

## **Adsorción de neonicotinoides usando estructuras tipo fullereno: Un estudio DFT**

### **Adsorption of neonicotinoids using fullerene – like structures: A DFT study**

Epifanio Salazar García<sup>1</sup>

Luz Palomino Asencio<sup>1</sup>

Erwin García Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Posgrado e Investigación, División de Mecatrónica, Instituto Tecnológico Superior de Zacapoaxtla, Zacapoaxtla, Puebla

Autor para correspondencia: Erwin García Hernández, E-mail: erwin.garcia@live.itsz.edu.mx

#### **Resumen**

Se realizó un estudio teórico de la adsorción de Tiacloprid, Acetamiprid y Tiametoxam con carbón activado. Un modelo tipo fullereno fue utilizado para simular las estructuras curvas del carbón activado. Se empleó el nivel de teoría PBE-D/DZVP dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad para llevar a cabo el análisis de la interacción de los modelos propuestos. Cuatro configuraciones donde los adsorbatos están acoplados en la sección cóncava del carbón activado fueron obtenidos. Cuatro más se visualizaron en la región convexa. Los modos más estables de los tres modelos fueron aquellos donde los adsorbatos se encuentran “acostados” sobre la concavidad generando tres interacciones, principalmente entre hidrógenos de los neonicotinoides y el adsorbente. De acuerdo a la energía de adsorción la afinidad hacia el carbón activado sigue el siguiente orden: Acetamiprid > Tiametoxam > Tiacloprid.

**Palabras clave:** estructuras tipo fullereno; neonicotinoides; carbón activado; adsorción; Teoría de Funcionales de la Densidad

## **Abstract**

A theoretical study of the adsorption of Thiacloprid, Acetamiprid and Thiamethoxam with activated carbon was carried out. A fullerene-like structure was chosen to emulate the curvature in activated carbon. The PBE-D/DZVP level of theory was used to perform the analysis of the several interaction modes. Eight configurations were found. Four of them are observed in the concave side and the another four in the convex. The most stables modes are those were the adsorbates are lying-down on concavity generating three interactions sites between the neonicotinoids and adsorbent. From the energy adsorption, the affinity of neonicotinoides over activated carbon following the order: Acetamiprid > Thiametoxam > Thiacloprid.

**Keywords:** fullerene-like structures; neonicotinoids; activated carbon; adsorption; Density Functional Theory

Recibido en 09/07/2018

Aceptado en 10/08/2018

## **Introducción**

Los neonicotinoides son una familia de insecticidas que se caracterizan por su alta efectividad en el uso contra plagas en diversos cultivos, y su baja toxicidad en mamíferos (Jeschke y Nauen, 2008, 1084; Kagabu, 2011, 2887; Tomizawa y Casida, 2003, 339). Dentro de esta familia, se encuentran, por mencionar algunos; el Imidacloprid, Acetamiprid, Tiacloprid y Tiametoxam. Estos compuestos tienen un mecanismo de acción a nivel del sistema nervioso central como agonistas de los receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChR's, por sus siglas en inglés) responsables de una rápida neurotransmisión excitatoria, debido a la apertura de los canales de iones sodio (Tomizawa y Casida, 2009, 260; Iwasa *et al.*, 2004, 371; Tomizawa y Casida 2005, 259).

A pesar de su baja toxicidad en animales superiores, la exposición a altas dosis de imidacloprid se ha asociado a cambios degenerativos en el timo, médula ósea, páncreas

(Department of Agriculture, 2005) y afectaciones en el desarrollo cerebral (Kimura-Kuroda *et al.*, 2012, 1). Recientemente, se ha evaluado el impacto ambiental que tienen estos componentes debido a su extenso uso en actividades agrícolas, ya que estudios sugieren que son altamente dañinos, debido a su permanencia en agua y suelos, así como su interferencia en el ciclo de polinización, afectando a organismos polinizadores (Whitehorn *et al.*, 2012, 351; Lu *et al.*, 2012, 103; Iwasa *et al.*, 2004, 371; Chagnon *et al.*, 2013, 126; Goulson, 2013, 983).

Los neonicotinoides exhiben una vida media-larga, siendo resistentes a la hidrólisis a pH neutro y ácido (< pH 9) a condiciones anaerobias, además de que son altamente solubles en agua generando su uso idóneo como insecticida sistémico (Morrissey *et al.*, 2015, 293). Como una consecuencia de su alta solubilidad y persistencia en suelos, estos compuestos poseen un riesgo de contaminación acuífera, particularmente después de eventos de lluvia, ya que son arrastrados por dichas precipitaciones hasta mantos acuíferos superficiales y subterráneos (Haith, 2010, 6499; Thuyet *et al.*, 2012, 515; Gupta *et al.*, 2002, 502, Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002).

Existen procesos por los cuales los neonicotinoides pueden ser removidos de muestras de agua contaminada; los más comunes son los de oxidación (Turabik *et al.*, 2014, 8387; Dell'Arciprete *et al.*, 2011, 678; Dell'Arciprete *et al.*, 2012, 3479). Éstos, basados en la química de los radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), son actualmente usados para la destrucción de contaminantes orgánicos persistentes y/o tóxicos. Los radicales hidroxilo, son agentes altamente oxidantes y reaccionan de una manera no selectiva sobre compuestos orgánicos llegando a la mineralización final de tales productos.

Recientemente han sido propuestos nuevos procesos de oxidación mediante electroquímica debido a su adecuación ambiental, alta efectividad, rapidez y seguridad (Turabik *et al.*, 2014, 8387; Brillas *et al.*, 2009, 6586; Nidheesh *et al.*, 2012, 2). Sin embargo, estos métodos de extracción son sumamente costosos y como consecuencia la remoción de estos compuestos en grandes volúmenes de agua es una tarea difícil.

