



**STEPHANO DANIEL SANTOS**

**INTERAÇÃO DE GLIFOSATO COM MODELOS DE ÓXIDO  
DE GRAFENO MEDIANTE EMPREGO DO MÉTODO  
QUÂNTICO SEMIEMPÍRICO GFN2-xTB**

**LAVRAS – MG**

**2023**

**STEPHANO DANIEL SANTOS**

**INTERAÇÃO DE GLIFOSATO COM MODELOS DE ÓXIDO DE GRAFENO  
MEDIANTE EMPREGO DO MÉTODO QUÂNTICO SEMIEMPÍRICO GFN2-xTB**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Prof. Dr. Cleber Paulo Andrada Anconi

Orientador

**LAVRAS – MG**

**2023**

**STEPHANO DANIEL SANTOS**

**INTERAÇÃO DE GLIFOSATO COM MODELOS DE ÓXIDO DE GRAFENO  
MEDIANTE EMPREGO DO MÉTODO QUÂNTICO SEMIEMPÍRICO GFN2-xTB**

**INTERACTION OF GLYPHOSATE WITH GRAPHENE OXIDE MODELS USING  
THE GFN2-xTB SEMIEMPIRICAL QUANTUM METHOD**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado em Química.

APROVADO em 1 de Março de 2023.

Prof. Dr. Cleber Paulo Andrada Anconi UFLA  
Prof. Dr. Mário César Guerreiro UFLA  
Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho UFLA

Prof. Dr. Cleber Paulo Andrada Anconi  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2023**

*Dedico este trabalho à vida e a memória de todos aqueles que um dia pisaram em um laboratório, que ousaram fazer ciência. Pois, seus exemplos têm viajado pelo tempo e pelo espaço, e tem servido não apenas de motor de transformação do mundo, mas também de exemplo às futuras gerações. São os gigantes de cujos ombros me apóio. Que Deus me conceda um dia também poder transformar o mundo por meio da ciência e inspirar jovens cientistas a também fazê-lo.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por ter me sustentado em cada dia, desde os mais felizes aos mais tempestuosos. Agradeço por ter despertado o interesse pela ciência buscando o entendimento e compreensão de toda sua criação. Agradeço ainda por ter suportando com tanta paciência meus erros e vacilos, minhas falhas e descrenças, minhas dúvidas e minhas arrogantes certezas. E agradeço sobretudo pelo dom da fé, que mesmo nos dias mais sombrios me faz lembrar o quão duro é seguir ao SENHOR, porém é impossível abandoná-lo.

Agradeço à minha família, meu pai, mãe, irmão e namorada, pelo carinho e apoio em toda a jornada. Por terem sido meus suportes e porto seguro a cada problema encontrado no caminho.

Agradeço ao professor Cleber Paulo Andrada Anconi, por ter me orientado nos caminhos da química teórica, um caminho que espero seguir por muito tempo.

Agradeço à todos os amigos que fiz nestes anos de graduação, pois tornaram esta experiência mais agradável.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração por tornar mais fácil a busca ao conhecimento.

Agradeço ainda, à Deus pela memória do Rev. Dr. Samuel Rhea Gammon, que outrora fundou a casa de conhecimento que um dia seria esta grande universidade. Sua obra de fé em Deus, hoje permitem a existência deste trabalho.

Muito obrigado.

*“Descobri que há uma harmonia maravilhosa nas verdades complementares da fé e da ciência. Deus pode ser encontrado na catedral e no laboratório. Investigando a criação incrível e majestosa de Deus, a ciência pode, na verdade, ser uma forma de louvor”.*  
*(Francis Collins)*

## RESUMO

A indústria agrícola é o setor mais rentável da economia brasileira, o PIB (Produto Interno Bruto) dos Estados produtores cresceu muito acima da economia do país como um todo nos últimos anos. O Glifosato, descoberto pela Monsanto em 1970, é o herbicida mais utilizado no mundo atualmente. Usado para eliminação de ervas daninhas na agricultura, age através do bloqueio de uma enzima que faz parte da síntese de aminoácidos essenciais para o desenvolvimento das plantas. Novos trabalhos tem surgido indicando efeitos nocivos à saúde humana. O óxido de grafeno (GO) tem se mostrado como um bom adsorvente pela sua área de superfície e pela presença de grupos oxigenados que são capazes de promover interações entre o GO e outros compostos. Esta pesquisa teve como objetivo estudar teoricamente a interação entre glifosato e modelos de óxido de grafeno (GO) e preparar material para elaboração de artigo científico. A execução da proposta implica na obtenção de estruturas de partida de GO mediante emprego do GO-MODEL, obtenção de diversos sistemas supramoleculares mediante emprego do UD-APARM, desenvolvido no LQF e destinado a obtenção de coordenadas cartesianas de sistemas supramoleculares com especificações espaciais diversas, obtenção de dados mediante uso do método GNF2-xTB e análise de resultados e de geometria mediante emprego de outro software desenvolvido no LQF, o APARM. O estudo foi realizado no Laboratório de Química Fundamental (LQF) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras. Foram modelados cinco estruturas de GO variando a razão OH/EP de 0,5 à 0,9 de acordo com dados obtidos na literatura. Foram realizadas 384 otimizações utilizando o método semiempírico GNF2-xTB, onde os sistemas foram avaliados com água como solvente, onde foram variados os parâmetros: distância (de 3 a 7 Angstroms), ângulo polar (0 e 180°), Euler-Alpha (de 0 a 300°), Euler-Gamma (de 0 a 240°). O ângulo azimutal foi fixo em 0° e o Euler-Beta fixo em 90°. Os resultados de energia de interação obtidos foram negativos, indicando um processo de adsorção favorável.

**Palavras-chave:** Óxido de Grafeno. Adsorção. Semiempírico.

## ABSTRACT

The agricultural industry is the most profitable sector of the Brazilian economy, the GDP (Gross Domestic Product) of the produced states has grown far above the country's economy as a whole in recent years. Glyphosate, discovered by Monsanto in 1970, is the most widely used herbicide in the world today. Used to eliminate weeds in agriculture, it acts by blocking an enzyme that is part of the synthesis of essential amino acids for plant development. New studies have emerged indicating negative effects on human health. Graphene oxide (GO) is a good adsorbent due to its surface area and the presence of oxygenated groups that can safely promote GO and other compounds. This research aimed to theoretically study the interaction between glyphosate and graphene oxide (GO) models and prepare material for the preparation of a scientific article. Executing the proposal implies obtaining starting structures of GO using GO-MODEL, obtaining different supramolecular systems using UD-APARM, developed at LQF and intended for obtaining Cartesian coordinates of supramolecular systems with different spatial specifications, obtaining data using the GNF2-xTB method and analysis of results and geometry using another software developed at LQF, APARM. The study was carried out at the Laboratory of Fundamental Chemistry (LQF) of the Chemistry Department of the Federal University of Lavras. Five structures of GO were modelled varying the OH/EP ratio from 0,5 to 0,9 according to data obtained in the literature. 384 optimizations were carried out using the GNF2-xTB semi-empirical method, where the systems were evaluated with water as the solvent, where the parameters were varied: distance (from 3 to 7 Angstroms), polar angle (0 and 180°), Euler-Alpha (from 0 to 300°), Euler-Gamma (from 0 to 240°). The azimuthal angle was fixed at 0° and the Euler-Beta fixed at 90°. The interaction energy results received were negative, indicating a favorable adsorption process.

**Keywords:** Graphene Oxide. Adsorption. Semiempirical.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Tabela de Substâncias Simples, por Antoine Lavoisier . . . . .	15
Figura 2.2 – Estrutura de favos de mel . . . . .	16
Figura 2.3 – Método de pelling ou Scotch-Tape . . . . .	17
Figura 2.4 – Estrutura de grafeno precursora de alótropos do carbono . . . . .	18
Figura 2.5 – Representação esquemática da obtenção do grafeno pelos métodos Botton-up e Top-down . . . . .	18
Figura 2.6 – O modelo de Lerf-Klinowski . . . . .	20
Figura 2.7 – Comprimento de ligação C-C <i>versus</i> Percentual de Recobrimento . . . . .	21
Figura 2.8 – Esquemática da obtenção do Óxido de Grafeno pelo Método de Hummers . . . . .	22
Figura 2.9 – Estrutura do Glifosato . . . . .	23
Figura 2.10 – Via do chiquimato para síntese dos aminoácidos, fenilalanina, tirosina e triptofano . . . . .	24
Figura 2.11 – Esquema Adsorvente/Adsorvato . . . . .	25
Figura 2.12 – Adsorção física e adsorção química . . . . .	26
Figura 4.1 – Fluxograma indicando as etapas seguidas pelo software GO-MODEL. . . . .	34
Figura 4.2 – Comando utilizado na construção da estrutura da folha de GO . . . . .	35
Figura 4.3 – Informações do arquivo de saída após a execução do GO-MODEL . . . . .	35
Figura 4.4 – Fluxograma indicando a pré-otimização dos modelos gerados pelo GO-MODEL . . . . .	38
Figura 4.5 – Exemplos de diferentes posicionamentos do adsorvato em relação a mesma folha de GO . . . . .	39
Figura 4.6 – Exemplo do arquivo de partida do software UD-APARM, versão 1.18 . . . . .	40
Figura 4.7 – Valor "1" indicado na linha # imaginary freq. no arquivo de saída do software xTB . . . . .	42
Figura 4.8 – Energia ALPB indicado em <i>TOTAL ENERGY</i> no arquivo de saída do software xTB . . . . .	43
Figura 4.9 – Energia eletrônica nuclear indicado em <i>total energy</i> no arquivo de saída do software xTB . . . . .	43
Figura 5.1 – Aumento do Log K com o aumento no número de hidroxilas. . . . .	45
Figura 5.2 – Sistema GLYP..GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,5. . . . .	46
Figura 5.3 – Sistema GLYP..GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,6. . . . .	46

Figura 5.4 – Sistema GLYP...GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,7. . . . .	47
Figura 5.5 – Sistema GLYP...GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,8. . . . .	47
Figura 5.6 – Sistema GLYP...GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,9 . . . . .	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Informação das estruturas de cinco modelos de GO, formados com 150 átomos de carbono e grau de oxidação (OD) igual à 48%, gerados pelo software GO-MODEL. . . . .	37
Tabela 4.2 – Relação entre os parâmetros iniciais e final de cada sistema. . . . .	41
Tabela 5.1 – Melhores energias de interação dos sistemas GLYP...GO para cada razão OH/EP, bem como a distância final entre os centros de massa. . . . .	44
Tabela 5.2 – Log k dos sistemas GLYP...GO para cada razão OH/EP, bem como a distância final entre os centros de massa. . . . .	45

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

- $\Delta G$  Energia livre de Gibbs
- Å Angstrom, unidade de medida
- AO Orbital Atômico (do inglês: *Atomic Orbital*)
- $E_{AES}$  Energias eletrostáticas anisotrópicas (do inglês: *Anisotropic ElectrostaticS*)
- $E_{AXC}$  Energias anisotrópicas de troca de correlação (do inglês *Anisotropic eXchange-Correlation*)
- $E_{disp}$  Energia de Dispersão
- $E_{EHT}$  Energia estendida do tipo Hückel (do inglês: *Extended Hückel-Type*)
- $E_{IES}$  Energias eletrostáticas isotrópicas (do inglês: *Isotropic ElectrostaticS*)
- $E_{IXC}$  Energias isotrópicas de troca de correlação (do inglês *Isotropic eXchange-Correlation*)
- $E_{rep}$  Energia de Repulsão
- GLYP Glifosato (do inglês: *Glyphosate*)
- GLYP...GO Indica um sistema supramolecular, onde GLYP está adsorvido em GO
- GO Óxido de Grafeno (do inglês: *Graphene Oxide*)
- O/C Razão atômica da quantidade de carbono para a quantidade de oxigênio
- O/C Razão atômica da quantidade de oxigênio para a quantidade de carbono
- OD Recobrimento da folha de Grafeno, ou grau de oxidação (do inglês: *Oxidation Degree*)
- OH/EP Razão entre hidroxilas e epóxidos
- OHP Percentual de hidroxilas (do inglês: *OH Percentage*)
- RMN **R**essonância **M**agnética **N**uclear
- TB Ligação forte, ou ligação rígida (do inglês: *Tight Binding*)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Derivados do carbono</b>	<b>14</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Grafeno</b>	<b>14</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Óxido de Grafeno</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Glifosato</b>	<b>23</b>
<b>2.3</b>	<b>Adsorção</b>	<b>24</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Adsorção Física</b>	<b>26</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Adsorção Química</b>	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b>Métodos Computacionais</b>	<b>27</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Métodos Quânticos</b>	<b>27</b>
<b>2.4.1.1</b>	<b>Método Semiempírico</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Modelagem do Óxido de Grafeno</b>	<b>33</b>
<b>4.2</b>	<b>Construção dos arquivos de entrada para as otimizações</b>	<b>37</b>
<b>4.3</b>	<b>Análise dos dados obtidos</b>	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>49</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Processos industriais, presentes em setores que vão desde o agrícola até indústrias têxteis, farmacêuticas e alimentícias, têm trazido um grande acúmulo de substâncias químicas altamente poluentes nos rios, lagos e oceanos. Na indústria agrícola, os produtos mais utilizados para auxílio na produção são os herbicidas, compostos orgânicos, quimicamente sintetizados, utilizados na agricultura para controle de ervas daninhas. Quando aplicados ao sistema solo/planta fatalmente chegam ao solo devido à aplicação direta ou pela incorporação da resteva cultural, sendo classificados como micropoluentes do ponto de vista ambiental (COUTINHO; MAZO, 2005; ZHANG et al., 2010).

Para suprir a necessidade de produção de alimentos, que tem aumentado cada vez mais, foi necessário o aumento da produtividade por meio do melhoramento genético de plantas, uso de fertilizantes, irrigação, mecanização e o combate de pragas, com o uso dos pesticidas. A aplicação de agrotóxicos é vista como um dos principais fatores que podem garantir um alto rendimento nas lavouras (MELLO; OLIVO, 2016; VEIGA et al., 2006).

O uso indiscriminado de pesticidas e agrotóxicos pode acarretar em graves problemas ambientais e para a saúde humana, uma vez que sua toxicidade não afeta somente as espécies-alvo, mas também a fauna e os seres humanos. Os principais motivos da ocorrência de contaminação por agrotóxicos são: o descarte incorreto de resíduos contaminados sem o devido tratamento, manuseio incorreto dos defensivos e dosagens exageradas na aplicação nas lavouras causando a contaminação de rios, águas subterrâneas e solo (ARIAS et al., 2007; MELLO; OLIVO, 2016).

