TRABALHO COMPLETO
FULL PAPER
XXVIII SEPE
Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão
Teaching, Research and Extension Symposium
ISSN: 2316-9745
24 A 26 DE SETEMBRO DE 2024
SEPTEMBER 24th to 26th, 2024
UFN
https://doi.org/10.48195/sepe2024.28558

INTERAÇÃO ENTRE NANOMATERIAIS DE GRAFENO E HERBICIDA: UM ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

Pâmela Vezzosi de Barros[1]; Laura Fernanda Osmari Vendrame[1]; Carolina Ferreira de Matos Jauris[2]; Solange Binotto Fagan[1]

RESUMO

O setor agrícola enfrenta desafios com ervas daninhas, que reduzem a produtividade e levam ao uso de defensivos agrícolas. O herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é eficaz no combate a essas ervas, mas causa impactos ambientais que afetam organismos e contaminam corpos d'água. A adsorção, uma técnica promissora para remover contaminantes das águas, e o grafeno, devido às suas propriedades e versatilidade, surge como um excelente adsorvente. Este estudo investiga os mecanismos de adsorção do 2,4-D em nanomateriais de carbono baseados em grafeno, utilizando uma abordagem teórica *ab initio* via Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Foram examinados o grafeno, o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido interagindo com 2,4-D. Os resultados revelam um processo de adsorção física, com energias variando entre 0,49 e 0,84 eV. Espera-se que os resultados ajudem a desenvolver métodos mais ecológicos para remover 2,4-D de ambientes aquáticos.

Palavras-chave: Ácido 2,4-diclorofenoxiacético; Adsorção; Contaminação.

ABSTRACT

The agricultural sector faces challenges with weeds that reduce productivity and lead to the use of pesticides. The herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is effective against these weeds but causes environmental impacts that affect organisms and contaminate water bodies. Adsorption, a promising technique for removing contaminants from water, and graphene, due to its properties and versatility, emerges as an excellent adsorbent. This study investigates the adsorption mechanisms of 2,4-D on graphene-based carbon nanomaterials using an ab initio theoretical approach via Density Functional Theory (DFT). Graphene, graphene oxide, and reduced graphene oxide were examined interacting with 2,4-D. The results reveal a physical adsorption process, with energies ranging from 0.49 to 0.84 eV. The findings are expected to aid in developing more environmentally friendly methods for removing 2,4-D from aquatic environments.

Keywords: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; Adsorption; Contamination.

Eixo Temático: Tecnologia, Inovação e Desenvolvimento Sustentável (TIDS).

[1] Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Universidade Franciscana, UFN, Santa Maria, RS, Brasil (p.vezzosi@ufn.edu.br; laura.o.vendrame@gmail.com; solange.fagan@gmail.com).
[2] Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, RS, Brasil (carolina.matos@ufsm.br).

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional tem impulsionado uma demanda crescente por alimentos, resultando em uma expansão das áreas cultivadas, especialmente em países com uma forte base agrícola (Hailu, 2023). Isso promove a utilização de padrões tecnológicos que utilizam agroquímicos para gerar alto rendimento e impulsionar a produtividade (Dutta *et al.*, 2022). A presença de herbicidas é reconhecida como um grande problema ambiental, pois eles podem permanecer no solo, sendo posteriormente lixiviados e migrando para as águas subterrâneas, onde são distribuídos pelo escoamento superficial (De Smedt *et al*., 2015).

A busca por soluções de tratamento que auxiliem na remoção de contaminantes, combinada com outras tecnologias, torna-se essencial, especialmente considerando a limitada disponibilidade de métodos eficazes para a remoção de agrotóxicos (Mojiri *et al*., 2020).

A remediação física por adsorção é amplamente utilizada na purificação de água devido à sua eficiência, pois esse método permite o uso de diversos adsorventes para garantir a eficácia na remoção de contaminantes (Nascimento *et al*., 2020).

