

INTERAÇÃO DE POLUENTE AMBIENTAL COM NANOTUBO DE NITRETO DE BORO: UMA ABORDAGEM AB INITIO

INTERACTION OF ENVIRONMENTAL POLLUTANTS WITH BORON NITRIDE NANOTUBE: AN AB INITIO APPROACH

Tony Anderson dos Santos Costa¹

Silvete Coradi Guerini²

Resumo: Com o crescente interesse em nanotecnologia, os nanotubos também passaram a ser assunto de grande relevância partindo do princípio que estes são muito interessantes devido sua versatilidade de potencializar suas aplicações tanto física como química através da alteração das propriedades originais destes materiais. Por outro lado, os contaminantes presentes no meio ambiente são preocupantes porque além de atingirem os corpos d'água podem também afetar diretamente outras regiões como revelam estudos recentes. Assim, se faz necessário a detecção e remoção dessas substâncias tóxicas do meio ambiente. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo analisar através de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas do poluente ambiental 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona interagindo com nanotubo de nitreto de boro. Os nanotubos de nitreto de boro são promissores compostos para uma série de aplicações. Entre estas, podemos destacar a utilização como filtro ou sensores de moléculas tóxicas. A simulação computacional é particularmente importante, uma vez que é capaz de fazer predições de propriedades físico-químicas destes sistemas e garantindo um melhor entendimento dos resultados experimentais. Os resultados mostram que a interação entre a molécula e o BNNT ocorre através de um processo físico.

Palavras-chave: Nanotubos. Nitreto de Boro. Simulação Computacional.

Abstract: With the growing interest in nanotechnology, nanotubes have also become a subject of great relevance, based on the principle that they are very interesting due to their versatility in enhancing their applications, both physical and chemical, by changing the original properties of these materials. On the other hand, contaminants present in the environment are worrying because, in addition to reaching water bodies, they can also directly affect other regions, as recent studies reveal. Thus, it is necessary detect and remove these toxic substances from the environment. Therefore, the present work aims to analyze, through computational simulations based on Density Functional Theory, the electronic, structural and energetic properties of the environmental pollutant 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone interacting with boron nitride nanotube. Boron nitride nanotubes are promising compounds for a number of applications. Among these, we can highlight the use as a filter or sensors of toxic molecules. Computer simulation is particularly important, since it is capable of predicting the physicochemical properties of these systems and ensuring a better understanding of experimental results. The results show that the interaction between the molecule and the BNNT occurs through a physical process.

Keywords: Nanotubes. Boron Nitride. Computer Simulation.

1 - Graduando em Licenciatura em Física pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Membro do grupo Propriedades de Materiais Semicondutores e Nanoestruturados (UFMA). Bolsista do Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica (CNPq) no Laboratório de Simulação Computacional - LSIM / UFMA. Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8708934855860667>. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7804-4957>. E-mail: anderson.tony@discente.ufma.br.

2 - Possui graduação em licenciatura (1995), mestrado (2000) e doutorado (2004) em Física pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Atualmente é professora titular do Departamento de Física da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Docente permanente do Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática da Universidade Federal do Maranhão e docente permanente do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão. Foi coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática da UFMA no período de 2019 à 2021. Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0527275499843168>. ORCID:<https://orcid.org/000-0001-5143-9302>. E-mail: silvete.guerini@ufma.br.

Introdução

Devido ao processo de urbanização, o uso contínuo de água potável tem aumentado cada vez mais, especialmente no que tange a sua qualidade. A desinfecção é um processo importante no tratamento da água potável, de modo a eliminar patógenos e microrganismos. Esta ação antrópica, no entanto, tem o potencial de introduzir novas espécies ao meio ambiente, elevando os riscos aos seres humanos.

A reação de desinfetantes (cloro, cloraminas) com a matéria orgânica presente na água sob a ação de raios ultra violetas pode desencadear uma série de reações indesejadas, formando uma família de compostos de halobenzoquinonas (HBQs), os quais são cancerígenos. Estima-se que estes compostos sejam 10.000 vezes mais tóxicos que os produtos de desinfecção regulamentados (LI, et al., 2015).

Por outro lado, o interesse por materiais em escala nanométrica vem crescendo de forma extraordinária, devido principalmente, às suas potenciais aplicações em diversas áreas científicas e tecnológicas. Através do aprimoramento das técnicas experimentais e computacionais, cada dia mais sofisticados, pesquisadores teóricos e experimentais têm obtido a possibilidade e a habilidade de trabalharem lado a lado. Esta habilidade nos leva a trabalhar a nível molecular ou átomo a átomo, de forma a criar estruturas complexas com controle de sua organização levando a manipulação e entendimento da matéria, sem precedentes.

