utilizado foi $0,0036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ para todos os plotes.

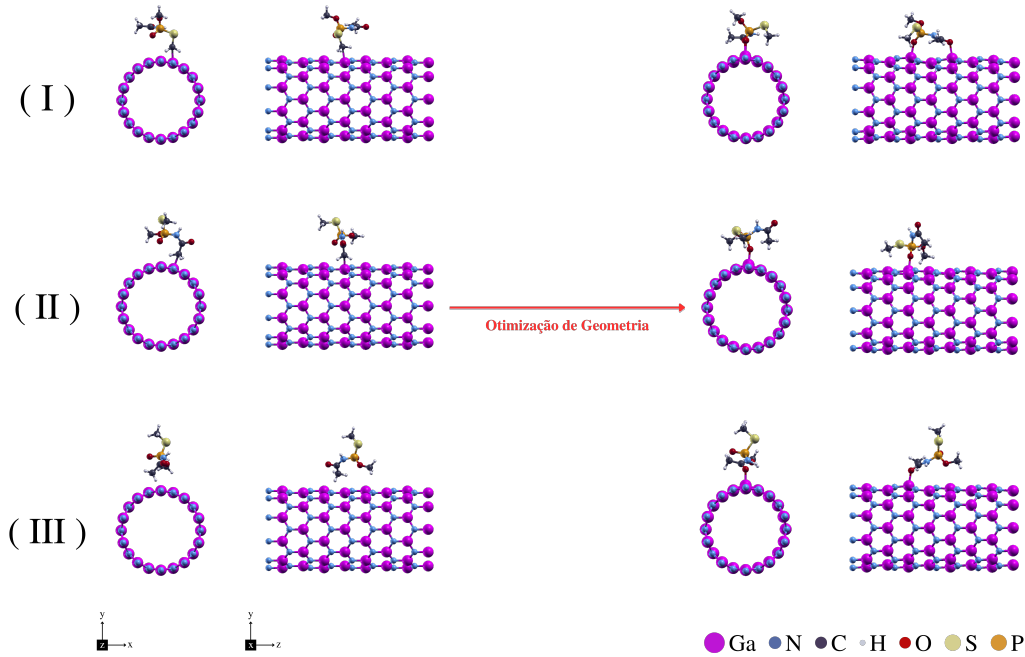


Fonte: Elaborado pelo autor.

A investigação da interação entre a molécula de acefato e a superfície do nanotubo de nitreto de gálio (GaNNT) foi conduzida considerando diferentes configurações, levando em conta as regiões mais reativas do HOMO e LUMO, com o objetivo de determinar qual delas seria energeticamente mais favorável. Neste estudo, foram avaliadas um total de seis configurações, sendo selecionadas as três mais estáveis para análise. A Figura 23 ilustra o antes e o depois da otimização geométrica realizada por dinâmica molecular:

- Na primeira configuração (Figura 23 (I)), a interação se inicia com a aproximação do metil ligado ao enxofre interagindo com o gálio, culminando na interação do oxigênio ligado ao fósforo e ao carbono.
- Na segunda configuração (Figura 23 (II)), a interação começa com a aproximação do metil ligado ao oxigênio interagindo com o gálio, finalizando com a interação do oxigênio ligado ao fósforo.
- Na terceira configuração (Figura 23 (III)), a interação se inicia com a aproximação do metil ligado ao oxigênio e carbono interagindo com o centro do hexágono, e finaliza com a interação do oxigênio ligado ao carbono.

Figura 23 – Configurações da molécula acefato interagindo com o GaNNT, antes e após a relaxação estrutural.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 4.2 resume as energias de ligação (E_{lig}^{gga}) calculadas por meio da Equação 3.48, a menor distância entre a molécula de acefato e a parede do GaNNT (d_{menor}), a transferência de carga (CT) e o gap de energia (E_{gap}) das configurações analisadas.

Tabela 2 – Energias de ligação (E_{lig}^{gga}), menores distâncias entre a molécula de acefato e o GaNNT d_{menor} , a transferência de carga (CT) e o gap de energia E_{gap} calculadas para todas as configurações apresentadas na Figura 23.

Configuração	E_{lig}^{gga} (eV)	d_{menor} (Å)	CT (e^-)	E_{gap} (eV)
I	-1,35	Ga-O = 2,10	+0,422	2,32
II	-1,12	Ga-O = 1,93	+0,230	2,78
III	-0,97	Ga-O = 1,97	+0,240	2,76

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar as energias de ligação, E_{lig}^{gga} (eV), observamos que a configuração I é a mais favorável energeticamente, com valor calculado da energia de ligação de -1,35 eV, seguida pelas configurações II e III, com energias de ligação de -1,12 eV e -0,97 eV, respectivamente. Com base nos resultados da energia de ligação, podemos dizer que a interação é química. De acordo com Machado *et al.* [12], energias de 0,83 eV ou menores indicam uma interação física. Já valores acima de 0,83 eV sugerem uma interação química.

A menor distância entre a molécula de acefato e a parede do GaNNT, d_{menor} (Å), foi determinada pelo átomo de oxigênio (Ga-O) nas configurações I, II e III, com valores

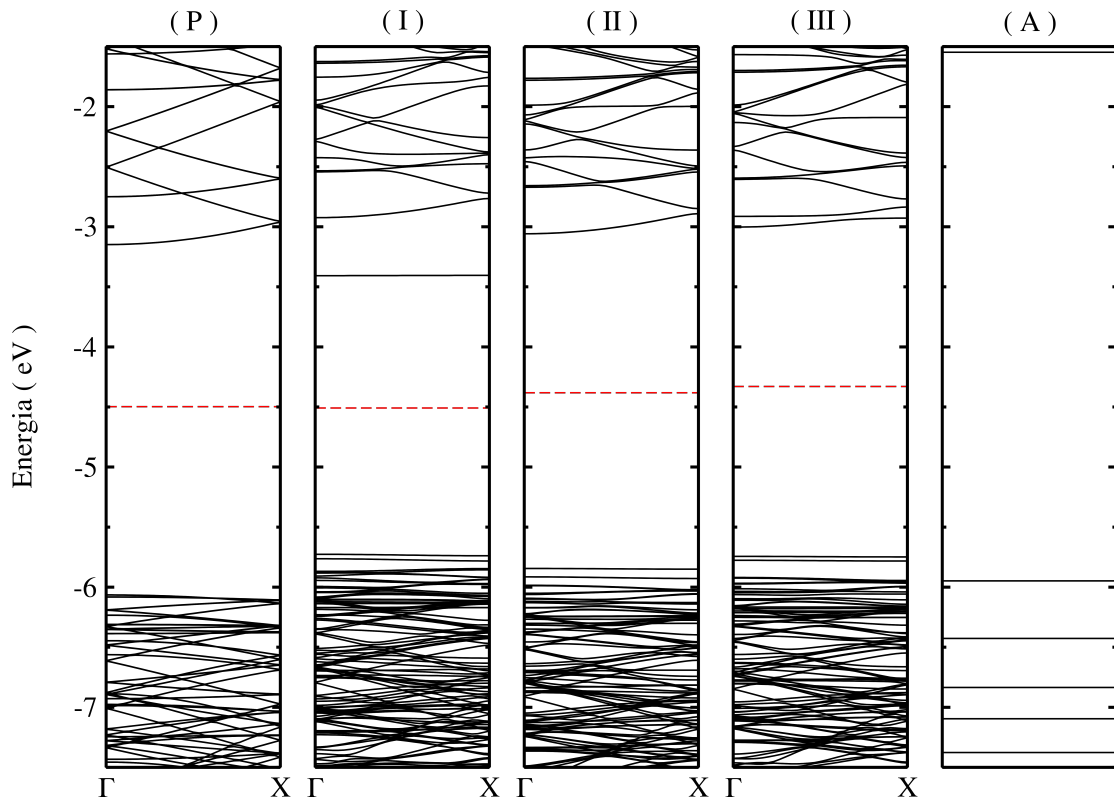
de 2,10 Å, 1,93 Å e 1,97 Å, respectivamente. Essas distâncias estão em concordância com as obtidas por Silva *et al.* [18], que estudaram a interação das moléculas NH₃, NO₂ e SO₂ com o GaNNT via cálculos de primeiros princípios utilizando o funcional GGA-PBE e obtiveram as distâncias Ga-O de aproximadamente 1,86 Å e 1,92 Å. Essa concordância reforça a consistência dos resultados obtidos neste estudo em relação à interação entre o acefato e o GaNNT.

