

ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DO BISFENOL NO GRAFENO OU BETA-CICLODEXTRINA

Janine Oliveira de Senne¹, Mariana Zancan Tonel², Ivana Zanella da Silva³,
Solange Binotto Fagan⁴

RESUMO

O bisfenol-A (BPA) é uma molécula orgânica amplamente usada na indústria em geral, pois é capaz de transformar plásticos rígidos em maleáveis. No entanto, não se ligam quimicamente ao produto e, conseqüentemente, liberam-se no ambiente e contaminam a água, alimentos, solo e ar. A sua ingestão pode estimular uma funcionalidade semelhante ao hormônio estrogênio, agindo como desregulador endócrino e conseqüentemente pode resultar em doenças hepáticas, renais e até câncer. Neste trabalho avaliamos por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), através do programa SIESTA a interação da beta-ciclodextrina (β -CD) e /ou grafeno (GR) com a molécula de bisfenol-A (BPA). Nossos resultados mostram que em todas as configurações as energias de ligação ficaram menores que 1,50 eV, indicando que é uma interação fraca, ou seja, uma adsorção física, assim tanto o grafeno quanto a beta-ciclodextrina são promissores na remoção do bisfenol-A.

Palavras-chave: Ftalato; Nanotecnologia; Aplicações ambientais; Propriedades Eletrônicas; Simulação computacional.

Eixo Temático: Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável.

¹ Aluna de Iniciação Científica (PROBIC-Fapergs) do curso de Física Médica - Universidade Franciscana. E-mail: j.senne@hotmail.com.

² Bolsista de pós-doutorado na Universidade Franciscana– marianazonel@gmail.com.

³ Colaboradora. Docente do programa de Pós-graduação em Nanociências- ivanazanella@gmail.com.

⁴ Orientadora. Docente do programa de Pós-graduação em Nanociências– solange.fagan@gmail.com.

1. INTRODUÇÃO

A sociedade atual tem contato com o plástico há mais de 100 anos, desde a sua descoberta em 1869. A produção mundial de plástico passou de 1,5 milhões de toneladas em 1950 para 460 milhões em 2019. Dentre esses plásticos, as embalagens desempenham um papel muito importante na indústria em geral, devido a suas múltiplas funções (MURATA et al., 2011).

Os plásticos de maneira geral, apresentam características distintas, com propriedades únicas, sendo produzidos a partir de vários polímeros e aditivos utilizados para melhorar flexibilidade, cor, durabilidade, entre outros. Dentro do contexto as embalagens de plástico, as de armazenamento de alimentos despertam uma grande preocupação devido a aditivos que podem migrar com o tempo e contaminar o alimento ou a bebida armazenada, devido a um aumento da temperatura ou pressão mecânica (FASANO et al., 2012). Um destes aditivos é o Bisfenol-A (BPA), que é capaz de transformar plásticos rígidos e maleáveis, mas ele não se liga quimicamente ao produto, contaminando meio ambiente e os seres humanos (VANDENBERG et al., 2007) (ZHOU et al., 2019).

O BPA é o monômero base para a síntese de materiais que estão em contato direto com os alimentos. Recentes estudos mostram que o BPA pode agir como um desregulador endócrino (XAVIER, 2011), e também afeta o sistema reprodutivo masculino causando a diminuição dos espermatozoides (ADOAMNEI et al., 2018). Além disso, o BPA é um possível carcinógeno humano na mama e na próstata (SEACHRIST et al., 2016). Métodos eficazes de remoção do BPA devem ser estudados, nesse contexto, os nanomateriais são promissores para esta aplicação, entre eles podemos destacar os grafeno (GR) e a beta-ciclodextrina (β -CD).

O GR vem atraindo a atenção dos pesquisadores devido a suas propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, ópticas, eletrônicas e estruturais (DE MORAES et al., 2019, GEIM, 2009, CASTRO NETO et al., 2009, GEIM, 2009). Este nanomaterial, consiste em uma camada monoatômica de átomos de carbono de forma hexagonal e bidimensional (2D), possui uma alta área superficial, sendo que cada carbono da rede pode ser um ponto de interação (REMAP et al., 2016).

Já a β -CD faz parte das ciclodextrinas, oligossacarídeos cíclicos possuem em sua estrutura grupos de hidroxila primários e secundários orientados para o exterior, assim possuem exterior hidrofílico e uma camada interna hidrofóbica, essa cavidade permite o encapsulamento de substâncias (FRACETO et al., 2007). A β -CD, é a ciclodextrina mais amplamente utilizada na complexação com várias classes de fármacos, pois é a que apresenta uma maior estabilidade .