As nanotecnologias estão revolucionando diversas indústrias com suas propriedades únicas, impulsionando processos, produtos e conhecimentos, além de promoverem o crescimento de recursos humanos e inovação (Malik *et al.*, 2023). Dentre os nanomateriais compostos por carbono, destaca-se o grafeno, uma estrutura bidimensional (2D) composta por átomos de carbono com hibridização sp^2, organizados em rede hexagonal. Essa configuração confere propriedades singulares, incluindo uma extensa área superficial (Baig *et al*., 2021). Sua versatilidade e facilidade de funcionalização o tornam um candidato promissor para uma ampla gama de aplicações, inclusive como purificador de água (Singh *et al.*, 2022).

A química teórica, por meio de cálculos teóricos e ferramentas matemáticas como DFT, complementa os estudos experimentais ao explicar fenômenos e propriedades estruturais difíceis de detectar (Ahmed *et al*, 2024). Pensando nisso, este trabalho tem como objetivo principal desvendar as técnicas

envolvidas no processo de adsorção de 2,4D em diferentes espécies de materiais baseados em grafeno através de uma abordagem *ab initio.*

2. METODOLOGIA

Para o estudo da associação da molécula de 2,4D com a Gr, GO e rGO, são utilizados cálculos *ab initio* baseados na DFT (Hohenberg; Kohn, 1964). Os cálculos foram realizados utilizando o código SIESTA (*Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousand of Atoms*) (Soler *et al*., 2002), que executa cálculos autoconsistentes, resolvendo as equações de Kohn-Sham e usando orbitais numéricos atômicos como base. Em todos os cálculos foram utilizadas bases double ξ mais a função polarização (DZP), com uma energia shift de 0,05 eV para os orbitais atômicos numéricos. Para representar a densidade de carga, foi utilizado um raio de corte (cutoff) de 300 Ry (Soler *et al*., 2002) para a malha (grid) de interação no espaço real. O potencial de troca e correlação foi tratado dentro da aproximação da densidade local (LDA) (De Matos., 2024). O método computacional e os parâmetros de simulação foram semelhantes aos usados em nosso trabalho anterior (De Matos., 2024). As energias de ligação (E_{lig}) foram calculadas usando a correção do erro da superposição de bases BSSE (*Basis Set Superposition Error*) (Boys; Bernardi, 1970). Esta correção é feita através do método de contagem utilizando átomos “fantasma”, como na eq. (1) a seguir:

$$E_{lig} = - [E_T (CN+ 2,4D) - E_T (CN_{fantasma} + 2,4D) - E_T (CN + 2,4D_{fantasma})] \quad (1)$$

sendo Elig a energia total de ligação do sistema, E_T (CN + 2,4D) a energia total do complexo, isto é, a energia total do 2,4D interagindo com a nanoestrutura de carbono, E_T ($CN_{fantasma}$ + 2,4D) a energia total do 2,4D e E_T (CN + $2,4D_{fantasma}$) a energia total da nanoestrutura de carbono.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Cálculos teóricos foram conduzidos para entender os mecanismos de interação entre diferentes materiais de grafeno tridimensionais (Gr, rGO e GO) e a molécula de 2,4D. Esta seção fornece os detalhes dos cálculos.

As estruturas otimizadas das configurações mais estáveis são apresentadas na Figura 1.