Consideramos a transferência de carga, CT (e^-), por meio da análise da população de Mülliken [78], a qual, embora não forneça valores reais da carga transferida, indica a tendência e a ordem correta do processo de transferência de carga. Ao analisarmos a tabela 4.2, notamos que a molécula de acefato se comporta como doadora de elétrons nas configurações I, II e III, doando $+0,422 e^-$, $+0,230 e^-$ e $+0,240 e^-$ ao GaNNT, respectivamente. Esses valores sugerem uma transferência líquida de carga da molécula de acefato para o GaNNT em todas as configurações consideradas.

As propriedades eletrônicas da molécula de acefato interagindo com o GaNNT foram analisadas por meio das estruturas de bandas. Na Figura 24, temos a estrutura de bandas do GaNNT puro (Figura 24 (P)) o qual é semicondutor com gap de energia em torno de 2,94 eV, o qual está em boa concordância o obtido por Silva *et al.* [18]. As estruturas de bandas da molécula acefato interagindo com GaNNT estão plotadas na Figura 24 (I), (II) e (III)), as quais correspondem as configurações mais estáveis esquematizadas na Figura 23 (I), (II) e (III), respectivamente, e os níveis de energia da molécula de acefato (Figura 24 (A)). Comparando diretamente as estruturas de banda do GaNNT mais acefato com a estrutura do GaNNT puro percebemos que mudanças ocorrem como o surgimento de níveis de energia localizados no topo da banda de valência os quais são níveis característicos de sistemas moleculares.

Na Tabela 4.2, também listamos o gap de energia com valores de 2,32 eV, 2,78 eV e 2,76 eV que correspondem as configurações I, II e III, respectivamente. Os sistemas permanecem semicondutores, não há uma redução significativa no gap de energia.

Figura 24 – Estruturas de bandas eletrônicas para (P) a camada do GaNNT puro e para (I)-(III) diferentes configurações do acefato adsorvido na parede do GaNNT, que correspondem às configurações mostradas nas Figuras 23 (I)-(III), respectivamente. Em (A), estão os níveis de energia da molécula de acefato. O nível de Fermi é representando pela linha vermelha horizontal pontilhada.

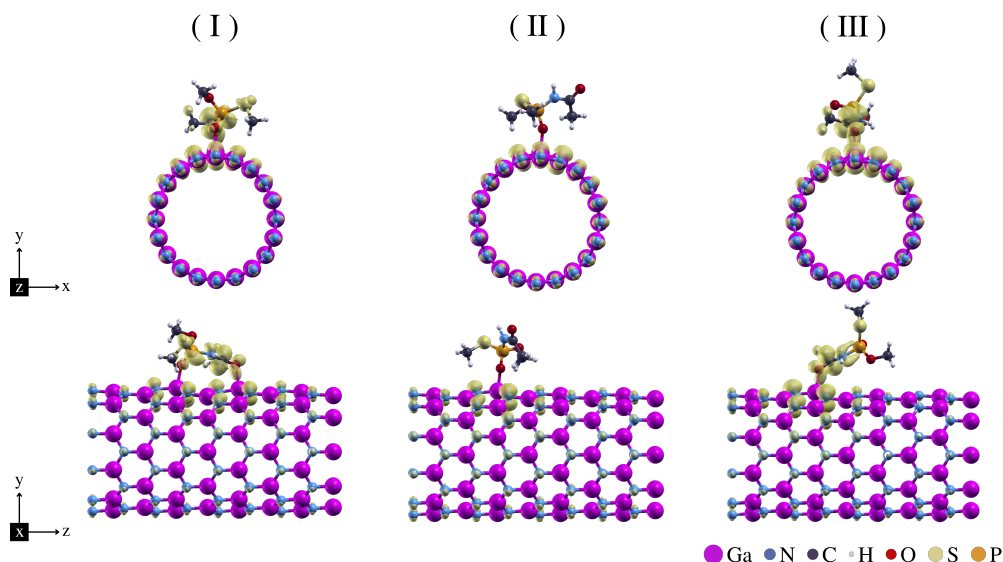


Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a banda de valência das Figuras 24 (I), (II) e (III), observou-se o surgimento de níveis fortemente localizados com a interação da molécula de acefato com GaNNT. Inferimos que esses novos níveis na região entre -6,0 eV e -5,5 eV são característicos de um sistema molecular uma vez que são níveis flat. Também é possível observar que na banda de condução da Figura 24 (I) surge um nível localizado com a interação da molécula acefato com GaNNT.

A fim de verificar com mais detalhes a localização dos níveis de energia, em torno do nível de Fermi, realizamos o plot da densidade de estado local para a molécula acefato mais GaNNT (ver Figura 25). Os plots da densidade de estado local, são nas regiões: -5,75 eV a -3,33 eV (Figura 25 (I)), -5,87 eV a -2,86 eV (Figura 25 (II)) e -5,75 eV a -2,92 eV (Figura 25 (III)).

Figura 25 – Plote da densidade de estado local da molécula acefato interagindo com GaNNT para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 24 (I)-(III) nas seguintes regiões: (I) -5,75 eV a -3,33 eV, (II) -5,87 eV a -2,86 eV e (III) 5,75 eV a -2,92 eV. O valor da isosuperfícies utilizado foi $0,0036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ para todos os plots.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da Figura 25 para cada configuração revela os estados que mais influenciaram na mudança das propriedades eletrônicas, indicando os estados específicos que contribuem significativamente para as alterações nas propriedades eletrônicas das configurações:

- Na configuração da Figura 25 (I), observou-se uma maior contribuição dos átomos da molécula, com uma concentração significativa dos átomos de hidrogênio, nitrogênio, enxofre e fósforo, além de uma alta contribuição dos átomos de oxigênio e carbono. No nanotubo, foram identificadas contribuições ao redor dos átomos de nitrogênio, especialmente na região da interação entre o gálio e o oxigênio. É relevante destacar que essas contribuições na região da interação entre o gálio e o oxigênio sugere uma ligação química entre a molécula e o nanotubo que corrobora com o valor da energia de ligação e com as alterações observadas na estrutura de banda.
- Na configuração da Figura 25 (II), não foi observada nenhuma densidade de estados em torno da molécula. No entanto, no nanotubo, foram identificados estados ao redor dos átomos de nitrogênio, particularmente na região da interação entre o gálio e o oxigênio. Esses resultados sugerem uma interação menos pronunciada entre a molécula e o nanotubo.
- Na configuração da Figura 25 (III), foram observadas grandes contribuições dos átomos da molécula, com uma concentração significativa nos átomos de hidrogênio,

