

EFEITOS DA GEOMETRIA DE NANOTUBOS DE CARBONO NA ADSORÇÃO DE DICLOFENACO POTÁSSICO NA ÁGUA

PATRICK R. B. CÔRTEES¹; MATEUS H. KÖHLER²; JOSÉ R. BORDIN³

¹Universidade Federal de Pelotas – patrick.cortes@hotmail.com

²Universidade Federal de Santa Maria – mateus.kohler@ufsm.br

³Universidade Federal de Pelotas – jrbordin@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Em março de 2023 ocorreu em Nova Iorque a Conferência da Água da ONU, onde foram debatidos temas relacionados aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODSs) estabelecidos pela Agenda 2030, em especial a ODS 6: “Água limpa e saneamento para todos”. No entanto, na carta do resumo de política da conferência, é relatada a perspectiva de que o mundo não caminha acertadamente para o comprimento das ODSs. Não obstante, aproximadamente 2 bilhões de pessoas hoje não têm acesso à água potável e cerca de metade da população mundial já sofre de escassez hídrica em pelo menos uma parte do ano.

Tendo em vista o cenário desalentador, urge a necessidade de proporcionar água potável, não apenas para o consumo humano, como para indústria e agropecuária. Uma das principais soluções é a descontaminação e reutilização de água. Para tanto, a comunidade científica busca métodos mais eficientes e baratos de remoção de contaminantes do que os já implementados atualmente. Ademais, existe uma classe especial de poluentes que não são removidos da água pelos métodos convencionais de tratamento, são eles os Contaminantes Emergentes (CEs). Essa classe é constituída por diversos compostos indispensáveis para o funcionamento da sociedade moderna, como agroquímicos, cosméticos e produtos de cuidado pessoal, fármacos e outros. Não obstante, os CEs não possuem regulamentação quanto aos níveis de concentração permitidos na natureza.

A contaminação da água por fármacos é especialmente preocupante, pois além de tornar a água imprópria para o consumo, afeta severamente a biota aquática (JØRGENSEN; HALLING-SØRENSEN, 2000). Neste sentido, a poluição por fármacos lesa não somente a ODS 6, como também a de número 14 - “Vida na água: conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável”. O Diclofenaco (DCF) constitui um caso particularmente perturbante, uma vez que é um anti-inflamatório amplamente empregado para o tratamento de dores decorrentes de lesões, é relativamente barato e não carece de prescrição médica para compra. Nesta direção, a poluição de corpos hídricos pela droga se torna amplamente facilitada, podendo ser causada tanto pelo descarte errôneo de embalagens e medicamentos em desuso como pelo esgoto.

A fim de solucionar o problema global da água, a comunidade científica já vem estudando a mais ampla gama de materiais para purificação. Uma classe essencialmente promissora são os materiais baseados em carbono, como o grafeno e os nanotubos de carbono (NTCs). Os NTCs destacam-se por suas excepcionais propriedades estruturais, métodos de síntese e estabilidade. NTCs já têm sido estudados para a remoção de Diclofenaco da água via adsorção (DE AZEVEDO, 2023). No entanto, a literatura ainda carece de estudos dos fenômenos envolvidos no processo da adsorção de fármacos por NTCs.

Em vista disso, o presente trabalho propõe um estudo computacional via Dinâmica Molecular Clássica (DMC) dos fatores envolvidos na adsorção de Diclofenaco Potássico (DCF-k) por NTCs na água. Mais especificamente, busca-se entender qual é a influência da geometria dos nanotubos no processo. Para tanto foram empregadas diversas simulações variando parâmetros como comprimento, raio e quantidade de camadas dos NTCs.

2. METODOLOGIA

Simulações em DMC consistem em obter a evolução temporal do sistema resolvendo as equações de Newton para cada partícula a cada incremento de tempo. Para isso, necessita-se conhecer a força atuante sobre cada partícula, obtida por meio dos potenciais de interação com as demais. Aqui, foram considerados os potenciais de Lennard-Jones (LJ) e Coulombiano. O primeiro é primordialmente responsável pelas interações de curto alcance, enquanto o segundo rege interações de partículas carregadas e predomina em distâncias maiores.