GR e ciclodextrinas são nanomateriais potenciais para a adsorção ou inclusão de moléculas, principalmente compostos orgânicos como os ftalatos e o BPA que representam grande impacto ambiental e necessitam de uma adsorção seletiva (OLMO et al., 1998, ERDŐS et al., 2020). Além disso, esses nanomateriais são promissores para interações via interações do tipo π - π , interações de hidrogênio (DE MORAES et al., 2019).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é analisar as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais dos sistemas resultantes do BPA com a β -CD e o GR por meio de simulações computacionais. O intuito de juntamente com a pesquisa experimental poder criar meios de remoção do aditivo Bisfenol-A. evitando assim a contaminação humana e do meio ambiente.

2. METODOLOGIA

Avaliamos a interação do bisfenol com a beta-ciclodextrina e o grafeno ou através de cálculos de primeiro princípio, com base na densidade teoria funcional (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) a fim de obter as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas. Usamos o programa SIESTA (Spanish

Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms) (SOLER et al., 2002), que realiza cálculos autoconsistentes resolvendo as equações de Kohn-Sham com spin polarizado usando conjuntos de bases orbitais numéricas atômicas. Em todas as simulações usamos uma base zeta mais uma função polarizada (DZP) definida para descrever os pseudo-orbitais. Para representar a carga eletrônica no espaço real, foram utilizados 200 Ry da grade de corte. Para o potencial de troca e correlação, foi utilizada uma aproximação de densidade local (LDA) com a parametrização de Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981). Todas as estruturas atômicas foram relaxadas até que as forças residuais fossem menores que 0,05 eV/Å para todos os átomos. Para calcular a energia de ligação, foi calculada conforme a equação abaixo:

$$E_b = E_{\text{BPA}+\beta\text{-CD/grafeno}} - E_{\text{BPA}} - E_{\beta\text{-CD/grafeno}}$$

onde $E_{\text{BPA}+\beta\text{-CD/grafeno}}$ é a energia da interação do BPA com o grafeno (ou $\beta\text{-CD}$) e a E_{BPA} e $E_{\beta\text{-CD/grafeno}}$ são os valores das energias isoladas. Metodologia semelhante já publicada pelo grupo (TONEI et al., 2017) (MACHADO et al., 2016).

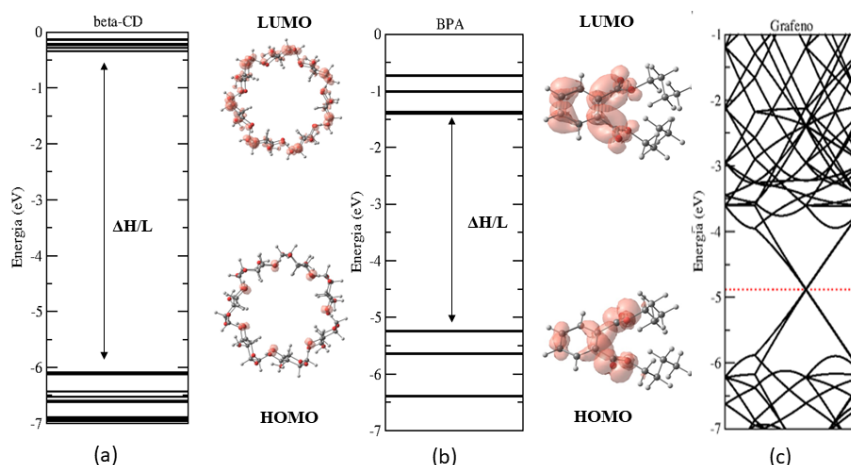
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente avaliamos as propriedades eletrônicas e estruturais das estruturas do BPA, GR e $\beta\text{-CD}$ isoladas (Figura 1) e do (GR). A partir da análise das propriedades foram estudadas diferentes configurações para as interações do BPA com GR e $\beta\text{-CD}$.

Os resultados mostram que a molécula isolada de BPA apresenta uma diferença HOMO (“*highest occupied molecular orbital*”- orbital molecular mais alto ocupado)/LUMO (“*most unoccupied molecular orbital*”- orbital molecular mais desocupado) de 3.84 eV. Após realizamos o plot de carga na região do HOMO e do LUMO. A carga tanto no HOMO como no LUMO fica concentrada sobre a parte central da molécula.