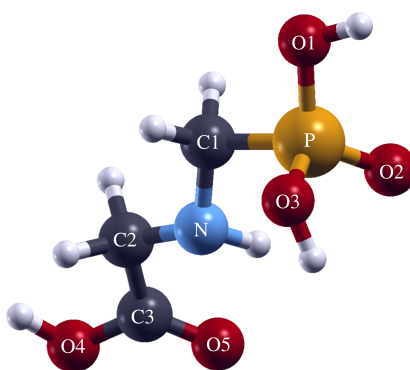
nitrogênio, oxigênio e carbono, enquanto que no nanotubo, foram identificados estados ao redor dos átomos de nitrogênio, especialmente na região da interação entre o gálio e o oxigênio, que nos leva a inferir que ocorre uma ligação química entre a molécula e o nanotubo.

Considerando as energias de ligação e as propriedades eletrônicas da interação entre a molécula de acefato e o GaNNT, torna-se evidente que essa interação é significativa. A observação do surgimento de níveis localizados e degenerados tanto nas banda de condução quanto na de valência, juntamente com o deslocamento do nível de Fermi, reforça a intensidade dessa interação. Esses resultados sugerem que existe uma forte ligação entre a molécula de acefato e o GaNNT, indicando um potencial para aprimoramentos adicionais.

4.3 GaNNT interagindo com a molécula do glifosato

No primeiro momento, foi feita a análise das propriedades estruturais e eletrônicas da molécula de glifosato isolada. Em seguida, foi realizada a análise da interação da molécula de glifosato com o nanotubo. A Figura 21 esquematiza a molécula de glifosato após a relaxação estrutural, com cada átomo que a compõe sendo devidamente diferenciado, com exceção do hidrogênio (H), que está simbolizado pela cor branca.

Figura 26 – Estrutura relaxada da molécula do glifosato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 4.3 apresenta as distâncias de ligação entre os átomos da molécula de glifosato após o processo de otimização, juntamente com os valores reportados por Mandeep *et al.* [85] para comparação. Os comprimentos de ligação obtidos neste trabalho mostram excelente concordância com os valores reportados na literatura, reforçando a precisão dos cálculos realizados. Mandeep *et al.* [85] utilizaram a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional GGA para descrever as interações de troca e correlação no estudo

da molécula de glifosato isolada, o que valida a metodologia adotada e os resultados apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 3 – Comprimento de ligação ($d_{calculada}$) dos átomos na molécula glifosato obtidos neste trabalho após relaxação estrutural e distâncias encontradas na literatura ($d_{literatura}$) [85]. Os símbolos e os números identificam as distâncias referente a Figura 26.

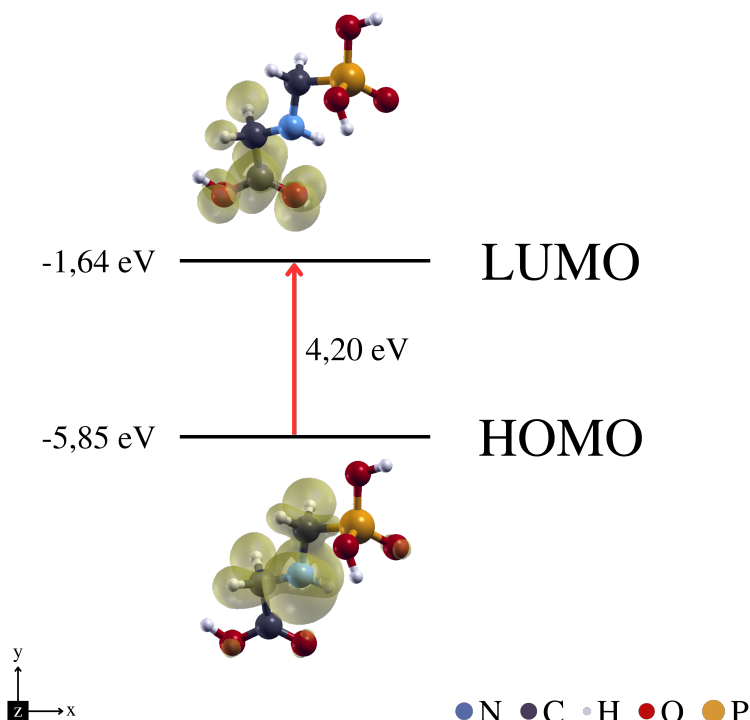
Ligação	$d_{calculada}(\text{\AA})$	$d_{literatura}(\text{\AA})$
P-O1	1,67	1,56
P-O2	1,53	1,50
P-O3	1,68	1,56
P-C1	1,84	1,81
N-C1 = N-C2	1,45	1,47
C2-C3	1,53	1,50
C3-O5	1,23	1,20
C3-O4	1,38	1,30
O-H	0,98	1,03
C-H	1,12	1,05
N-H	1,03	0,69

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 27 ilustra o plot da densidade de estado local para os orbitais LUMO e HOMO da molécula de glifosato. A diferença de energia calculada entre o HOMO e o LUMO foi de 4,20 eV, um valor que está em excelente concordância com os resultados obtidos por Mandeep *et al.* [85], que reportaram 4,22 eV em cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando a aproximação da densidade generalizada (GGA) para o termo de troca e correlação.

A análise da densidade de estado local revelou que, para o LUMO, as maiores contribuições provêm dos átomos de hidrogênio, oxigênio e carbono, indicando o papel predominante dessas espécies químicas na reatividade eletrônica da molécula. Por outro lado, para o HOMO, os átomos de carbono e nitrogênio são os principais contribuidores, o que reflete sua importância nos processos de ligação e transferência eletrônica.

Figura 27 – Plot da densidade de estado local para o primeiro orbital desocupado (LUMO) e para o último orbital ocupado (HOMO). O isovalor utilizado foi $0,0036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ para todas as isosuperfícies.