Nanoestruturas em uma dimensão tal como nanofios e nanotubos têm sido foco de grande procura, devido às suas singulares propriedades físicas e químicas. Por exemplo, eles não são somente excelentes sistemas para estudar o transporte elétrico e térmico no confinamento em uma dimensão, mas, também, em dispositivos de armazenagem eletrônica, óptico-eletrônicos e magnéticos com dimensões em nanoescala. Entre todas as potenciais aplicações, os sensores em nanoescalas biológicos e os químicos são geralmente considerados como uma das importantes áreas da nanociência para entrar na aplicação prática (YANG, et al., 2011).

O nitreto de boro (BN) é um composto químico constituído de iguais proporções de átomos de boro e de átomos de nitrogênio, possui formas estruturais semelhantes ao carbono, a fase hexagonal (h-BN) é estruturalmente similar ao grafite e a fase cúbica (c-BN) é similar ao diamante. O BN na fase c-BN apresenta características muito interessantes, tais como: é um material bastante duro, perdendo somente para o diamante, é quimicamente inerte com o ferro ou ligas ferrosas (possui maior resistência à oxidação do que o carbono), também possui alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alto ponto de fusão, não tóxico, baixa expansão térmica e possui grande gap de energia (aproximadamente 6,4 eV), podendo ainda ser dopado tanto por impurezas do tipo-p quanto do tipo-n (COUTINHO, et al., 2009).

Os nanotubos de BN (BNNT's) foram teoricamente propostos em 1994 e sintetizados em 1995. Desde então, despertaram muita atenção e vários estudos foram realizados com os BNNT's. Os nanotubos de BN são estruturas que apresentam interessantes propriedades físicas e químicas, assim como os nanotubos de carbono. Atualmente os materiais de BN são usados em materiais isolantes, diodos ópticos que operam na faixa ultravioleta, detectores UV, indústria de cosméticos, sensores, ferramentas de corte, substratos para dispositivos eletrônicos e lubrificantes (BLASÉ, et al., 1994).

As estruturas na forma de zig-zag dos BNNTS são mais estáveis do que os seus homólogos de carbono em termos de estabilidade térmica e química. Outra vantagem sobre os BNNTs é que não exigem a escolha de uma quiralidade específica devido à invariância das propriedades ópticas e eletrônicas, como é o caso dos nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991), o que torna os BNNTs superiores aos nanotubos de carbono para uma série de aplicações optoeletrônicas. Os BNNTs também possuem extensa área superficial, bem como propriedades físicas e morfológicas interessantes. Sua dimensão inerente e oca geometria podem torná-los extremamente atraentes como suportes para catalisadores heterogêneos (BLASÉ, et al., 1994). Na verdade, BNNTs possuem alta estabilidade química e uma forte resistência à oxidação, fazer BNNTs é altamente apropriado para a construção de nanocabos de isolamento, um assunto que tem atraído a atenção (BLASÉ, et al., 1994).

Os nanotubos de BN, diferentemente dos nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991), são sempre semicondutores, com gap de energia de aproximadamente 5,5 eV (COUTINHO, et al., 2009). O valor do gap aumenta conforme aumenta o diâmetro do nanotubo, rapidamente se aproximando do valor do h-BN. Os nanotubos de BN são materiais com características como alta estabilidade estrutural e são energeticamente estáveis, sendo de grande interesse para muitas aplicações tecnológicas, podendo ser exploradas suas propriedades físicas e químicas (BLASÉ, et al., 1994).

Devido a potenciais aplicações de nanotubos de BN, neste trabalho realizamos um estudo, através de simulação computacional, da adsorção de poluentes ambientais tais como as halobenzoquinonas (HBQs), em particular 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (DCBQ). As HBQs são formadas através de reações entre o cloro e a matéria orgânica natural presente na água. Evidências mostram que as HBQs foram detectadas em água potável tratada e espécies reativas com oxigênio que causam danos ao DNA celular e proteínas (WANG, et al., 2015).