Por otro lado, tenemos al carbón activado (CA). Éste es un compuesto estructurado por secciones de nanoporos adsorbentes, el cual es ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales y el acondicionamiento de agua potable mediante la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, (Gun'ko *et al.*, 2013, 140; Putra *et al.*, 2009 2429; Baccar *et al.*, 2012, 310) tales como plaguicidas, fármacos entre otros. Estudios experimentales han dado evidencia

de que el carbón activado contiene en su estructura arreglos hexagonales y pentagonales de átomos de carbono en fragmentos agrupados tipo fullereno, (Harris *et al.*, 2008, 5; Terzyk *et al.*, 2007, 5920; Smith *et al.*, 2004, 2046) por lo que teóricamente han sido propuestos como modelos en el estudio y simulación del carbón activado. (Cam *et al.*, 2009, 4395; Guerra *et al.*, 2015, 1023)

De nuestro conocimiento, no existen trabajos teóricos donde se estudie la adsorción de neonicotinoides con modelos de carbón activado, por tal motivo, en el presente reporte se muestra un estudio computacional de la adsorción de 3 neonicotinoides ampliamente usados en la actividad agrícola con CA dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Los modelos propuestos fueron estructuras de tipo fullereno para simular las curvaturas del carbón activado.

## Método

### Un breve bosquejo a la Teoría de Funcionales de la Densidad

La posibilidad de obtener resultados confiables de comportamientos fisicoquímicos, biológicos, y demás, mediante cálculos computacionales es fascinante, sin embargo, esto no hubiera sido posible sin el desarrollo de teorías que nos ayudan a la resolución de estos problemas.

En 1926 Schrödinger (1926, 361) propone una ecuación de valores propios la cual determina la estructura electrónica de un sistema:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Donde debemos encontrar la función de onda ( $\psi$ ) correspondiente a dicho sistema. La solución exacta de esta ecuación para sistemas de varios electrones es compleja. Por ello se han

desarrollado métodos para resolverla. De aquí surge la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés). Esta última, tiene sus antecedentes en los trabajos de Thomas (1927, 542) y Fermi, (1927, 602) donde utilizan a la densidad electrónica como variable básica.

En 1964 Hohenberg y Kohn (1964, B864) mediante sus teoremas mostraron que para el estado fundamental, el modelo de Thomas-Fermi puede ser considerado como una aproximación a una teoría exacta, la Teoría de Funcionales de la Densidad. Posteriormente, con las aportaciones de Kohn y Sham, (1965, 1134) la DFT adquirió la forma de un método práctico para el estudio de la estructura electrónica. Ellos hicieron una propuesta para obtener la densidad del estado basal de un sistema electrónico, la cual podemos resumir en los siguientes puntos:

1. **Sistema de referencia donde se conoce la función de onda exacta.** Este sistema corresponde a un sistema donde los electrones no interactúan entre sí y por lo tanto un determinante de Slater da la descripción de este sistema. Precisamente, por ser un determinante de Slater se sabe que la energía cinética es igual a:

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int d r d s \Psi_i(r, s) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Psi_i(r, s) \quad (2)$$

Y la densidad electrónica

$$\rho_{KS}(r) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (3)$$

Donde la suma corre desde  $i = 1$  hasta el número de electrones totales ( $N$ ),  $\psi$  es la función de onda y las integrales van sobre la parte espacial ( $\mathbf{r}$ ) y de espín ( $s$ ) respectivamente.

2. **Potencial efectivo que genere la densidad del estado basal.** Una parte clave de la propuesta de Kohn y Sham es que los orbitales con los que se construye el determinante de Slater deben de satisfacer el problema de valores propios

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(r) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (4)$$

Donde se ha usado la relación entre orbitales de espín y orbitales libre de espín  $\psi_i(\mathbf{r}, s) = \phi_i(\mathbf{r})\sigma(s)$ , con  $\sigma = \alpha, \beta$ . De manera que el potencial  $v_{KS}(\mathbf{r})$  debe ser tal que la densidad generada en la ecuación 3 debe ser igual a la densidad del estado basal.

3. **Partición de la energía.** Kohn y Sham proponen que la contribución a la energía entre los electrones sea de la forma

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (5)$$

Donde  $J[\rho]$  representa la interacción coulombica entre la distribución de carga, mientras que  $E_{xc}$  es el llamado funcional de intercambio y correlación. Por otro lado, reconocemos que la energía cinética del estado de referencia no es igual a la energía cinética exacta, por lo tanto, el funcional de Hohenberg y Kohn puede ser escrito como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc} \quad (6)$$

Donde es claro que el funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho]$  se define como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_x + E_c \quad (7)$$

Tomando en cuenta lo anterior, la ecuación de la energía total del sistema se puede escribir como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (8)$$

Con estas contribuciones a la energía se puede reconocer que el  $v_{KS}(\mathbf{r})$ , potencial efectivo de Kohn–Sham, puede escribirse como:

$$v_{KS}(r) = v(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \quad (9)$$

Donde

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (10)$$

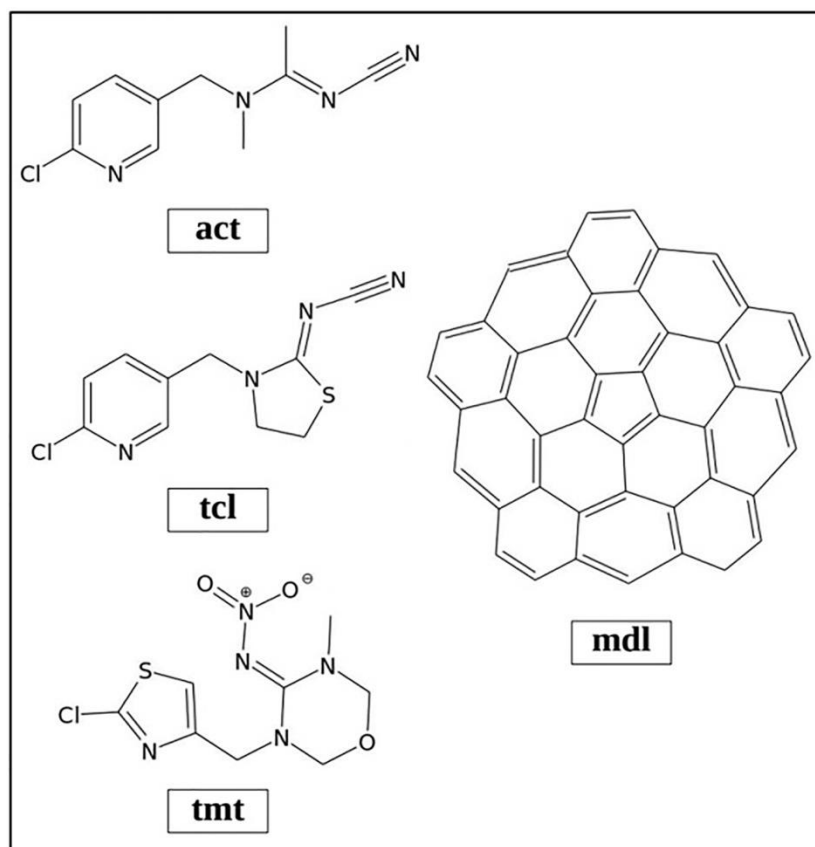
Es el potencial de intercambio y correlación.