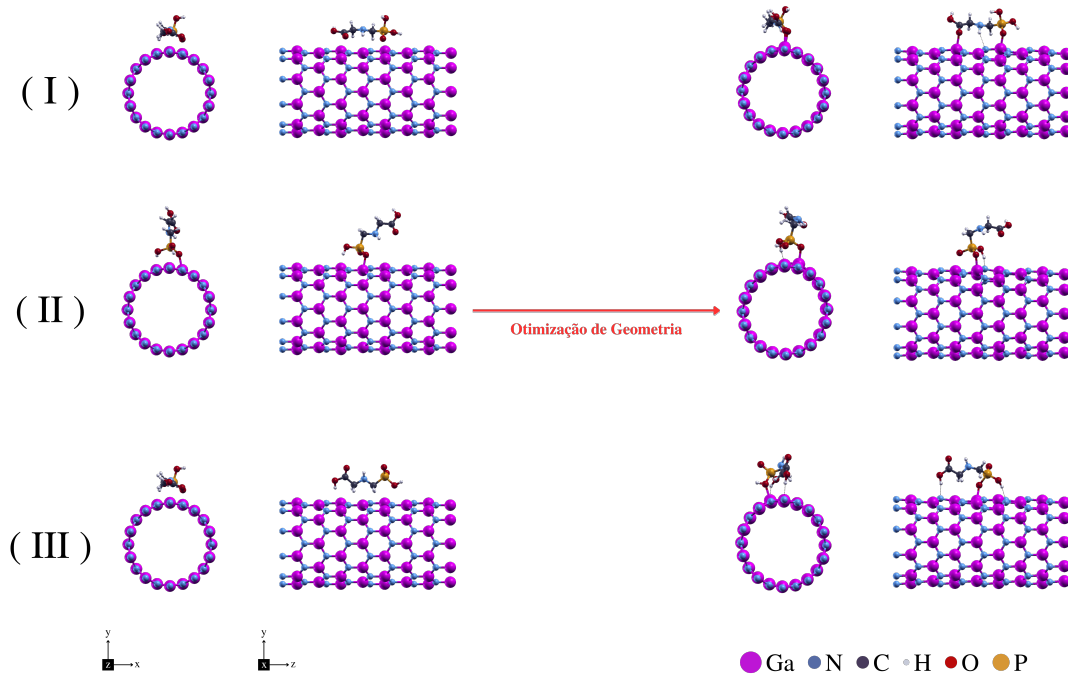


Fonte: Elaborado pelo autor.

A investigação da interação entre a molécula de acefato e a parede do GaNNT foi realizada considerando diferentes configurações, com o objetivo de determinar qual delas seria mais energeticamente favorável. Um total de seis configurações foi considerado, sendo selecionadas as três mais estáveis. A Figura 28 esquematiza o antes e o depois da otimização da geometria através de dinâmica molecular, representando:

- Na primeira configuração (Figura 28 (I)), a interação se inicia com a aproximação dos átomos de oxigênio interagindo com a parede do nanotubo, culminando na interação do oxigênio ligado ao fósforo e ao carbono.
- Na segunda configuração (Figura 28 (II)), a interação começa com a aproximação dos átomos de oxigênio ligados ao fósforo com o hexágono do nanotubo, culminando na interação entre o oxigênio ligado ao fósforo com o gálio e o hidrogênio ligado ao oxigênio com o nitrogênio.
- Na terceira configuração (Figura 28 (III)), a interação começa com a aproximação dos hidrogênios ligados ao carbono e ao oxigênio interagindo com a parede do nanotubo, e finaliza com a interação do oxigênio ligado ao fósforo e a formação de duas ligações de hidrogênio.

Figura 28 – Esquema da molécula glifosato interagindo com o GaNNT, antes e após a relaxação estrutural.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 4.3 resume as energias de ligação E_{lig}^{gga} calculadas por meio da Equação 3.48, a menor distância entre a molécula de glifosato e a parede do nanotubo d_{menor} , a transferência de carga CT e o gap de energia.

Tabela 4 – Energias de ligação (E_{lig}^{gga}), a menor distância entre a molécula de glifosato e a parede do nanotubo (d_{menor}), a transferência de carga (CT) e o gap de energia calculada para todas as configurações apresentadas na Figura 28. Os sinais de menos e mais na carga valores de transferência indicam que a molécula de glifosato recebe ou doa carga eletrônica, respectivamente.

Configuração	E_{lig}^{gga} (eV)	d_{menor} (Å)	CT (e^-)	E_{gap} (eV)
I	-1,70	Ga-O = 1,93 ; N-H = 2,21	+0,450	2,29
II	-1,59	Ga-O = 1,97 ; N-H = 1,44	+0,086	2,68
III	-1,45	Ga-O = 2,00 ; N-H = 1,70	-0,030	2,53

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar as energias de ligação observamos que a configuração (I) é a mais favorável energeticamente, com um valor absoluto de 1,70 eV, seguida pelas configurações (II) e (III), com energias de ligação de em valores absolutos de 1,59 eV e 1,45 eV, respectivamente. Com base nos resultados da energia de ligação, podemos inferir que a interação ocorre por meio de um processo químico. Conforme indicado por Machado et al. [12], valores de energia iguais ou inferiores a 0,83 eV são considerados baixos, o que

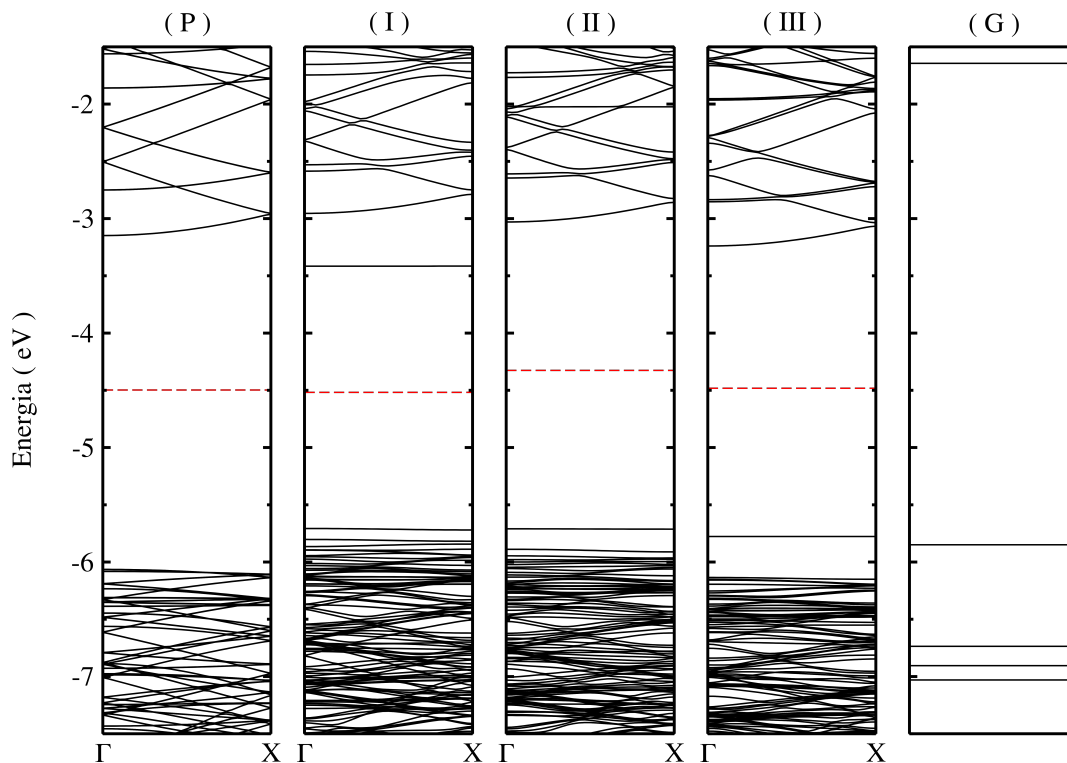
corresponde a um processo físico; para valores maiores, são considerados altos e classificados como processos químicos.

