



**UNIVERSIDADE
FEDERAL DO
MARANHÃO**

CAMPUS DE BALSAS

COORDENAÇÃO DO CURSO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Manayara Santos Rodrigues Bezerra

**Estudo teórico da capacidade do grafeno e da monocamada de cloreto de
magnésio em adsorver o herbicida Atrazina**

Balsas – MA

2023

Manayara Santos Rodrigues Bezerra

Estudo teórico da capacidade do grafeno e da monocamada de cloreto de magnésio em adsorver o herbicida Atrazina

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão.

Orientador: Prof. Dr. Edson Nunes Costa Paura

Balsas – MA

2023

Manayara Santos Rodrigues Bezerra

Estudo teórico da capacidade do grafeno e da monocamada de cloreto de magnésio em adsorver o herbicida Atrazina

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão.

Orientador: Prof. Dr. Edson Nunes Costa Paura

Aprovação em 15 de Fevereiro de 2023.

Prof. Dr. Edson Nunes Costa Paura
Orientador
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Alyson Bruno Fonseca Neves
Examinador
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Osmar Pedrochi Junior
Examinador
Universidade Federal do Maranhão

Balsas – MA

2023

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por sempre me guiar e me manter serena, provando sempre que minha capacidade é maior do que eu imagino.

Agradeço aos meus pais, por sempre lutarem para proporcionar uma boa educação para mim e minha irmã. E por sempre nos incentivar a buscar os nossos sonhos, além do melhoramento profissional e pessoal.

Agradeço também ao meu orientador Professor Dr. Edson Nunes Costa Paura, que sempre se mostrou à disposição para retirar as dúvidas e por ter acreditado que eu seria capaz de realizar este trabalho. Obrigada por toda a ajuda e pelas palavras de conforto nessa jornada professor.

E por fim, agradeço a todos os meus amigos e colegas, por me apoiarem e me ajudarem direta ou indiretamente.

Resumo

O aumento na demanda por alimentos impulsionou eventos que culminaram em um modelo agrícola baseado no intenso uso de agrotóxicos e fertilizantes sintéticos. Este modelo de cultivo foi rapidamente adotado por diversos produtores em diferentes áreas do mundo e a partir da década de 70, passou a ser adotado pelos produtores brasileiros de forma tão compulsiva, que desde 2009, o país se tornou o maior consumidor mundial de agrotóxicos. Os defensivos agrícolas são produtos sintéticos criados com o objetivo de prevenir e/ou inibir os efeitos causados por plantas e animais, capazes de prejudicar a cultura comercial (lavouras). Neste contexto, existe uma diversidade de tipos de substâncias comercializadas para tratar diferentes casos de pragas/doenças que podem afetar as plantações, cada produto apresentando suas especificações em relação à cultura produzida, quantidade de hectares, tipo de praga e/ou doença, além do estágio que já se encontra a contaminação. Neste sentido, a Atrazina se destaca por ser o herbicida mais amplamente aplicado para controlar plantas e ervas daninhas em todo o mundo. Devido à sua mobilidade relativamente alta no solo, a Atrazina é frequentemente detectada em águas superficiais e subterrâneas. Tendo em vista que entre as técnicas de remoção de poluentes, o processo de adsorção se apresenta como uma alternativa bastante utilizada, o presente trabalho propõe um estudo teórico sobre a capacidade de monocamadas atômicas puras e/ou funcionalizadas em adsorver a molécula de atrazina em condições ambientais. A modelagem computacional adotada neste trabalho envolve o uso da Teoria do Funcional da Densidade através do pacote computacional DFTB+ para avaliar a natureza das interações e as propriedades de cada sistema de forma específica. Os resultados obtidos indicam que a monocamada de cloreto de magnésio funcionalizada com uma vacância no átomo de cloro é um candidato potencial para ser utilizado como estrutura adsorvente para este perigoso herbicida.

Palavras-chave: DFTB+; Grafeno; Cloreto de Magnésio; Atrazina;

Abstract

The increase in demand for food boosted events that culminated in an agricultural model based on the intense use of pesticides and synthetic fertilizers. This cultivation model was quickly adopted by several producers in different areas of the world and from the 1970s onwards, it began to be adopted by Brazilian producers in such a compulsive way that, since 2009, the country has become the world's largest consumer of pesticides. Agricultural pesticides are synthetic products created with the aim of preventing and/or inhibiting effects capable of harming commercial crops (crops), these effects being caused by plants or animals. In this context, there is a diversity of types of substances marketed to treat different cases of pests/diseases that may affect plantations, each product presenting its specifications in relation to the crop produced, number of hectares, type of pest and/or disease, in addition to the stage that the contamination is already in. In this sense, Atrazine stands out as the most widely applied herbicide to control plants and weeds worldwide. Due to its relatively high mobility in soil, Atrazine is frequently detected in surface and groundwater. Bearing in mind that among the pollutant removal techniques, the adsorption process is presented as a widely used alternative, the present work proposes a theoretical study on the capacity of pure and/or functionalized atomic monolayers to adsorb the atrazine molecule under conditions environmental. The computational modeling adopted in this work involves the use of the Density Functional Theory through the computational package DFTB+ to evaluate the nature of the interactions and the properties of each system in a specific way. The results obtained indicate that the monolayer of magnesium chloride functionalized with a vacancy in the chlorine atom is a potential candidate to be used as an adsorbent structure for this dangerous herbicide.

