

ESTUDO DE SUPORTES DE GRAFENO COMO SUBSTRATOS PARA A ADSORÇÃO DE GLIFOSATO VIA DFT

WANDERSON S. ARAUJO¹; THIAGO F. SANTOS²; JOSÉ R. BORDIN³;
MAURÍCIO J. PIOTROWSKI⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – wandersonsouza392@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – thiagoferresan@gmail.com

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

⁴Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A agricultura é a base de nossa sociedade, tanto economicamente falando quanto em termos de alimentação em geral. Práticas e tecnologias visando o aumento da produtividade agrícola e, conseqüentemente, uma maior produção em larga escala vêm sendo desenvolvidas e dentre elas se destaca o uso de defensivos agrícolas, para o controle de pragas (DUKE, 2018). Dos defensivos agrícolas utilizados, podemos destacar o N-(fosfonometil)glicina, conhecido como glifosato, que consiste em um herbicida não seletivo de amplo espectro de ação sendo, hoje, o mais utilizado no mundo para o controle de plantas daninhas. O uso exacerbado desse defensivo pode trazer diversos problemas como o surgimento de plantas daninhas resistentes ao herbicida, mudanças da fauna/flora local, além de, em casos mais graves, intoxicações e sérios problemas de saúde.

O glifosato apresenta alta capacidade de sorção (adsorção + absorção) no solo pois interage de várias formas como: força de van der Waals, ligação de hidrogênio, ligações iônicas e ainda ligações covalentes com óxidos metálicos presente no solo (NOORI *et al.*, 2021). Há certa discordância na literatura sobre a toxicidade do glifosato e de seu principal metabólito ácido aminometilfosfônico (AMPA). Porém, há unanimidade em se afirmar que, por se tratar de uma molécula pequena, polar e com grande solubilidade na água, seu uso indiscriminado pode ocasionar catástrofes ambientais (SHEALS *et al.*, 2002). Por isso, é de grande valia a pesquisa em materiais e métodos para detectar e/ou remover o herbicida em excesso no solo e na água.

Existem várias técnicas para a detecção do glifosato, nesse sentido o grafeno surge como um bom material auxiliar, formando compostos de coordenação, seja utilizando de eletrodos de carbono puro (pristino), com defeitos (como vacâncias) ou de carbono funcionalizado com metais de transição, a fim de aumentar a reatividade para a interação molecular. Logo, o processo de adsorção se torna uma ótima opção devido a facilidade do procedimento além do baixo custo e alta eficiência (DE RIDDER, 2010). A adsorção se dá normalmente em pH baixo, onde o grupo funcional fosfato protonado constitui um eletrófilo forte e pode, então, interagir com os grupos aromáticos do adsorvente (IGHALO, 2021).

Nesse contexto, o grafeno surge como um promissor nanomaterial que pode ser utilizado para simular os eletrodos de carbono e/ou simplesmente ser o substrato escolhido para a adsorção do glifosato. O grafeno é formado por uma única camada de átomos de carbono, possui excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, além de sua grande área superficial (MARTIN; ESCARPA, 2014). Porém, o uso do grafeno puro (pristino) possui algumas limitações, as moléculas não adsorvem fortemente sobre a superfície devido à baixa reatividade. Uma solução para esse problema é a utilização de grafeno com

monovacância e/ou a utilização de dopagem com heteroátomos, os quais podem intensificar as características do suporte e viabilizar, portanto, a adsorção (KRASHENINNIKOV, 2009). A fim de estudar as estruturas do grafeno e do glifosato, neste trabalho realizaremos estudos teóricos computacionais do grafeno pristino, grafeno com monovacância e grafeno dopado com oxigênio e nitrogênio, além do glifosato.

