ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM SUBSTRATOS BASEADOS EM GRAFENO VIA CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

WANDERSON S. ARAÚJO[1]; JOSÉ R. BORDIN[2]; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI[3]

[1]*Universidade Federal de Pelotas – wandersonsouza392@gmail.com*
[2]*Universidade Federal de Pelotas – jrbordin@ufpel.edu.br*
[3]*Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

A agricultura é um dos pilares da economia mundial e um dos mais fortes pilares da economia nacional, respondendo a mais de 20% do produto interno bruto brasileiro nos últimos anos. No entanto, a maior longevidade populacional atrelada ao aumento da renda per capita têm colocado o setor agrícola sob pressão. Assim, técnicas que visam aumentar a produtividade receberam grandes investimentos, principalmente na década de 60 e 70, incluindo, por exemplo, o uso de herbicidas para controlar o surgimento de plantas daninhas (DUKE, 2018). Dentre os herbicidas mais utilizados, destaca-se o N-(fosfonometil)glicina, o glifosato, que é um herbicida não seletivo de amplo espectro de ação que age inibindo a enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase (EPSPS) que é fundamental para a síntese de aminoácidos aromáticos, hormônios e outros metabólitos da planta. Cerca de 800 mil toneladas de glifosato são aplicadas anualmente no mundo (cerca de 200 mil toneladas no Brasil) (MAGGI, 2020) e seu uso exacerbado pode vir a ocasionar problemas para a fauna e flora, desde o surgimento de plantas daninhas resistentes ao glifosato, quanto problemas relacionados à sua toxicidade (MESNAGE, 2015).

Existem diversas técnicas visando a detecção do glifosato como: cromatografia, espalhamento Raman, etc. Contudo, tais métodos possuem um custo elevado e, principalmente, são impossíveis de serem utilizados diretamente em campo. Uma alternativa que vem ganhando bastante atenção para a detecção de contaminantes é a voltametria cíclica, devido à praticidade e possibilidade de uso *in loco* (SONGA, 2009). Porém, para a detecção por meio de métodos eletroquímicos, é necessário que o analito seja eletroativo, o que não ocorre com o glifosato. Isso torna necessário formar compostos de coordenação para detecção indireta.

Neste contexto, um material que é bastante promissor para ser utilizado como adsorbato para a formação do composto de coordenação com o glifosato é o grafeno. Este material, sintetizado pela primeira vez em 2004 por Konstantin Novoselov (NOVOSELOV, 2004), é formado por uma camada única de átomos de carbono distribuídos em uma rede hexagonal que possui excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, e grande área superficial. O grafeno puro (pristino) pode apresentar baixa atividade catalítica. No entanto, criar uma vacância, dopar ou funcionalizar são formas de melhorar uma propriedade desejada, como aumentar a reatividade do substrato.

Neste trabalho apresentaremos um estudo teórico-computacional da adsorção do glifosato (GLY) em substratos baseados no grafeno, especificamente grafeno pristino (GRPR) e grafeno com monovacância (GRMV).

2. METODOLOGIA

Para compreender as características a nível atomístico do processo de adsorção de GLY em GRPR e GRMV utilizamos cálculos de primeiros princípios fazendo uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (KOHN; SHAM, 1965), para o funcional de troca e correlação foi utilizado o PBE juntamente com as correções de van der Waals (D3). Fizemos uso do método do projetor de onda aumentada (*Projector Augmented Wave* - PAW), que busca mapear a verdadeira função de onda através de funções de ondas auxiliares mais suaves. O pacote computacional para realização dos cálculos foi o *Vienna Ab-initio Simulation Package* - VASP (KRESSE et al., 1993), um dos melhores códigos para cálculos de DFT existentes. Para realização dos cálculos das adsorções, utilizamos uma aproximação de supercélula com uma caixa cúbica de 17 Å no eixo z, para comportar o sistema substrato-molécula sem que haja interação entre as imagens periódicas, para o substratos utilizamos uma repetição de 6x6 células unitárias do grafeno, totalizando 72 e 71 átomos para GRPR e GRMV, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme relatado por Araújo *et al.* (2022), primeiramente foi realizada uma caracterização dos substratos a fim de realizar uma comparação com a literatura e mensurar suas reatividades. Para o GRPR obtivemos como energia de ligação, E_b = -7,876 eV/átomo, comprimento médio de ligação, d_{av} = 1,421 Å, e momento magnético total, m_{tot} de 0,000 μ_B; já para GRMV obtivemos E_b = -7,768 eV/átomo, d_{av} = 1,423 Å e m_{tot} = 1,500 μ_B. Todos os valores se encontram de acordo com os valores relatados por Sousa *et al.* (2022). Para facilitar, chamaremos de GLY/GRPR o sistema com glifosato adsorvido no GRPR e GLY/GRMV o sistema com o glifosato adsorvido no GRMV. O processo de adsorção molecular foi realizado por meio de configurações tentativas (10 para cada) a partir dos resultados escolhemos as mais promissoras e aplicamos duas técnicas de AIMD (do inglês, *Ab Initio Molecular Dynamics*): termalização (300K) e *simulated annealing* (300K até 0K). Por fim, por critério de diversidade configuracional e estabilidade, selecionamos um conjunto de *snapshots* onde realizamos uma nova simulação com parâmetros mais elevados.