Key words: DFTB+; Graphene; Magnesium chloride; Atrazine;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da molécula de Atrazina	13
Figura 2. Representação dos processos que podem ocorrer com uma molécula de herbicida após aplicação.....	15
Figura 3. Representação da estrutura do grafeno	16
Figura 4. Representação da monocamada de cloreto de magnésio ($MgCl_2$)	17
Figura 5. Figura ilustrativa para representar o formalismo de Kohn-Sham.	23
Figura 6. Representação do ciclo auto consistente da solução da equação de Kohn-Sham.	24
Figura 7. Representação da folha de grafeno.	27
Figura 8. Posicionamento (a) frontal ampliado e (b) lateral da Atrazina em relação a folha de grafeno. Os átomos de carbono estão representados na cor cinza, em azul tem-se os átomos de nitrogênio, em verde o átomo de cloro e em branco os átomos de hidrogênio.	28
Figura 9. Estrutura de banda do grafeno (a) isolado e (b) interagindo com a Atrazina.	28
Figura 10. Representação da folha de grafeno com monovacância	29
Figura 11. Posicionamento (a) frontal ampliado e (b) lateral da Atrazina em relação a folha de grafeno com monovacância. Os átomos de carbono estão representados na cor cinza, em azul tem-se os átomos de nitrogênio, em verde o átomo de cloro e em branco os átomos de hidrogênio.	30
Figura 12. Estrutura de banda do grafeno com monovacância (a) isolado e (b) interagindo com a Atrazina.....	30
Figura 13. Representação (a) frontal e (b) lateral da monocamada de $MgCl_2$. Os átomos de magnésio estão representados em verde escuro e em verde claro os átomos de cloro.....	31
Figura 14. Posicionamento (a) frontal e (b) lateral da Atrazina em relação a monocamada de $MgCl_2$. Os átomos de magnésio estão representados em verde escuro e em verde claro os átomos de cloro. Os átomos de carbono estão representados na cor cinza, em azul tem-se os átomos de nitrogênio e em branco os átomos de hidrogênio.....	32
Figura 15. Estrutura de banda da monocamada de $MgCl_2$ (a) isolado e (b) interagindo com a Atrazina.	33
Figura 16. Representação da monocamada de $MgCl_2$ com vacância no cloro.....	33
Figura 17. Posicionamento (a) frontal e (b) lateral da Atrazina em relação a monocamada de $MgCl_2$ com vacância.	34
Figura 18. Estrutura de banda da monocamada de $MgCl_2$ com vacância (a) isolado e (b) interagindo com a Atrazina.....	35

Sumário

1	INTRODUÇÃO	9
3	REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1	Herbicidas	12
3.2	Atrazina	13
3.3	Grafeno	15
3.4	Monocamada de cloreto de magnésio	17
3.5	Adsorção e Interações entre moléculas	18
4	METODOLOGIA	20
4.1	Equação de Schrödinger	20
4.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	21
4.3	Teoria do Funcional da Densidade	22
4.4	Formalismo de Kohn-Sham	23
4.5	Aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação	24
4.6	Tight Binding	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1	Grafeno	26
5.2	Monocamada de cloreto de magnésio	31
6	CONCLUSÃO	36
7	REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

Mundialmente diversos tipos de culturas agrícolas anuais são cultivados para os mais distintos fins, como por exemplo, para alimentação e produção de matérias primas para a indústria. Para suprir esta demanda industrial, é necessário a utilização de técnicas e ferramentas com o intuito de se obter um bom plantio que gere maior produtividade agrícola e consequentemente um maior lucro.

Algumas dessas ferramentas são usadas para afastar agentes biológicos que podem acabar danificando as folhas e frutos e até mesmo em casos extremos gerar a perda de toda a cultura produzida. Existe uma diversidade de tipos de produtos comercializados para tratar diferentes casos de pragas e/ou doenças que podem afetar as plantações, cada produto apresentando suas especificações em relação à cultura produzida, quantidade de hectares, tipo de praga, além dos estágios em que já se encontra a contaminação. Esses produtos são comumente conhecidos como defensivos agrícolas, como por exemplo os inseticidas e herbicidas.

Os herbicidas são utilizados nas lavouras do Brasil como veneno para plantas daninhas que crescem em meio à cultura produzida, inibindo o seu crescimento para que não haja competição por nutrientes com a planta em produção [1]. Um dos herbicidas utilizado no Brasil é a Atrazina, que se encontra na 4ª posição como o herbicida mais comercializado para o controle de plantas daninhas nas plantações de soja e milho.