2. METODOLOGIA

O estudo foi realizado utilizando cálculos de primeiros princípios por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN; 1964; KOHN; SHAM, 1965), a qual é muito empregada para estudos na matéria condensada, utilizando o método do projetor de onda aumentada (*Projector Augmented Wave* - PAW), que essencialmente mapeia a verdadeira função de onda através de funções mais suaves, e o funcional de troca e correlação PBE, juntamente com a correção de van der Waals (D3). Existem diversos códigos computacionais com a finalidade de obter os autovalores e autovetores na DFT para elétrons de valência ou para todos os elétrons. No presente trabalho, utilizamos o *Vienna Ab-initio Simulation Package* – VASP, que é um dos melhores códigos existentes (KRESSE *et al.*, 1993 e 1996).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o cálculo da molécula de glifosato, realizamos a simulação computacional considerando a aproximação de supercélula com uma caixa cúbica de tamanho suficiente (17 Angstroms de lado) para não haver interação entre as imagens periódicas. No caso dos substratos baseados em grafeno, temos periodicidade ao longo do plano (xy) da folha de grafeno, nesse sentido, consideramos a aproximação de supercélula com distância suficiente em z (no mínimo 17 Angstroms) para não haver interação entre as imagens periódicas nesse eixo. Já no plano xy, consideramos os sistemas baseados em grafeno com uma repetição de 6x6 a célula unitária do grafeno (formada por dois átomos de carbono no plano xy), de maneira a termos área superficial suficiente sobre o suporte para que a molécula de glifosato possa ser adsorvida, sem que ocorram interações com as imagens periódicas de outras moléculas. Para obtenção do grafeno com monovacância, removemos um átomo de carbono da rede do grafeno pristino, enquanto que para obtenção dos sistemas dopados, substituímos um átomo de carbono da rede do grafeno pristino por átomos de oxigênio e nitrogênio. Após a montagem das configurações de molécula e suportes, realizamos os cálculos computacionais utilizando nossa metodologia baseada em DFT-PBE+D3.

As estruturas utilizadas em nosso trabalho que são resultantes dos cálculos com DFT-PBE+D3 estão destacadas na Figura 1. Sendo elas: a molécula de glifosato e as estruturas de grafeno pristino, com monovacância, dopado com oxigênio e dopado com nitrogênio.

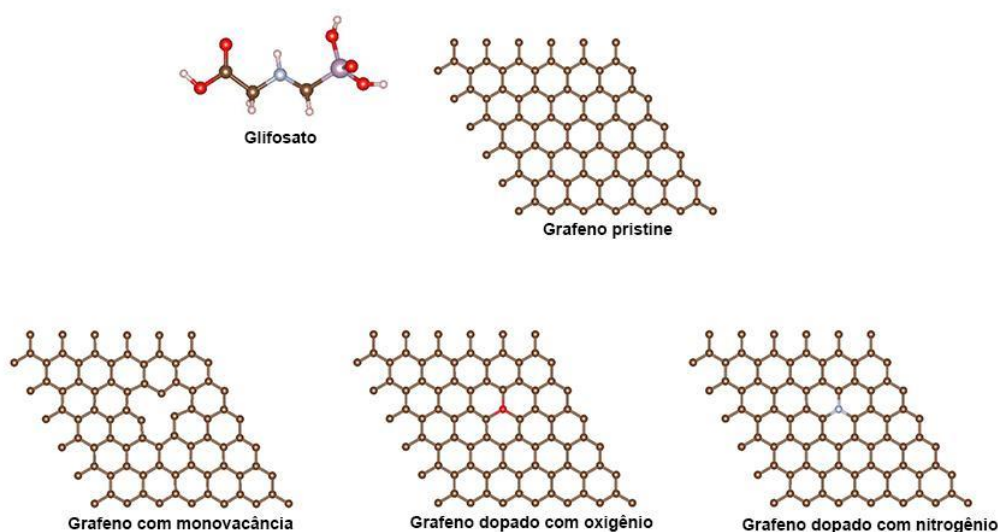


Figura 1: Representação da molécula de glifosato e das configurações do grafeno pristino, com monovacância, dopado com oxigênio e dopado com nitrogênio, obtidas via cálculos DFT-PBE+D3.