Material e método

Neste estudo investigamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do BNNT (8,0) interagindo com DCBQ. O sistema considerado contém 140 átomos, sendo 12 átomos para a molécula DCBQ e 128 átomos para o BNNT (8,0). Para tanto fizemos uso de simulações computacionais *ab initio* baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT) (HOHENBERG e KOHN, 1965) implementado no código computacional SIESTA (ARTACHO, et al., 1999). As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo atômicos dupla zeta mais polarização (DZP) (SOLER, et al., 2002). Para o potencial de troca e correlação, utilizamos a aproximação da densidade local (LDA) (PERDEW e ZUNGER, 1981) e o pseudopotencial de norma conservada foi utilizado para descrever a interação entre os elétrons de caroço e os elétrons de valência (TROULLIER e MARTINS, 1991). A energia de ligação calculada para determinar a estabilidade dos sistemas foi obtida através da equação:

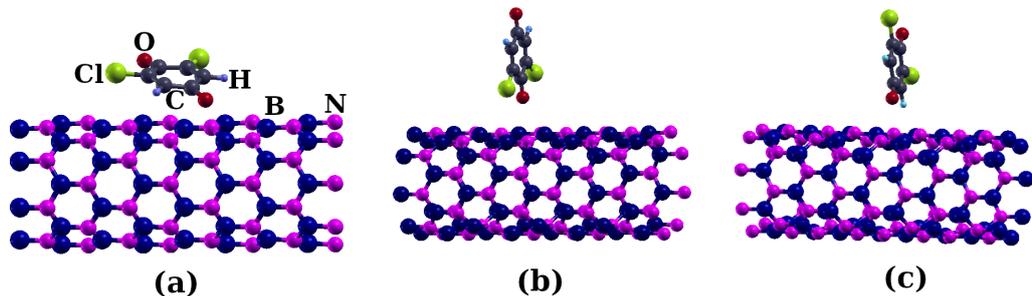
$$E_B = E_T[\text{BNNT} + \text{DCBQ}] - E_T[\text{BNNT}] - E_T[\text{DCBQ}] \quad (1)$$

sendo o termo $E_T[\text{BNNT} + \text{DCBQ}]$ a energia total para o sistema BNNT mais a molécula de DCBQ; $E_T[\text{BNNT}]$ a energia total do BNNT puro; e $E_T[\text{DCBQ}]$ a energia total da molécula de DCBQ isolada.

Resultados e discussão

A Figura 1 (a), (b) e (c) mostra as configurações mais favoráveis energeticamente com as distâncias entre o BNNT e a molécula DCBQ listadas na Tabela 1. Observando a Tabela 1 percebemos as distâncias entre a molécula DCBQ e o BNNT são de 2,86 Å (Figura 1(a)), 2,70 Å (Figura 1(b)) e 2,20 Å (Figura 1 (c)), respectivamente.

Figura 1. Esquema das configurações geométricas favoráveis energeticamente da DCBQ interagindo com BNNT (8,0)



Fonte: Tony Anderson dos Santos Costa (2022).

Na Tabela 1 listamos os valores da energia de ligação (EB) obtidos através da Equação 1 para as configurações mostradas na Figura 1. Através dos valores da energia de ligação percebemos que a configuração (a), ou seja, a configuração em que a DCBQ está paralela ao BNNT, Figura 1(a), se mostrou a mais estável energeticamente, quando comparadas as outras configurações estudadas.

Ao analisarmos as energias de ligação levaremos em consideração os critérios estabelecidos por Machado e colaboradores (2012), os quais sugerem que se os valores obtidos para a energia de ligação forem $\geq 0,83$ e V são considerados baixos, e assim a interação ocorre via processo físico. Por outro lado, valores de energia de ligação $\leq 0,83$ e V são considerados altos, e desta forma o processo de adsorção é considerado processo químico.

Tabela 1. Energia de ligação E_b , distância D entre a DCBQ e o BNNT e gap de energia G das configurações mostradas na Figura 1

Configuração	E_b (eV)	D (Å)	G (eV)
(a)	-0,74	2,86	1,31
(b)	-0,40	2,70	1,08
(c)	-0,33	2,20	1,32

Fonte: Tony Anderson dos Santos Costa (2022).