O Estado do Maranhão apresenta grandes áreas produtoras de grãos tanto para consumo interno como para exportação. O município de Balsas se encontra como o maior produtor de grãos do estado com R\$ 691,8 milhões gerados [2] e de acordo com dados do IBGE, 114.833 hectares de milho e 199.054 hectares de soja foram cultivados nessa região no ano de 2021 [3]. Considerando os dados apresentados para o município, a utilização da Atrazina como herbicida nesta região é considerável.

O uso da Atrazina varia de acordo com a cultura na qual será aplicado e em como já se encontra as plantas daninhas. A aplicação deste herbicida pode contaminar o solo da região em questão, e de forma mais grave, percolar junto com a água da chuva para rios, lagos e águas subterrâneas, possivelmente contaminando até mesmo os lençóis freáticos. Estudos relatam a existência de concentrações significativas de Atrazina tanto em águas subterrâneas como no escoamento superficial [4].

Uma grande variedade de tecnologias tem surgido para tratar agentes perigosos, como a Atrazina, por meio de processos químicos e físicos, sendo exemplos destes processos utilizados a precipitação, sedimentação e processos eletroquímicos [5].

Para tratar as contaminações químicas, que ocorrem no solo e nas águas superficiais e subterrâneas, um dos métodos mais aplicado é a adsorção que vem ganhando bastante destaque como um método de separação e purificação [6]. A adsorção é utilizada com o objetivo de capturar elementos tóxicos ao meio ambiente por meio de um adsorvente que possua propriedades físico-químicas que apresentem afinidade com a substância contaminante.

Assim, o processo de adsorção pode ser aplicado em relação ao herbicida Atrazina, possível agente de contaminação de solo e águas na região onde é utilizado para tratamento de plantas daninhas. O adsorvente utilizado para tal processo necessita apresentar características que gere uma afinidade, uma força de atração, entre o mesmo e o herbicida. No presente trabalho, foi avaliado a interação entre a Atrazina e materiais nanométricos conhecidos como monocamadas, que recebem esta designação por se constituírem em planos ou camadas de átomos com espessura da ordem do diâmetro atômico. O trabalho tem como propósito analisar a possível adsorção das moléculas do herbicida pelo grafeno, material que apresenta ótimas propriedades físico-químicas e uma área superficial adequada para realizar a adsorção de substâncias. Além do grafeno, a monocamada de cloreto de magnésio também será investigada como provável adsorvente da Atrazina, contribuindo na busca por uma possível solução para o tratamento das áreas que se encontram contaminadas.

Mesmo encontrando-se entre os cinco herbicidas mais utilizados no Brasil, de acordo com o relatório anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas Internas do IBAMA no ano de 2019 [8], a Atrazina encontra-se banida dos países que fazem parte da União Europeia (UE). O motivo do uso da Atrazina não ser mais autorizado na UE se dá pelo fato de que estudos apontam à contaminação dos lençóis freáticos pela Atrazina. O estudo realizado por Silva [9] apresenta a afirmação de que “pesquisas indicam a presença do herbicida em ecossistemas aquáticos, como rios e lagos”.

Nos Estados Unidos, a Atrazina é o segundo herbicida mais utilizado sendo aplicado principalmente nas lavouras de milho e seu uso é regulamentado a um nível máximo de presença devido a contaminação gerada pelo herbicida em reservatórios de água [10].

O trabalho de Freeman [11] buscou analisar a relação entre a utilização de Atrazina em uma região agrícola dos Estados Unidos e o aumento de casos de câncer na mesma região, chegando à conclusão de que a contaminação pela Atrazina pode aumentar o risco do surgimento de câncer de tireoide de acordo com as observações.

Almberg [10] realizou um estudo em uma região dos Estados Unidos e analisou a relação entre a contaminação de água utilizada para ingestão e os frequentes casos de nascimentos prematuros ou abaixo do peso, chegando à conclusão de que a contaminação da água pela Atrazina está associada aos nascimentos abaixo do peso, principalmente quando a gestante tem contato com a água contaminada no início da gravidez, sendo um efeito tóxico crítico este contato entre a Atrazina e o feto.

Considerando o potencial de risco para o meio ambiente e para o ser humano apresentando neste e em outros estudos [11-15] pode-se concluir que este herbicida pode contaminar não somente a área da plantação em que está sendo aplicada, podendo também ser encontrada em águas subterrâneas, reservatórios de abastecimento, mares e geleiras. Dessa forma, o presente trabalho se mostra de suma importância na busca por soluções que auxiliem na retirada de possíveis agentes contaminantes do solo e das águas antes que haja um agravamento do problema e acabe afetando a população.

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma investigação da capacidade teórica via análise computacional da adsorção do herbicida Atrazina pelo grafeno e monocamada de cloreto de magnésio, investigando as propriedades eletrônicas e energéticas da Atrazina adsorvida na superfície de ambos os materiais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Com o exponencial crescimento populacional do mundo cada dia mais a produção de produtos para suprir as necessidades mundiais vêm aumentando rapidamente. A alimentação gera a maior parte desta produção mundial, abrindo um espaço especial para a plantação de matérias primas como os grãos.