Para a caracterização dos sistemas, calculamos algumas propriedades como: energia de interação, E_{int}, que visa verificar o ganho energético a partir das interações dos sistema, energia de distorção, E_{dist}, que mensura o quanto a adsorção distorce os sistemas originais e se esta distorção corrobora positivamente ou negativamente para a adsorção. A partir da energia de interação e da energia de distorção do substrato e da molécula conseguimos calcular a energia de adsorção, E_{ad}, que mede o ganho energético causado pela adsorção dos sistemas, ou seja, o quão mais estável é para os sistemas estarem adsorvidos se comparado com os mesmos isolados.

Podemos ver na Figura 1 a disposição estrutural das adsorções para os sistemas mais estáveis GLY/GRPR e GLY/GRMV. Para o sistema GLY/GRPR é possível observar uma torção na molécula aproximando os grupos funcionais carboxílico e fosfonato da folha de grafeno, em que a distância molécula-substrato foi de 2,405 Å, ou seja, houve uma interação principalmente via força de van der Waals, com E_{ad} no valor de -0,90 eV, caracterizando uma fisissorção. Já para o sistema GLY/GRMV o substrato “roubou” um hidrogênio da molécula, além de realizar uma ligação química entre um dos oxigênios do grupo fosfonato e o

substrato, ou seja, houve um processo de dissociação da molécula, com E_{ad} no valor de -2,46 eV caracterizando uma quimissorção. Como se trata de um processo dissociativo os valores energéticos são valores estimados e correspondem a uma energia de estabilização.

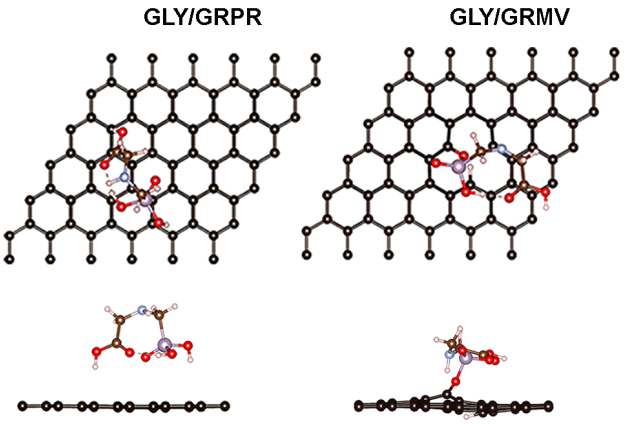

Figura 1: Representação estrutural (vistas superior e frontal) da disposição substrato-molécula nos sistemas mais estáveis de GLY/GRPR e GLY/GRMV.

Além da análise da disposição estrutural dos resultados das simulações, realizamos também uma decomposição energética com o intuito de mensurar as contribuições das energias de interação e distorção. Para com isso calcular a energia de adsorção, que é o valor que se ganha ao interagir a molécula com o substrato. Na Figura 2 podemos ver a decomposição de energia dos dois sistemas.