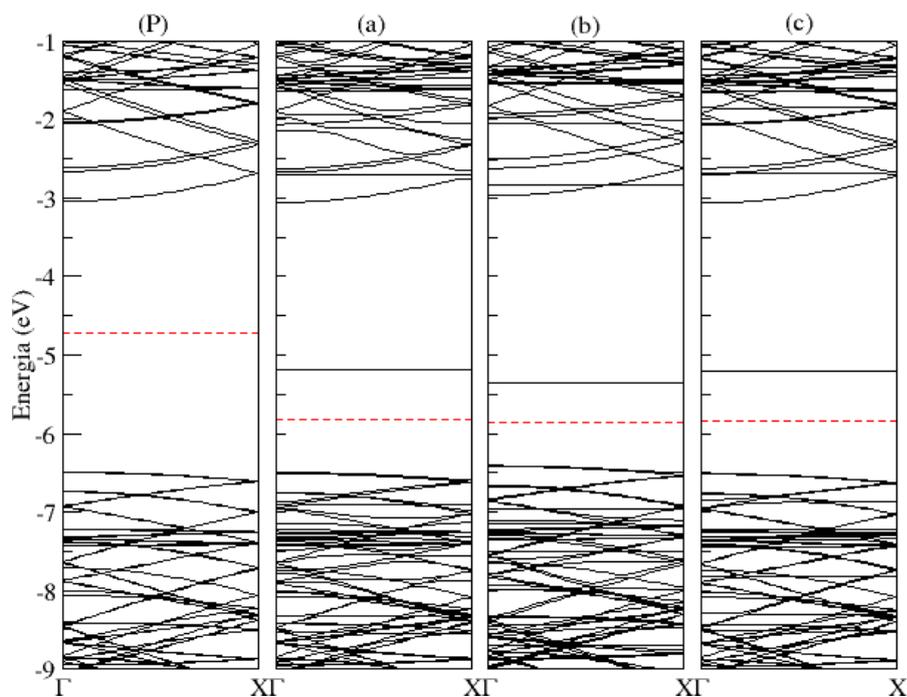
As propriedades eletrônicas do BNNT interagindo com a molécula DCBQ são analisadas através da estrutura de banda. Na Figura 2 (P) plotamos a estrutura de banda do nanotubo puro, para fins de comparação. O sistema é semicondutor com um gap de energia, calculado como a diferença entre o topo da banda de valência e fundo da banda de condução, de 3,45 e V. Esse valor está em concordância com dados da literatura para BNNT (8,0) (Coutinho et al, 2022).

A Figura 2 (a) mostra a estrutura de banda do BNNT mais a molécula DCBQ, predita para ser a mais favorável energeticamente. Comparando diretamente as estruturas de banda da Figura 2 (P) e Figura 2 (a), podemos observar que mudanças ocorrem, tanto na banda de valência como na banda de condução. A estrutura de banda da molécula DCBQ interagindo com o nanotubo (Figura 2 (a)) mostra a presença de níveis de energia localizados, na região do gap de energia e em -2,70 eV. O surgimento desses níveis é devido à presença da molécula. No topo da banda de valência também ocorrem mudanças, pois podemos observar níveis degenerados devido a interação da molécula com BNNT. A Figura 2 (a) também mostra o deslocamento do nível de Fermi para a banda de valência, quando comparamos diretamente as estruturas de banda do nanotubo puro com o nanotubo interagindo com a molécula DCBQ.

Na Figura 2 (b) e (c) temos plote da estrutura de banda correspondendo as configurações

mostradas na Figura 1 (b) e (c), respectivamente. Podemos observar que, como no caso da Figura 2 (a), surge no gap de energia um nível localizado devido a presença da molécula DCBQ.

Figura 2. Estrutura de bandas para (P) BNNT (8,0) puro, (a)-(c) BNNT interagindo com a molécula DCBQ correspondendo as configurações mostradas na Figura 1 (a)-(c), respectivamente. A linha pontilhada em vermelho representa o nível de Fermi



Fonte: Tony Anderson dos Santos Costa (2022).

Embora os resultados indicam que a estrutura de banda de BNNT (8,0) puro foi modificada com a adsorção da molécula DCBQ, o sistema permanece semiconductor, embora o gap de energia seja reduzido para 1,31 eV (Figura 2 (a)) 1,08 eV (Figura 2 (b)) e 1,32 eV (Figura 2 (c)). Os níveis que são introduzidos na região do gap, são níveis de defeitos provenientes da molécula e esses níveis contribuem para redução do gap de energia.

Os resultados apresentados neste trabalho fornecem evidências de como a adsorção de DCBQ ocorre em BNNT. Semelhante ao presente estudo, análise anteriores considerando diferentes contaminantes (CASTRO, et al., 2017; CASTRO, et al., 2020; SILVA, et al., 2021) demonstraram que, em geral, ocorre adsorção física das moléculas em nanoestruturas, mostrando que a molécula não terá seus princípios ativos modificados, que é um fator desejado para proporcionar a dessorção desses contaminantes, isso facilita a remoção do contaminante adsorvido na superfície das nanoestruturas, potencializando as nanoestruturas para serem utilizadas como filtro reutilizável no tratamento de água. Os resultados aqui apresentados são muito promissores uma vez que sugerem que os BNNTs são potenciais adsorventes para a remoção de DCBQ e podem fornecer informações sobre o desenvolvimento de nanofiltros para purificação de água no futuro.