Em virtude das plantações possuírem grande potencial de perda, seja devido à falta de chuva ou de nutrientes para as plantas, busca-se cada vez mais por produtos, como fertilizantes e defensivos agrícolas, que possam diminuir a probabilidade de prejuízo e aumentar a produtividade e o lucro dos agricultores.

3.1 Herbicidas

Utilizado nas lavouras ao redor do mundo, o herbicida apresenta uma forma mais viável para tratar grandes plantações em comparação com métodos alternativos de controle de pragas, representando assim, a maior parte das vendas do mercado de agrotóxicos no Brasil e no mundo [16].

A competitividade entre a cultura de interesse e as plantas daninhas pode gerar diversos fatores que diminuem a qualidade da cultura produzida além de reduzir a produtividade da plantação, gerando assim a necessidade crescente de se utilizar os herbicidas.

Existem diversas formas de classificar os herbicidas já que este tipo de defensivo agrícola apresenta um diversificado mecanismo de ação além de diversas composições. A classificação em relação à seletividade diz respeito a quais plantas irão sofrer com os processos químicos gerados pelo composto. Os herbicidas seletivos são aqueles que atacam diretamente as plantas daninhas presentes na lavoura sem prejudicar a cultura que está sendo produzida [16]. Por outro lado, os herbicidas não seletivos são aqueles que apresentam uma capacidade de matar a maioria das plantas, não somente as plantas daninhas. Como exemplo desta classificação, tem-se a Atrazina como um herbicida seletivo e o glifosato como um herbicida não seletivo.

Os herbicidas também podem ser classificados de acordo com a translocação, ou seja, quanto ao seu deslocamento. Podem ser herbicidas de ação de contato, não se deslocando pela planta e causando danos somente na área de contato ou de ação sistêmica. Como exemplo de herbicidas sistêmicos tem-se tanto o glifosato quanto a Atrazina e de herbicidas de ação de contato tem-se o paraquat e o bentazon.

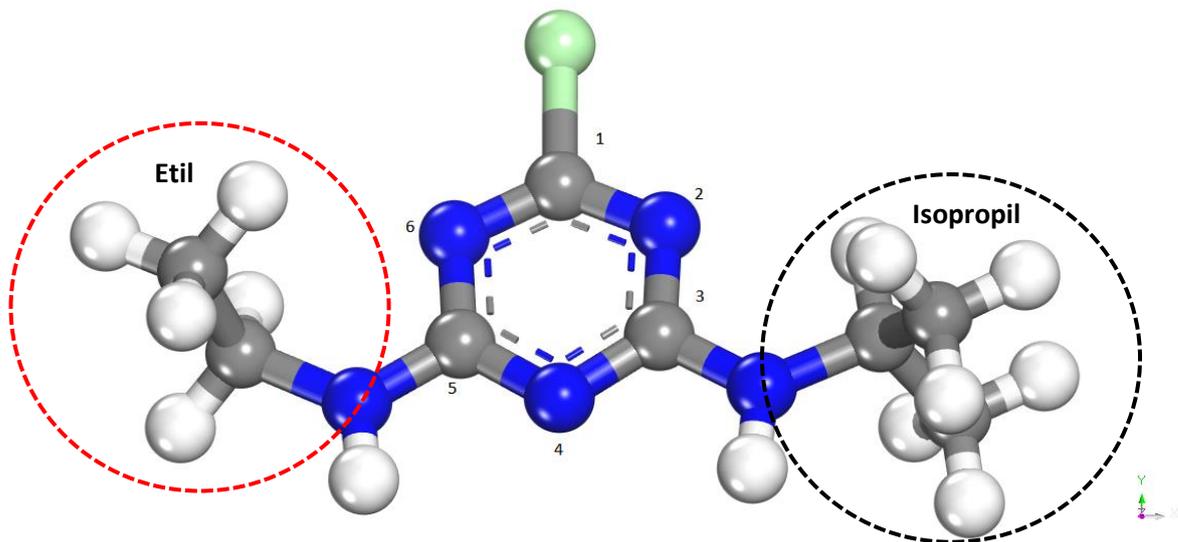
Além das classificações mencionadas anteriormente, os herbicidas podem ser divididos quanto a sua época de aplicação para que se obtenha um efeito máximo nas plantas daninhas. Os produtos classificados como pré-emergência, são aqueles utilizados posterior ao plantio da cultura comercial e como prevenção futura para as pragas [17]. Já os herbicidas pós-emergência atuam de forma semelhante ao de pré-emergência, sua única diferença seria em relação às plantas daninhas, sendo aplicados depois do surgimento delas.

Por último, existe a classificação de acordo com o mecanismo de ação. Herbicidas podem atuar inibindo enzimas como a acetil coenzima A carboxilase ou a acetolactato sintase, por exemplo. Assim como podem ser classificados por sua atuação na inibição da divisão celular ou na síntese de proteínas e lipídios. A inibição de transporte de elétrons durante a fase da fotossíntese (I e II), também representa um tipo de classificação em relação ao mecanismo de ação do produto.