Aun cuando el formalismo de Kohn–Sham es exacto, dentro de sus ecuaciones el cómo representar al funcional de intercambio y correlación sigue siendo un reto. Mientras se incorpora de manera exacta la energía cinética  $T_s[\rho]$ , la forma del funcional de intercambio y correlación  $E_{xc}[\rho]$  debe ser aproximado ya que hasta el momento no se ha elucidado el funcional de intercambio y correlación exacto. La búsqueda del  $E_{xc}[\rho]$  exacto sigue siendo el objetivo de muchos investigadores. La aproximación más simple, es la aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés), la cual hace referencia al funcional de Dirac (1930, 376) para la energía de intercambio y se introduce una contribución a la energía de correlación, en ambos casos a través del gas de electrones. También tenemos a los GGA (Aproximación de Gradientes Generalizados, por sus siglas en inglés), los cuales además de tomar en cuenta la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , toman también el gradiente de la densidad  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , lo que ayuda a obtener mejores energías de enlace con respecto a LDA. Un funcional muy representativo de esta familia es el desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), (Perdew *et al.*, 1996, 3866) el cual es utilizado en este reporte. Posteriormente, surgen los funcionales llamados híbridos, donde el más representativo es el B3LYP. (Becke, 1993, 5649)

## Detalles computacionales

En este estudio se analizaron teóricamente tres insecticidas neonicotinoides; Acetamiprid (**act**), Tiacloprid (**tcl**) y Tiametoxam (**tmt**), frente a un adsorbente tipo fullereno formado por 15 anillos hexagonales y 1 pentagonal,  $C_{45}H_{15}$  (**mdl**) (ver Figura 1). Se llevó a cabo una optimización de geometría de los insecticidas y del modelo a estudiar con el funcional de intercambio y correlación PBE (Perdew *et al.*, 1996, 3866), el cual ha sido utilizado en trabajos previos (García–Hernández *et al.*, 2017, 967) y que además es de bajo costo computacional y tiene buen desempeño para interacciones no covalentes de adsorbatos sobre grafeno (Cortés–Arriagada *et*

*al.*, 2013, 3570), acoplado a una función de base doble zeta con funciones de polarización (DZVP). (Godbout *et al.*, 1992, 560) Se generaron 8 modos de interacción neonicotinoide – adsorbente, los cuales fueron optimizados inicialmente utilizando el método semiempírico PM7 en el código MOPAC2012. (Stewart, 2012) Dado el tamaño de los sistemas analizados, era importante hacer una búsqueda de conformaciones que se encontraran en un mínimo de energía (mínimos locales) usando métodos de bajo costo computacional, como es el caso de los semiempíricos. Las configuraciones obtenidas se reoptimizaron sin restricción de geometría con el nivel de teoría PBE/3-21G para evaluar la energía de adsorción resultante en primera instancia. Finalmente, se aplicó un conjunto de base DZVP a los modelos más estables de cada uno. Se realizó un análisis de frecuencias vibracionales para verificar que las estructuras estudiadas estuvieran en un mínimo de energía. Todas las frecuencias encontradas fueron positivas. Dada la naturaleza electrónica de los compuestos y el adsorbente, se evaluó la energía asociada a las interacciones de dispersión, mediante el esquema de Grimme D3. (Grimme *et al.*, 2010, 3)



**Figura 1.** Estructuras del Acetamiprid (**act**), Tiacloprid (**tcl**), Tiametoxam (**tmt**) y C<sub>45</sub>H<sub>15</sub> (**mdl**), estudiadas en este trabajo.



La Energía de Adsorción en kcal/mol (EA) fue calculada mediante la ecuación:

$$EA = E_{ADS-NEO} - (E_{ADS} + E_{NEO}) \quad (11)$$

Donde  $E_{ADS-NEO}$  corresponde a la energía total del sistema adsorbente – neonicotinoide y  $E_{ADS}$  y  $E_{NEO}$  a las energías totales del adsorbente ( $C_{45}H_{15}$ ) y del neonicotinoide (Acetamiprid, Tiacloprid y Tiametoxam) respectivamente. Para la energía de adsorción asociada a la dispersión, se utilizó el mismo contexto presentado en la ecuación 11, pero tomando solamente la energía de dispersión obtenida de la expresión:

$$E_{disp} = \sum \sum s_n \frac{C_n^{ij}}{r_{ij}^n} f_{d,n}(r_{ij}) \quad (12)$$

Aquí la primera suma va sobre todos los pares en el sistema,  $C_n^{ij}$  denota el promedio de todos los coeficientes de dispersión con orden  $n = 6, 8$  para cada par de átomos  $ij$ ,  $r_{ij}$  es la distancia internuclear,  $s_n$  es un factor de escalamiento, y finalmente  $f_{d,n}$  es una función de amortiguación. Todos los cálculos de estructura electrónica fueron realizados en el paquete computacional NWChem v6.6. (Valiev *et al.*, 2010, 1477)

## Resultados y Discusión

Utilizando el método semiempírico PM7, se hizo una búsqueda aleatoria de posibles modos de interacción entre los neonicotinoideos y la estructura tipo fullereno (**mdl**) propuesta. Se generaron 8 configuraciones para cada uno de los modelos;  $C_{45}H_{15} \cdots$  **Acetamiprid**,  $C_{45}H_{15} \cdots$  **Tiacloprid** y  $C_{45}H_{15} \cdots$  **Tiametoxam**. Debido a que **mdl** consta de una sección convexa y cóncava, se tomaron en cuenta configuraciones donde interaccionaran los insecticidas con cada una de estas secciones. En la Figura 2, se muestran las estructuras optimizadas obtenidas después de aplicar el