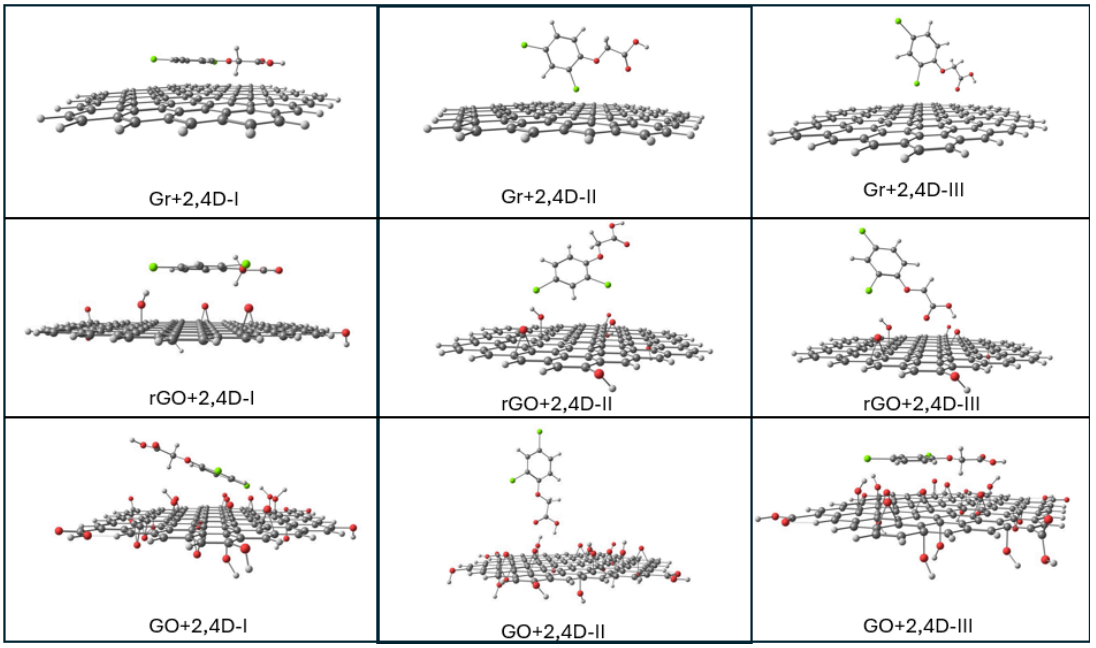


Figura 1: Configurações das estruturas mais estáveis de Gr, rGO e GO interagindo com 2,4D, dentre todas as estudadas.

Tanto Gr quando rGO e GO interagem com a molécula 2,4D, e os resultados para as configurações mais estáveis são apresentados na Tabela 1. A Tabela 1 apresenta a distância atômica mínima (DB), energia de ligação (EB) e transferência de carga eletrônica (Δq (e-)) das configurações mais estáveis para todos os sistemas estudados.

Tabela 1: Distância de ligação (DB), transferência de carga (Δq (e-)), e energia de ligação (Eb). O sinal positivo na transferência de carga indica que a nanoestrutura de carbono é um doador de carga.

Configuração	E_b **(eV)**	**DB (Å)**	**Δq (e-)**
Gr+2,4D-I	0,68	1,88	0,27
Gr+2,4D-II	0,49	2,29	0,13
Gr+2,4D-III	0,60	2,10	0,16
rGO+2,4D-I	0,70	1,84	0,21
rGO+2,4D-II	0,69	1,98	0,30
rGO+2,4D-III	0,65	2,13	0,24
GO+2,4D-I	0,54	2,32	0,05
GO+2,4D-II	0,84	1,82	0,29
GO+2,4D-III	0,65	2,19	0,18

Para 2,4D adsorvido em Gr, a configuração mais estável foi Gr+2,4D-I, com uma energia de ligação de 0,68 eV e distância entre os átomos mais próximos interagentes de 1,88 Å.

Para 2,4D adsorvido em rGO, a configuração mais estável foi rGO+2,4D-I, com uma energia de ligação de 0,70 eV e distância entre os átomos mais próximos interagentes de 1,84 Å. Já para o 2,4D adsorvido em GO, a configuração mais estável foi o GO+2,4D-II, com uma energia de ligação de 0,84 eV e distância entre os átomos mais próximos interagentes de 1,82 Å.

Todos os sistemas apresentaram transferência de carga da nanoestrutura de carbono para a molécula de 2,4D, indicando que tanto Gr quanto rGO e GO se apresentam como doadores de carga.

Essas características nos indicam um processo de fisissorção entre os sistemas, o que pode ser visto pelas energias de ligação, baixas transferências de carga e distâncias de ligação entre os átomos mais próximos interagentes, que não indicam uma ligação covalente. Estes resultados corroboram com resultados

anteriores do nosso grupo de pesquisa observado em trabalhos anteriores com nanomateriais de grafeno e diferentes moléculas (De Matos *et al*., 2024).