A menor distância entre a molécula de glifosato e a parede do GaNNT 1,93 Å e formada entre o átomo de gálio e o oxigênio para a configuração (I), enquanto que para as configurações (II) e (III) a menor distância é de 1,44 Å e 1,70 Å, respectivamente e formada pelos átomos de nitrogênio do GaNNT e pelo átomo de hidrogênio da molécula. Essas distâncias estão próximas das obtidas por Silva *et al.* [18], que estudaram a interação das moléculas NH₃, NO₂ e SO₂ com o GaNNT por meio de cálculos de primeiros princípios utilizando o funcional GGA para o termo de troca e correlação, obtendo distâncias Ga-O de aproximadamente 1,86 Å e 1,92 Å. Essa concordância reforça a consistência dos resultados obtidos neste estudo em relação à interação entre o glifosato e o nanotubo de GaN.

Consideramos a transferência de carga por meio da análise da população de Mülliken, a qual, embora não forneça valores reais da carga transferida, indica a tendência e a ordem correta do processo de transferência de carga [78]. Ao analisarmos a tabela 4.3, observamos que a molécula de glifosato se comporta como doadora de elétrons nas configurações (I) e (II), doando 0,450 e^- e 0,086 e^- ao GaNNT, respectivamente. Na configuração (III), a molécula se comporta como receptora de elétrons, recebendo 0,030 e^- do GaNNT.

As propriedades eletrônicas da molécula do glifosato interagindo com o nanotubo de GaN foram analisadas por meio das estruturas de bandas. Na Figura 29, temos a estrutura de bandas do GaNNT puro (ver Figura 29 (P)), o qual é semicondutor com gape de energia de aproximadamente 2,91 eV. As estruturas de bandas das configurações (Figuras 29 (I), (II) e (III)) e os níveis de energia da molécula de glifosato (Figura 29 (A)). A Tabela 4.3, lista o gap de energia calculado como a diferença entre o tomo da banda de valência e o fundo da banda de condução, com valores de 2,29 eV, 2,68 eV e 2,53 eV para as configurações (I), (II) e (III), respectivamente. Os sistemas permanecem semicondutores, mas com redução no gap de energia.

Figura 29 – Estrutura de bandas para (P) GaNNT puro e [(I), (II), (III)] para diferentes configurações da molécula de glifosato adsorvida no GaNNT, que correspondem às configurações mostradas na Figura 28 (I), (II) e (III), respectivamente. O nível de Fermi é representado pela linha vermelha horizontal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando diretamente a estrutura de banda do GaNNT puro com o GaNNT com a molécula de glifosato adsorvida, podemos observar algumas mudanças na estrutura de banda, conforme mostra a Figura 29. Na estrutura de banda da Figura 29 (I), que corresponde a banda da configuração (I), podemos observar que um nível fortemente localizado emerge no fundo da banda de condução e outros três níveis surgem no topo da banda de valência, que são níveis característicos de sistemas moleculares. Além desta modificação, o gap de energia diminui para 2,29 eV. Realizamos o plot da densidade de estado local, para melhor elucidar a localização desses níveis de energia na região entre -5,83 eV a -3,33 eV. O plot indica que esses níveis são contribuições dos átomos de carbono e oxigênio da molécula de glifosato, conforme mostrado na Figura 30 (I).

Nas Figuras 29 (II) e (III), que correspondem as estruturas de bandas das configurações (II) - (III), respectivamente, podemos observar que novos níveis de energia apareceram principalmente no topo da banda de valência. Na Figura 29 (I), um nível localizado aparece aproximadamente 1,41 eV abaixo do nível de Fermi e a lacuna de energia é reduzida para 2,68 eV. O plot da densidade de estado local em torno do nível de Fermi, região entre -5,83 eV a -2,88 eV, mostra que as contribuições nessa região são dos átomos de nitrogênio e gálio do GaNNT próximos à região com a molécula adsorvida (ver Figura

30 (II)). Para a estrutura de bandas mostrada na Figura 29 (III), o nível localizado emerge aproximadamente 1,29 eV abaixo do nível de Fermi e o gap de energia é de aproximadamente 2,53 eV. O plot da densidade de estado local, na região entre -5,88 eV a -3,14 eV mostra que a contribuição é exclusiva dos átomos da molécula glifosato, como podemos observar na Figura 30 (III).

Esses níveis emergem entre as regiões -6,0 eV e -5,5 eV nas configurações (I) e (II), inferimos que esses níveis são uma mistura dos níveis da molécula e do nanotubo. Por outro lado, na estrutura de banda da configuração (III) um nível localizado aparece na região entre -6,0 eV e -5,5 eV, e esse nível é característico de um sistema molecular.

Na banda de condução das estruturas de bandas das Figuras 29 (I), (II) e (III), observa-se o surgimento de níveis deslocalizados com a interação da molécula de glifosato com GaNNT. Além disso, notamos o aparecimento de níveis planos (*flats*), características de um sistema molecular, na Figura 29 (I) entre -3,5 eV e -3,0 eV.

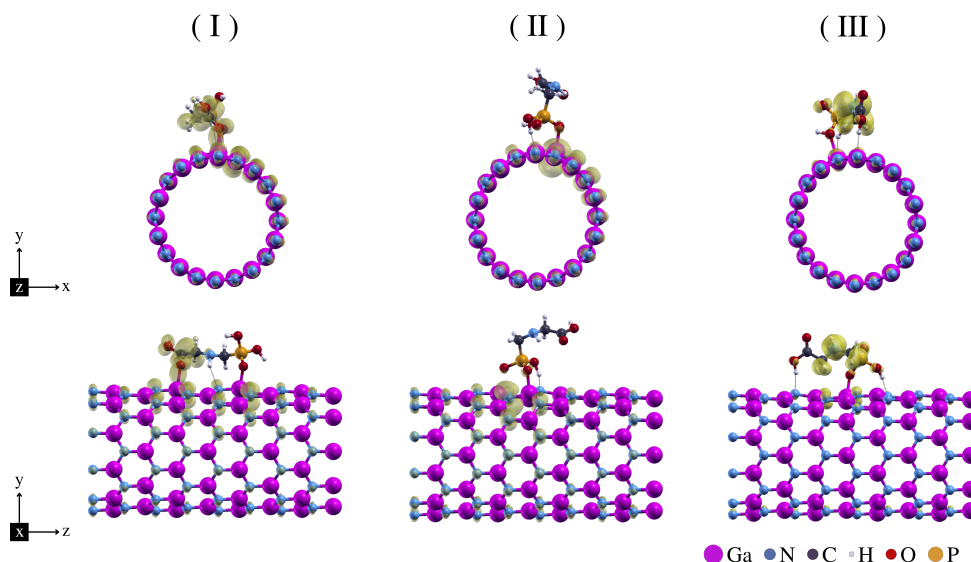
Essas modificações na estrutura de bandas, especialmente a presença de níveis deslocalizados e planos, também se refletem na comparação entre as adsorções das duas moléculas. Observa-se semelhança nas configurações, particularmente na configuração I de ambas, o que sugere que as interações principais estão concentradas no átomo de oxigênio presente nas moléculas. Essa semelhança indica que o mecanismo de interação compartilha características eletrônicas semelhantes entre as duas moléculas.