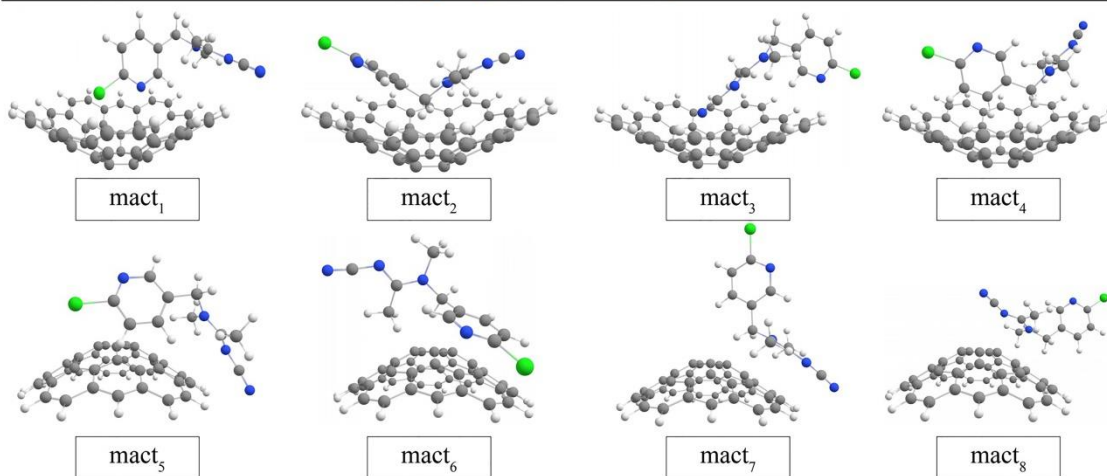
funcional PBE-D3 acoplado a la función de base 3-21G, (Ditchfield *et al.*, 1971, 725) el cual nos puede dar un primer acercamiento de las energías de interacción.

De la Figura 2, se puede resaltar que para los tres modelos, las primeras 4 configuraciones corresponden al adsorbato dentro de la concavidad de **mdl**, y 4 más al adsorbato en la parte convexa.

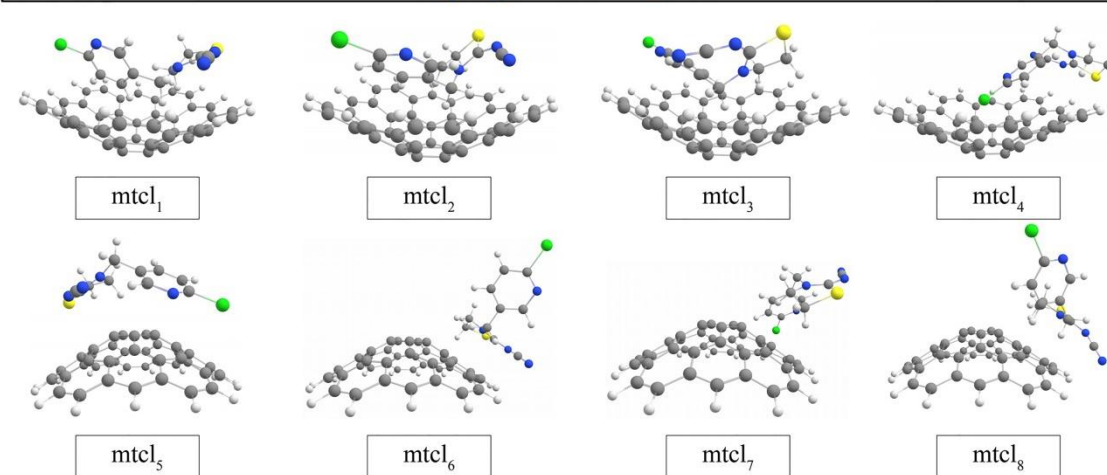
De las estructuras químicas de los insecticidas mostrados en la Figura 1, es claro que los tres comparten dos fracciones unidas por un metileno, que pueden considerarse importantes al momento de la interacción con **mdl**. Para el Acetamiprid y Tiacloprid, la primera fracción es la del anillo de cloropiridina, mientras que para el Tiametoxam es el anillo de clorotiazol. La disposición o modos de estos anillos sobre la superficie del  $C_{45}H_{15}$  es importante a tomar en cuenta al momento de generar los modelos. Así mismo sucede con los denotados farmacóforos, los cuales son los responsables de su actividad insecticida. (Jeschke y Nauen, 2008, 1086)

Para los primeros dos (**ace** y **tcl**), se trata de un grupo funcional ciano unido a una imina, y en el caso de **tmt** es una nitroimina.

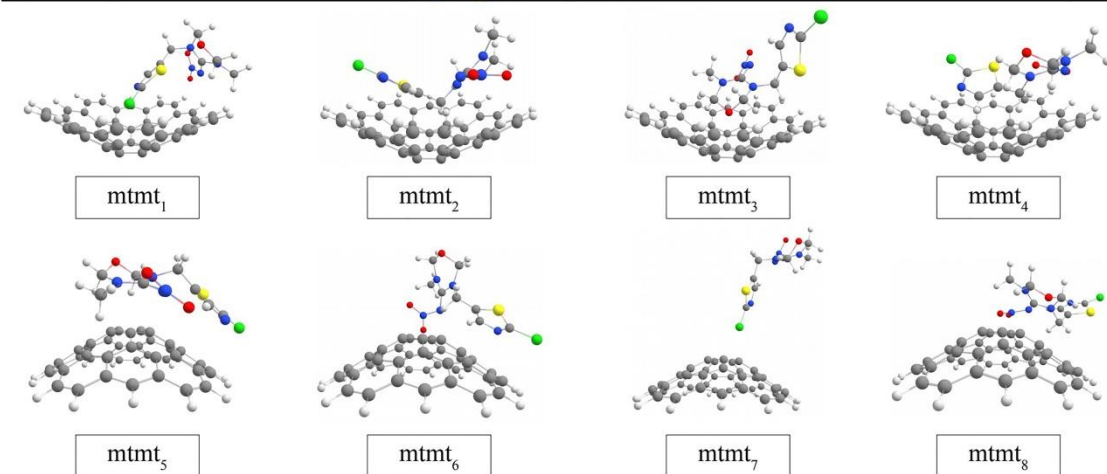
$C_{45}H_{15}$  ... Acetamiprid



$C_{45}H_{15}$  ... Tiacloprid



$C_{45}H_{15}$  ... Tiametoxam



**Figura 2.** Modos de interacción para el Acetamiprid, Tiacloprid y Tiametoxam con  $C_{45}H_{15}$ . Código de color: gris, carbono; rojo, oxígeno; azul, nitrógeno; blanco, hidrógeno; verde, cloro; amarillo, azufre.

