

## ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM SUBSTRATOS BASEADOS EM GRAFENO UM ESTUDO TEÓRICO COM INSIGHT EXPERIMENTAL

WANDESON S. ARAÚJO<sup>1</sup>; CAROLINA F. MATOS<sup>2</sup>; JOSÉ R. BORDIN<sup>3</sup>;  
MAURÍCIO J. PIOTROWSKI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – wandersonsouza392@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Maria – carolafmatos@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – jrbordin@ufpel.edu.br

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

A agricultura é indubitavelmente um dos pilares da economia global, representando, no Brasil, mais de 20% do Produto Interno Bruto (PIB) nos últimos anos. Contudo, o aumento da expectativa de vida da população e o crescimento do consumo de alimentos de origem animal têm gerado uma demanda crescente sobre o setor agrícola, exigindo avanços constantes na produtividade. Nesse contexto, o uso de práticas e avanços tecnológicos aplicados na agricultura torna-se essencial, especialmente no que se refere ao controle de pragas, no qual podemos destacar o uso de defensivos agrícolas. Entre os defensivos, destacam-se os pesticidas, como por exemplo o glifosato, um herbicida não-seletivo de amplo espectro de ação que é o mais utilizado no mundo com cerca de 800 mil toneladas sendo utilizadas anualmente (MAGGI, 2020).

Entretanto, o uso exacerbado de glifosato pode gerar uma série de problemas ambientais afetando a fauna, flora e até mesmo à saúde humana. Por isso, detectar e remover o glifosato do ambiente, principalmente do ambiente aquático, é uma tarefa de suma importância (MESNAGE, 2015). Existem várias técnicas que visam a detecção do glifosato, como cromatografia, ressonância magnética, espalhamento Raman. Todavia, esses métodos possuem custos elevados e restrições para o uso em campo. Uma alternativa que vem se destacando é o uso da voltametria cíclica devido à sua praticidade e fácil adaptação para uso *in loco*. Contudo, para a detecção é necessário que o analito seja eletroativo, o que não acontece com o glifosato na escala utilizada, sendo necessário a formação de compostos de coordenação para detecção indireta.

O grafeno, material bidimensional composto por átomos de carbono distribuídos em uma rede hexagonal, tem se mostrado bastante promissor para essa finalidade. Sintetizado pela primeira vez por Konstantin Novoselov, o grafeno tem atraído muita atenção devido às suas excelentes propriedades elétricas, térmicas, mecânicas além de uma grande área superficial. Entretanto, a síntese de grafeno puro ainda representa um desafio técnico e financeiro.

Este trabalho busca compreender como o glifosato interage com o grafeno puro e como a presença de defeitos estruturais, como vacâncias ou heteroátomos, afeta essa interação. Para isso, foi realizado um estudo teórico utilizando seis substratos à base de grafeno: grafeno pristino (PRG), grafeno com monovacância (MVG), grafeno dopado com nitrogênio e oxigênio (NDG e ODG, respectivamente) e grafeno adsorvido com nitrogênio e oxigênio (NAG e OAG, respectivamente).

### 2. METODOLOGIA

Para compreender a interação a nível atômico da adsorção de GLY nos substratos baseados em grafeno utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (Kohn; Sham, 1965), em que para o funcional de troca e correlação foi usado o PBE junto com correções de van der Waals (D3). A expansão dos orbitais de Kohn-Sham foi realizada utilizando o método do projetor de ondas aumentadas (PAW), que permite mapear a função de onda verdadeira a partir de funções de ondas auxiliares. As simulações foram conduzidas com o pacote computacional Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) (Kresse et al., 1993). Para a adsorção, utilizamos uma supercélula de grafeno 6x6 contendo 72 átomos (no caso do grafeno pristino), com um espaçamento de 17 Å ao longo do eixo z para evitar interações entre as células periódicas. Inicialmente, realizamos otimizações estruturais partindo de diferentes configurações tentativas. Em seguida, conduzimos uma dinâmica molecular ab-initio, aplicando as técnicas de termalização (300K) e *simulated annealing* (300K até 0K), para identificar as configurações mais promissoras. As configurações selecionadas passaram por uma otimização estrutural de maior precisão, a partir da qual realizamos a análise das propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais da adsorção. Além disso, o estudo contou com uma parte experimental que fundamenta os mecanismos de interação e as análises teóricas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, caracterizamos os substratos e verificamos que as principais propriedades observadas estão de acordo com os valores reportados na literatura. Em seguida, realizamos o processo de adsorção de onde calculamos algumas propriedades como a energia de interação,  $E_{int}$ , que busca avaliar o impacto das interações nos sistemas, energia de distorção,  $E_{dis}$ , que mensura quanto a adsorção distorce o sistema em comparação com os originais. A partir das energias de interação, de distorção da molécula e distorção do substrato podemos calcular a energia de adsorção,  $E_{ad}$ , que visa quantificar o ganho energético causado pela adsorção dos sistemas, ou seja, o quão mais estável são os sistemas estarem adsorvidos.