A β -CD isolada apresenta uma diferença HOMO/LUMO de 5,74 eV. O plot da carga no HOMO fica concentrada sobre a cavidade menor sobre os átomos de oxigênio, já no LUMO fica concentrada na região da cavidade maior. Já o GR é um semi-metal de gap nulo, a *plot* da carga tanto no HOMO como no LUMO fica distribuída uniformemente sobre os átomos de carbono.

Figura 1: Níveis de energia, com destaque para destaque do HOMO/LUMO. (a) β -CD, (b) BPA e (c) (GR) isolados, bem como os níveis energéticos e o plot da carga.



Fonte: Construção do autor

Figura 1-a- Tabela das propriedades eletrônicas e estruturais do BPA, β -CD e do GR.

Após a análise das estruturas isoladas, avaliamos a interação do BPA com a β -CD, para isso estudamos 5 configurações distintas (Figura 2-a) e também avaliamos a interação do BPA com o GR (Figura 2-b). Os resultados das energias de ligação, menor distância, transferência de carga diferença HOMO/LUMO encontram-se na Tabela 1(Figura 2-c).

Figura 2-a- Configurações relaxadas da β -CD com o BPA.

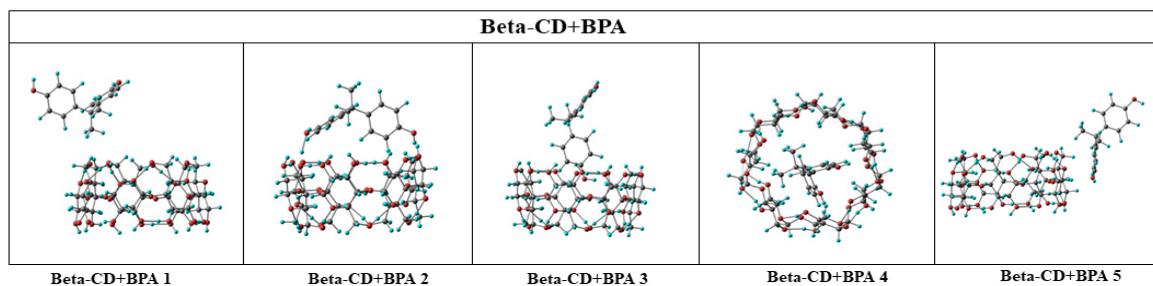
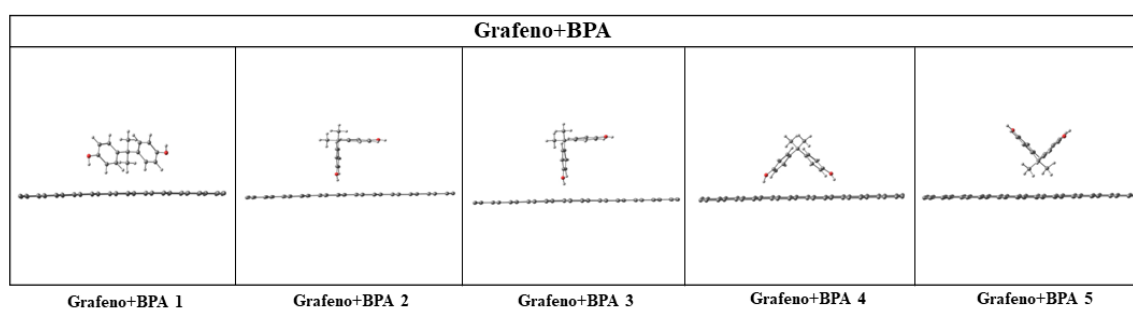


Figura 2-b- Configurações relaxadas do BPA com o GR.