Para todos los casos se modelaron éstos orientando su posición hacia  $C_{45}H_{15}$  (**mdl**) con todas las configuraciones posibles para tener certeza que los modos encontrados fueran los más estables.

Se obtuvo la energía relativa para evaluar la configuración más estable de cada modelo. Estos valores están reportados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Energías Relativas (*ER*) de las diferentes configuraciones obtenidas con PBE-D3/3-21G. Todos los valores están en kcal/mol.

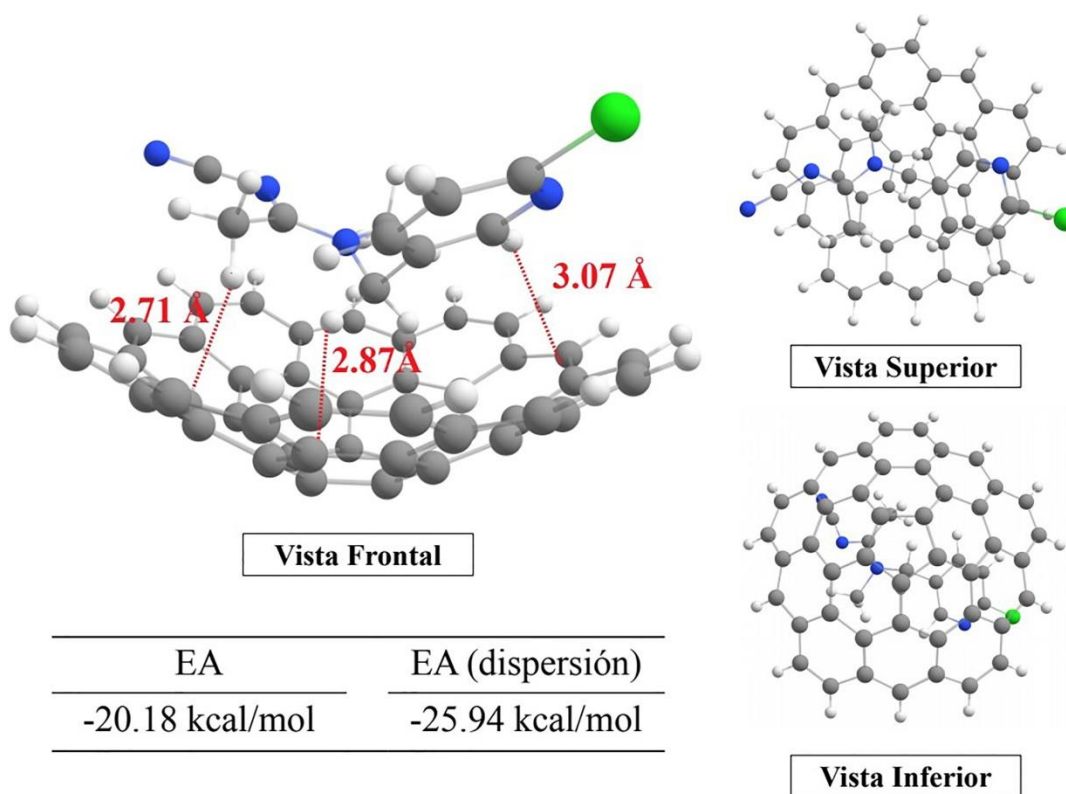
| <b>Modelo</b>     | <b><i>ER</i></b> | <b>Modelo</b>     | <b><i>ER</i></b> | <b>Modelo</b>     | <b><i>ER</i></b> |
|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| mact <sub>1</sub> | 18.17            | mtcl <sub>1</sub> | 2.35             | mtmt <sub>1</sub> | 13.12            |
| mact <sub>2</sub> | 0.00             | mtcl <sub>2</sub> | 0.00             | mtmt <sub>2</sub> | 0.00             |
| mact <sub>3</sub> | 17.40            | mtcl <sub>3</sub> | 0.04             | mtmt <sub>3</sub> | 8.41             |
| mact <sub>4</sub> | 7.03             | mtcl <sub>4</sub> | 15.64            | mtmt <sub>4</sub> | 2.76             |
| mact <sub>5</sub> | 19.03            | mtcl <sub>5</sub> | 23.64            | mtmt <sub>5</sub> | 23.09            |
| mact <sub>6</sub> | 20.17            | mtcl <sub>6</sub> | 22.35            | mtmt <sub>6</sub> | 27.27            |
| mact <sub>7</sub> | 19.50            | mtcl <sub>7</sub> | 24.48            | mtmt <sub>7</sub> | 39.87            |
| mact <sub>8</sub> | 23.62            | mtcl <sub>8</sub> | 22.08            | mtmt <sub>8</sub> | 24.60            |

De acuerdo con los valores de *ER*, en los tres casos la forma más estable es la etiquetada como “2”, siendo mact<sub>2</sub>, mtcl<sub>2</sub> y mtmt<sub>2</sub>, las más estables de las 8 configuraciones. Los 3 modelos se reoptimizaron utilizando una función de base DZVP (Godbout *et al.*, 1992, 560) para una buena descripción de los sistemas y del análisis de adsorción de los mismos. Esta base es suficientemente buena respecto a otros métodos correlacionados, (Godbout *et al.*, 1992, 570) el porqué de la elección de ésta para el presente estudio. Evidentemente, para corroborar que las estructuras a trabajar estuvieran en un mínimo de energía se llevó a cabo un análisis de frecuencias vibracionales, obteniendo frecuencias positivas en todos los casos.