Para concluir nossa análise, avaliamos a densidade de estados localizados (LDOS) em torno do nível de Fermi nas regiões: -5,75 eV a -3,15 eV (Figura 29 (I)), -5,78 eV a -2,83 eV (Figura 29 (II)) e -6,00 eV a -3,05 eV (Figura 24 (III)). A Figura 30 apresenta o LDOS para cada configuração, evidenciando as características específicas de cada interação e fornecendo um panorama mais detalhado da influência do glifosato no comportamento eletrônico do GaNNT.

A análise da Figura 30 para cada configuração revela os estados que mais influenciaram na mudança das propriedades eletrônicas, indicando os estados específicos que contribuem significativamente para as alterações nas propriedades eletrônicas das configurações:

- Na primeira configuração (Figura 30 (I)), observou-se o surgimento de densidades de estados em torno da molécula, com uma concentração significativa nos átomos de hidrogênio e nitrogênio, além de uma alta densidade nos átomos de oxigênio ligados ao carbono e no próprio carbono. No nanotubo, foram identificados estados ao redor dos átomos de nitrogênio, especialmente na região da interação entre o gálio e o oxigênio. É relevante destacar o aparecimento de uma densidade de estados na região da interação entre o gálio e o oxigênio, sugerindo uma possível ligação química entre a molécula e o nanotubo.

Figura 30 – Densidade de estado local para a molécula de glifosato interagindo com o GaNNT, nas configurações estudadas. Os plots são para as estruturas de bandas das Figuras 29 (I), (II) e (III), respectivamente, nas seguintes regiões: (I) -5,78 eV a -2,83 eV, (II) -6,00 eV a -3,05 eV e (III) -6,00 eV a -3,05 eV. O isovalor utilizado foi $0,0036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ para todas as isosuperfícies.



Fonte: Elaborado pelo autor.

- Na segunda configuração (Figura 30 (II)), foi observada uma densidade de estados relativamente baixa em torno dos átomos de oxigênio ligados ao fósforo. No entanto, no nanotubo, foram identificados estados ao redor dos átomos de nitrogênio, particularmente na região da interação entre o gálio e o oxigênio. Esses resultados sugerem uma interação menos pronunciada entre a molécula e o nanotubo nessa configuração específica.
- Na terceira configuração (Figura 30 (III)), foi observado o surgimento de estados em torno de todos os átomos que compõem a molécula. No nanotubo, foram identificados estados relativamente mínimos ao redor dos átomos de nitrogênio, com exceção daqueles próximos à região da interação entre o gálio e o oxigênio.

Considerando as energias de ligação e as propriedades eletrônicas da interação entre a molécula de glifosato e o nanotubo de GaN, torna-se evidente que essa interação é significativa. A observação do surgimento de níveis localizados e degenerados tanto na banda de condução quanto na de valência, juntamente com o deslocamento do nível de Fermi, reforça a intensidade dessa interação. Esses resultados sugerem que existe uma forte ligação entre a molécula de glifosato e o nanotubo de GaN, indicando um potencial para aprimoramentos adicionais.

5 Conclusão

Neste trabalho, investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas do nanotubo de GaN *zigzag* com vetor quiral (10, 0) em interação com as moléculas dos agrotóxicos glifosato e acefato. Utilizamos a metodologia de cálculo DFT com o código computacional SIESTA e a aproximação GGA para o termo de troca-correlação. Observamos que as propriedades energéticas variam com a localização da molécula em relação ao nanotubo, destacando a influência da orientação geométrica nas interações e como a posição relativa das moléculas pode alterar o comportamento eletrônico e energético do sistema.

A estabilidade do sistema foi analisada com base na energia de ligação. Para a molécula de acefato, todas as três configurações avaliadas resultaram na interação do oxigênio da molécula com o átomo de gálio do nanotubo, por meio de um processo químico. A análise das estruturas de bandas revelou que essa interação introduziu níveis degenerados e níveis retos nas bandas, comparado ao nanotubo puro. A molécula de acefato se comportou como doadora de elétrons, promovendo uma transferência de carga significativa para o nanotubo. Apesar da redução do gap de energia, as propriedades semicondutoras foram preservadas em todas as configurações, mantendo a integridade funcional do nanotubo, o que é crucial para sua aplicação como sensor eletrônico ou filtro seletivo.

Para a molécula de glifosato, também observamos que todas as configurações analisadas resultaram na interação do oxigênio com o átomo de gálio do nanotubo, através de um processo químico. As estruturas de bandas mostraram o surgimento de níveis degenerados e níveis retos, evidenciando o impacto da molécula na densidade de estados do sistema. A molécula de glifosato apresentou um comportamento diferente, agindo tanto como aceitadora quanto como doadora de elétrons, dependendo da configuração avaliada. Assim como para o acefato, houve uma redução do gap de energia, indicando a manutenção das propriedades semicondutoras e a versatilidade do nanotubo frente a diferentes moléculas, o que amplia suas possibilidades de aplicação tecnológica.

O uso de nanotubos de GaN para a filtragem e detecção de agrotóxicos se mostra promissor, pois, em um processo físico, o nanotubo pode ser lavado e reutilizado. No entanto, processos químicos podem alterar suas propriedades eletrônicas e estruturais, o que exige cautela na aplicação prática. Para os casos analisados, as interações químicas não causaram alterações estruturais significativas no nanotubo, preservando sua estabilidade mecânica, o que é um ponto positivo para sua reutilização em múltiplos ciclos de adsorção e detecção.

Dado que os nanotubos de GaN ainda são pouco explorados, há um vasto potencial para novas pesquisas e aplicações tecnológicas. Perspectivas futuras incluem a investigação das propriedades ópticas, que podem ser calculadas para verificar a viabilidade do material como sensor de poluentes. Essas propriedades podem fornecer informações valiosas sobre a sensibilidade e seletividade do nanotubo frente a diferentes moléculas. Adicionalmente, análises detalhadas da interação entre nanotubos de GaN e outras classes de compostos, como fármacos ou outros poluentes emergentes, podem ampliar ainda mais o escopo de aplicações deste material.

Além disso, cálculos de dinâmica molecular em temperaturas elevadas devem ser considerados, visando investigar a estabilidade do nanotubo e a possibilidade de reutilização após sucessivos ciclos de detecção. A capacidade de operar em condições extremas, como altas temperaturas ou ambientes quimicamente agressivos, pode aumentar significativamente o valor prático dos nanotubos de GaN em tecnologias ambientais.

Referências

- [1] BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, [...] e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano 139, n. 5, p. 1-12, 8 jan. 2002. Citado na página 15.
- [2] INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA. Ambiente, trabalho e câncer: aspectos epidemiológicos, toxicológicos e regulatórios / Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. – Rio de Janeiro: INCA, 2021. Citado na página 15.
- [3] LOPES, Carla Vanessa Alves; ALBUQUERQUE, Guilherme Souza Cavalcanti de. Saúde debate, **42**, 518-534, (2018). Citado na página 15.
- [4] CARNEIRO, Fernando Ferreira et al. Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015. Citado na página 15.
- [5] MINISTÉRIO DA SAÚDE. Cartilha sobre impactos dos agrotóxicos na saúde da população e saúde ambiental. Bahia: ministério da saúde. Cartilha. Disponível em: <https://www.saude.ba.gov.br/wp-content/uploads/2021/05/Cartilha-sobre-impactos-dos-agrotoxicos-na-saude-da-populacao-e-saude-ambiental.pdf>. Acessado: 02-07-2024. Citado na página 15.
- [6] MACHADO, Murilo G.; ORRUTÉA, Julia F. G.; PANIS, Carolina. Pollutants, **4**, 302–315, (2024). Citado na página 15.
- [7] MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agrotóxicos. Instituto Nacional de Câncer: ministério da saúde. Disponível em: <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxico>. Acessado: 02-07-2024. Citado 5 vezes nas páginas 15, 29, 30, 31 e 33.
- [8] AIZEN, M. A.; HARDER, L. D. Current Biology, **19**, 11, (2009). Citado na página 15.
- [9] JONES, D. K.; HAMMOND, J. I.; RELYEA, R. A. Environmental Toxicology and Chemistry, **30**, 446-454, (2010). Citado na página 15.
- [10] MERUM, Sireesha; VELURU, Jagadeesh Babu; SEERAM, Ramakrishna. Materials Science and Engineering B, **223**, 43–63, (2017). Citado na página 16.