3.2 Atrazina

A Atrazina possui fórmula molecular $C_8H_{14}ClN_5$. A Atrazina destaca-se no controle das plantas daninhas nas culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo [18].

Figura 1. Representação da molécula de Atrazina



Fonte: Próprio autor, 2023.

A Figura 1 apresenta uma representação da molécula de Atrazina de acordo com sua estrutura, onde se pode observar três átomos de carbono (cinza) e três de nitrogênio (azul) formando o anel aromático e mais dois átomos de nitrogênio (azul) ligando-se aos carbonos nas posições 3 e 5 do anel. Além disso, observa-se o átomo de cloro (verde) ligado a um carbono

na posição 1 do anel aromático e os quatorze átomos de hidrogênio (branco) realizando o resto das ligações.

As propriedades físico-químicas da Atrazina presentes na Tabela 1 apresentam informações importantes sobre o comportamento deste herbicida, como uma solubilidade significativa em água. O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é a medida de solubilidade relacionado a quantidade de produto que se dissolve em octanol e em água [20]. Dessa forma, a Atrazina apresenta um valor de K_{ow} baixo se comparado a outras formulações de herbicidas, sendo mais solúvel em água do que em solventes orgânicos.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da herbicida Atrazina

Nome	Nome químico	Abrev.	Massa molar	Solubilidade em H ₂ O	Log K_{ow}	pKa
Atrazina	2-cloro-4 etilenodiamino-6-isopropilamino-s-triazina)	ATZ	215,7 g·mol ⁻¹	30 mg·L ⁻¹ (20 °C)	2.2-2.8	1.68-1.85

Fonte: Adaptado de [19].

Já o grau de ionização dos ácidos (pKa) determina se a solução se comporta como ácido forte ou fraco, estando este estado ligado a facilidade do herbicida em perder íons Hidrogênio (H⁺). A Atrazina apresenta o valor de pKa menor que 7, mais precisamente entre 1,68 e 1,85, se comportando como um ácido fraco e perdendo íons quando dissolvido em água.

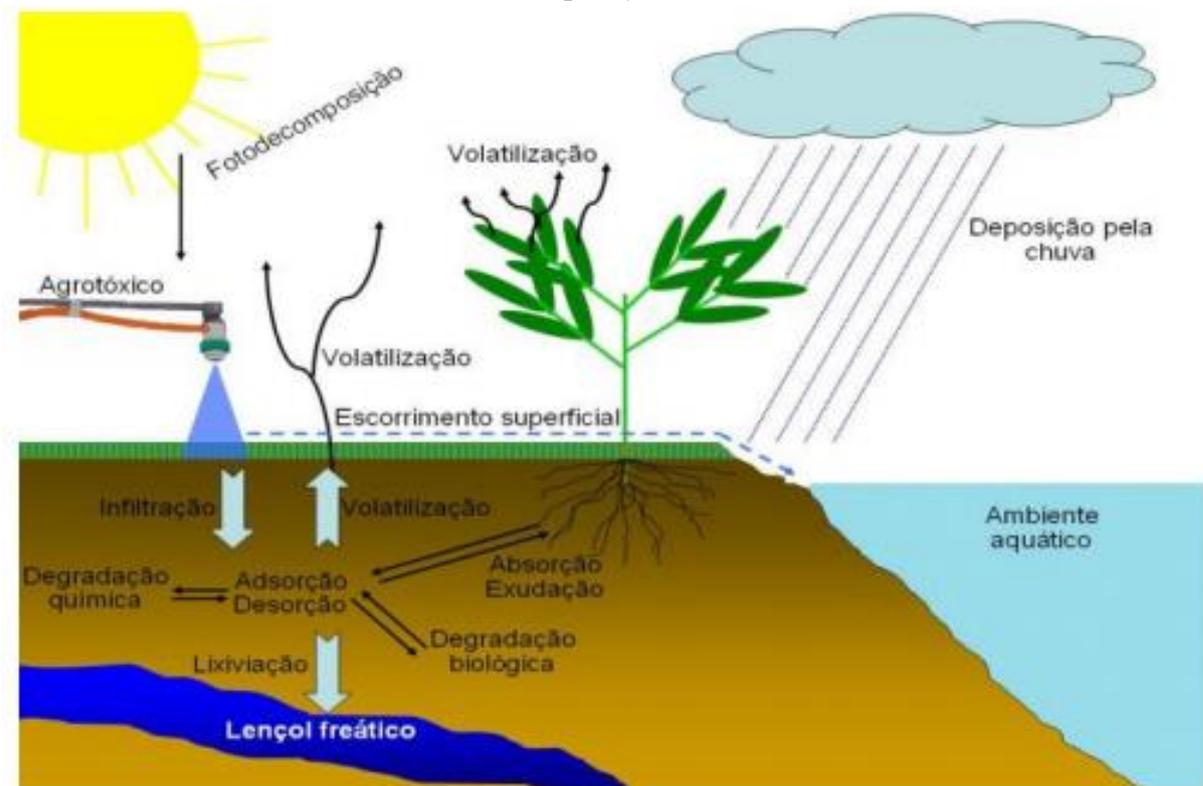
Estas propriedades presentes na Tabela 1 interferem na forma como o produto é aplicado e em como o herbicida age quando entra em contato com as plantas daninhas. A Atrazina apresenta valores intermediários em relação a sua solubilidade e K_{ow} , sendo moderadamente hidrofílica, e assim apresenta uma capacidade de movimentação melhor no interior da planta do que outros tipos de herbicidas. Devido a sua solubilidade em água, a Atrazina possui um alto potencial de percolação no solo principalmente em épocas chuvosas.