## Interacción $C_{45}H_{15} \cdots$ Acetamiprid

Para  $C_{45}H_{15} \cdots$  Acetamiprid, la geometría más estable obtenida con PBE-D3/DZVP, es donde el Acetamiprid está orientado dentro de la cavidad cóncava (Figura 3).

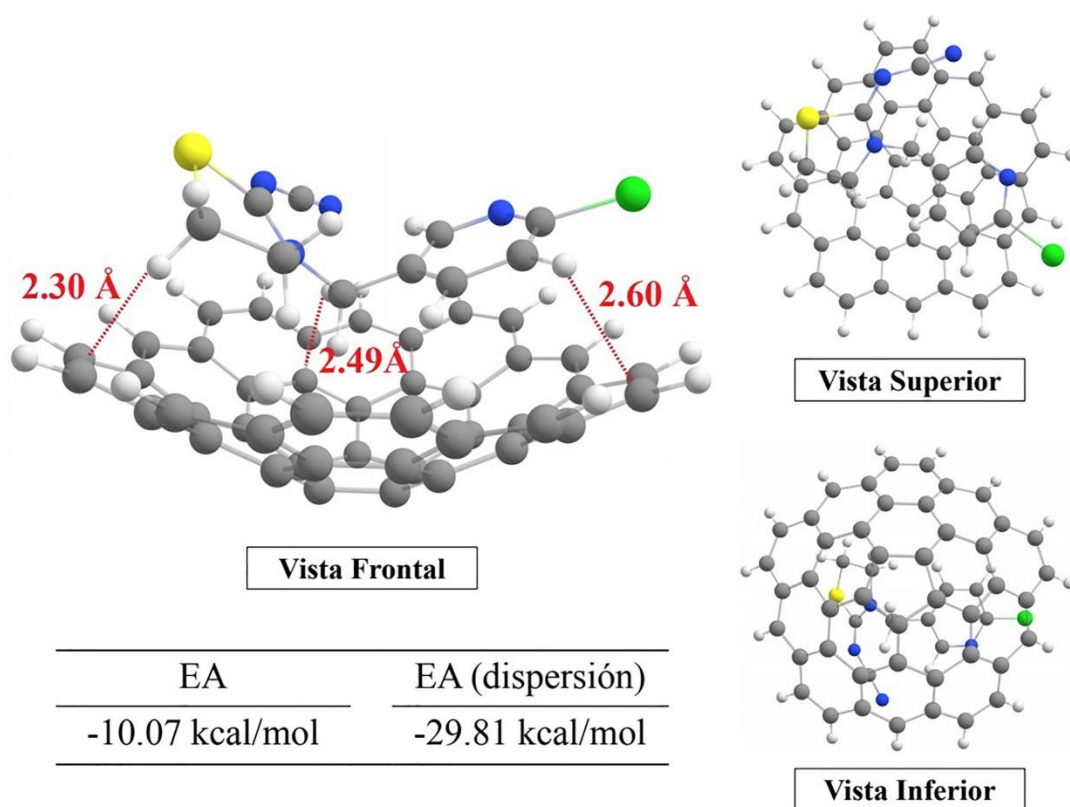
Debido a que el Acetamiprid consta de una fracción cloropiridina en el cual los electrones  $\pi$  están conjugados en dicho sistema, se observa que la disposición espacial del **act** estuviera orientado hacia la sección de **mdl** donde se encuentran los anillos de seis miembros, acoplándose mediante una interacción  $\pi - \pi$ . En la Figura 3, se muestran tres sitios donde hay contacto del Acetamiprid y el modelo  $C_{45}H_{15}$  propuesto. Evidentemente, se puede observar que la interacción más cercana es la etiquetada con 2.71 Å de distancia y se forma con un grupo metilo y **mdl**. La energía de adsorción para esta configuración es de -20.18 kcal/mol. Los cálculos realizados, revelan que la contribución principal en la adsorción está dada en su totalidad por la energía de dispersión.



**Figura 3.** Modo de interacción de Acetamiprid con **mdl**. EA corresponde a la energía de interacción obtenida de la ecuación 11, y EA (dispersión) hace referencia a la EA proveniente de las interacciones de dispersión (ecuación 12).

### **Interacción $C_{45}H_{15} \cdots$ Tiacloprid**

Para el segundo modelo, la disposición del Tiacloprid es similar a la del Acetamiprid, observando también tres posibles interacciones entre adsorbente y adsorbato. Analizando la Figura 4, podemos ver que las distancias de interacción son ligeramente más pequeñas en el conjunto  $C_{45}H_{15} \cdots$  *Tiacloprid* respecto a  $C_{45}H_{15} \cdots$  *Acetamiprid* en 0.42 Å en promedio. A pesar de que la interacción entre el metileno contiguo al átomo de azufre es más cercana en 0.41 Å en relación con el metilo  $\cdots$  mdl del modelo anterior, la energía de adsorción se ve disminuida en ~10 kcal/mol. Evidentemente, esta disminución en la energía de adsorción indica que el Tiacloprid no va a tener tanta afinidad frente al carbón activado, como lo tendría el Acetamiprid. Para esta configuración, la energía de dispersión tiene un impacto importante ya que esta reporta -29.81 kcal/mol, lo que implica que al igual que en el modelo descrito anteriormente, la adsorción está mediada por fuerzas de dispersión.