Conclusão

Neste trabalho utilizamos cálculos de *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade, para investigar as interações do nanotubo de BN com a molécula DCBQ. Para todos os sistemas estudados as distâncias mínimas entre BNNT e DCBQ foram da ordem 2,86 Å e as energias de ligação foram inferiores a 0,83 eV, indicando que a adsorção ocorre através de processo físico.

A análise da estrutura de bandas do DCBQ interagindo com o BNNT mostra que novos níveis de energia surgem quando comparamos com a estrutura de banda do nanotubo puro. Quanto ao gap, observamos que a propriedade semicondutora do nanotubo foi mantida embora o gap de energia foi reduzido de maneira significativa.

Aqui inferimos que a ausência de ligações químicas entre o BNNT e a DCBQ é uma das condições necessárias para usar o BNNT como um possível nanofiltro para remoção de DCBQ da água.

As nanoestruturas possuem potencial para causar uma revolução nas ciências, em mais diversas áreas do conhecimento (algumas, inexploradas). Esperamos com esse trabalho contribuir para a evolução do conhecimento mediante a modelagem molecular dos sistemas, possibilitando novas aplicações, em especial, para a solução de problemas ambientais como aqui abordados.

Referências

BLASÉ, X., RUBIO, A., LOUIE, S.G. and COHEN, M.L. Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes. **Europhysics Letters**, v. 28, p. 335, 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/28/5/007>. Acesso em: 20 nov. 2022.

CASTRO, S. M.; ARAUJO, A. B.; NOGUEIRA, R. F. P.; GUERINI, S. Adsorption of triclosan on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 519, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433217302386?via%3Dihub>. Acesso em: 20 nov. 2022.

CASTRO, S.; RIBEIRO, H.; ARAUJO, A.; GUERINI, S. Ab initio Study of 17 α -Ethinylestradiol and Estrone Molecules Interacting with Single Wall Carbon Nanotube. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 768, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/QmLRcMGdKsX68prfMpcmgrn/?lang=en>. Acesso em: 20 nov. 2022.

COUTINHO, S. S.; LEMOS, V.; GUERINI, S. Band-gap tunability of a (6,0) BN nanotube bundle under pressure: Ab initio calculations. **Physical review B**, v. 80, p.193408, 2009. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.80.193408>. Acesso em: 20 nov. 2022.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864, 1964. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.136.B864>. Acesso em: 20 nov. 2022.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/354056a0>. Acesso em: 10 fev. 2021.

LI, J.; WANG, W.; MOE, B.; WANG, H.; LI, and X.-F. Chemical and Toxicological Characterization of Halobenzoquinones, an Emerging Class of Disinfection Byproducts. **Chemical Research in Toxicology**, v. 28, n. 3, p. 306, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/tx500494r>. Acesso em: 20 nov. 2022.

MACHADO, F.M. et al. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 31, p. 11139, 2012. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/cp/c2cp41475a>. Acesso em: 20 nov. 2022.

PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981. Disponível em: <https://>

journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.23.5048. Acesso em: 20 nov. 2022.

SILVA, A. J.A.; CAETANO, C. V.; GUERINI, S. Energetic and electronic properties of NH₃, NO₂ and SO₂ interacting with GaN nanotube: a DFT study. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 8, p. 234, 2021. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34331141/>. Acesso em: 20 nov. 2022.

SOLER, J.M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0111138>. Acesso em: 20 nov. 2022.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. **Physical review B**, v. 43, n. 11, p. 8861, 1991. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.43.8861>. Acesso em: 20 nov. 2022.

WANG, *et al.* Precursors of Halobenzoquinones and Their Removal During Drinking Water Treatment Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 9898, 2015. Disponível em: <https://europepmc.org/article/med/26196663>. Acesso em: 20 nov. 2022.

YANG, S. T.; YANG, S. T.; WANG, H.; WANG, Y.; NIE, H.; LIU, Y. Removal of carbon nanotubes from aqueous environment with filter paper. **Chemosphere**, v. 82, n. 4, p. 621, 2011. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21071063/>. Acesso em: 20 nov. 2022.

Recebido em: 30 de novembro de 2022.

Aceito em: 20 de janeiro de 2023.