O glifosato é a molécula herbicida de maior participação no mercado mundial, com mais de 150 marcas comerciais sendo comercializado em mais de 119 países, com registro para mais de uma centena de culturas. Patenteado pela Monsanto em 1971, sendo os produtos mais famosos comercializados: glifosato-isopropilamônio, glifosato-sesquisódio, vendidos pela Monsanto como Round-up, e glifosato-trimesium, patenteado por ICI, atual Syngenta. Seja como sal de amônio ou sódio, glifosato é um organofosfato que não afeta o sistema nervoso da mesma maneira que outros organofosforados (em geral inseticidas, inibidores da enzima colinesterase) (JUNIOR et al., 2002; TONI; SANTANA; ZAIA, 2006a).

Existem algumas formas de se remover contaminantes orgânicos em sistemas aquosos, como a degradação por vias químicas, fotólise ou ação de microrganismos. No entanto, algumas moléculas apresentam resistência a aplicação destes tratamentos, com isso o processo de adsor-

ção surge como um método eficiente e de baixo custo para remoção efetiva de contaminantes. Baseado nisso, existe uma grande busca por estudos para o desenvolvimento de adsorventes mais eficientes para remoção de micropoluentes.

Dentre esses estudos, estão os de desenvolvimento de diversos nanomateriais que estão sendo aplicados em processos de adsorção como adsorventes, entre eles, está o óxido de grafeno que como alótropo do carbono, além sua expressiva área superficial externa e presença de grupos oxigenados vem demonstrando bons resultados. Este trabalho tem como objetivo a modelagem de modelos de óxido de grafeno para estudo teórico da adsorção de glifosato, defensivo agrícola mais utilizado no mundo, que possui alto potencial contaminante.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Derivados do carbono

O carbono foi descoberto ainda na pré-história na forma de carvão. O nome de quem fez essa descoberta, provavelmente, nunca se saberá. O carbono não foi reconhecido como um elemento até o século XVII, depois que Robert Boyle sugeriu que um elemento era uma substância que não podia ser decomposta em outras mais simples. Antoine Lavoisier, em seu livro *Tratado Elementar de Química*, publicado em Paris em 1789, lista o carbono como um "elemento não metálico oxidável e acidificável", como pode ser visto na Figura 2.1(LAVOISIER, 1789; KROGT, 2003):

Lavoisier deu o nome *carbone*, ou carbono, para distinguir de *charbon* que em francês é carvão. Além disso, foi o primeiro a demonstrar que o carvão, grafite e diamante contém em suas estruturas a mesma substância (LAVOISIER, 1789; KROGT, 2003).

#### 2.1.1 Grafeno

O grafeno consiste em uma folha plana de átomos de carbono, formando uma camada monoatômica. Cada átomo de carbono, com hibridização  $sp^2$ , está ligado a outros três, formando uma malha hexagonal e adquirindo a aparência de favos de mel<sup>1</sup>, que pode ser observada na Figura 2.2. Sua estrutura eletrônica gera uma alta resistência mecânica maior que a do aço, maior mobilidade eletrônica que o silício, maior condutividade térmica que o cobre, bem como uma maior área superficial que o grafite (ALLEN; TUNG; KANER, 2010; BLAKE et al., 2007; MEYER et al., 2007; SEGUNDO; VILAR, 2016).

O grafeno é um alótropo<sup>2,3</sup> do carbono, isto é, devido o encadeamento, que é a capacidade do carbono formar ligações entre seus átomos, ele produz inúmeros compostos estáveis. Estes compostos apresentam formas moleculares e estruturas cristalinas distintas, sendo chamados de formas alotrópicas do carbono, possuindo diferentes propriedades e características de acordo com o arranjo cristalino (BERZELIUS, 1841; JENSEN, 2006; NEGRETI, 2016).

<sup>1</sup> Em inglês: *honeycomb*

<sup>2</sup> Alotropia (do grego *ἄλλος* [állos], "outro, diferente", e *τροπος* [tropos], "maneira") foi uma denominação atribuída pelo Barão Jöns Jacob Berzelius ao fenômeno em que um mesmo elemento químico pode originar duas ou mais substâncias simples diferentes.

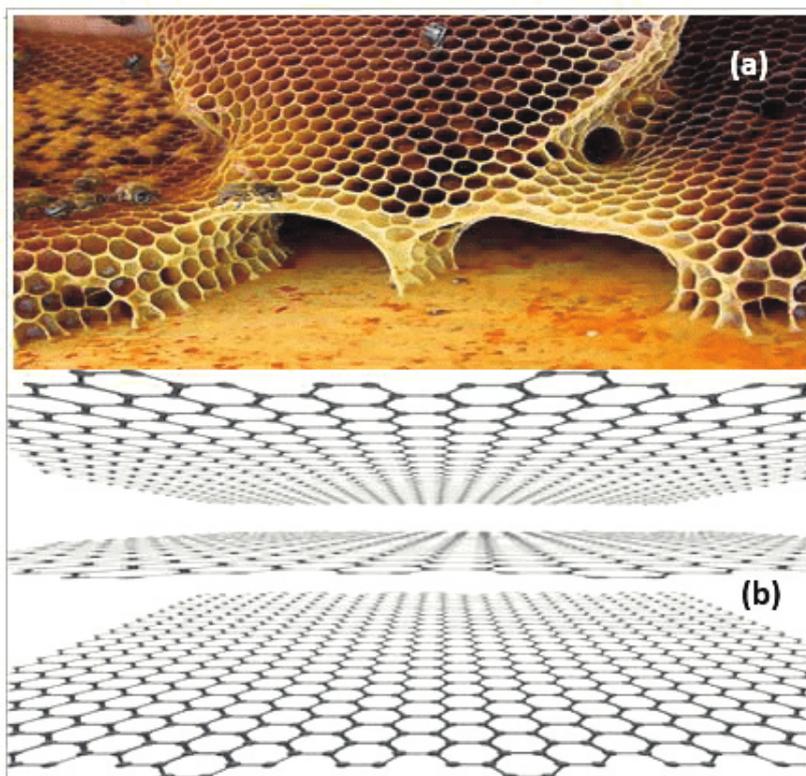
<sup>3</sup> Cf. J. Berzelius, "Unorganische Chemie: Isomerie," *Jahres-Bericht*, 1841, 20, 7-13.

Figura 2.1 – Tabela de Substâncias Simples, por Antoine Lavoisier

	<i>Noms nouveaux.</i>	<i>Noms anciens correspondans.</i>
<i>Substances simples qui appartiennent aux trois règnes &amp; qu'on peut regarder comme les élémens des corps.</i>	Lumière.....	Lumière. Chaleur.
	Calorique.....	Principe de la chaleur Fluide igné Feu.
	Oxygène.....	Matière du feu & de la chaleur Air déphlogiftiqué Air empiéal.
	Azote.....	Air vital. Bafe de l'air vital Gaz phlogiftiqué
	Hydrogène.....	Mofète. Bafe de la mofète. Gaz inflammable. Bafe du gaz inflammable.
<i>Substances simples non métalliques oxidables &amp; acidisiables.</i>	Soufre.....	Soufre.
	Phosphore.....	Phosphore.
	Carbone.....	Charbon pur.
	Radical muriatique..	Inconnu.
	Radical fluorique....	Inconnu.
	Radical boracique....	Inconnu.
	Atinmoine.....	Atinmoine.
<i>Substances simples métalliques oxidables &amp; acidifiables.</i>	Argent.....	Argent.
	Arfenic.....	Arfenic.
	Bifmuth.....	Bifmuth.
	Cobolt.....	Cobolt.
	Cuivre.....	Cuivre.
	Etain.....	Etain.
	Fer.....	Fer.
	Manganèse.....	Manganèse
	Mercure.....	Mercure.
	Molybdène.....	Molybdène.
	Nickel.....	Nickel.
	Or.....	Or.
	Platine.....	Platine.
	Plomb.....	Plomb.
Tungftene.....	Tungftene.	
<i>Substances simples salifiables terreufes.</i>	Zinc.....	Zinc
	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie.....	Magnésie, bafe du fel d'Epfom.
	Baryte.....	Barote, terre pesante.
	Alumine.....	Argile, terre de l'alun, bafe de l'alun.
	Silice.....	Terrefiliceufe, terre vitrifiable.

Fonte: Adaptado de Lavoisier (1789)

Figura 2.2 – Estrutura de favos de mel



Legenda: a) Favos de mel de uma colmeia e b) Folhas de grafeno empilhadas  
Fonte: ISLAM e ASHRAF (2019)

O nome grafeno, proposto por Hanns-Peter Boehm, é formado pela palavra grafite e o sufixo -eno, usado para descrever as duplas ligações segundo a IUPAC<sup>4</sup>. Também é normalmente usado para nomear hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, como o benzeno, naftaleno, antraceno, etc. O modelo ideal de grafeno, no qual a folha bidimensional sem nenhum defeito se estende de maneira infinita em todas as direções, é o maior modelo de hidrocarboneto policíclico aromático (BOEHM; SETTON; STUMPP, 1994; FAVRE; POWELL, 2013).

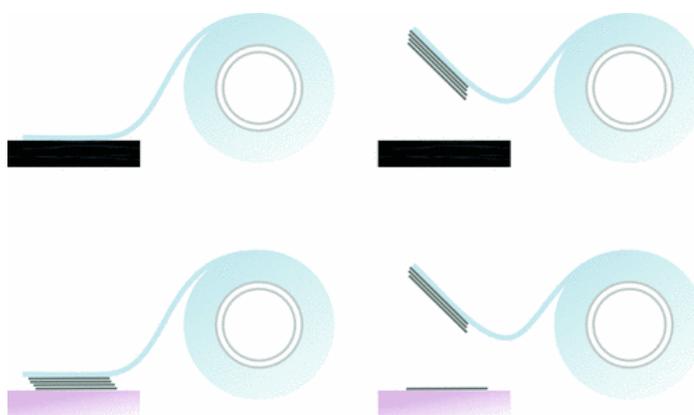
O grafeno começou a ser estudado teoricamente no final da década de 1940, entretanto, durante anos foi considerado termodinamicamente instável, sugerindo que o grafeno não fosse possível de ser obtido em sua forma isolada. Contudo, na década de 2000 dois pesquisadores da Universidade de Manchester, tiveram êxito em produzir, isolar, identificar e caracterizar o grafeno, mediante método de esfoliação mecânica simples, ou método de *peeling*, para extrair finas camadas do grafite. Este método pode ser observado na Figura 2.3. Os trabalhos publica-

<sup>4</sup> União Internacional de Química Pura e Aplicada *International Union of Pure and Applied Chemistry* órgão responsável pela nomenclatura e terminologia química.

dos renderam aos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov o Prêmio Nobel de Física de 2010 (GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV, 2011; WALLACE, 1947).

No método de *peeling*, também conhecido como método "*Scotch-tape*", faz-se a esfoliação mecânica do grafite. Com o auxílio da fita obtem-se as folhas finas de grafeno, que são então transferidas para outros substratos. Esse mecanismo está demonstrado no esquema da Figura 2.3. Apesar de possibilitar a obtenção de grafeno de elevada qualidade cristalina, o método Scotch-tape não é adequado para produção em grande escala e nem para controle do tamanho das folhas (NOVOSELOV, 2011).

Figura 2.3 – Método de peeling ou Scotch-Tape



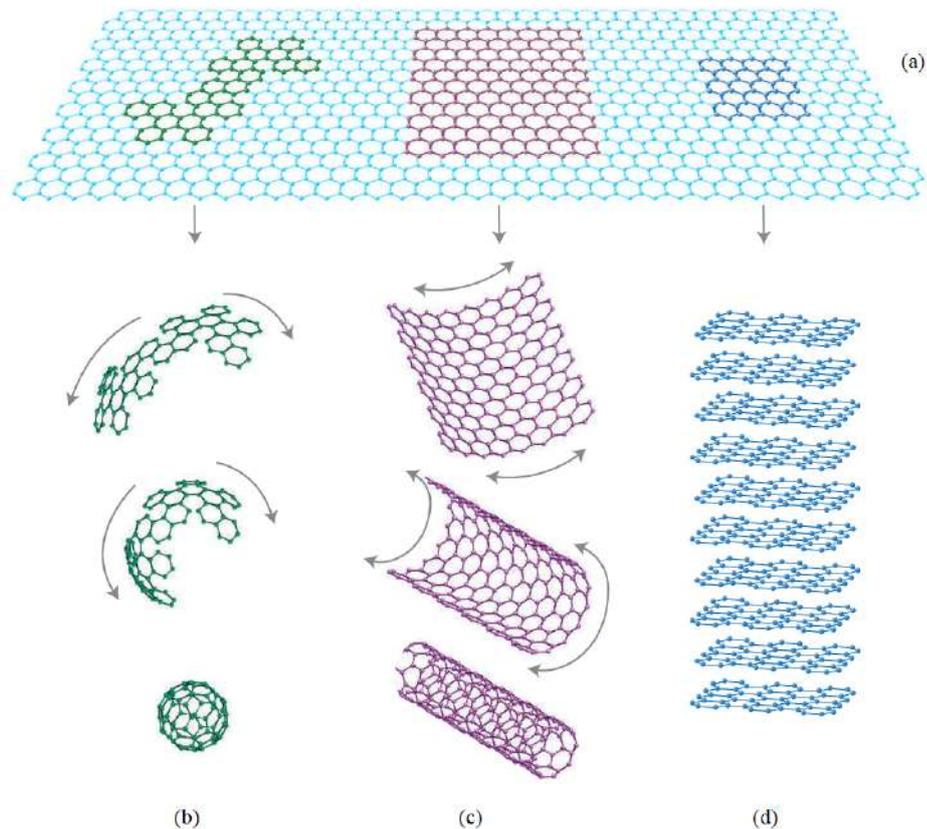
Fonte: NOVOSELOV (2011)

Diferentes estruturas podem ser obtidas moldando o grafeno. Ao moldar no formato de uma bola de futebol, ou enrolar no formato de um cilindro, ou ainda, empilhando as folhas tridimensionalmente, obtém-se o fulereno, o nanotubo de carbono e o grafite, respectivamente, apresentados na Figura 2.4 (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Existem, principalmente, duas formas de se obter o grafeno, "*top-down*" e "*bottom-up*". A primeira está relacionada à separação das camadas de grafite, obtendo-se assim folhas de grafeno individuais ou em pequenos conjuntos empilhados, possuindo alto rendimento e baixo custo. No segundo método, a fabricação do grafeno é feita a partir de moléculas simples de carbono, como o metano, por exemplo. Ele resulta em folhas de grafeno que uma menor taxa de defeitos. Entretanto não é possível a produção em grandes quantidades. A Figura 2.5 apresenta um esquema simplificado destas duas técnicas (EDWARDS; COLEMAN, 2013).