A Atrazina pode ser encontrada comercialmente em várias formulações, seja ela pura ou misturada com outros herbicidas como o glifosato. Além disso, ela pode ser encontrada na forma granular ou líquida com valores específicos para dissolução em água. No município de Balsas por conta das chuvas torrenciais presentes na região na época de plantio da safra, a Atrazina possivelmente encontra-se no solo e nas águas subterrâneas, devido aos fatores já mencionados anteriormente.

Devido a sua utilização nas lavouras, a Atrazina apresenta um potencial de contaminação considerável, podendo contaminar o solo com o seu contato direto no momento

da aplicação e seu uso excessivo, desregulado e constante durante anos ou pelo processo de lixiviação e/ou de escoamento superficial causado pela água das chuvas, levando assim o herbicida para águas de rios, lagos ou águas subterrâneas próximas.

Figura 2. Representação dos processos que podem ocorrer com uma molécula de herbicida após aplicação.



Fonte: Steffen [21].

Pode-se observar na Figura 2 os processos que envolvem a absorção dos herbicidas quando eles entram em contato com o solo, as moléculas podem ser absorvidas pelo sistema radicular das plantas, lixiviada para camadas mais profundas ou ainda ser volatilizadas [21].

3.3 Grafeno

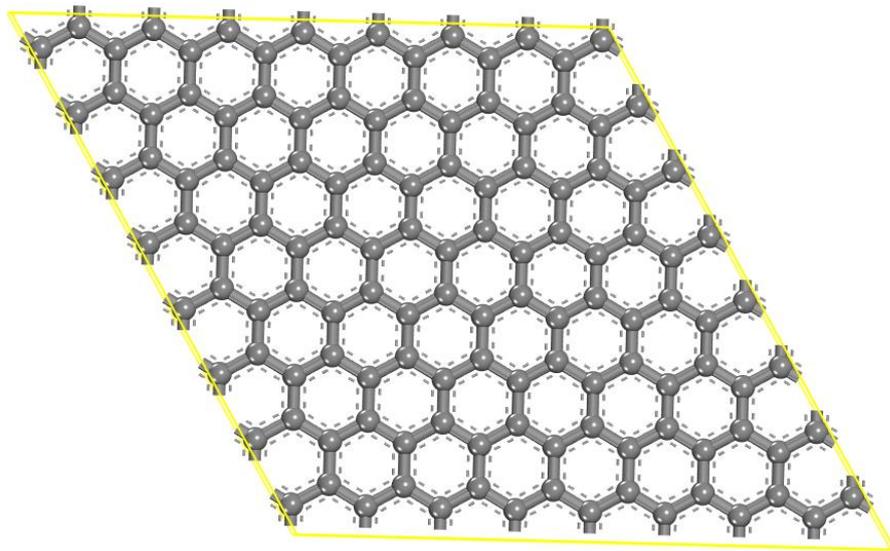
O grafeno pode ser definido como uma monocamada plana constituída de átomos de carbono [22]. O arranjo dos átomos para a formação do grafeno forma uma rede que lembra um favo de mel devido a presença de anéis hexagonais de átomos de carbono [23].

O grafeno pode ser adquirido a partir do grafite, por meio de processos mecânicos ou químicos e é utilizado na indústria graças a sua alta resistência. O grafeno vem sendo estudado devido a suas excelentes propriedades físicas e químicas, apresentando condições ideais para várias utilizações, entre elas a adsorção de outros materiais. A principal vantagem

do grafeno no processo de adsorção é sua área de superfície, ou seja, área de contato com o material adsorvido. Além disso, quando utilizado para purificar águas, o grafeno apresenta o uso de uma menor quantidade de material para realizar a filtração e purificação em comparação com outras substâncias [5].

A Figura 3 apresenta a representação da estrutura do grafeno. Cada carbono realiza uma ligação com mais três átomos do mesmo elemento sobrando assim um elétron livre, elétron este que poderá realizar outras ligações com átomos de outra estrutura para assim realizar ou não a adsorção do material.

Figura 3. Representação da estrutura do grafeno



Fonte: Próprio autor, 2023.

A interação entre o grafeno puro e outros compostos se dá através da adsorção física [24]. Para análises computacionais, o grafeno pode ser ajustado para adquirir sua melhor forma de adsorção criando, por exemplo, defeitos na estrutura do material para aumentar a energia de interação entre as moléculas de interesse.

Estudos [25] comprovam a capacidade de adsorção do herbicida Atrazina pelo grafeno em soluções de água sintética e águas de rios, com resultados de 85% do herbicida removido, apresentando-se como uma alternativa eficiente devido suas características e estrutura.