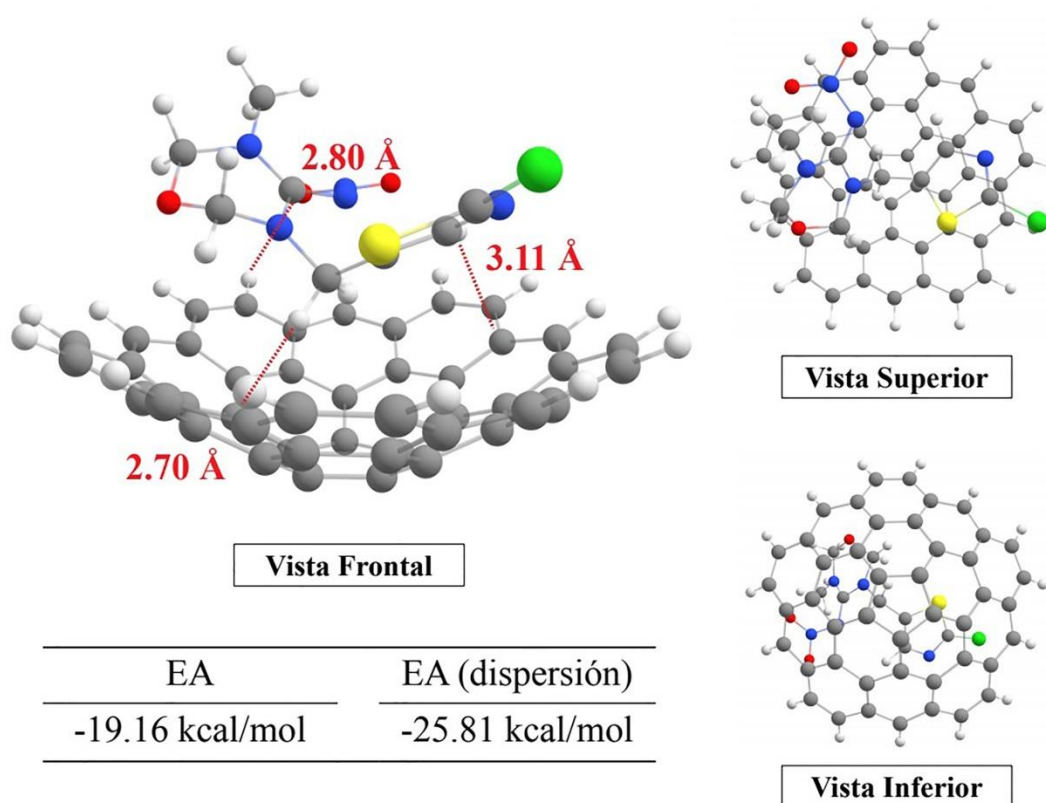


**Figura 4.** Modo de interacción de Tiacloprid con **mdl**. EA corresponde a la energía de interacción obtenida de la ecuación 11, y EA (dispersión) hace referencia a la EA proveniente de las interacciones de dispersión (ecuación 12).

### Interacción $C_{45}H_{15} \cdots$ Tiametoxam

Finalmente, para el modelo  $C_{45}H_{15} \cdots$  *Tiametoxam* se dibujan las posibles interacciones presentes en el acoplamiento (Figura 5). Para este caso, la distancia más cercana corresponde a la etiquetada con 2.70 Å, donde se distingue al grupo metileno que une a los anillos tipo oxadiazina (sin dobles enlaces) y clorotiazol, interaccionando con la superficie parcialmente plana de **mdl**. Al igual que en los modelos anteriores, el adsorbato se encuentra en el lado cóncavo del adsorbente.

Claramente en los modelos planteados en este trabajo, la conformación más estable adoptada por los tres insecticidas es en posición “acostada” sobre el lado cóncavo del modelo tipo fullereno, con una energía por debajo de ~19 kcal/mol y hasta ~40 kcal/mol respecto a las configuraciones orientadas en la sección convexa. Un trabajo realizado por Cam y colaboradores (2009, 4395) donde llevaron a cabo un estudio similar al mostrado en este reporte, pero usando como adsorbato al fenol, encontraron que para el modelo pristino, la interacción está mediada por la dispersión solamente, lo que está relacionado a lo encontrado este trabajo. Así, podemos sugerir que los neonicotinoides al acoplarse al carbón activado podrían unirse mediante interacciones asociadas a la dispersión.



**Figura 5.** Modo de interacción de Tiametoxam con **mdI**. EA corresponde a la energía de interacción obtenida de la ecuación 11, y EA (dispersión) hace referencia a la EA proveniente de las interacciones de dispersión (ecuación 12).



Evidentemente, el tomar en cuenta efectos de solvente así como modelos con grupos funcionales, es deseable para una descripción mucho más completa del proceso que se quiere evaluar, sin embargo así como algunos trabajos realizados en fase gas, (Cortés–Arriagada *et al.*, 2013, 3578; Tolmachev *et al.*, 2009, 164) los datos presentados en este escrito dan una buena descripción de las posibles interacciones entre adsorbato – adsorbente.

## Conclusiones

En el presente artículo se evaluó la adsorción sobre carbón activado de tres neonicotinoides importantes en la industria de pesticidas; Acetamiprid, Tiacloprid y Tiametoxam. Ocho conformaciones fueron evaluadas, de las cuales 4 están dispuestas en la sección cóncava del modelo tipo fullereno y 4 en la región convexa. Las energías de adsorción para los modelos siguen el siguiente orden  $C_{45}H_{15} \cdots \text{Acetamiprid} > C_{45}H_{15} \cdots \text{Tiametoxam} > C_{45}H_{15} \cdots \text{Tiacloprid}$ . De los resultados obtenidos en este reporte, se rescata que el Acetamiprid es el insecticida que más afinidad tiene sobre el carbón activado, por lo que éste puede ser usado para su remoción en muestras de aguas contaminadas. El Tiacloprid, es el compuesto que muestra la energía de adsorción más baja con 10.07 kcal/mol. Evidentemente, en todos los casos la energía de interacción está mediada por fuerzas de dispersión, las cuales le dan la estabilidad a los modelos planteados en este estudio.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el tiempo de cómputo concedido por LANCAD y CONACYT en la supercomputadora Yoltla en el LSVP de la UAM-Iztapalapa.

## Referencias

Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M., Blánquez P. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 212: 310–317.