Duas descobertas recentes acerca do grafeno tem chamado muito atenção. A primeira delas é o fenômeno chamado transporte balístico, que pode ser observado quando os elétrons se movem de forma rápida nas bordas de fitas de grafeno assemelhando-se aos fótons circulando em uma fibra óptica, diferentemente da forma menos ordenada de quando se movem em

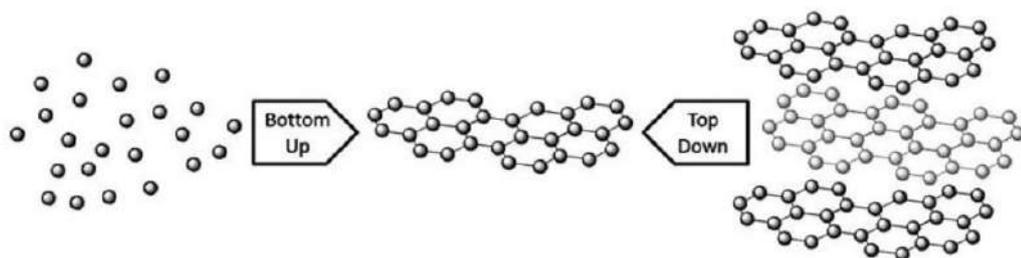
Figura 2.4 – Estrutura de grafeno precursora de alótropos do carbono



Legenda: a) Grafeno, b) Fullerenos, c) Nanotubos de Carbono e d) Grafite

Fonte: Adaptado de GEIM e NOVOSELOV (2007)

Figura 2.5 – Representação esquemática da obtenção do grafeno pelos métodos Bottom-up e Top-down



Fonte: EDWARDS e COLEMAN (2013)

um condutor metálico. A segunda descoberta está relacionada à capacidade supercondutora e isolante de acordo com o ângulo em que as folhas de grafeno são empilhadas. Ao criar uma “super-rede” de duas folhas de grafeno empilhadas, é possível observar duas coisas. A primeira é que em quase todas as configurações de empilhamento, as folhas interagem pouco, como um bom condutor. Porém ao girar as folhas de grafeno em  $1,1^\circ$ , elas adotam um comportamento isolante, semelhante aos isolantes de Mott, demonstrando um comportamento parecido com o

pensando por Linus Pauling na década de 1950 (BARINGHAUS et al., 2014; CAO et al., 2018a; CAO et al., 2018b; PAULING, 1940).

### 2.1.2 Óxido de Grafeno

Óxido de grafeno (GO) consiste em estruturas formadas por uma camada de grafeno oxidada com grupos epóxi, hidroxila, carboxílicos e carbonila. É geralmente preparado pela oxidação de flocos de grafite. Assim o GO apresenta características de hidrofiliçidade, dispersibilidade, compatibilidade com diversas matrizes poliméricas e alta densidade de carga negativa (proveniente de seus grupos funcionais portadores de oxigênio). Devido à essas propriedades, o GO se apresenta como um material altamente adequado para adsorção de contaminantes em meio aquoso (EDWARDS; COLEMAN, 2013; NANDA; PAPAETHYMIU; YI, 2015; POTTS et al., 2011; BANERJEE et al., 2015).

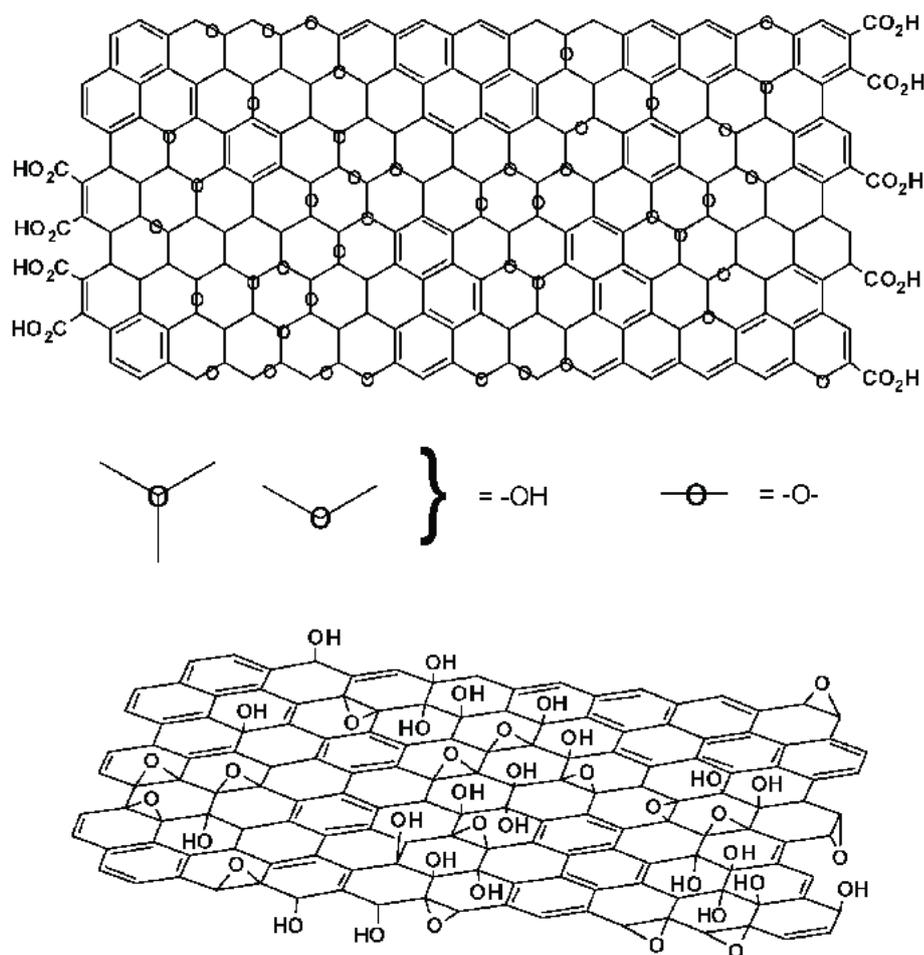
A estrutura do GO é heterogênea, isto é, a quantidade e localização de grupos oxigenados presentes depende do grau de oxidação e do processo de obtenção utilizado. Estes grupos auxiliam na interação com diversas moléculas ou íons metálicos, por meio de forças eletrostáticas ou ligações covalentes (SHIH et al., 2011; CHUA; PUMERA, 2013).

O modelo de Lerf-Klinowski, é o mais conhecido dentre os vários propostos com o objetivo de explicar e compreender a estrutura do óxido de grafeno, é baseado em dados obtidos por espectroscopia de RMN. De acordo com ele, os grupos funcionais epóxi e hidroxila estão presentes perpendicularmente ao plano do carbono, distribuídos acima e abaixo do plano do GO de forma aleatória causando uma leve distorção na estrutura do composto, demonstrado na Figura 2.6 (HE et al., 1998; LERF et al., 1998).

A quantidade, tipo e localização dos grupos funcionais varia de acordo com as condições de obtenção do material. As propriedades do GO dependem da natureza dos grupos funcionais e morfologia do óxido obtido. Tais fatores, são consequência do tipo grafite de partida e também das condições de reação, como o tempo oxidação, temperatura e agentes oxidantes, que apresentam forte influência sobre a reatividade destes materiais (BOTAS et al., 2012; SHAMAILA; SAJJAD; IQBAL, 2016).

A introdução dos grupos funcionais, como hidroxila e epóxi resulta no aumento do espaçamento interlamelar, bem como na alteração da hibridação dos átomos de carbono oxidados, de  $sp^2$  (planar) para  $sp^3$  (tetraédrica). O que, conforme o trabalho teórico desenvolvido por

Figura 2.6 – O modelo de Lerf-Klinowski



Fonte: Adaptado de HE e LERF et al. (1998)

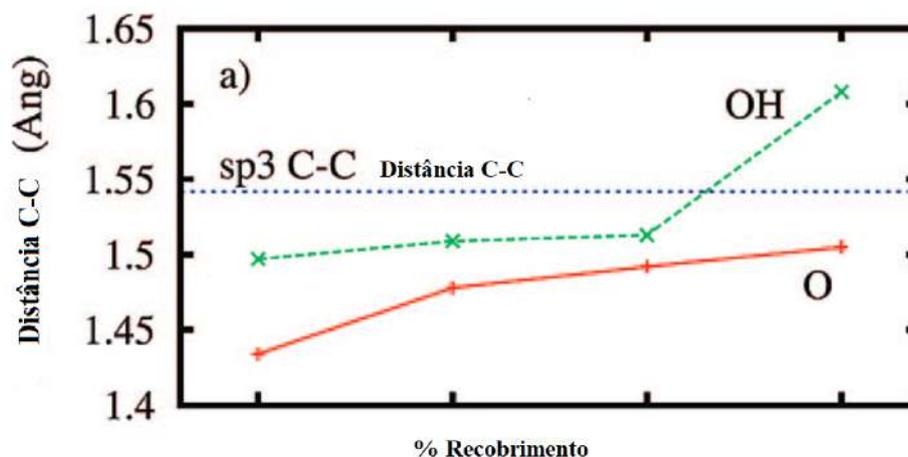
Boukhalov, em média, os comprimentos de ligação dos átomos de carbono aumentam com a oxidação de 1,42Å (padrão do grafeno) para 1,54Å (padrão do diamante). Essas modificações podem ser observadas na Figura 2.7 (BOUKHALOV; KATSNELSON, 2008).

Os níveis de oxidação variam em função do método de preparação e do tipo de grafite precursor. Estes grupos intercalados são responsáveis pela quebra das ligações de Van Der Waals e o efeito mais visível da oxidação é a mudança de cor do material de cinza para marrom (CISZEWSKI et al., 2014; GAO, 2015; MARASCHIN et al., 2016; MCALLISTER et al., 2007; SHAH et al., 2015).

O óxido de grafeno (GO) pode ser sintetizado por três métodos diferentes: método de Brodie; método de Staudenmaier; ou pelo método de Hummers (BRODIE, 1859; JR; OFFEMAN, 1958; STAUDENMAIER, 1898).

Os primeiros trabalhos sobre estruturas lamelares vindas de processos de esfoliação química do grafite foram feitas por Brodie (1859) e Staudenmaier (1898). Utilizando fortes rea-

Figura 2.7 – Comprimento de ligação C-C versus Percentual de Recobrimento



Fonte: Adaptado de BOUKHVALOV e KATSNELSON (2008)

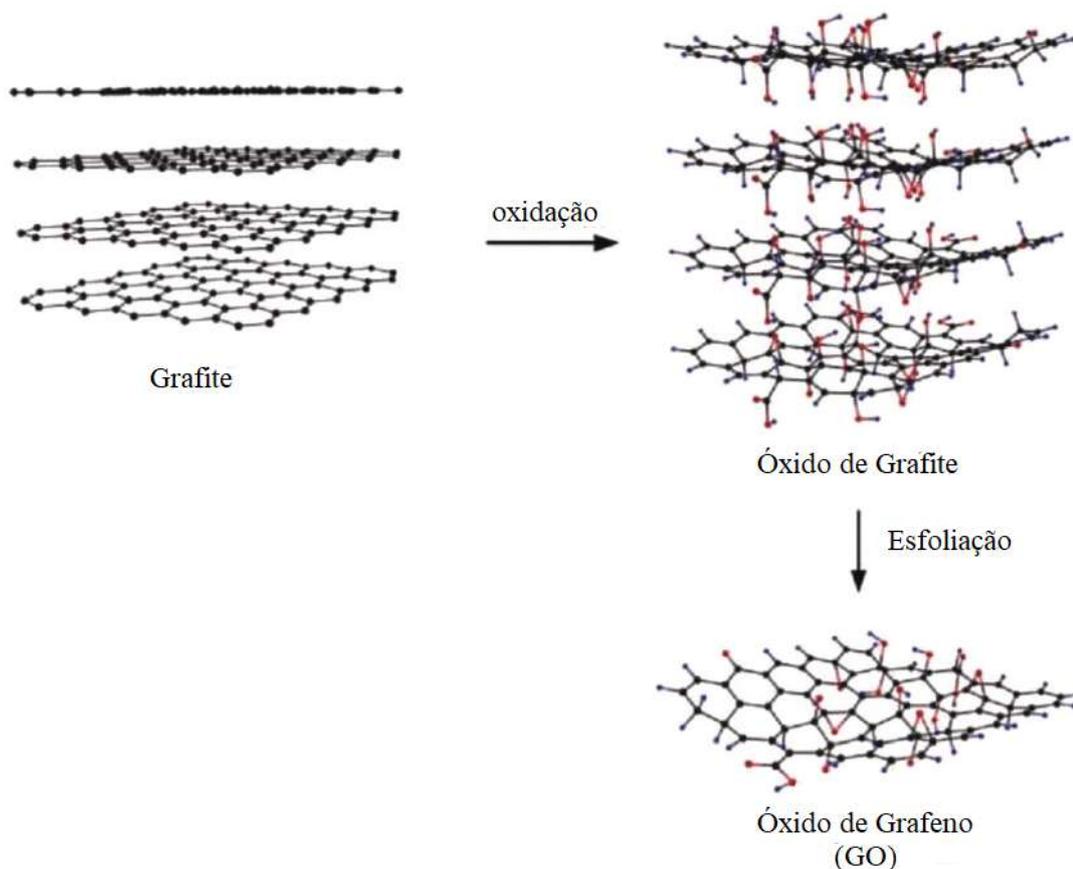
gentes químicos oxidantes, como o ácido nítrico fumegante ( $\text{HNO}_3$ ), composto por 84% ácido nítrico, 13% de tetróxido de dinitrogênio e 1-2% de água, ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ). Staudenmaier obteve uma solução grafítica e denominou essa metodologia de processo para a *preparação de ácido grafítico*<sup>5</sup> (STAUDENMAIER, 1898).

William Hummers produz um artigo em 1958 onde são utilizados fortes agentes oxidantes, como ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). O ácido sulfúrico auxilia na esfoliação do grafite como um agente de intercalação nas camadas do grafite, assegurando a ação do agente oxidante. Após a oxidação do grafite dando origem ao óxido de grafite é realizado o processo de esfoliação obtendo-se camadas isoladas. Devido ao caráter hidrofílico do óxido de grafeno, suas camadas podem ser separadas com a adição de água ao sistema. Essa rota apresentou avanços significativos na produção de grafeno, especialmente no que diz respeito ao rendimento do GO. A esquemática do método de Hummers é demonstrada na Figura 2.8 (DREYER et al., 2010; JR; OFFEMAN, 1958; MORIMOTO et al., 2017).