- [11] HADAVIFAR, Mojtaba; BAHRMIFAR, Nader; YOUNESI, Habibollah; LI, Qin. Chemical Engineering Journal, **237**, 217–228, (2014). Citado na página 16.
- [12] MACHADO, Fernando M.; BERGMANN, Carlos P.; LIMA, Eder C.; ROYER, Betina; SOUZA, Felipe E. de; JAURIS, Iuri M.; CALVETE, Tatiana; FAGAN, Solange B. Physical Chemistry Chemical Physics, **14**, 11139, (2012). Citado 3 vezes nas páginas 16, 56 e 63.
- [13] IIJIMA, S. Nature, **354**, 6348, 56-58, (1991). Citado 2 vezes nas páginas 16 e 19.
- [14] ORDEJÓN, Pablo; ARTACHO, Emilio; SOLER, José M. Physical Review B, **53**, R10441-R10444, (1996). Citado na página 16.
- [15] MARUSKA, H. P. Applied Physics Letters, **15**, 327, (1969). Citado na página 16.
- [16] VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R. Journal of Applied Physics, **94**, 3675, (2003). Citado na página 16.
- [17] YANG, M.; SHI, J-J.; ZHANG, M.; ZHANG, S.; BAO, Z-Q.; LUO, S-J.; ZHOU, T-C.; ZHU, T-C.; LI, X.; LI, J. Chem. and Phy. **138**, 225, (2013). Citado 2 vezes nas páginas 16 e 26.
- [18] SILVA, A. A. J. A.; CAETANO, C. V.; GUERINI, S. J. Mol. Model., **27**, 234, (2021). Citado 5 vezes nas páginas 16, 26, 52, 57 e 64.
- [19] CAETANO, Caio Vinícius; VARELA, Jaldyr de Jesus Gomes; GUERINI, Silvete. Journal of Molecular Modeling, **24**, 192, (2018). Citado 2 vezes nas páginas 16 e 52.
- [20] COLUSSI, M. L.; BAIERLE, R. J.; MIWA, R. H. Journal of Applied Physics, **104**, 033712, (2008). Citado 3 vezes nas páginas 16, 51 e 52.
- [21] COLUSSI, Marcio Luiz. **Estudo teórico da estabilidade e propriedades eletrônicas de defeitos em nanotubos de GaN**. Dissertação (Mestrado em Física) - Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- [22] RIGHETTI, Victor Augusto Nieto. **Caracterização estrutural e magnética de amostras de c-GaN implantadas com Fe, Mn e Cu**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica. São Paulo, 2013. Citado na página 19.
- [23] MORKOÇ, H.; STRITE, S.; GAO, G. B.; LIN, M. E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. J. Appl. Phys., **76**, 1363–1398, (1994). Citado na página 19.
- [24] HOFSTETTER, M. et al. Biochemical and biophysical research communications, **424**, 2, 348–353, (2012). Citado na página 19.

- [25] PEARTON, Stephen J.; ABERNATHY, Cammy R.; REN, Fan. Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics: Springer-Verlag, (2006). Citado 2 vezes nas páginas 16 e 19.
- [26] GOLDBERGER, Joshua; HE, Rongrui; ZHANG, Yanfeng; LEE, Sangkwon; YAN, Haoquan; CHOI, Heon-Jin; YANG, Peidong. Nature, **237**, 217–228, (2003). Citado 5 vezes nas páginas 19, 20, 21, 22 e 23.
- [27] SODRE, J. M.; LONGO, E., TALF, C. A.; MARTINS, J. B. B.; SANTOS, J. D. Comptes Rendus Chimie. **20**, 190, (2017). Citado na página 19.
- [28] RAZEGHI, M.; KUNG, P. *et al.* Nanotechnology, **17**, 54-59, (2006). Citado na página 22.
- [29] RAINA, G.; KULKARNI, G. U.; RAO, C. N. R. Materials Research Bulletin, **39**, 1271-1277, (2004). Citado na página 22.
- [30] LIU, Baodan; BANDO, Yoshio; WANG, Mingsheng; TANG, Chengchun; MITOME, Masanori; GOLBERG, Dmitri. Nanotechnology, 20, 185705. (2009). Citado 2 vezes nas páginas 22 e 26.
- [31] HEMMINGSSON, C. *et al.* Nanotechnology, **22**, 8, 085602, (2011). Citado na página 22.
- [32] LILIENTAL-WEBER, Z.; CHEN, Y.; RUVIMOV, S.; WASHBURN, J. Phys. Rev. Lett. **79**, 2835-2839, (1997). Citado na página 22.
- [33] SOBRINHO, L. C. **Nanoestruturas de carbono interagindo com 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona**: um cálculo de primeiros princípios. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-graduação em Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 26.
- [34] HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. Physical Review Letters, **68**, 10, 1579–1581, (1992). Citado na página 24.
- [35] KHAN, M. A. H.; RAO, M. V. Sensors, **20**, 14, 3889, (2020). Citado na página 26.
- [36] VALEDBAGI, S. H.; ELAHI, S. M.; ABOLHASSANI, M. R.; FATHALIAN, A.; . ESFANDIAR, A. Optical Materials, **47**, 44, (2015). Citado na página 26.
- [37] **The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1948**. Disponível em: www.nobelprize.org/prizes/medicine/1948/muller/biographical. Acessado: 02-07-2024. Citado na página 27.
- [38] RIBEIRO, D. S.; PEREIRA, Tatiana da Silva. Revista De Ciências Da Saúde, **28**, 14–26, (2016). Citado na página 27.