O modelo computacional adotado (Figura 1), consiste um NTC aquiral do tipo *zigzag*, uma molécula de DCF-k e água, a caixa de simulação inicialmente possui dimensões $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$. Foram simulados nanotubos com diversos raios e com uma ou duas paredes. Usando de condições de contorno periódicas em casos que o NTC ocupa toda a caixa no eixo z resulta, em termos práticos, a um nanotubo infinito, que representa o caso físico em que seu eixo axial é muito maior do que as dimensões da molécula do fármaco. Foram também realizadas simulações para nanotubos “não infinitos”, levando em consideração assim eventuais efeitos das bordas do nanotubo.

As coordenadas do DCF-k foram retiradas do site *Protein Data Bank* (BERMAN, 2002), a molécula de diclofenaco possui carga $-1e$, contrabalanceada pelo íon potássio. A estrutura do fármaco foi mantida rígida durante as simulações.

Para a molécula de H_2O , utilizou-se o modelo SPC/E. A quantidade de água inserida na caixa de simulação foi calculada usando como parâmetro a densidade da água *bulk*.

Todas as simulações contaram com uma etapa inicial de minimização de energia e posteriormente conduzidas a temperatura constante de 300K durante 10ns, com um incremento de tempo de 0,5fs, onde foram realizadas as análises dos resultados. As simulações foram realizadas utilizando o pacote aberto LAMMPS (THOMPSON, 2022) e o sistema de entrada foi construído com a ajuda do programa Moltemplate (JEWETT, 2021).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra um comparativo entre nanotubos de diferentes raios, onde o grafeno representa o caso em que o raio do NTC tende ao infinito (muito maior do que as dimensões da molécula de DCF-k). Nota-se que em todos os casos a molécula tende a uma distância mínima e ao atingir não se distancia mais do material. Também percebe-se que, para os NTCs, a aproximação ocorre tão mais rapidamente quanto maior o raio.

A Figura 3 representa um comparativo entre NTCs com duas paredes com diferentes diâmetros para o nanotubo interno. O NTC de uma parede de mesmo raio externo (24,0) foi plotado para medida comparativa. É perceptível uma

acentuada redução no tempo que leva até o DCF “encontrar” o nanotubo quando ele é de duas paredes, no entanto, o diâmetro da parede interna não demonstra influência no processo.

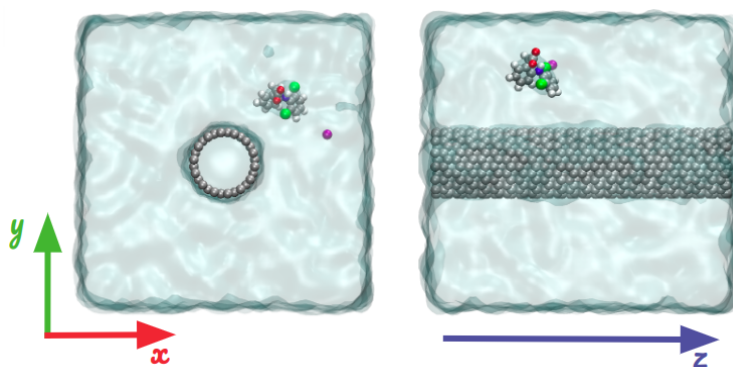


Figura 1 - Ilustração do modelo computacional utilizado.

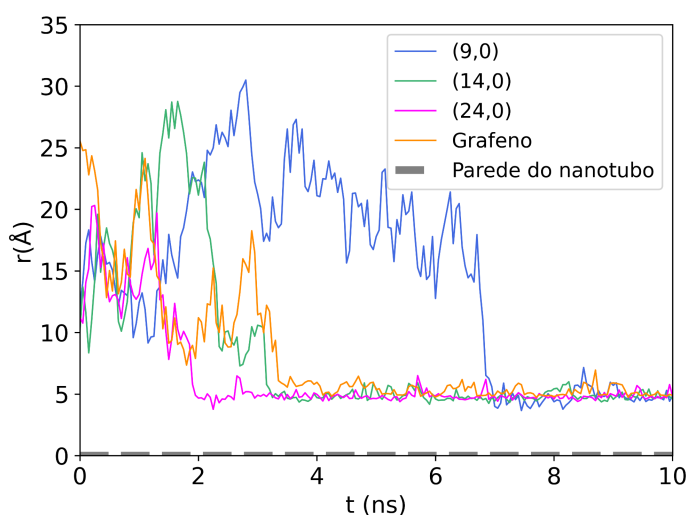


Figura 2 - Distância radial do DCF ao longo do tempo para parede do NTC.