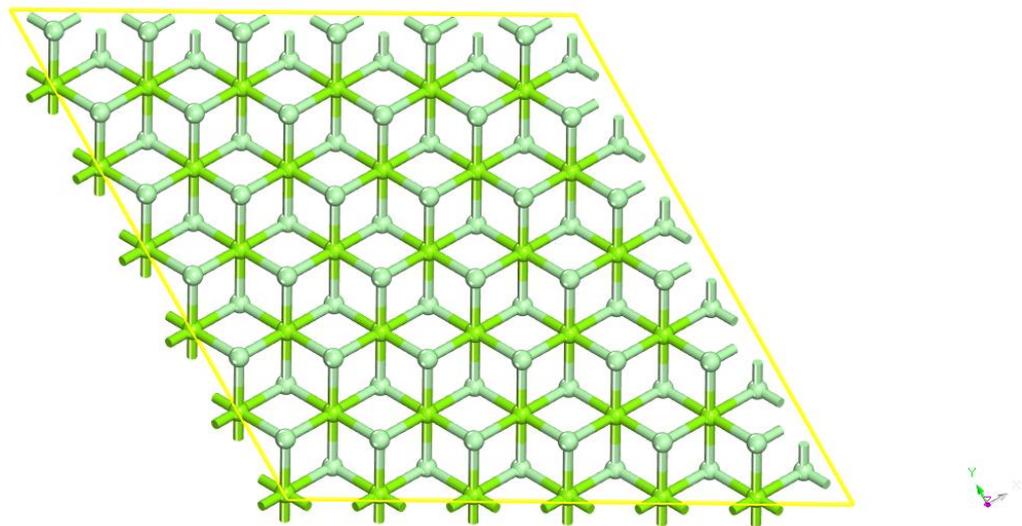
Também foram realizados estudos experimentais [26] acerca da adsorção da Atrazina utilizando carbono ativado com características de pH neutro proveniente de resíduos de um fruto nativo do Brasil, chegando a resultados que demonstram a capacidade do carbono em adsorver a Atrazina de soluções aquosas.

3.4 Monocamada de cloreto de magnésio

O cloreto de magnésio (MgCl_2) é um composto químico cristalino incolor podendo ser encontrado em flocos ou cristais muito semelhante ao sal. O MgCl_2 é utilizado nos mais diversos tipos de segmentos, entre eles na medicina e na agricultura. Pode ser encontrado em seu estado anidro (praticamente puro) ou hidratado.

Na Figura 4 observa-se a representação da estrutura da monocamada do cloreto de magnésio.

Figura 4. Representação da monocamada de cloreto de magnésio (MgCl_2)



Fonte: Próprio autor, 2023.

Apresentando uma ótima solubilidade em água, o cloreto de magnésio é utilizado em diversos setores e para os mais variados fins, em alguns casos como agente coagulante na preparação de alimentos e em outros como estabilizador de solos danificados ou como agente catalisador.

Alvo de diversas pesquisas sobre suas propriedades físico-químicas, o cloreto de magnésio vem recebendo bastante atenção por conta da sua capacidade em aperfeiçoar solos danificados [27].

O cloreto de magnésio possui a habilidade de adsorver a umidade do solo de acordo com as condições climáticas da região, sendo que a taxa de umidade absorvida tem relação direta entre a proporcionalidade da quantidade de água que sofrerá adsorção, a superfície exposta e a concentração do cloreto de magnésio [27]. Desta forma, existe a possibilidade deste composto adsorver substâncias contaminantes do solo e das águas, levando em consideração a

necessidade de afinidade entre a molécula do poluidor e a do MgCl_2 quando ocorre a interação entre elas.

3.5 Adsorção e Interações entre moléculas

A adsorção é o processo em que moléculas de uma determinada substância presentes em um gás ou líquido são capturadas e concentradas sobre uma superfície sólida, sendo este processo influenciado pelas estruturas e propriedades físico-químicas do material adsorvido, comumente conhecido como adsorvato, e da superfície onde ocorre a adsorção conhecida como adsorvente [28].

Quando ocorre o processo de adsorção, as moléculas da substância que será adsorvida são atraídas para a zona interfacial, ou seja, para a fronteira entre as duas substâncias devido a força de atração entre elas [29]. O tempo para se realizar a adsorção não é rápido, estando diretamente ligado a velocidade da difusão da substância na solução [28].

O processo de adsorção pode ocorrer de forma física ou química. A adsorção física é quando atuam somente forças físicas na interação entre o adsorvente e a substância adsorvida. Esse processo de adsorção apresenta ligações mais fracas entre os compostos e apresentam calores de adsorção baixos [28]. Com isso, o aumento de temperatura no momento da interação entre as moléculas interfere na quantidade de substância que será adsorvida, sendo necessário utilizar uma temperatura constante neste processo de adsorção.