Para caracterização dos sistemas estudados, calculamos algumas propriedades básicas, como energia de ligação (E_b) para cada sistema, energia de vacância (E_{vac}) para o grafeno com monovacância, energia da dopagem (E_{dop}) para o grafeno dopado com oxigênio e nitrogênio, além do comprimento médio de ligação (d_{av}). Essas propriedades encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades dos sistemas estudados: energia de ligação (E_b) para molécula e suportes, energia de vacância (E_{vac}) para o grafeno com monovacância, energia da dopagem (E_{dop}) para o grafeno dopado com oxigênio e nitrogênio, e o comprimento médio de ligação (d_{av}).

Sistema	E_b (eV/átomo)	E_{vac} (eV)	E_{dop} (eV)	d_{av} (Å)
Grafeno pristino	-7,878	-	-	1,421
Grafeno monovacância	-7,769	7,707	-	1,419
Grafeno dopado (N)	-7,829	-	-12,058	1,407
Grafeno dopado (O)	-7,770	-	-7,819	1,484
Glifosato	-4,384	-	-	-

Através da energia de ligação (por átomo) podemos ter uma noção sobre a estabilidade dos sistemas estudados, já que valores negativos de E_b representam o quão favorável é juntar os átomos constituintes daquele determinado sistema, formando o composto em questão. Observamos que o grafeno pristino é o substrato mais estável, sendo seguido pelo grafeno dopado com N e O e, após, pelo grafeno com monovacância. O valor de E_{vac} fornece uma indicação de quanta energia seria necessária para remover um átomo de carbono e formar a vacância, deixando três ligações pendentes na rede hexagonal do grafeno. Por

fim, verificamos os valores de E_{dop} , os quais fornecem as energias envolvidas no processo de dopagem, onde constatamos ser mais vantajoso energeticamente para o sistema a dopagem com nitrogênio. Em relação às propriedades estruturais, verificamos o quanto os suportes baseados em grafeno se alteram do valor padrão de 1,42 Angstroms (encontrado em uma rede hexagonal típica do grafeno) em comparação com os suportes com monovacância e dopados.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, realizamos um estudo preliminar sobre o glifosato e possíveis suportes baseados no grafeno pristino, com monovacância e dopados com oxigênio e nitrogênio) através de cálculos de primeiros princípios baseados em DFT-PBE+D3. Inicialmente realizamos uma caracterização energética e estrutural sobre os sistemas separadamente, buscando evidenciar a estabilidade dos mesmos. Nosso próximo passo consistirá na adsorção do glifosato sobre esses diferentes suportes baseados no grafeno. Para isso, pretendemos usar a técnica de dinâmica molecular *ab initio*. Uma vez finalizada a etapa de adsorção molecular, iremos realizar a expansão desse estudo em multiescala, fazendo uso de abordagem clássica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DE RIDDER, D. J. et al. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 3077-3086, 2010.
- DUKE, S. O. The history and current status of glyphosate. **Pest management science**, v. 74, n. 5, p. 1027-1034, 2018.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- IGHALO, J. O. et al. Ecotoxicology of glyphosate and recent advances in its mitigation by adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 3, p. 2655-2668, 2021.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- KRASHENINNIKOV, A. V. et al. Embedding transition-metal atoms in graphene: structure, bonding, and magnetism. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 12, p. 126807, 2009..
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Physical Review B**, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993.
- MARTIN, A.; ESCARPA, A. Graphene: the cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 56, p. 13-26, 2014.
- NOORI, J. S.; MORTENSEN, J.; GETO, A. Recent development on the electrochemical detection of selected pesticides: A focused review. **Sensors**, v. 20, n. 8, p. 2221, 2020.
- SHEALS, J.; SJÖBERG, S.; PERSSON, P. Adsorption of glyphosate on goethite: molecular characterization of surface complexes. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 14, p. 3090-3095, 2002.