- [39] SOLIVO, L. Revista do PPGDC UNICENTRO, **17**, 11435404, (2024). Citado na página 27.
- [40] LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. DE. Saúde em Debate, **42**, 518–534, (2018). Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- [41] DIRETRIZES PARA O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DA AGROPECUÁRIA BRASILEIRA. [s.l: s.n.]. Disponível em: www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/publicacoes-diversas/diretrizes-para-o-desenvolvimento-sustentavel-da-agropecuaria-brasileira.pdf. Acessado: 02-07-2024. Citado na página 28.
- [42] FUNDAÇÃO HEINRICH BÖLL, *et al.* Atlas dos agrotóxicos 2024. 2. ed., Brasília: Fundação Heinrich Böll, 2024. Citado 9 vezes nas páginas 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35 e 36.
- [43] Agricultura Sustentável Eficiência na Produção e Uso Responsável dos Recursos Naturais. [s.l: s.n.]. Disponível em: www.nature.org/media/brasil/agricultura-sustentavel.pdf. Acessado: 02-07-2024. Citado na página 29.
- [44] RIBEIRO, L. A. DE O. *et al.* Revista Brasileira de Meio Ambiente, **10**, 2, (2022). Citado 2 vezes nas páginas 30 e 33.
- [45] JOSÉ, F. *et al.* Pesticidas, **11**, 17–34, (2001). Citado na página 30.
- [46] MACHADO BAPTISTA, A. *et al.* Ciência Rural, **39**, 955–965, (2009). Citado na página 32.
- [47] AMARANTE JUNIOR, O. P. de *et al.* Química Nova, **25**, 4, 589–593, (2002). Citado na página 34.
- [48] M.S. KHAN, A. SRIVASTAVA. J. of Electroanalytical Chem. **775**, 243, (2016). Citado na página 26.
- [49] PINHAL, Giovanna B.; MARANA, Naiara L.; FABRIS, Guilherme S. L.; SAMBRANO, Julio R. Theoretical Chemistry Accounts, **138**, 31, (2019). Citado na página 26.
- [50] HARRIS, P. J. F. Carbon nanotubes and related structures: New materials for the twentyfirst century, Cambridge University Press, Cambridge, 1999. Citado na página 26.
- [51] REZOUALI, K.; BELKHIR, M. A. Acta Physica Polonica A, **113**, 713–722, (2008). Nenhuma citação no texto.
- [52] GOLDBERGER, Joshua; FAN, Rong; YANG, Peidong. Acc. Chem. Res., **39**, 48, (2006). Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.

- [53] NAM, Chang-Yong; JAROENAPIBAL, Papot; THAM, Douglas; LUZZI, David E.; EVOY, Stephane; FISCHER, John E. *Nano Letters*, **6**, 153–158, (2006). Citado na página 26.
- [54] KRISHNAN, A.; DUJARDIN, E.; EBBESEN, T. W.; YIANILOS, P. N. e TREACY, M. M. J. *Phys. Rev. B*, **58**, 14013-14019, (1998). Citado na página 27.
- [55] TREACY, M. M. J.; EBBSEN, T. W. e GIBSON, J. M. *Nature*, **381**, 678-680, (1996). Citado na página 27.
- [56] KANG, J.W.; HWANG, H.J.; SONG, K.O. *et al.* *Journal of the Korean Physical Society*, **43**, 372-380, (2003). Citado na página 27.
- [57] VIANNA, José David M.; FAZZIO, Adalberto; CANUTO, Sylvio. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. 1ª edição. São Paulo: Editora Livraria da Física, (2004). Citado 9 vezes nas páginas 37, 39, 41, 42, 43, 45, 46, 47 e 49.
- [58] GIUSTINO, F. *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, (2014). Citado 7 vezes nas páginas 37, 42, 45, 46, 47, 48 e 49.
- [59] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. *Annalen der Physik*, **389**, 457-484, (1924). Citado na página 38.
- [60] HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Physical Review*, **136**, B864-B871, (1964). Citado na página 40.
- [61] KOHN, W.; SHAM, L. J. *Physical Review*, **140**, A1133-A1138, (1965). Citado 4 vezes nas páginas 40, 42, 46 e 49.
- [62] RIEBESELL, Janosh. Kohn Sham Cycle. TikZ.net: Graphics with TikZ in LaTeX. Disponível em: <https://tikz.net/kohn-sham-cycle/>. Acessado: 21-06-2024. Citado na página 45.
- [63] JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. *Reviews of Modern Physics*, **61(3)**, 689–746, (1989). Citado na página 46.
- [64] KOHN, W.; SHAM, L. J. *Physical Review*, **140(4A)**, A1133, (1965). Citado na página 46.
- [65] Becke, A. D. *Physical Review A*, **38(6)**, 3098, (1988). Citado na página 46.
- [66] PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868, (1996). Citado 2 vezes nas páginas 46 e 49.

- [67] Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry*, **25**(12), 1463, (2004). Citado na página 46.
- [68] Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry*, **27**(15), 1787–1799, (2006). Citado na página 46.
- [69] MATERIALS SQUARE. 19 Pseudopotential for Efficient Simulation. Disponível em: <https://tikz.net/kohn-sham-cycle/>. Acessado: 21-06-2024. Citado na página 47.
- [70] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; Chiang, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, **43**, 1494-1497, (1979). Citado na página 48.
- [71] TROULLIER, N.; MARTINS, José Luriaas. *Physical Review B*, **43**, 1993-2006, (1991). Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- [72] Soler, José M.; Artacho, Emilio; GALE, Julian D.; GARCÍA, Alberto; JUNQUERA, Javier; ORDEJÓN, Pablo; SÁNCHEZ-PORTAL, Daniel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2745-2779, (2002). Citado na página 49.
- [73] ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. *Physical Review B*, **53**, R10441-R10444, (1996). Citado na página 49.
- [74] SÁNCHEZ-PORTAL, Daniel; ORDEJÓN, Pablo; ARTACHO, Emilio; SOLER, José M. *International Journal of Quantum Chemistry*, **65**, 453-461, (1997). Citado na página 49.
- [75] ARTACHO, Emilio; SÁNCHEZ-PORTAL, Daniel; ORDEJÓN, Pablo; GARCÍA, Alberto; SOLER, José M. *physica status solidi b*, **215**, 809-817, (1999). Citado na página 49.
- [76] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 1982, Acephate. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acephate>. Acessado: 21-06-2024. Citado na página 49.
- [77] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 3496, Glyphosate. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glyphosate>. Acessado: 21-06-2024. Citado na página 49.
- [78] MULLIKEN, R. S. *The Journal of Chemical Physics*, **23**, 1833-1840, (1955). Citado 3 vezes nas páginas 49, 57 e 64.
- [79] KOKALJ, Anton. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **17**, 176-179, (1999). Citado na página 50.

-
- [80] GRACE DEVELOPMENT TEAM. GRaphing, Advanced Computation and Exploration of data - Grace. Disponível em: <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>. Acessado: 21-06-2024. Citado na página 50.
- [81] INKSCAPE PROJECT. Inkscape: Open Source Scalable Vector Graphics Editor. Disponível em: <https://inkscape.org>. Acessado: 21-06-2024. Citado na página 50.
- [82] JUNIOR, Geraldo Braz. Template PPGCC Dissertação. Disponível em: <https://pt.overleaf.com/latex/templates/template-ppgcc-dissertacao/dwmbmfhkhwt>. Acessado: 21-06-2024. Citado na página 50.
- [83] KUMAR, Vijay; SINGH, Simranjeet; SINGH, Rohit; UPADHYAY, Niraj; SINGH, Joginder; PANT, Pramila; SINGH, Ravindra; SRIVASTAVA, Bhavana; SINGH, Arjun; SUBHOSE, V. Journal of Taibah University for Science, **12**, 69-78, (2018) Citado 3 vezes nas páginas 12, 53 e 54.
- [84] FUKUI, K. Science, **218**, 747-754, (1982). Citado na página 54.
- [85] MANDEEP; GULATI, Archa; KAKKAR, Rita. Journal of Nanoparticle Research, **22**, 17, (2020). Citado 3 vezes nas páginas 12, 60 e 61.