A Figura 1 ilustra as configurações estruturais das adsorções para os sistemas mais estáveis: GLY/PRG, GLY/MVG, GLY/NDG, GLY/ODG, GLY/NAG e GLY/OAG. Para o sistema GLY/PRG pode-se notar uma torção na molécula com a tendência de aproximar os grupos carboxílico e fosfônico da superfície de grafeno, o mesmo ocorre com o sistema GLY/NDG. Já no sistema GLY/MVG há um processo dissociativo onde um átomo de hidrogênio é incorporado na borda da vacância e o GLY se liga ao substrato a partir de um oxigênio do grupo fosfônico. O sistema GLY/ODG a molécula se dispõe de forma horizontal sobre a região do heteroátomo. Para o GLY/NAG onde o átomo de nitrogênio foi incorporado pela molécula dissociando-a em dois novos compostos,  $PO_3H$  e  $C_3H_7N_2O_2$ , com esses compostos interagindo via ligação de hidrogênio. Para o GLY/OAG o oxigênio do substrato é incorporado pela molécula formando um novo composto sem haver dissociação da molécula,  $C_3H_8NO_6P$ , onde o mesmo não permaneceu ligado à superfície do grafeno.

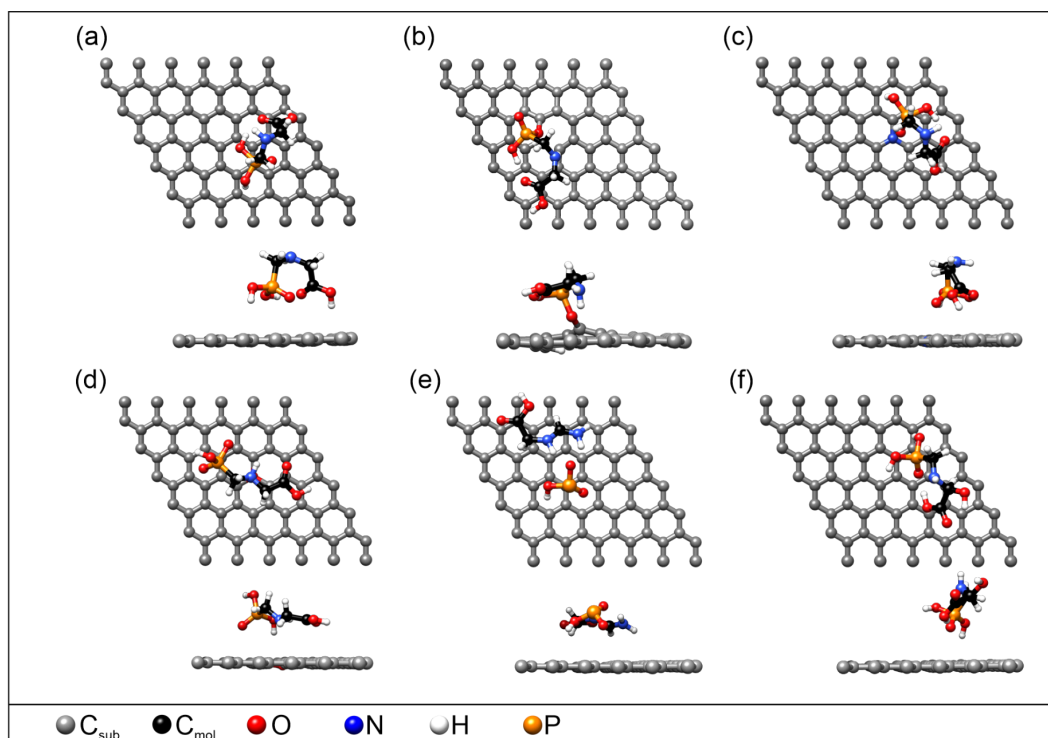


Figura 1: Estruturas mais estáveis para os sistemas: (a) GLY/PRG, (b) GLY/MVG, (c) GLY/NDG, (d) GLY/ODG, (e) GLY/NAG e (f) GLY/OAG. Adaptado de (ARAÚJO, 2024).