- Becke A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648–5652.
- Brillas E., Sirés I., Oturan M. A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109: 6570–6631.
- Cam L. M., Khu L. V., Ha N. N. (2009). Theoretical study on the adsorption of phenol on activated carbon using density functional theory. *Journal of Molecular Modeling*, 19(10): 4395–4402.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Canadian Water Quality Guidelines: Imidacloprid, Scientific Supporting Document, CCME, Winnipeg, 2007.
- Chagnon M., Kreutzweiser D., Mitchell E. A. D., Morrissey C. A., Noome D. A., Van der Sluijs J. P. (2015). Risks of large-scale use of systemic insecticides to ecosystem functioning and services. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 119–134.
- Cortés-Arriagada D., Sanhueza L., Santander-Nelli M. (2013). Modeling the physisorption of bisphenol. A on graphene and graphene oxide. *Journal of Molecular Modeling*, 19: 3569–3580.
- Dell'Arciprete M. L., Soler J. M., Santos-Juanes L., Arques A., Mártire D. O., Furlong J. P., Gonzalez M. C. (2012). Reactivity of neonicotinoid insecticides with carbonate radicals. *Water Research*, 46: 3479–3489.
- Dell'Arciprete M. L., Cobos C. J., Mártire D. O., Furlong J. P., Gonzalez M. C. (2011). Reaction kinetics and mechanisms of with radicals. *New Journal of Chemistry*, 35: 672–680.
- Dirac P. A. M. (1930). Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26: 376–385.
- Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. (1971). Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian Type Basis for Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 54: 724–728.
- Fermi E. (1927). Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo. *Rendiconti della Accademia Nazionale deo Lincei*, 64: 602–607.
- García-Hernández E., Flores-Moreno R., Vázquez-Mayagoitia A., Vargas R., Garza J. (2017). Initial stage of the degradation of three common neonicotinoids: theoretical prediction of charge transfer sites. *New Journal of Chemistry*, 41: 965–974.

- Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E. (1992). Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Canadian Journal of Chemistry*, 70: 560–571.
- Goulson D. (2013). An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. *Journal of Applied Ecology*, 50: 977–987.
- Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg S. (2010). "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements H–Pu". *Journal of Chemical Physics*, 132: 154104.
- Guerra C. J., López J. M., Figueredo S. F., Muñoz A. E. (2015). Estudio teórico de la reactividad química del carbón activado. *Química Nova*, 38(8): 1021–1026.
- Gun'ko V. M., Turov V. V., Zarko V. I., Goncharuk O. V., Nychiporuk Y. M., Kozynchenko O. P., Skubiszewska-Zieba J., Leboda R., Charmas B., Balakin D. Y., Ptushinskii Y. G., (2013). Interfacial behavior of polar, weakly polar, and nonpolar compounds bound to activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 404: 140–149.
- Gupta S., Gajbhiye V. T., Kalpana K., Agnihotri N. P. (2002). Leaching Behavior of Imidacloprid Formulations in Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68: 502–508.
- Haith D. A. (2010). Ecological Risk Assessment of Pesticide Runoff from Grass Surfaces. *Environmental Science and Technology*, 44: 6496–6502.
- Harris P. J. F., Liu Z., Suenag K. (2008). Imaging the atomic structure of activated carbon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20: 362201 (5pp).
- Hohenberg P. y Kohn W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136: B864–B871.
- Iwasa T., Motoyama N., Ambrose J. T. y Roe R. (2004). Mechanism for the differential toxicity of neonicotinoid insecticides in the honey bee, *Apis mellifera*. *Crop Protection*, 23(5): 371–378.
- Jeschke P. y Nauen R. (2008). Neonicotinoids-from zero to hero in insecticide chemistry. *Pest Management Science*, 64: 1084–1098.
- Kagabu S. (2011). Discovery of Imidacloprid and Further Developments from Strategic Molecular Designs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 2887–2896.

- Kimura-Kuroda J., Komuta Y., Kuroda Y., Hayashi M., Kawano H. (2012). Nicotine-Like Effects of the Neonicotinoid Insecticides Acetamiprid and Imidacloprid on Cerebellar Neurons from Neonatal Rats. *PloS ONE*, 7(2): e32432.
- Kohn W. y Sham L. J. (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140: A1133–A1138.
- Lu C., Warchol K. M., Callahan R. A. (2012). *In situ* replication of honey bee colony collapse disorder. *Bulletin of Insectology*, 65(1): 99–106.
- Morrissey C. A., Mineau P., Devries J. H., Sanchez-Bayo F., Liess M., Cavallaro M. C., Liber K. (2015). Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. *Environment International*, 74: 291–303.
- Nidheesh P. V., Gandhimathi R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299: 1–15.
- Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77: 3865–3868.
- Putra E. K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43: 2419–2430.
- Schrödinger E. (1926). Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 384(4): 361–376.
- Smith M. A., Foley H. C., Lobo R. F. (2004). A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon. *Carbon*, 42: 2041–2048.
- Stewart J. J. P., MOPAC2012. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, 2012.
- Terzyk A. P., Furmaniak S., Harris P. J. F., Gauden P. A., Wloch J., Kowalczyk P., Rychlicki G. (2007) How realistic is the pore size distribution calculated from adsorption isotherms if activated carbon is composed of fullerene-like fragments? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9: 5919–5927.
- Thomas L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23: 542–548.
- Thuyet D. Q., Jorgenson B. C., Wissel-Tyson C., Watanabe H., Young T. M. (2012). Wash off of imidacloprid and fipronil from turf and concrete surfaces using simulated rainfall. *Science of the Total Environment*, 414: 515–524.

- Tolmachev A. M., Firsov D. A., Kuznetsova T. A., Anuchin K. M. (2009). DFT Modeling of the Adsorption of Benzene, Methanol, and Ethanol Molecules in Activated Carbon Nanopores. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45(2): 163–168.
- Tomizawa M. y Casida J. E. (2009). Neonicotinoid Insecticides: Molecular Features Conferring Selectivity for Insect versus Mammalian Nicotinic Receptors. *Accounts Chemical Research*, 42(2): 260–269.
- Tomizawa M. y Casida J. E. (2005). Neonicotinoid insecticide toxicology: Mechanisms of Selective Action. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 45 (1): 247–268.
- Tomizawa M. y Casida J. E. (2003). Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors. *Annual Review of Entomology*, 48: 339–364.
- Turabik M., Oturan N., Gözmen B., Oturan M. A. (2014). Efficient removal of insecticide “imidacloprid” from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 21: 8387– 8397.
- U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Imidacloprid: Human Health and Ecological Risk Assessment—Final Report, USDA, 2005.
- Valiev M., Bylaska E. J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T. P., van Dam H. J. J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T. L., de Jong W. A. (2010). *NWChem*: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 181: 1477–1489.
- Whitehorn P. R., O’Connor S., Wackers F. L., Goulson D. (2012). Neonicotinoid pesticide reduces bumble bee colony growth and queen production. *Science*, 336: 351–352.