Hummers é o método mais conhecido e usado na obtenção do GO. Porém, devido a sua alta toxicidade causada pela liberação dos gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{ClO}_2$ , o método logo foi modificado. Marcano et al. (2010) desenvolveram um procedimento que substituiu a utilização de nitrato de sódio pelo ácido fosfórico e aumentava a quantidade de permanganato de potássio, o que ficou conhecido como método de Tour. As alterações descritas pelo autor contribuíram para melhor obtenção de GO e com maior oxidação (MARCANO et al., 2010).

<sup>5</sup> Verfahren zur Darstellung der Gräphitlure, 1898.

Figura 2.8 – Esquemática da obtenção do Óxido de Grafeno pelo Método de Hummers



Fonte: Adaptado de HE et al. (2017)

Uma vez obtidas as folhas de GO, deve-se observar que o efeito da oxidação e dispersão destas causam uma diminuição na razão C/O, que para este material é comumente atribuída a uma razão de 2/1. A Figura 2.6, citada anteriormente, ilustra as variações do modelo de Lerf-Klinowski indicando uma ambiguidade quanto à presença ou ausência de ácidos carboxílicos na periferia da base plano das plaquetas gráficas de GO com os grupamentos oxigenados ligados a elas (HE et al., 1998; LERF et al., 1998).

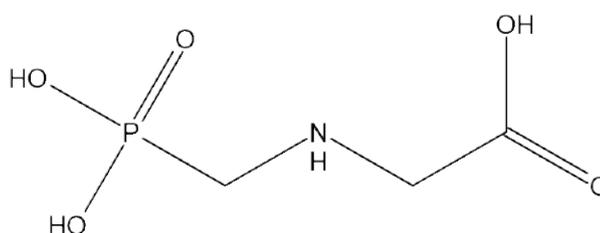
O óxido de grafeno vem sendo estudado devido ao seu grande potencial adsorvente, tanto de compostos em fase gasosa, como aquosa, principalmente devido a sua elevada área específica. Em um estudo realizado por Broilo et al. (2015), enzimas lacase de *Aspergillus Sp.* foram imobilizadas em nano folhas de óxido de grafeno, por meio de fisissorção<sup>6</sup>, visando a bioconversão do fenol (BROILO et al., 2015; CHOI et al., 2010).

<sup>6</sup> Adsorção física.

## 2.2 Glifosato

O glifosato (N-(fosfonometil)glicina), foi originalmente sintetizado em 1964 como potencial quelante industrial, apenas em 1971, seu uso como herbicida foi estudado. O ácido possui baixa solubilidade (1,2% a 25°C) em água, logo, os sais mais solúveis do ácido são os mais usados para as formulações. O termo glifosato é geralmente utilizado para indicar tanto o ácido como seus sais, pois é reconhecido que eles são biologicamente equivalentes (JUNIOR et al., 2002; YAMADA; CASTRO, 2007).

Figura 2.9 – Estrutura do Glifosato



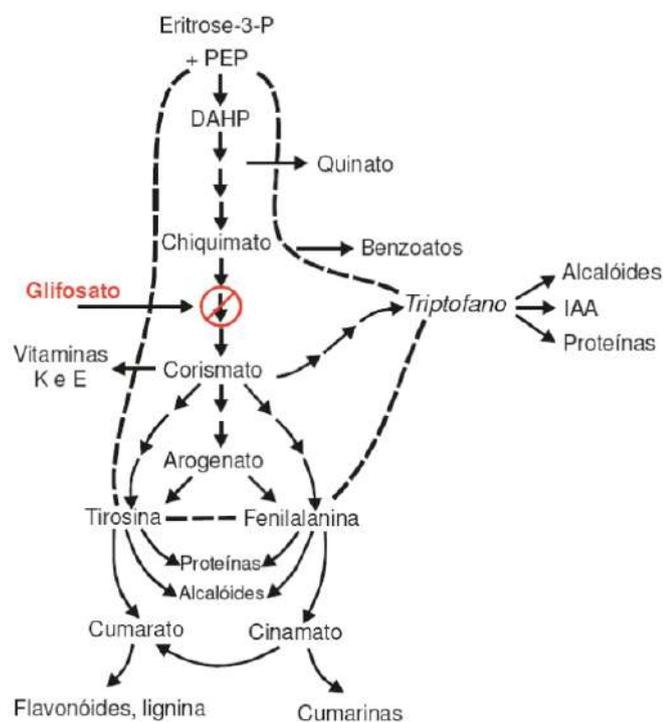
Fonte: Do autor (2023)

Desde 1971, três tipos de glifosato vêm sendo comercializados: glifosato-isopropilamônio, glifosato-sesquisódio (patenteados pela Monsanto e vendido como Round-up®), e glifosato-trimesium (patenteado pela ICI, atual Syngenta). Em diversos tipos de cultivo, glifosato costuma ser pulverizado sendo, em geral, absorvido na planta através de suas folhas e dos caulículos novos. No Brasil, esse herbicida é formulado com diferentes sais, como o sal potássico, sal de isopropilamina e o sal de amônio (HARTZLER et al., 2006; RODRIGUES; ALMEIDA, 2005; RODRIGUES; ALMEIDA, 2018; TONI; SANTANA; ZAIA, 2006b).

O mecanismo de ação do glifosato, independente dos sais utilizados na formulação do produto, é bastante singular porque ele é o único herbicida capaz de inibir especificamente a enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase (EPSPs) que catalisa a condensação do ácido chiquímico e do fosfato piruvato, evitando, assim, a síntese de três aminoácidos essenciais – triptofano, fenilalanina e tirosina, a Figura 2.10 mostra a ação do glifosato na Via do ácido chiquímico. As plantas tratadas com glifosato morrem lentamente, em poucos dias ou semanas e, devido ao transporte por todo o sistema, nenhuma parte da planta sobrevive (JUNIOR et al., 2002; JAWORSKI, 1972; YAMADA; CASTRO, 2007; ZABLOTOWICZ; REDDY, 2004).

Embora o glifosato seja citado como pouco tóxico, existem evidências de efeitos deletérios no ambiente, principalmente devido à resistência adquirida por algumas espécies de ervas, após o uso prolongado do herbicida. Nos últimos anos, tem se discutido se os herbicidas à base

Figura 2.10 – Via do chiquimato para síntese dos aminoácidos, fenilalanina, tirosina e triptofano



Fonte: Caetano (2009)

de GLYP representam uma ameaça ao meio ambiente ecológico e à saúde humana. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer<sup>7</sup> (IARC)<sup>8</sup> relatou que o GLYP tem carcinogenicidade nível 2A (ou seja, é possivelmente carcinogênico para humanos) (JUNIOR et al., 2002; GUYTON et al., 2015).

### 2.3 Adsorção

A adsorção é um processo que está relacionado à transferência de massa, onde pode ser avaliada a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, permitindo a separação dos componentes desses fluidos. Ao serem adsorvidos, permanecem concentrados sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por esta razão os adsorventes, em geral, são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

<sup>7</sup> Agência especializada em câncer da Organização Mundial da Saúde.

<sup>8</sup> *International Agency for Research on Cancer*

A espécie que se concentra na superfície do material é denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente, isto pode ser ilustrado na Figura 2.11 (NASCIMENTO et al., 2020; RUTHVEN, 1984).

Figura 2.11 – Esquema Adsorvente/Adsorvato

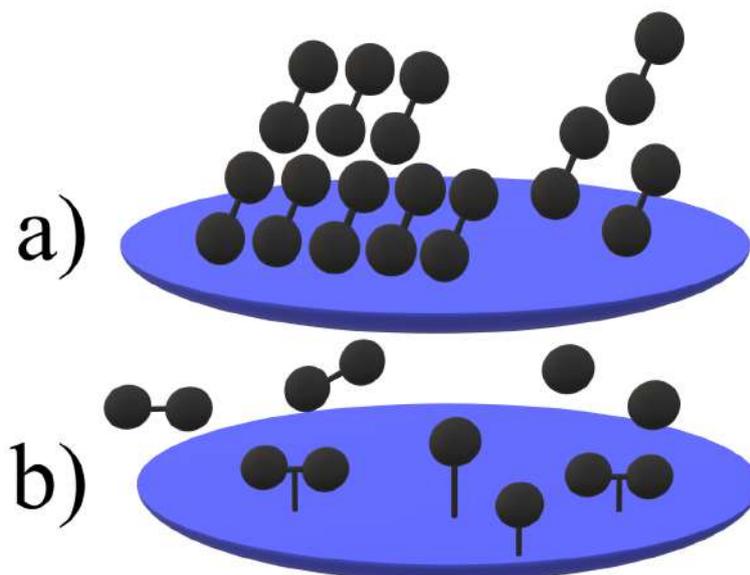


Fonte: Do autor (2023)

A adsorção é um dos métodos mais eficazes para o tratamento de sistemas contaminados com compostos químicos orgânicos e inorgânicos. O processo adsortivo vem ganhando importância como um processo de separação e purificação, apresentando importância tecnológica, biológica, além de diversas aplicações no setor industrial e na proteção ambiental, como por exemplo no tratamento de águas residuárias (COONEY; STRUHSAKER, 1997; CRINI, 2005; DĄBROWSKI, 2001; MOREIRA, 2008; NASCIMENTO et al., 2020; RUTHVEN, 1984).

Existem três mecanismos pelos quais acontecem os processos de adsorção: o estérico, os de equilíbrio e os cinéticos. No mecanismo estérico, os poros do material adsorvente têm um tamanho específico, eles permitem a entrada de determinadas moléculas, outras não. Os mecanismos de equilíbrio, se baseiam nas diferentes capacidades de cada sólido acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, em relação a outros compostos. E o mecanismo cinético se baseia nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes. Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química, ilustrados na Figura 2.12 (NASCIMENTO et al., 2020).

Figura 2.12 – Adsorção física e adsorção química



Legenda: a) Adsorção física em camadas e b) Adsorção química em monocamada e específica.

Fonte: Do autor (2023)

### 2.3.1 Adsorção Física

Na adsorção física, ou fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular, que mantém as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Este tipo de adsorção é reversível, que possibilita a utilização do adsorvente outras vezes. É gerada pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada e inespecífica. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas. Recebe também o nome de adsorção de van der Waals (NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984).

### 2.3.2 Adsorção Química

A adsorção química ou quimissorção, está relacionada à uma interação de tipo químico, onde os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido se rearranjam e os orbitais mudam

sua forma, similarmente à uma reação química. Entretanto, nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais. Com exceção de alguns casos, a adsorção é fenômeno exotérmico e reversível. Em 1961 foi apresentada uma discussão sobre a existência de adsorção endotérmica<sup>9</sup> e mais recentemente, em 2009, foi identificado um valor positivo para Delta H para adsorção do azul de metileno em uma zeólita (DROGUETT, 1983; MASEL, 1996; THOMAS, 1961; HAN et al., 2009).

A quimissorção ocorre em monocamada, diferentemente da fisissorção, além disso é altamente específica e muitos adsorventes não possuem sítios ativos capazes de realizar a adsorção química dos adsorvatos. Devido ao fato de um tipo de adsorção muito específica, nem todas as moléculas de adsorvato presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, isto ocorre pela sua incapacidade de se ligar aos sítios ativos do adsorvente (SOUZA et al., 2021).

## 2.4 Métodos Computacionais

Com o avanço da tecnologia, as ferramentas computacionais têm se tornado cada vez mais poderosas e os softwares voltados para ciência cada vez mais utilizados na tarefa de desenvolvimento de novos compostos. E quando o assunto é métodos computacionais, faz-se primariamente uma divisão, os métodos clássicos e os métodos quânticos. Os métodos clássicos envolvem a chamada mecânica molecular, que faz uso das leis de Newton, enquanto os métodos quânticos fazem uso da mecânica quântica para determinação de estruturas moleculares em equilíbrio (NETO et al., 2022).

### 2.4.1 Métodos Quânticos

Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg desenvolveram, de forma independente, os fundamentos de um novo tipo de mecânica que fornecia artifícios matemáticos para lidar com a dualidade onda-partícula da matéria ou energia, ainda que suas formulações sejam muito diferentes, ambas as abordagens são fundamentalmente equivalentes. A descrição de Schrödinger é conhecida como Formulação Ondulatória e a de Heisenberg, como Mecânica Matricial. Os químicos estão mais familiarizados com a matemática do método de Schrödinger e, portanto,

---

<sup>9</sup> Cf. J. M. Thomas, "The existence of endothermic adsorption", 1961.

costumam usar a equação de Schrödinger como base para aplicações químicas (DIRAC, 1929; BEZERRA, 2010).

Niels Bohr propôs no início do século XX um conceito básico no desenvolvimento da mecânica quântica: a existência de estados estacionários quantizados para sistemas atômicos. Erwin Schrödinger desenvolveu uma equação admirável capaz de descrever a dinâmica dos sistemas eletrônicos (BOHR; SLATER; KRAMERS, 1924; BORN, 1955; SCHRÖDINGER, 1926).

Para tratar átomos com muitos elétrons, muitos métodos aproximados foram propostos. Estes incluem o método Hartree-Fock<sup>10</sup>, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)<sup>11</sup>, os métodos *Ab initio*<sup>12</sup> e os Métodos Semiempíricos. Esses métodos estão em constante evolução e são frequentemente aplicados em estudos de modelagem molecular, que estão no centro das atenções na química computacional (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019; FOCK, 1930; HARTREE, 1928; HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965; GRIMME, 2011).

#### 2.4.1.1 Método Semiempírico

Quando os computadores estavam surgindo, era muito complexa e difícil a execução de cálculos quânticos. Visando estudar sistemas importantes, cientistas buscaram aproximar as metodologias quânticas existentes através do ajuste de resultados teóricos a dados experimentais, com o objetivo de gerar parâmetros que pudessem substituir o cálculo de integrais complexas e reduzir o tempo necessário para os cálculos. Os métodos gerados a partir deste procedimento ficaram conhecidos como métodos semiempíricos (MORGON; COUTINHO, 2007).

No ano de 2017, foi desenvolvido um método semiempírico chamado GFN-xTB<sup>13</sup>. Este método usa na construção dos orbitais moleculares uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Porém o método não utiliza a determinação direta de elementos de sobreposição e matriz hamiltoniana para funções de onda explícitas. Para o GFN-xTB os elementos matriciais são obtidos de forma empírica por meio de ajustes de cálculos mais precisos ou por meio de experimentos (GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017).

<sup>10</sup> Douglas Hartree (1928) e Vladimir Fock (1930).

<sup>11</sup> Do inglês: *Density Functional Theory*, DFT.

<sup>12</sup> Do latim: Desde o início ou primeiros princípios.

<sup>13</sup> Do inglês: *Geometry Frequency Noncovalent-eXtended Tight-Binding*.