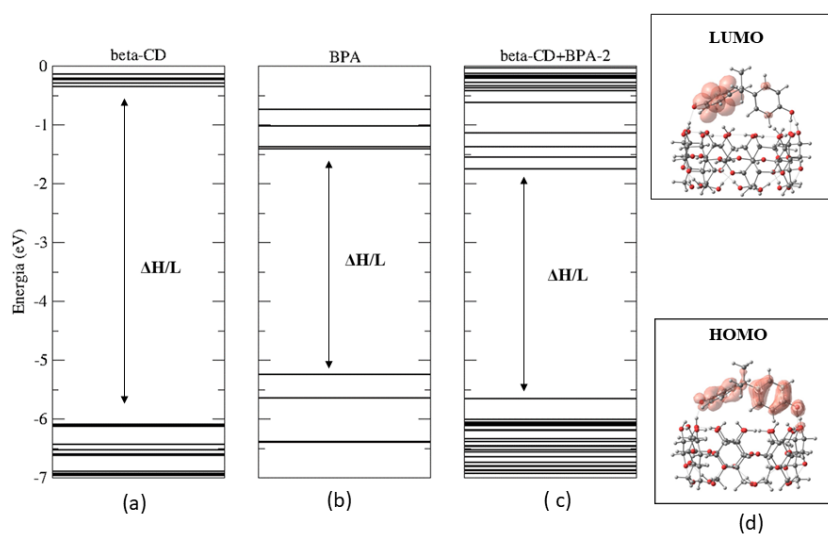
Fonte: Construção do autor

Tabela 1: Energia de ligação (eV), menor distância (Å), transferência de carga (e^-) e diferença HOMO/LUMO (eV) para as configurações estudadas da β -CD e o GR interagindo com a BPA.

| Configuração | Distância (Å) | $E_{total}(eV)$ | $\Delta Q (e^-)$ | $\Delta H/L(eV)$ |
|-------------------|---------------|-----------------|------------------|------------------|
| β -CD+BPA 1 | 2,46 | -0,14 | 0,03 | 3,81 |
| β -CD+BPA 2 | 1,45 | -1,55 | 0,01 | 3,91 |
| β -CD+BPA 3 | 2,73 | -0,18 | 0 | 3,82 |
| β -CD+BPA 4 | 1,6 | -1,17 | 0,17 | 3,58 |
| β -CD+BPA 5 | 2,53 | -0,48 | -0,06 | 3,67 |
| GR+BPA 1 | 2,39 | -0,60 | 0,18 | - |
| GR+BPA 2 | 2,07 | -0,35 | 0,13 | - |
| GR+BPA 3 | 2,17 | -0,32 | 0,10 | - |
| GR+BPA 4 | 2,12 | -0,76 | 0,21 | - |
| GR+BPA 5 | 2,64 | -0,34 | 0,07 | - |

A configuração que apresentou a maior estabilidade foi a β -CD+BPA-2 (Figura 3) com uma energia de ligação de -1,55 eV. Nessa configuração o BPA interagiu com a maior cavidade da β -CD, com distância de ligação de 1,45 Å, energia de ligação de -1,55 eV, transferência de carga de 0,01 (e^-). As propriedades eletrônicas demonstram que a diferença HOMO/LUMO é de 3,91 eV. O plot da carga na região do HOMO e no LUMO mostram que a carga fica localizada somente sobre a molécula de BPA. Os resultados das propriedades eletrônicas, transferência de carga e plot da carga demonstram que a interação é fraca, ou seja, uma adsorção física.

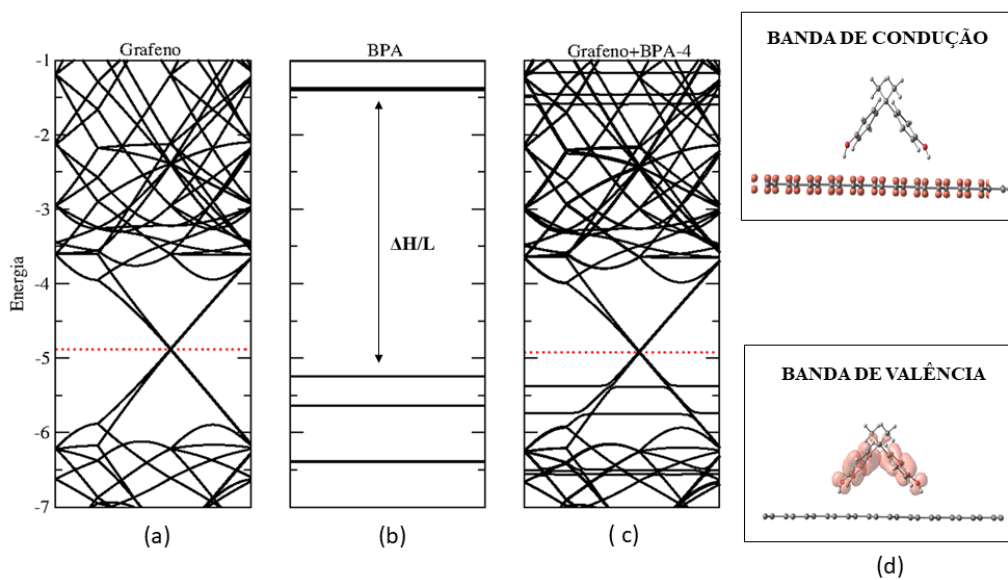
Figura 3-Níveis de energia, (a)BPA ,(b) β -CD,(c) β -CD+BPA 2 configuração mais estável da interação da Beta-CD com o BPA, (d) variação HOMO/LUMO.