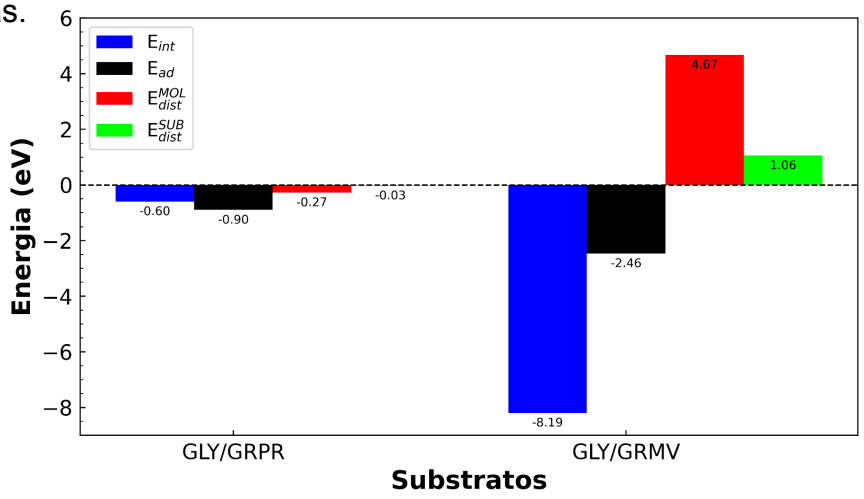

Figura 2 : Decomposição energética considerando energia de interação, E_{int}, energia de distorção, E_{dist}, e energia de adsorção, E_{ad}, para os sistemas mais estáveis de GLY/GRPR e GLY/GRMV.

Para o GLY/GRPR observamos uma interação fraca entre adsorvente-adsorbato, sendo dado principalmente por interações do tipo van der Waals, onde a energia de adsorção apresentou o valor de -0,90 eV. Esta energia é dada basicamente pela contribuição de E_{int}, juntamente com a energia de distorção da molécula, que foi negativa, significando que a adsorção é energeticamente favorável para a molécula.

O sistema GLY/GRMV apresentou maior magnitude para os valores energéticos, isso se dá principalmente devido à alta reatividade do substrato,

ocasionando, como mencionado anteriormente, uma quimissorção. Observamos uma forte interação de magnitude de ≈-8,19 eV para E_{int}, neste sistema a magnitude da energia de distorção da molécula foi de ≈4,67 eV, enquanto para a distorção do substrato obtivemos ≈1,06 eV. Com isso, a energia de adsorção apresentou o valor de ≈-2,46 eV. O princípio de Sabatier (SABATIER, 1913), estabelece um esclarecimento para a atividade catalítica, onde a interação entre o catalisador e seus compostos intermediários não deve ser fraca, pois prejudicaria a adsorção, nem forte demais ocasionando a ligação química e, consequentemente, o envenenamento do substrato. Neste sentido, podemos afirmar que estes dois sistemas que foram o foco deste estudo se dispõe entre os extremos, onde para o GLY/GRPR a adsorção é fraca e para o GLY/GRMV a adsorção é forte demais.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho realizamos um estudo da adsorção de glifosato em grafeno pristino e grafeno com monovacância fazendo o uso de cálculos de primeiros princípios por meio da metodologia empregada no VASP via DFT-PBE+D3. Realizamos uma caracterização energética, estrutural e magnética acerca da adsorção nos dois substratos com a finalidade de verificar a atividade catalítica dos substratos e possível utilização dos mesmos para formar um composto de coordenação com o glifosato e propiciar uma detecção indireta do mesmo. Para os próximos passos, realizaremos as adsorções em outros substratos modificados a fim de buscar uma interação ideal, além de realizar o cálculo de outras propriedades complementares.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DUKE, S. O. The history and current status of glyphosate. **Pest Management Science**, v. 74, n. 5, p. 1027-1034, 2018.

MAGGI, F. 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.

SONGA, E. A. et al. Electrochemical nanobiosensor for glyphosate herbicide and its metabolite. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 21, n. 3-5, p. 671-674, 2009.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

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, W.S.; SANTOS, T.F; BORDIN, J.R.; PIOTROWSKI, M.J. Estudo de suportes de grafeno como substratos para adsorção de glifosato via DFT. In: **ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO,** Pelotas, 2022, **Anais.** Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação, 2022. v.1.

SOUSA, K. A. P. et al. Electrochemical, theoretical, and analytical investigation of the phenylurea herbicide fluometuron at a glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 408, p. 139945, 2022.

SABATIER, P. **La Catalyse En Chimie Organique**. C. Béranger, 1920.