O nome do método pode ser separado para melhor compreensão, onde GFN indica o design da abordagem para produzir geometrias razoáveis, frequências vibracionais e interações não covalentes, e 'x' representa extensões na base AO conjunto e a forma do hamiltoniano. O TB, pode ser traduzido em português como Ligação Forte, é um método que utiliza um conjunto de aproximado de funções de onda por meio da superposição de funções de onda para átomos isolados. Este método fornece uma maior precisão para o estudo de propriedades alvo do que os métodos semi-empíricos de uso geral (GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017).

A energia total utilizada pelo GFN-xTB consiste no somatório de termos eletrônicos (el), repulsão entre átomos (rep), dispersão (disp) e ligação de halogênio (XB). Esse somatório de termos é descrito pela Equação 2.1 (GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017).

$$E = E_{el} + E_{rep} + E_{disp} + E_{XB} \quad (2.1)$$

Embora o GFN-xTB pudesse identificar com sucesso as estruturas relevantes para moléculas menos polares, os sistemas polares e fortemente ligados a hidrogênio, como açúcares, não foram puderam ser descritos. Isso motivou Grimme e colaboradores a melhorar o hamiltoniano GFN-xTB de uma maneira fisicamente sólida. O método melhorado foi denominado GFN2-xTB (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019).

O método GFN2-xTB consiste em um conjunto de base de valência mínima de funções Gaussianas contraídas centradas no átomo, que se aproximam das funções de Slater. São empregadas funções de polarização para a maioria dos elementos do grupo principal (normalmente segunda linha ou superior), que são particularmente importantes para descrever estados hipervalentes. Diferente do GFN-xTB, o hidrogênio é atribuído apenas a uma única função 1s (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019).

O hamiltoniano GFN2-xTB se assemelha muito ao GFN-xTB ou ao conhecido método DFTB3. No entanto, o novo método representa o primeiro método de ligação forte amplamente parametrizado para incluir interações eletrostáticas e efeitos de correlação de troca até a segunda ordem na expansão multipolar. Além disso, o modelo de dispersão D4 dependente da densidade desenvolvido simultaneamente em uma formulação autoconsistente é uma parte inerente do método. Diferente de GFN-xTB ou DFTB3, GFN2-xTB não emprega outras correções clássicas do tipo FF<sup>14</sup>, por exemplo, para descrever o hidrogênio ou ligações de halogênio. Estes são razoavelmente bem descritos dentro da eletrostática multipolar estendida. Outros métodos

<sup>14</sup> Do inglês: *Force Field*, ou campos de força.

semiempíricos são usados para comparação, como GFN-xTB, PM6-D3H4X e DFTB3-D3(BJ). (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019).

A expressão total de energia GFN2-xTB é dada pela Equação 2.2:

$$E_{GFN2-xTB} = E_{rep} + E_{disp} + E_{EHT} + E_{IES+IXC} + E_{AES} + E_{AXC} + G_{Fermi} \quad (2.2)$$

As abreviações introduzidas nos subscritos indicam a energia estendida do tipo Hückel (EHT), as energias eletrostáticas isotrópicas (IES) e isotrópicas de troca de correlação (IXC), e também as energias eletrostáticas anisotrópicas (AES) e anisotrópicas de troca de correlação (AXC), respectivamente. Além, das Energias de repulsão (rep) e de dispersão (disp) presentes na Equação 2.1, do método anterior. Antes de entrar em detalhes, é importante observar que nenhuma correção de ligação de halogênio ou hidrogênio está incluída no GFN2-xTB. A descrição dessas interações já é aprimorada pela  $E_{(AES)}$  (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019).

Para a energia de repulsão é empregado um potencial de pares de átomos como apresentado na Equação 2.3:

$$E_{rep} = \sum_{AB} \frac{Y_A^{eff} Y_B^{eff}}{R_{AB}} e^{(\alpha_A \alpha_B)^{1/2} (R_{AB})^{k_{rep}}} \quad (2.3)$$

onde  $Y_A^{eff}$  e  $Y_B^{eff}$  definem a magnitude da interação repulsiva, assim como  $\alpha_A$  e  $\alpha_B$ , eles são parâmetros específicos do elemento.  $k_{rep}$  é um parâmetro que é igual a um se ambos os átomos são H ou He e igual a 3/2 para os demais casos. Os diferentes parâmetros  $k_{rep}$  para os pares de elementos muito leves são excelentes para barreiras de torção em alcanos, sem a necessidade sacrificar a exatidão para complexos não covalentes. A energia de repulsão em GFN2-xTB é descrita de forma clássica e não depende das mudanças na estrutura eletrônica. Os valores de  $Y^{eff}$  estão menos relacionados com o número atômico neste método do que no método anterior (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019).

Este método utiliza interações de dispersão por meio de uma variante autoconsistente do modelo de dispersão D4. Normalmente os métodos de campo médio semiempíricos, as interações de dispersão de London são geralmente tratadas por meio de correções pós-SCF. Embora o modelo de dispersão D3 amplamente empregado por meio do número de coordenação geométrica, os efeitos da estrutura eletrônica estão ausentes. Em um contexto de ligação forte ou TB, a energia de dispersão D3 deve ser considerada como um termo de ordem zero, ou seja,  $E_{disp}^{(0)}$ . Neste método, foi incluído os efeitos até segunda ordem dentro da formulação autoconsistente

do modelo de dispersão D4, o que pode ser visto na Equação 2.4 (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019):

$$E_{disp} = E_{disp}^{(0)} + E_{disp}^{(1)} + E_{disp}^{(2)} \quad (2.4)$$

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Estudo teórico da adsorção do contaminante orgânico glifosato em solução aquosa com o emprego de modelos de óxido grafeno, a fim de desenvolver um método de modelagem do óxido de grafeno, bem com avaliar o desempenho deste como adsorvente para moléculas orgânicas com alto potencial contaminante.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Construção de modelos teóricos de óxido de grafeno;
- Simulações teóricas para estudo de adsorção por métodos Semi-empíricos;
- Modelagem teórica da adsorção de glifosato;
- Estudo da influência da razão OH/EP no processo de adsorção do glifosato;
- Preparo de manuscrito (artigo científico);

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para execução deste projeto optou-se pela utilização de Mecânica Quântica, onde o método usado foi o semiempírico GFN2-xTB. Esta escolha foi motivada pelo fato de o estudo ser realizado para sistemas com um pequeno número de átomos e conseqüentemente, um pequeno número de elétrons.

### 4.1 Modelagem do Óxido de Grafeno

Para modelagem das estruturas utilizadas nas simulações do processo de adsorção, foram construídas diferentes estruturas de óxido de grafeno utilizando o software GO-MODEL, este foi desenvolvido no laboratório de Química Fundamental pelo professor Dr. Cleber Anconi e registrado no INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial em 25 de agosto de 2021 (número de registro: 512021002070-7).

Estruturas representativas apresentam uma composição química, desconsiderando os grupos oxigenados acoplados a borda do GO, que podem variar, teoricamente, de  $C_8(OH)_2$  a  $C_8(OH)_4O$ . Os grupos oxigenados presentes nas folhas de GO estão, principalmente, na forma de hidroxilas e epóxidos (BOUKHVALOV; KATSNELSON, 2008). As estruturas (com número par de elétrons) são construídas a partir de um anel hexagonal central e não são adicionados grupos oxigenados aos carbonos mais externos, estes carbonos presentes nos limites do modelo estão ligados a hidrogênios de borda.

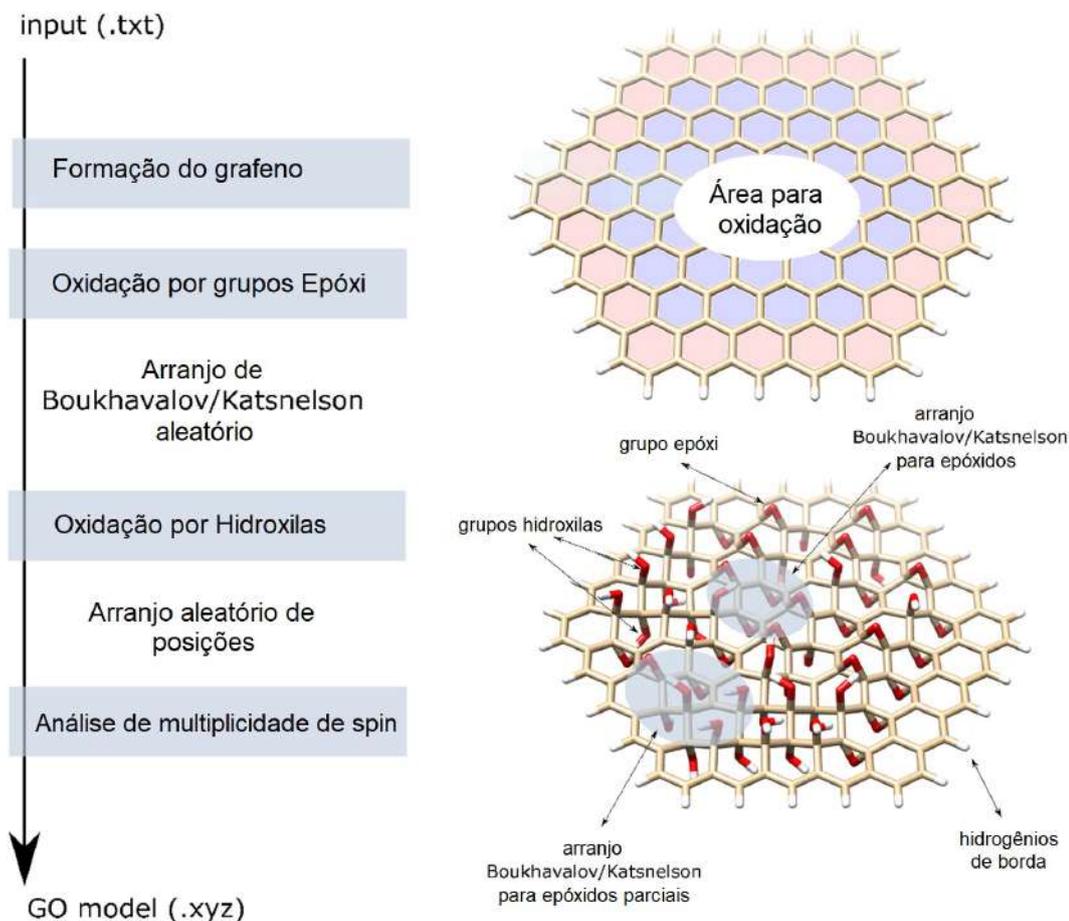
Foram construídas folhas de GO, de acordo com dados experimentais obtidos de (SOUZA et al., 2023), com a porcentagem de recobrimento ( $OD^{15}$ ) fixa em 47,3%, e a razão OH/Ep variando de 0,5 a 0,9. Os grupos oxigenados foram distribuídos de forma aleatória sobre as folhas, onde a carga resultante é igual a zero. O recobrimento das estruturas de GO corresponde a quantidade total de grupos oxigenados adicionados as folhas, considerando ambos os lados da estrutura de GO. Os grupos oxigenados adicionados foram epóxidos e hidroxilas, suas quantidades variaram na superfície de cada folha de GO. Um fluxograma indicando as etapas seguidas pelo software está apresentado na Figura 4.1:

Para construção dos modelos de óxido de grafeno no software GO-MODEL foram adicionados em um arquivo de texto a sugestão da quantidade de átomos de carbono que constituirão

---

<sup>15</sup> Do inglês: *Oxidation Degree*

Figura 4.1 – Fluxograma indicando as etapas seguidas pelo software GO-MODEL.



Fonte: Adaptado de SOUZA et al. (2023)

o plano basal da estrutura (folha), a porcentagem de recobrimento e a porcentagem de hidroxilas.

O GO-MODEL é executado a partir de seu input feito de um arquivo de texto e seu arquivo.exe compilado pelo gfortran para Windows ou Linux, apresentado na Figura 4.2. O programa gera quatro arquivos, sendo, arquivo .xyz contém a estrutura do GO em coordenadas cartesianas, arquivo .log contém as informações de construção da estrutura, arquivo .gjf utilizado para visualização da estrutura no software GaussView e arquivo .mop arquivo contendo as coordenadas do GO e comandos para rodar o método PM7<sup>16</sup>, podendo rodar no MOPAC2016, por exemplo.

O GO-MODEL distribui os grupos oxigenados de forma parcialmente aleatória, pois o arranjo geral discutido por Boukhalov e Katsnelson é mantido de forma completa ou parcial (BOUKHALOV; KATSNELSON, 2008), conforme ilustrado na Figura 4.3. A hora em que o

<sup>16</sup> *Parametric Method 7.*

Figura 4.2 – Comando utilizado na construção da estrutura da folha de GO

```
$ go-input.txt*
##### suggested carbon number:
150
##### % coverage (GOC):
47.3
##### % OH FROM OH/EPOXY GROUPS (OHP):
26
```

Fonte: Do autor (2023)

Figura 4.3 – Informações do arquivo de saída após a execução do GO-MODEL

```
$ go-model.log*
                        FINAL REPORT

SUMMARY - GOMODEL V1.40 - CLEBER ANCONI 2021

carbonos totais no modelo: 150
carbonos em borda: 54
carbonos com possibilidade de oxidacao: 96
maximo de epoxidos p/ modelo: 44
maximo de hidroxilas p/ modelo: 24
limite de coverage-carb disponiveis: 64 %

=====
coverage EFETIVO: 48 %
coverage: EFETIVO 48.000000000000000
% de hidroxilas em oxidacao: 26 %
=====
nOH included: 18
nEP included: 27

hidrogenios presentes na borda do modelo: 30

composition of the GO model:
C: 150 | (OH): 18 | Epoxyde Groups: 27| Edge H: 30

molecular formula
C: 150 | O: 45 | H: 48
total number of atoms: 243

neutral, singlet
GO-Model V1.40

O/C ratio: 30.0 %
```

Fonte: Do autor (2023)

software foi executado é empregada para gerar números aleatórios utilizados na implementação do GO-MODEL.