Podemos perceber que o aumento do número de grupos funcionais epóxi, hidroxila e carboxila na superfície do grafeno levou a aumentos na energia de ligação das nanoestruturas de grafeno+2,4D. Portanto, a intensidade das energias de ligação depende da presença de alguns tipos de grupos funcionais na superfície do grafeno, e uma deformação na estrutura Gr é observada conforme o número de grupos funcionalizados aumentam.

4. CONCLUSÃO

As energias de ligação para todos os sistemas apresentam um valor baixo, sugerindo a existência de interação física. Vale ressaltar que os valores de distância de ligação e transferência de carga para todos os sistemas estudados são incompatíveis com a quimissorção; portanto, a presença dessas ligações de hidrogênio não pode levar a mudanças significativas no regime de adsorção física do 2,4D nos nanomateriais de grafeno. Esses resultados também explicam que quanto mais oxidado é o material, melhor sua eficiência na adsorção do 2,4D.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Franciscana (UFN) e ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências da UFN pelo suporte acadêmico e infraestrutura indispensáveis ao desenvolvimento deste trabalho. Além da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e ao grupo GQMate. Assim como ao INCT Nanotubos de Carbono pelo financiamento e apoio contínuo, que foram fundamentais para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

AHMED, Zainab KA; ERMIŞ, Temel; ERMIŞ, Emel. Estudo teórico e experimental do composto (E)-N'-[2-hidroxi-5-(tiofen-3-il) benzylideno] benzo-hidrazida: sua otimização com abordagem DFT e lógica fuzzy (FLA), investigação estrutural e espectroscópica, HOMO-LUMO, MEP, carga atômica e análise de NBO. **Journal of Molecular Structure**, v. 138829, 2024.

BAIG, Nadeem; KAMMAKAKAM, Irshad; FALATH, Wail. Nanomateriais: Uma revisão de métodos de síntese, propriedades, progressos recentes e desafios. **Materials advances**, v. 2, n. 6, p. 1821-1871, 2021.

DE MATOS, Carolina F.; LEÃO, Mayara B.; VENDRAME, Laura F. O.; JAURIS, Iuri M.; ZANELLA, Ivana; FAGAN, Solange B. Desvendando o mecanismo de adsorção do paracetamol em materiais tridimensionais baseados em grafeno: uma abordagem teórico-experimental. **Frontiers in Carbon**, v. 3, p. 01-15, 2024.

DE SMEDT, C. et al. Comparação de diferentes adsorventes sólidos para a remoção de pesticidas móveis de soluções aquosas. **Adsorption**, v. 21, n. 3, p. 243-254, 2015.

DUTTA, C.; BEHERA, P. P.; SARMA, R. N. Genética Aplicada e Melhoramento de Plantas no Século 21 para o Melhoramento de Culturas - Situação e Perspectivas. **International Journal of Environment and Climate Change**, p. 252-264, 2022.

HAILU, G. Reflexões sobre o progresso tecnológico na indústria agroalimentar: passado, presente e futuro. **Canadian Journal of Agricultural Economics**, v. 71, n. 1, p. 119-141, 2023.

HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Gás eletrônico inomogêneo. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Equações autoconsistentes incluindo efeitos de troca e correlação. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

MALIK, Shiza; MUHAMMAD, Khalid; WAHEED, Yasir. Nanotecnologia: Uma revolução na indústria moderna. **Molecules**, v. 28, n. 2, p. 661, 2023.

MOJIRI, Amin et al. Pesticidas em ambientes aquáticos e sua remoção por métodos de adsorção. **Chemosphere**, v. 253, p. 126646, 2020.

NASCIMENTO, R. F. DO L. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 4 jun. 2024.

SANKEY, Otto F.; NIKLEWSKI, David J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Physical Review B**, v. 40, n. 6, p. 3979, 1989.

SINGH, S. et al. Graphene nanomaterials: The wondering material from synthesis to applications. **Sensors International**, 3. 2022.

SOLER, José M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.