Além da análise estrutural, realizamos uma decomposição energética para avaliar as contribuições das energias de interação e distorção na composição da energia de adsorção, bem como medimos a distância mínima entre substratos e moléculas, resultados que podem ser observados na Figura 2. Podemos notar que para os sistemas onde houve fisissorção que são os sistemas GLY/PRG, GLY/NDG e GLY/ODG a magnitude das energias de adsorção foram de  $-0,899$  eV,  $-0,976$  eV e  $-0,714$  eV respectivamente, que são consideravelmente menores se comparados aos sistemas que houve quimissorção e/ou processos dissociativos que são GLY/MVG, GLY/NAG e GLY/OAG, onde os valores foram de  $\approx -2,462$  eV,  $\approx -4,051$  eV,  $\approx -3,410$  eV respectivamente, os valores para os sistemas com processos dissociativos onde podemos observar também que a magnitude das energias de interação e distorção também são mais elevadas que os sistemas onde há apenas interações de longo alcance. Podemos observar na Figura 2 (b) um gráfico da distância mínima,  $d_{\min}$ , entre os substratos e a molécula, onde para os sistemas que não permaneceram ligados (mesmo nos que houve dissociação) a  $d_{\min}$  foi na casa de  $2,4$  Å, o que pode indicar que os sistemas continuam interagindo via interações de van der Waals, enquanto para o sistema que permaneceu ligado, GLY/MVG a distância mínima foi de  $1,5$  Å.

Os resultados experimentais foram obtidos a partir de 3 tipos de materiais de grafeno (óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO) e óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio(NGO). As análises de FTIR corroboram com os resultados teóricos, sugerindo a formação de novas ligações. No sistema GLY/GO, semelhante ao GLY/MVG, observamos a formação de um complexo via carboxilato e desprotonação do grupo fosfato, elucidando a redução das bandas associadas aos grupos fosfatos ligados ao hidrogênio e o aumento da banda

correspondente à ligação P=O. A espectroscopia Raman mostrou que a adsorção ocasiona defeitos adicionais nos sistemas GO e NGO enquanto para o rGO o impacto foi mínimo.

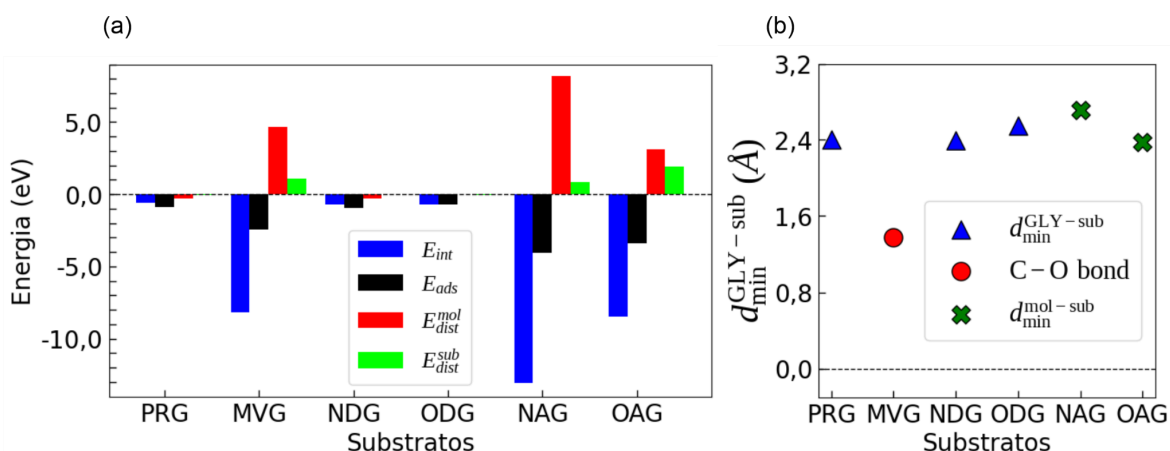


Figura 2: (a) Decomposição energética dos sistemas mais estáveis das adsorções para cada substrato, (b) distância mínima entre a molécula e o substrato para as configurações mais estáveis. Adaptado de (ARAÚJO, 2024).

#### 4. CONCLUSÕES

No presente trabalho realizamos um estudo da adsorção de glifosato em substratos baseados em grafeno através de simulações quânticas e insights experimentais com a finalidade de compreender o mecanismo de interação destes sistemas. Nossa análise teórica foi pautada nas principais propriedades estruturais eletrônicas e energéticas e a análise experimental foi feita por meio de FTIR e espectroscopia Raman. Nossos resultados revelaram dois tipos de interações distintas: fisissorção, que sugere potencial aplicação em sensores para detecção de GLY, e quimissorção, que leva ao envenenamento do substrato, mas pode ser vantajosa para a remoção de GLY em processos de descontaminação. Em resumo, este estudo aprofunda o entendimento das interações entre GLY e substratos de grafeno, fornecendo diretrizes valiosas para futuras investigações e possíveis aplicações tecnológicas na detecção e remoção do pesticida.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MAGGI, Federico et al. The global environmental hazard of glyphosate use. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137167, 2020.
- MESNAGE, R. et al. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. **Food and Chemical Toxicology**, v. 84, p. 133-153, 2015.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Physical Review B**, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993.
- ARAÚJO, Wanderson et al. Quantum Simulations and Experimental Insights into Glyphosate Adsorption Using Graphene-Based Nanomaterials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2024.