Como ilustrado na Figura 4.2 o *input* do software GO-MODEL possui apenas três informações de entrada: o número sugerido de carbonos (o que pode ser aproximado para manter a simetria da estrutura de grafeno montada inicialmente, antes da adição de grupos funcionais), o grau de recobrimento ou GOC<sup>17</sup> (termo que foi substituído por porcentagem de recobrimento, ou OD) e o percentual de hidroxilas (OHP<sup>18</sup>). Neste trabalho, para o percentual de oxidação (OD) foi utilizado o dado experimental obtido na síntese do óxido de grafeno realizada em nosso departamento, referenciada no artigo de Souza (2023), igual à 48%. Logo, para incluir no *input* as informações sobre as razões OH/EP, é necessário encontrar o percentual de hidroxilas para cada razão, o que foi feito pela seguinte relação:

$$OD = \frac{N_{OH} + 2 \times N_{EP}}{N_C} \times 100\% \quad (4.1)$$

Onde OD é a porcentagem de recobrimento (48% ou 0,48),  $N_{OH}$  é o número de hidroxilas, o  $N_{EP}$  é o número de epóxidos multiplicado por dois, devido ao fato de o epóxido ser um grupo funcional ligado a dois átomos de carbono; e  $N_C$  é o número de carbonos, igual à 150. O número de hidroxilas será encontrado pela razão OH/EP, como por exemplo, no caso de OH/EP igual à 0,5:

$$\frac{N_{OH}}{N_{EP}} = 0,5 \quad \therefore \quad N_{OH} = 0,5 \times N_{EP} \quad (4.2)$$

$$0,48 = \frac{(0,5 \times N_{EP}) + N_{EP}}{150} \quad \therefore \quad N_{EP} = 28,80 \approx 29,0 \quad (4.3)$$

Substituindo o  $N_{EP}$  encontrado na Equação 4.2 encontra-se o número de hidroxilas igual à 14,0. Para encontrar o valor de OHP, basta fazer a seguinte relação:

$$OHP = \frac{N_{OH}}{N_{OH} + 2 \times N_{EP}} \times 100\% \quad \therefore \quad OHP = 19,4 \quad (4.4)$$

Os modelos de GO montados com 150 átomos de carbono ( $N_C = 150$ ) foram nomeados de GO-I a GO-V. O número de hidroxilas ( $N_{OH}$ ), epóxidos ( $N_{ep}$ ) e razão OH/EP estão apresentados na Tabela 4.1:

<sup>17</sup> Grau de recobrimento do Óxido de Grafeno, do inglês **G**raphene **O**xide **C**overage

<sup>18</sup> Do inglês: **OH** Percentage

Tabela 4.1 – Informação das estruturas de cinco modelos de GO, formados com 150 átomos de carbono e grau de oxidação (OD) igual à 48%, gerados pelo software GO-MODEL.

ID	GO-I	GO-II	GO-III	GO-IV	GO-V
$OH/EP$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$N_{OH}^a$	14	16	18	20	22
$N_{EP}^b$	29	28	27	26	25
$O/C(at.\%)^c$	28,7	29,3	30,0	30,7	31,3
$C/O^d$	3,49	3,41	3,33	3,26	3,19

<sup>a</sup> Número de grupos hidroxilas.

<sup>b</sup> Número de grupos epóxi.

<sup>c</sup> Percentual atômico (at.%) da quantidade oxigênio =  $[(N_{OH} + N_{EP})/N_C] \times 100\%$ .

<sup>d</sup> Razão atômica de carbono para oxigênio =  $N_C/(N_{OH} + N_{EP})$ .

Fonte: Do autor (2023)

## 4.2 Construção dos arquivos de entrada para as otimizações

Os modelos moleculares utilizados foram construídos ou representados por intermédio dos programas UCFS Chimera, UCFS Chimera X, GO-MODEL e UD-APARM. O software UD-APARM foi desenvolvido no Laboratório de Química Fundamental pelo professor Dr. Cleber Anconi e foi registrado em 2021 no INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial (número de registro: 512021001412-0). O formalismo implementado tem relação com uma forma de representar sistemas supramoleculares mediante parâmetros obtidos com análise de eixos de inércia dos sistemas investigados. Considerando o centro de massa de átomos com maior número atômico, torna-se possível a construção de sistemas de coordenadas cartesianas sobre os eixos principais de inércia de moléculas de um sistema supramolecular. Isso permite caracterizar um sistema ou montar, de forma automatizada, um ou milhares de arranjos supramoleculares para estudos teóricos (ANCONI, 2020).

É interessante notar que, o artigo da ACS Omega (ANCONI, 2020) contendo o formalismo para obtenção e caracterização de sistema supramoleculares, foi citado recentemente pelo Prof. Stefan Grimme, pesquisador diretamente envolvido no desenvolvimento do método GFN2-xTB (PLETT; GRIMME, 2023).

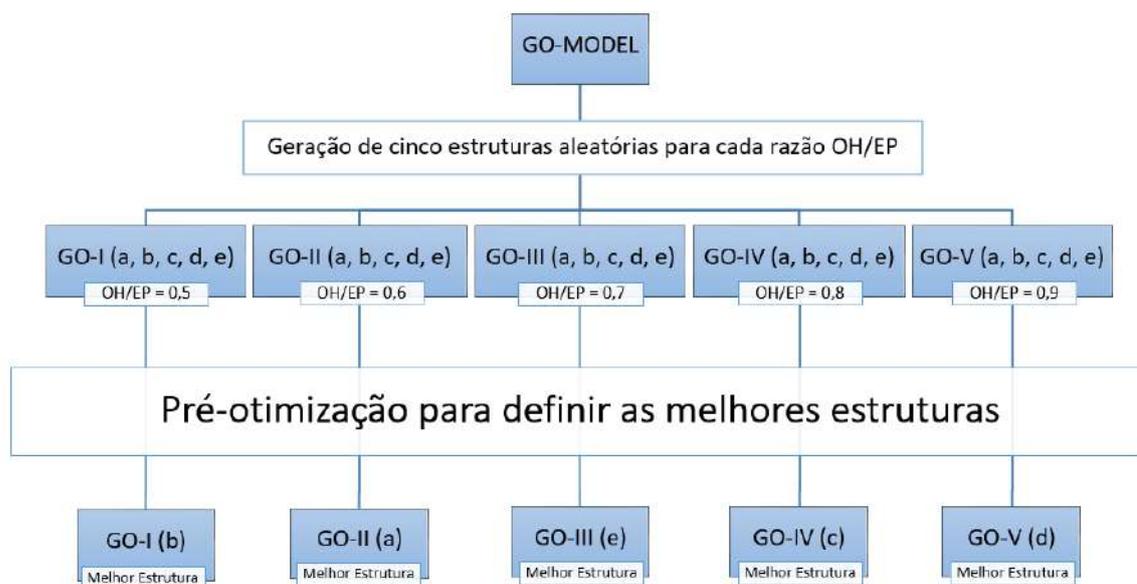
A estrutura do defensivo agrícola glifosato foi obtida no PubChem, com o PubChem CID: 3496. Uma análise conformacional realizada por meio do software CREST<sup>19</sup>, um pacote do xTB destinado à fornecer uma variedade de procedimentos de amostragem, como para

<sup>19</sup> Do inglês: *Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool*, ou Ferramenta de Amostragem Conformacional e Rotacional.

termoquímica aprimorada ou solvatação, por meio de otimização à nível GFN2-xTB. Neste trabalho foi usado visando obter as melhores estruturas para o glifosato, na qual devido ao custo computacional das análises, foi utilizada apenas a estrutura otimizada mais linear (PRACHT; BOHLE; GRIMME, 2020).

Devido ao tamanho das folhas de GO, onde possuem cerca 243 átomos, não é aplicado o CREST, pois o número de graus de liberdade pode ser muito elevado, por exemplo, existem muitos grupos hidroxila que podem girar. Neste caso, será feita uma pré-otimização utilizando o nível GFN2-xTB, para a escolha das melhores estruturas de GO. Para isso, foram geradas cinco estruturas para cada valor de OH/EP por meio do software GO-MODEL, onde a distribuição de grupos OH e EP foram feitas de maneira aleatória de acordo com o horário. Dentre estas cinco foi escolhida a melhor de acordo com os resultados da pré-otimização realizada, apresentado no fluxograma da Figura 4.4:

Figura 4.4 – Fluxograma indicando a pré-otimização dos modelos gerados pelo GO-MODEL



Fonte: Do autor (2023)

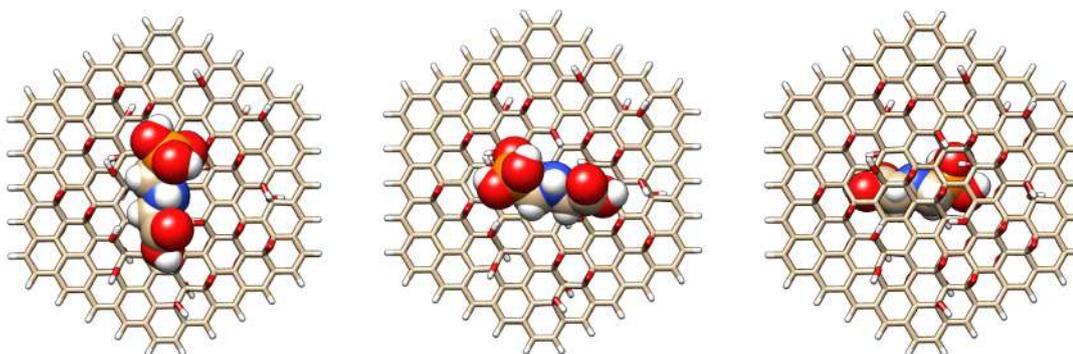
Após as pré-otimizações, os arquivos originais vistos como melhores foram utilizados no processo de montagem dos sistemas de adsorção. O arquivo pré-otimizado tem o objetivo de indicar a estrutura de GO após um processo de otimização e se possíveis falhas podem ser encontradas e corrigidas, como por exemplo, a geração de uma folha muito distorcida, ou a separação de algum grupo funcional, frequências imaginárias, etc.

Cada estudo da adsorção contou com os seguintes arquivos de coordenadas: folha de óxido de grafeno isolado, adsorvato (defensivo agrícola) isolado e arquivos contendo a folha de óxido de grafeno e o adsorvato adsorvido.

Para a construção dos arquivos contendo o sistema supramolecular, folha de GO e adsorvato, foi utilizado o software UD-APARM. O programa foi utilizado para posicionar o adsorvato sobre a superfície das folhas de óxido de grafeno para construção dos sistemas supramoleculares. Foram utilizados diferentes posições para os adsorvatos sobre a superfície das estruturas de óxido de grafeno.

A Figura 4.5 apresenta um exemplo de diferentes posicionamentos do GLYP sobre a superfície da mesma folha de óxido de grafeno:

Figura 4.5 – Exemplos de diferentes posicionamentos do adsorvato em relação a mesma folha de GO



Fonte: Do autor (2023)

O UD-APARM se baseia na utilização de um eixo cartesiano derivado ( $xyz$ ) e um eixo de referência ( $XYZ$ ) para os sistemas a serem produzidos. O UD-APARM lê um arquivo de texto simples contendo as coordenadas cartesianas de um sistema supramolecular (ANCONI, 2020).

O software não modifica as geometrias das moléculas, o posicionamento do adsorvato sobre a superfície do GO é feito utilizando os eixos de inércia das moléculas e outros dados, o software usa como referência para construção dos sistemas supramoleculares a molécula com maior número de átomos (ANCONI, 2020).

A implementação do UD-APARM compreende seis parâmetros:  $r$  (distância entre o centro de massa das moléculas do sistema),  $\theta$  (ângulo polar, varia de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ ),  $\varphi$  (ângulo azimutal varia de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ ),  $\alpha$  (ângulo alfa Euler, varia de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ ),  $\beta$  (ângulo beta Euler, varia de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ ) e  $\gamma$  (ângulo alfa Euler, varia de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ ). Esses correspondem a dois conjuntos: posição relativa ( $r$ ,  $\theta$  e  $\varphi$ ) e a rotação de Euler relativa ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). As definições

do software definidas pelo usuário serão utilizadas pelo software para produzir as coordenadas cartesianas do sistema, onde serão geradas uma estrutura, um arquivo *.xyz*, para cada conjunto de parâmetros e cada arquivo terá a indicação dos parâmetros de associação ( $r$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) no nome. Uma atualização foi adicionada à uma nova versão do software, onde no lugar de gerar um conjunto por vez, pode-se agora usar o comando *SCAN*, indicando um valor de partida e um de chegada e quantos valores intermediários, ou "passos", serão gerados, para desativar o modo scan, basta escrever outra palavra no lugar.

A Figura 4.6 apresenta um exemplo (adaptado) do arquivo de partida do software UD-APARM, versão 1.18:

Figura 4.6 – Exemplo do arquivo de partida do software UD-APARM, versão 1.18

```

5.0  Distância entre centros de massa (r)
0    Ângulo polar (θ)
0    Ângulo azimutal (φ)
0    Alfa Euler (α)
90   Beta Euler (β)
0    Gamma Euler (γ)
0.30 Parâmetro para registrar "short-contact"
SCAN Comando para criar vários modelos a partir das definições abaixo
3.0  Distância entre centros de massa (Inicial)
10.0 Distância entre centros de massa (Final)
7    Número de passos entre o ponto inicial e o final
0    Ângulo polar (Inicial)
180  Ângulo polar (Final)
1    Número de passos entre o ponto inicial e o final
0    Ângulo azimutal (Inicial)
0    Ângulo azimutal (Final)
1    Número de passos entre o ponto inicial e o final
0    Alfa Euler (Inicial)
300  Alfa Euler (Final)
5    Número de passos entre o ponto inicial e o final
90   Beta Euler (Inicial)
90   Beta Euler (Final)
1    Número de passos entre o ponto inicial e o final
0    Gamma Euler (Inicial)
240  Gamma Euler (Final)
3    Número de passos entre o ponto inicial e o final

```

Utilizar quando a função SCAN estiver desativada, gerando um sistema por configuração

Fonte: Do autor (2023)

Na Tabela 4.2, estão apresentadas as relações entre os parâmetros iniciais gerados pelo software UD-APARM e finais obtidos pelo software APARM.

Tabela 4.2 – Relação entre os parâmetros iniciais e final de cada sistema.

Parâmetro	Valor Inicial	Valor Final	Número de passos
r	3	10	7
Angulo polar ( $\theta$ )	0	180	1
Angulo azimutal ( $\varphi$ )	0	0	1
Euler alfa ( $\alpha$ )	0	300	5
Euler beta ( $\beta$ )	90	90	1
Euler gama ( $\gamma$ )	0	240	3

Fonte: Do autor (2023)

### 4.3 Análise dos dados obtidos

Para realização das simulações foram utilizados processadores presentes no LCC (Laboratório Central de Computação Científica) localizado no campus sede da Universidade Federal de Lavras. O método semi-empírico utilizado para realizar as simulações foi o GFN2-xTB. Ao longo da execução da pesquisa, também foram empregados recursos computacionais do NEQC (Núcleo de Estudos em Química Computacional) de responsabilidade do Professor da UFJF Hélio F. dos Santos.