Fonte: Construção do autor

No caso grafeno foram avaliadas cinco configurações distintas. A configuração que apresentou maior estabilidade foi a configuração 4 (Figura 4), apresentando menor distância de 2,12 Å, energia de ligação de 0,76 eV, transferência de carga de 0,21 e^- . O plot da carga demonstra que a carga na tanto na banda de valência como na banda de condução ficam sobre o grafeno.

Figura 4- Bandas de energia do (a) GR, (b) BPA, (c) GR+BPA 4 (configuração mais estável). (d) Plot da carga na região do HOMO e LUMO.



Fonte: Construção do autor

Cortés-Arriagada e colaboradores (CORTÉS-ARRIAGADA; SANHUEZA; SANTANDER-NELLI, 2013) avaliaram o grafeno puro e derivados com o BPA através de cálculos de DFT com o funcional GGA. Os autores mostram que a adsorção mais forte ocorreu no plano basal do grafeno, devido a interações do tipo $\pi-\pi$ e ligações de hidrogênio. Os resultados colaboram com os resultados do presente estudo.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliamos por meio de cálculos de primeiros princípios a interação do BPA com o GR e/ou β -CD. A partir das simulações computacionais *ab initio*, as interações do BPA com a e com o GR observa-se que temos uma adsorção física ou seja uma interação fraca, dentre as configurações do BPA com a β -CD pode-se observar que a configuração 2 é a mais estável pois apresenta energia de ligação de 1,55 eV. Já a interação do grafeno com o BPA a configuração que se mostrou mais estável é a configuração 4 com energia de ligação de 0,77 eV.

Desta forma, podemos concluir que o GR e a β -CD são nanomateriais promissores para a remoção do β -CD, assim esse estudo pode contribuir para estudos futuros experimentais na adsorção do bisfenol-a.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CENAPAD-SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo) e à UFN (Universidade Franciscana) pelo espaço computacional, e às agências brasileiras CNPQ, CAPES e Fapergs pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ADOAMNEI, E. et al. Urinary bisphenol A concentrations are associated with reproductive parameters in young men. **Environmental Research**, v. 161, p. 122–128, fev. 2018.

CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 14 jan. 2009.

CORTÉS-ARRIAGADA, D.; SANHUEZA, L.; SANTANDER-NELLI, M. Modeling the physisorption of bisphenol A on graphene and graphene oxide. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 9, p. 3569–3580, set. 2013.

DE MORAES, E. E. et al. Density functional theory study of π -aromatic interaction of benzene, phenol, catechol, dopamine isolated dimers and adsorbed on graphene surface. **Journal of Molecular Modeling**, v. 25, n. 10, p. 302, out. 2019.

ERDŐS, M. et al. Inclusion Complexation of Organic Micropollutants with β -Cyclodextrin. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 124, n. 7, p. 1218–1228, 20 fev. 2020.

FASANO, E. et al. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. **Food Control**, v. 27, n. 1, p. 132–138, set. 2012.

FRACETO, L. F. et al. Caracterização do complexo de inclusão ropivacaína: beta-ciclodextrina. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1203–1207, out. 2007.

GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. **Science**, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 19 jun. 2009.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Alizarin Red S Dye by Carbon Nanotubes: An Experimental and Theoretical Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 32, p. 18296–18306, 18 ago. 2016.

OLMO, M. D. et al. The Use of β -Cyclodextrin Inclusion Complexes for the Analysis of Bisphenol a Residues in Water by Spectrofluorimetry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 69, n. 1, p. 99–110, jan. 1998.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 15 maio 1981.

REMAP, et al. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2 (2016) 54–57 ISSN 1809-8797

SEACHRIST, D. D. et al. A review of the carcinogenic potential of bisphenol A. **Reproductive Toxicology**, v. 59, p. 167–182, jan. 2016.

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. 2745–2779, 25 mar. 2002.

TONEL, M. Z. et al. A first-principles study of the interaction of doxorubicin with graphene. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1115, p. 270–275, set. 2017.

VANDENBERG, L. N. et al. Human exposure to bisphenol A (BPA). **Reproductive Toxicology**, v. 24, n. 2, p. 139–177, ago. 2007.

XAVIER, T.M.R.X .**Mineralização de Tinol e bisfenol-A via ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio. Dissertação** - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de Sao Paulo, Piracicaba, 2011

ZHOU, Y. et al. Adsorptive removal of bisphenol A, chloroxylenol, and carbamazepine from water using a novel β -cyclodextrin polymer. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 170, p. 278–285, abr. 2019.