Em última instância, a Figura 4 apresenta um comparativo do comportamento da molécula de diclofenaco para o caso em que o NTC não possui água em seu interior. Como pode-se notar, a presença da água afeta severamente o processo de adsorção, uma vez que, para o caso seco, não há em nenhum momento tendência de aproximação entre o DCF e o nanotubo.

As mesmas análises foram realizadas para sistemas semelhantes com nanotubos finitos (possibilitando efeitos de borda), no entanto, o comportamento do diclofenaco se mostrou o mesmo.

4. CONCLUSÕES

Após uma série de simulações realizadas, vemos que NTCs são promissores candidatos à adsorção de Diclofenaco Potássico em meio aquoso. Variando parâmetros geométricos é possível concluir que NTCs maiores apresentam maior eficiência para adsorção. Ademais, nanotubos de duas paredes apresentam uma interação mais forte com o fármaco, mostrando resultados mais promissores. Por fim, a presença de água na parte interna dos NTCs se mostrou um fator determinante para ocorrer a adsorção.

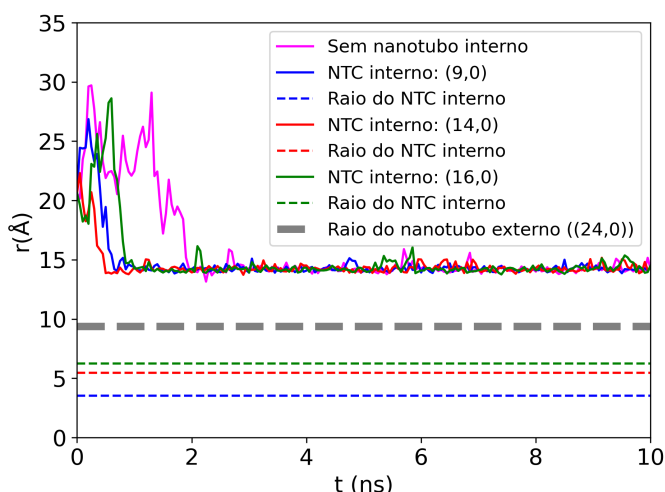


Figura 3 - Posição radial do DCF para nanotubos de duas paredes.

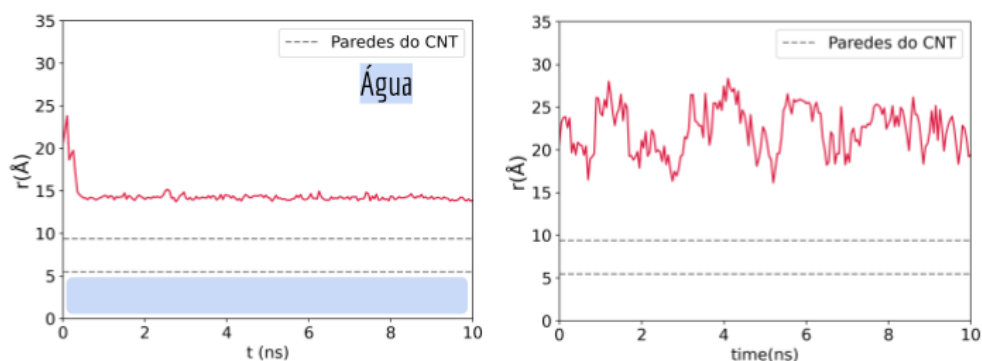


Figura 4 - Posição radial do diclofenaco para NTC de duas paredes ((24,0) e (14,0)) com e sem água no seu interior.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

International Science Council. **UN 2023 Water Conference: ISC Policy Brief**. Paris: International Science Council, 2023. Acessado em 07 set. 2023. Online. Disponível em: <https://council.science/publications/water-policy-brief/>

JØRGENSEN, S. E.; HALLING-SØRENSEN, B. Drugs in the environment. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 691-699, 2000.

DE AZEVEDO, C. F. et al. Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of carbon nanotubes with diclofenac anti-inflammatory. **Chemical Engineering Journal**, v. 454, p. 140102, 2023.

BERMAN, H. M. et al. The protein data bank. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, v. 58, n. 6, p. 899-907, 2002.

THOMPSON, A. P. et al. LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Computer Physics Communications**, v. 271, p. 108171, 2022.

JEWETT, A. I. et al. Moltemplate: A tool for coarse-grained modeling of complex biological matter and soft condensed matter physics. **Journal of molecular biology**, v. 433, n. 11, p. 166841, 2021.