Foram realizados cálculos de frequências vibracionais via comando `--ohess`, que se trata de uma junção dos comandos `--opt` (para otimização da estrutura) e `--hess` (para execução de cálculos da matriz Hessiana). O uso do comando `--ohess` serve para que seja realizada uma otimização prévia do sistema antes dos cálculos de frequências vibracionais. Se um cálculo de frequência for realizado usando o argumento de linha de comando `-ohess`, o xTB verifica automaticamente a norma de gradiente em busca de um valor diferente de zero, para estruturas não otimizadas com graduação remanescente significativa, em geral, o valor diferente de zero é adicionado no arquivo de saída, apresentado na Figura 4.7. Neste caso, o arquivo `.xtbopt.xyz` (que normalmente contém a estrutura otimizada, sem frequências imaginárias) contendo a estrutura de entrada distorcida ao longo do modo imaginário pode ser usada como ponto de partida para realizar otimizações adicionais para se livrar da frequência imaginária e localizar o mínimo verdadeiro.

As energias de interação foram obtidas a partir da otimização irrestrita em solvente implícito (ALPB<sup>20</sup>), para água, conforme implementado no pacote xTB. Para otimização em água como solvente é adicionado o comando `--alpb` no comando de partida do software

<sup>20</sup> O modelo analítico linearizado de Poisson-Boltzmann, do inglês *Analytical Linearized Poisson-Boltzmann*

Figura 4.7 – Valor "1" indicado na linha # imaginary freq. no arquivo de saída do software xTB

```

.....
:                               SETUP                               :
:.....
: # frequencies                    758                            :
: # imaginary freq.                 1                             :
: linear?                          false                         :
: only rotor calc.                  false                       :
: symmetry                          C1                          :
: rotational number                  1                           :
: scaling factor                     1.00000000                 :
: rotor cutoff                       50.00000000 cm-1             :
: imag. cutoff                       -20.00000000 cm-1             :
:.....

```

Fonte: Do autor (2023)

(GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017; BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019; BANNWARTH et al., 2021).

Foram feitas otimizações de todos os sistemas supramoleculares construídos, das folhas de GO e o adsorvato isolados. A análise dos resultados foi feita a partir da energia de interação, obtida pelas otimizações, entre a folha de GO e o adsorvato. A energia de interação ( $\Delta E_{\text{água}}$ ) foi calculada pela Equação 4.6:

$$\Delta E_{\text{água}} = (\Delta G^o + \delta \Delta G_s) \quad (4.5)$$

onde,  $\Delta E_{\text{água}}$  é a energia de interação em água,  $\Delta G^o$  é a energia livre de Gibbs<sup>21</sup> em vácuo e  $\delta \Delta G_s$  é a diferença entre as diferenças das energias livre de solvatação dos produtos e reagentes, que pode ser definida como:

$$\delta \Delta G_s = \underbrace{\Delta G_s}_{\text{produtos}} - \underbrace{\Delta G_s}_{\text{reagentes}} = \underbrace{\Delta G_s}_{\text{sistema GLYP...GO}} - (\underbrace{\Delta G_s}_{\text{GLYP}} + \underbrace{\Delta G_s}_{\text{GO}}) \quad (4.6)$$

Por fim, a Energia livre de solvatação ( $G_s$ ) é obtida pela Equação 4.7:

$$\Delta G_s = E_{ALPB} - E_{ele-nuc} \quad (4.7)$$

Onde a energia ALPB ( $E_{ALPB}$ ) é a energia fornecida pelo software ao usar água como solvente pelo comando `--alpb` e a energia ( $E_{ele-nuc}$ ) é a energia eletrônica nuclear, obtida ao

<sup>21</sup> Josiah Willard Gibbs, 1878.

usar o comando `--ohess`. As energias são fornecidas como *TOTAL ENERGY* e *total energy* no arquivo de saída de seus respectivos métodos. Os arquivos de saída indicando as energias ALPB e eletrônica nuclear são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente:

Figura 4.8 – Energia ALPB indicado em *TOTAL ENERGY* no arquivo de saída do software xTB

```
-----
| TOTAL ENERGY          -554.763714679942 Eh |
| GRADIENT NORM          0.000695871892 Eh/a |
| HOMO-LUMO GAP          0.011887641785 eV  |
-----
```

Fonte: Do autor (2023)

Figura 4.9 – Energia eletrônica nuclear indicado em *total energy* no arquivo de saída do software xTB

```
.....
::                                THERMODYNAMIC                                ::
.....
:: total free energy          -553.060236397173 Eh  ::
::.....
:: total energy              -554.593033496819 Eh  ::
:: zero point energy         1.665961231397 Eh    ::
:: G(RRHO) w/o ZPVE          -0.133164131751 Eh    ::
:: G(RRHO) contrib.         1.532797099646 Eh     ::
.....
```

Fonte: Do autor (2023)

Foram gerados 384 sistemas GLYP...GO, onde os parâmetros supramoleculares para cada sistema inicial foram incluídos no ANEXO A. Portanto, todo o estudo pode ser reproduzido com as coordenadas cartesianas do GO, as estruturas das moléculas investigadas (PubChem) e UD-APARM.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o término das otimizações, foi realizada a análise dos sistemas por meio do software APARM. As otimizações partiram de parâmetros iniciais inseridos pelo software UD-APARM, os parâmetros finais podem ser obtidos pela leitura das estruturas com o software APARM. Além disso, a energia de interação ( $\Delta E_{\text{água}}$ ) de cada sistema foi calculada. Na Tabela 5.1 estão apresentadas as energias dos sistemas mais favoráveis para cada razão OH/EP, bem como a distância final entre os centros de massa.

Tabela 5.1 – Melhores energias de interação dos sistemas GLYP...GO para cada razão OH/EP, bem como a distância final entre os centros de massa.

Razão OH/EP	Z* (Å)	$\Delta E_{\text{água}}$ (kcal/mol)
0,5	3,4	-20,28
0,6	5,9	-35,36
0,7	7,2	-31,67
0,8	4,4	-46,89
0,9	5,6	-54,86

\*: Distância final entre os centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2023)

Pode ser observado que, para a razão OH/EP igual à 0,7, houve uma queda na tendência crescente de energia. Isso pode ser explicado pelo fato que a estrutura mais favorável encontrada para essa razão possuía uma distância entre os centros de massa maior que as demais, reduzindo o efeito dos epóxidos que possuem ligações consideravelmente menores que as ligações das hidroxilas. Isto também pode ser observado bastante clareza comparando a menor e a maior razão OH/EP, onde a razão de 0,5 possui uma quantidade menor de hidroxilas em relação aos grupos epóxi, sendo necessário que o adsorvato se aproxime mais da estrutura para a formação de ligações de hidrogênio. Já para a razão de 0,9 acontece o contrário, pois como existe uma quantidade maior de hidroxilas, com um comprimento de ligação maior que dos epóxidos, o adsorvato precisa se aproximar menos para estabelecer a formação de ligações de hidrogênio.

Um outro ponto importante é o fato de a estrutura de GO poder formar ligações de hidrogênio intramoleculares, o que colabora para a alteração da conformação da estrutura. O que pode gerar distorções na estrutura do adsorvente que afastem o adsorvato, gerando uma energia de interação menor.

Após o cálculo de cada energia de interação, foram consideradas para cálculo do Log K as energias de interação que possuem uma diferença de até 3,0 kcal/mol da mais favorável. Isto se dá pelo fato de que mais de uma estrutura pode ser contribuinte em sistemas em equilíbrio. Por exemplo, existem isômeros que podem ser convertidos uns nos outros (como, por exemplo, as conformações “bote” e “cadeira” para o cicloexano). Diferenças acima de 3,0 kcal/mol em energia livre de Gibbs produzem população baixa para a geometria com energia maior. Estão apresentados na Figura 5.1 e na Tabela 5.2 os Log K dos sistemas mais favoráveis.

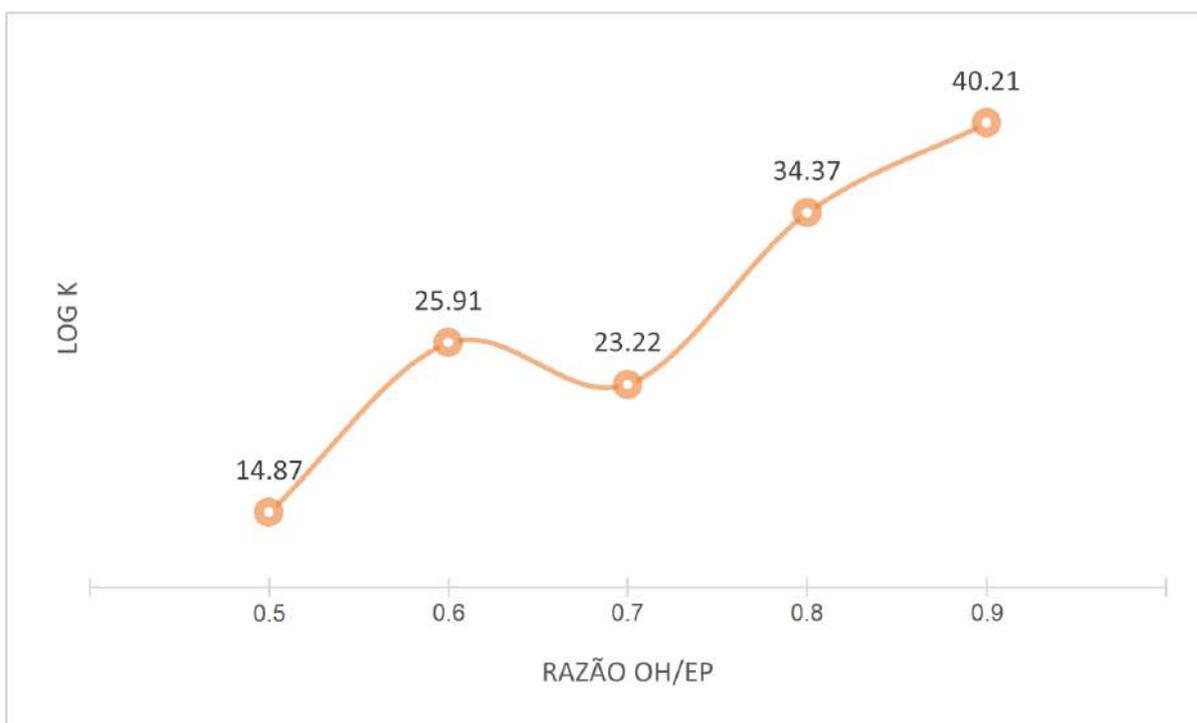
Tabela 5.2 – Log k dos sistemas GLYP...GO para cada razão OH/EP, bem como a distância final entre os centros de massa.

Razão OH/EP	Z* (Å)	log K
0,5	3,4	14,87
0,6	5,9	25,91
0,7	7,2	23,22
0,8	4,4	34,37
0,9	5,6	40,21

\*: Distância final entre os centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2023)

Figura 5.1 – Aumento do Log K com o aumento no número de hidroxilas.

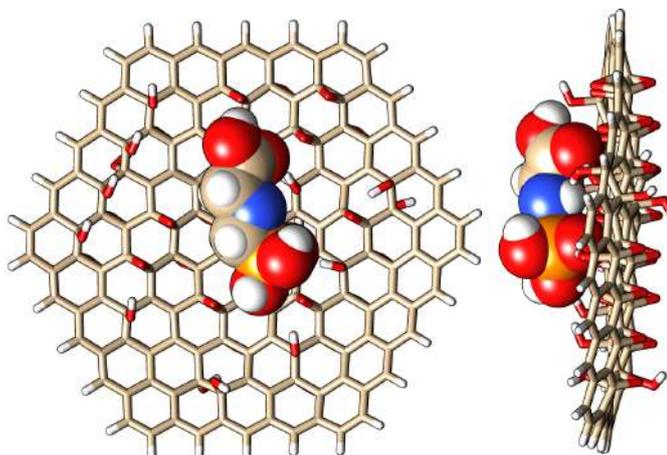


Fonte: Do autor (2023)

Os Log K apresentados são superestimados, ou seja, mais altos que os Log K que geralmente são encontrados em uma adsorção experimental. Isto se dá pelo fato que os dados de energia de interação gerados pelo software utilizado são mais negativos que os dados obtidos experimentalmente, porém são proporcionais. Em outras palavras, embora sejam mais negativos existe correlação entre os dados obtidos e os dados obtidos experimentalmente, sendo possível a previsão adequada dos dados experimentais.

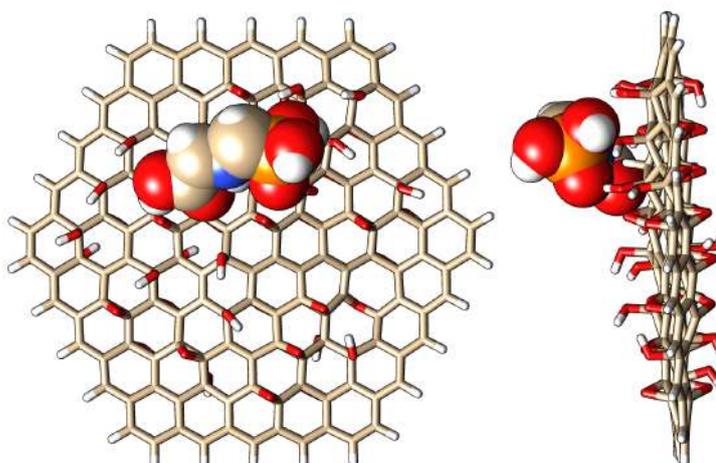
Nas Figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 estão apresentadas as estruturas mais favoráveis para cada razão OH/EP obtidas após o processo de otimização:

Figura 5.2 – Sistema GLYP...GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,5.



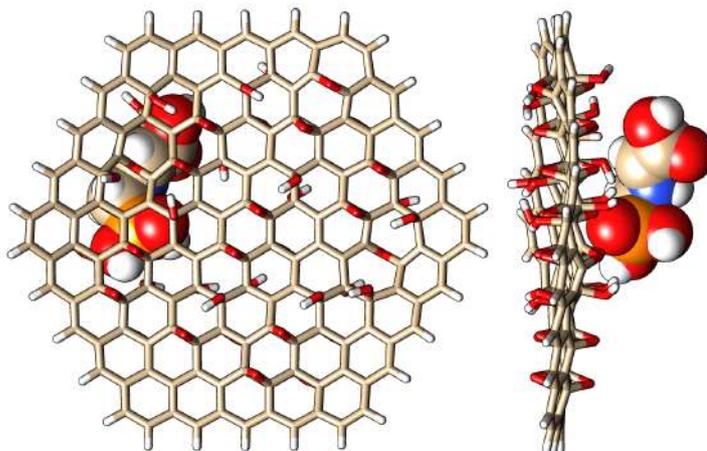
Fonte: Do autor (2023)

Figura 5.3 – Sistema GLYP...GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,6.



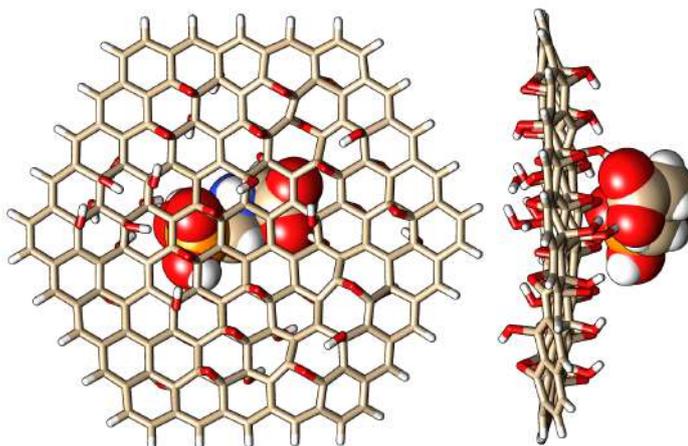
Fonte: Do autor (2023)

Figura 5.4 – Sistema GLYP...GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,7.



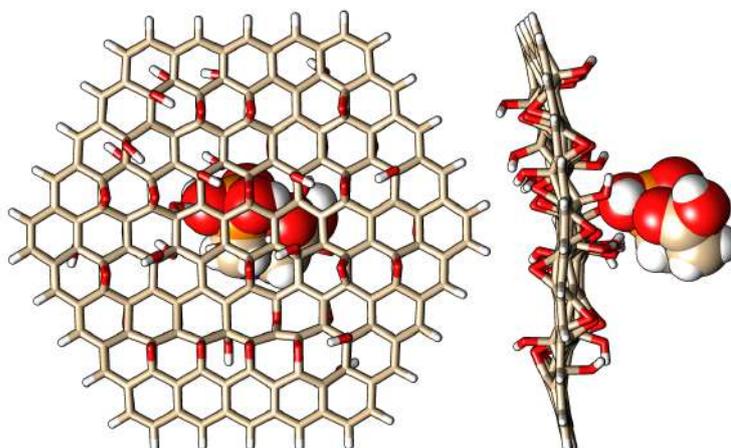
Fonte: Do autor (2023)

Figura 5.5 – Sistema GLYP...GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,8.



Fonte: Do autor (2023)

Figura 5.6 – Sistema GLYP...GO mais favorável com razão OH/EP igual à 0,9



Fonte: Do autor (2023)

Nas representações apresentadas acima, é possível notar que para as razões OH/EP 0,5 e 0,6 as estruturas mais favoráveis a estrutura de GLYP se encontra sobre a estrutura de GO. Já para os as razões 0,7, 0,8 e 0,9, a estrutura de GLYP se encontra sob a estrutura de GO, isto se dá pelo ângulo polar ( $\theta$ ), que pode ser  $0^\circ$  e  $180^\circ$ . Sendo  $0^\circ$ , o adsorvato, chamado no programa UD-APARM de *guest* fica sobre o adsorvente, ou no *host* (como é chamado no software). Sendo  $180^\circ$ , o adsorvato fica sob o adsorvente.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que para as cinco estruturas de OG a adsorção foi favorável para glifosato, ocorrendo uma interação muito mais favorável para o com o óxido de grafeno com razão 0,9 entre epóxidos e hidroxilas. Este resultado demonstra que quanto maior o número de hidroxilas, mais favorável é o processo de adsorção, de um modo geral para interação com glifosato e modelos de GO.

O modelo de GO que forneceu maior interação com glifosato tem sua razão OH/EP próxima do valor obtido para o GO mais representativo, discutido no artigo recentemente publicado por SOUZA. Nota-se que enquanto no artigo o modelo mais representativo foi GO com razão OH/EP igual a 0,8, neste trabalho o melhor processo de adsorção foi observado para o GO com razão OH/EP igual a 0,9. Porém, trata-se de uma difícil comparação devido a natureza dos trabalhos, enquanto no artigo citado buscou-se um modelo representativo, neste trabalho observou-se a influência da razão OH/EP no processo de adsorção.

Os resultados obtidos pelo método GFN2-xTB e com o procedimento adotado (abordagem de equilíbrios múltiplos) para a interação entre modelos de GO e glifosato, com exceção de OH/EP igual a 0,7, sugerem que um aumento na razão OH/EP aumenta a energia de interação e a constante de equilíbrio associada à adsorção. Este fato é respondido pelo fato que ao aumentar o número de hidroxilas, que possuem um comprimento de ligação maior que dos epóxidos, o processo de formação de ligações de hidrogênio acontece com uma menor necessidade de aproximação do adsorvato ao adsorvente. Formando assim, ligações de hidrogênio entre moléculas de glifosato mais distantes em relação ao óxido de grafeno.

## REFERÊNCIAS

- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 132–145, 1 2010. ISSN 0009-2665.
- ANCONI, C. P. Relative position and relative rotation in supramolecular systems through the analysis of the principal axes of inertia: ferrocene/cucurbit [7] uril and ferrocenyl azide/ $\beta$ -cyclodextrin case studies. **ACS omega**, ACS Publications, v. 5, n. 10, p. 5013–5025, 2020.
- ARIAS, A. R. L. et al. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, SciELO Public Health, v. 12, p. 61–72, 2007.
- BANERJEE, P. C. et al. Electrochemical capacitance of ni-doped metal organic framework and reduced graphene oxide composites: more than the sum of its parts. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 7, n. 6, p. 3655–3664, 2015.
- BANNWARTH, C. et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 11, n. 2, p. e1493, 2021.
- BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. Gfn2-xtb—an accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. **Journal of chemical theory and computation**, ACS Publications, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019.
- BARINGHAUS, J. et al. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. **Nature**, v. 506, p. 349–354, 2 2014. ISSN 0028-0836.
- BERZELIUS, J. Unorganische chemie: Isomerie. **Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, Bd**, v. 20, n. 1841, p. 7–13, 1841.
- BEZERRA, I. C. 2-fundamentos de mecânica quântica e química computacional. **PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO-PUC-RIO**, 2010.
- BLAKE, P. et al. Making graphene visible. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 063124, 8 2007. ISSN 0003-6951.
- BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (iupac recommendations 1994). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1893–1901, 1 1994. ISSN 1365-3075.
- BOHR, N.; SLATER, J. C.; KRAMERS, H. A. **The quantum theory of radiation**. [S.l.]: Taylor & Francis, 1924.
- BORN, M. Statistical interpretation of quantum mechanics. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 122, n. 3172, p. 675–679, 1955.
- BOTAS, C. et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. **Carbon**, Elsevier, v. 50, n. 1, p. 275–282, 2012.
- BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Modeling of graphite oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 10697–10701, 2008. ISSN 00027863.

- BRODIE, B. C. Xiii. on the atomic weight of graphite. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, The Royal Society London, n. 149, p. 249–259, 1859.
- BROILO, F. et al. Imobilização de lacase de aspergillus sp. em nanofolhas de grafeno e sua aplicação na bioconversão de fenol. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 352–360, 2015.
- CAO, Y. et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, v. 556, p. 80–84, 4 2018. ISSN 0028-0836.
- CAO, Y. et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, v. 556, p. 43–50, 4 2018. ISSN 0028-0836.
- CHOI, W. I. et al. Divacancy-nitrogen-assisted transition metal dispersion and hydrogen adsorption in defective graphene: A first-principles study. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 8, p. 085441, 2010.
- CHUA, C. K.; PUMERA, M. Covalent chemistry on graphene. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 8, p. 3222–3233, 2013.
- CISZEWSKI, M. et al. Reduced graphene oxide supported antimony species for high-performance supercapacitor electrodes. **International Scholarly Research Notices**, Hindawi, v. 2014, 2014.
- COONEY, D. O.; STRUHSACKER, T. T. Adsorptive capacity of charcoals eaten by zanzibar red colobus monkeys: implications for reducing dietary toxins. **International Journal of Primatology**, Springer, v. 18, p. 235–246, 1997.
- COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v. 28, p. 1038–1045, 12 2005. ISSN 0100-4042.
- CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in polymer science**, Elsevier, v. 30, n. 1, p. 38–70, 2005.
- DAŁBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, Elsevier, v. 93, n. 1-3, p. 135–224, 2001.
- DIRAC, P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, The Royal Society London, v. 123, n. 792, p. 714–733, 1929.
- DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, p. 228–240, 2010. ISSN 0306-0012.
- DROGUETT, S. Elementos de catalisis heterogenea, serie de química. **Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Monografía**, n. 26, 1983.
- EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, p. 38–51, 2013. ISSN 2040-3364.
- FAVRE, H. A.; POWELL, W. H. **Nomenclature of organic chemistry: IUPAC recommendations and preferred names 2013**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2013. ISBN 1849733066.

FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 61, p. 126–148, 1930.

GAO, W. The chemistry of graphene oxide. **Graphene oxide: reduction recipes, spectroscopy, and applications**, Springer, p. 61–95, 2015.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 3 2007. ISSN 1476-1122.

GRIMME, S. Density functional theory with london dispersion corrections. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011.

GRIMME, S.; BANNWARTH, C.; SHUSHKOV, P. A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements ( $z= 1-86$ ). **Journal of chemical theory and computation**, ACS Publications, v. 13, n. 5, p. 1989–2009, 2017.

GUYTON, K. Z. et al. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. **The Lancet Oncology**, Elsevier, v. 16, n. 5, p. 490–491, 2015.

HAN, R. et al. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 145, n. 3, p. 496–504, 2009.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89–110.

HARTZLER, R. et al. Effect of repeated glyphosate use on weed communities in a soybean-corn rotation. **Crop Management**, Wiley Online Library, v. 5, n. 1, p. 1–6, 2006.

HE, H. et al. A new structural model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 287, p. 53–56, 4 1998. ISSN 00092614.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

JAWORSKI, E. G. Mode of action of n-phosphonomethylglycine. inhibition of aromatic amino acid biosynthesis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, ACS Publications, v. 20, n. 6, p. 1195–1198, 1972.

JENSEN, W. B. The origin of the term allotrope. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 83, n. 6, p. 838, 2006.

JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, ACS Publications, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

JUNIOR, O. P. d. A. et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Quimica nova**, SciELO Brasil, v. 25, p. 589–593, 2002.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KROGT, P. van der. *Elementymology & elements multidict*. **Universiteit Utrecht, Netherlands**, 2003.

LAVOISIER, A. *Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*, 2 vols. **Cuchet libraire, Paris**, 1789.

LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 4477–4482, 6 1998. ISSN 1520-6106.

MARASCHIN, T. G. et al. *Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável*. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2016.

MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS nano**, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1996. v. 3.

MCALLISTER, M. J. et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of materials**, ACS Publications, v. 19, n. 18, p. 4396–4404, 2007.

MELLO, F. d. A.; OLIVO, A. d. M. Recursos hídricos: poluição, escassez, qualidade microbiológica e química da água. In: **Colloquium Vitae**. [S.l.: s.n.], 2016. v. 8, p. 36–42.

MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, v. 446, p. 60–63, 3 2007. ISSN 0028-0836.

MOREIRA, S. d. A. *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de cajú: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. 2008.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. 2007.

MORIMOTO, N. et al. Carbocatalytic reductive coupling reactions via electron transfer from graphene to aryldiazonium salt. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 53, n. 53, p. 7226–7229, 2017.

NANDA, S. S.; PAPAETHYMIU, G. C.; YI, D. K. Functionalization of graphene oxide and its biomedical applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, Taylor & Francis, v. 40, n. 5, p. 291–315, 2015.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.n.], 2014. 256 p. ISBN 978-85-7485-186-0. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>>.

NASCIMENTO, R. F. d. et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2020.

NEGRETI, M. A. d. P. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2016.

NETO, L. R. d. S. et al. *Utilização de métodos computacionais para descrever a interação da quitosana com contaminantes*. Universidade Federal de Uberlândia, 2022.

NOVOSELOV, K. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. **Reviews of modern physics**, APS, v. 83, n. 3, p. 837, 2011.

PAULING, L. **The nature of the chemical bond: and the structure of molecules and crystals; an introduction to modern structural chemistry**. 1940.

PLETT, C.; GRIMME, S. Automated and efficient generation of general molecular aggregate structures. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 62, n. 4, p. e202214477, 2023.

POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, Elsevier, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

PRACHT, P.; BOHLE, F.; GRIMME, S. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 14, p. 7169–7192, 2020.

RODRIGUES, B.; ALMEIDA, F. Guia de herbicidas. 5a edição. **dos autores**, 2005.

RODRIGUES, B.; ALMEIDA, F. d. Guia de herbicidas 7 ed. **Londrina: Edição dos autores. 764p**, 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical review**, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.

SEGUNDO, J.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, p. 54–57, 2016.

SHAH, R. et al. Progression from graphene and graphene oxide to high performance polymer-based nanocomposite: A review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Taylor & Francis, v. 54, n. 2, p. 173–183, 2015.

SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 294, p. 458–477, 2016.

SHIH, C.-J. et al. Bi-and trilayer graphene solutions. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 7, p. 439–445, 2011.

SOUZA, L. C. A. et al. Estimating hydroxyl/epoxy ratio in graphene oxide through adsorption experiment and semiempirical gfn2-xtb quantum method. **Journal of Molecular Modeling**, v. 29, p. 42, 2 2023. ISSN 1610-2940.

SOUZA, L. C. A. et al. Modelo de grafeno funcionalizado e suas interações com os agrotóxicos sulfoxaflor e clorpirifós. Universidade Federal de Lavras, 2021.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, WILEY-VCH Verlag Berlin, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.

THOMAS, J. M. The existence of endothermic adsorption. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 38, n. 3, p. 138, 1961.

TONI, L. R.; SANTANA, H. d.; ZAIA, D. A. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 29, p. 829–833, 2006.

TONI, L. R. M.; SANTANA, H. de; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, p. 829–833, 7 2006. ISSN 0100-4042.

VEIGA, M. M. et al. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do sudeste do brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, SciELO Public Health, v. 22, p. 2391–2399, 2006.

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Physical Review**, v. 71, p. 622–634, 5 1947. ISSN 0031-899X.

YAMADA, T.; CASTRO, P. R. de C. Efeitos do glifosato nas plantas: implicações fisiológicas e agronômicas. **Informações Agronômicas**, v. 119, p. 1–32, 2007.

ZABLOTOWICZ, R. M.; REDDY, K. N. Impact of glyphosate on the bradyrhizobium japonicum symbiosis with glyphosate-resistant transgenic soybean: a minireview. **Journal of Environmental Quality**, Wiley Online Library, v. 33, n. 3, p. 825–831, 2004.

ZHANG, M. he et al. Adsorption of organic pollutants from coking wastewater by activated coke. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 362, p. 140–146, 6 2010. ISSN 09277757.