Já a adsorção química (quimiossíntese) envolve reações químicas devido a troca de elétrons entre as substâncias [6]. Por se tratar de reações químicas, a quimiossíntese apresenta forças de interação mais fortes do que a adsorção física. Em relação ao calor de adsorção, o processo físico apresenta valor abaixo de 10 kcal/mol já o processo químico possui valores acima de 20 kcal/mol [28].

Outra maneira de diferenciar os tipos de adsorção é em relação à superfície do adsorvente. Na adsorção física, o processo ocorre em toda a superfície do adsorvente, em contrapartida no processo químico a adsorção acontece somente em áreas localizadas, conhecidas como sítios ativos [6].

A adsorção está diretamente ligada a vários fatores tanto em relação ao adsorvente quanto ao adsorvato. Para o adsorvente, características como área superficial, porosidade e a natureza do material influenciam diretamente na sua capacidade de adsorver outra substância [6]. Assim, o grafeno apresenta-se como um adsorvente em potencial para diversos estudos, pois possui uma área de superfície ideal para o processo de adsorção, além de outras

características essenciais como a possibilidade de introduzir defeitos e grupos funcionais gerando assim forças de atrações maiores. Para a substância que será adsorvida, a característica que mais influencia é a sua polaridade, propriedade esta que demonstra a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato [30].

4 METODOLOGIA

O estudo teórico das propriedades de sólidos e moléculas está fundamentado nos postulados da mecânica quântica através da solução da equação desenvolvida por Schrödinger. Entretanto, para sistemas com um grande número de elétrons, a solução da equação de Schrödinger se torna inviável, devido ao elevado custo e tempo computacional para se obter o resultado desejado. Com isso, busca-se de forma contínua novas teorias e aproximações que ajudem na resolução dos cálculos e que deem resultados reais, confiáveis e satisfatórios.

Para estudos que abordam a estrutura eletrônica, a metodologia mais utilizada para analisar as propriedades de sistemas com muitos elétrons é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que adota os teoremas de Hohenberg-Kohn e as formulações de Kohn-Sham para obter dados precisos e com um menor custo e tempo quando comparados com outras formulações.

A utilização dos teoremas de Hohenberg-Kohn e as formulações de Kohn-Sham garantem o sucesso da Teoria do Funcional da Densidade já que pelos teoremas há a garantia que todos os observáveis são funcionais da densidade da partícula e com as formulações tem-se a possibilidade de substituir o problema de N partículas que interagem entre si por um problema com partículas sem interação [31].

Os próximos tópicos têm o objetivo de explicar os teoremas de Hohenberg-Kohn e as formulações de Kohn-Sham que formam a Teoria do Funcional da Densidade e embasam a metodologia deste trabalho.

4.1 Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger juntamente com a função de onda são utilizadas para determinar o estado de um sistema, suas propriedades físicas e químicas e conseqüentemente, informações relevantes para a caracterização do sistema [31].

Para obter a função de onda utiliza-se a equação de Schrödinger independente do tempo expressa na equação a seguir,

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1)$$

onde \mathbf{r} é o vetor posição dos elétrons, \mathbf{R} é o vetor posição dos núcleos e \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema.

Para problemas constituídos de M núcleos e N elétrons, a expressão para solucionar o operador hamiltoniano (\hat{H}) é dada de forma simplificada pela equação abaixo.

$$\hat{H} = T_e(r) + T_n(R) + V_{ne}(r, R) + V_{nn}(R) + V_{ee}(r), \quad (2)$$

onde $T_e(r)$ é o operador da energia cinética eletrônica, $T_n(R)$ é o de energia cinética nuclear, $V_{ne}(r, R)$ refere-se ao operador da atração do elétron com o núcleo, $V_{nn}(R)$ é o operador de energia potencial repulsiva entre os núcleos e $V_{ee}(r)$ refere-se a energia potencial repulsiva entre os elétrons.

Para solucionar a equação (2) para sistemas com um grande número de elétrons e núcleos faz-se necessário utilizar algumas aproximações teóricas em conjunto com métodos computacionais [31].

4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer considera a separação dos movimentos nuclear e eletrônico levando em consideração que a cada momento do movimento dos núcleos a distribuição eletrônica espacial se ajusta as novas posições nucleares, mantendo assim a energia mínima do sistema [31].

Com essa ideia, é possível escrever a função de onda presente na Equação (1) de acordo com a equação a seguir.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}), \quad (3)$$

onde $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda que depende das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos e $\theta(\mathbf{R})$ é a função de onda nuclear que depende das coordenadas dos núcleos.

Substituindo a Equação (3) e a expressão expandida da Equação (2) na Equação (1) tem-se uma nova expressão apresentada na equação a seguir.

$$\hat{H}_e\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4)$$

onde o \hat{H}_e é o operador hamiltoniano eletrônico expresso na Equação 5.

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (5)$$

O operador hamiltoniano da Equação (5) descreve o movimento dos elétrons no campo dos núcleos [31]. Na Equação (5) tem-se a energia cinética dos elétrons, o potencial da interação elétron-elétron e o potencial da interação elétron-núcleo, respectivamente. A segunda equação obtida é a equação de Schrödinger nuclear expressa na equação abaixo.

$$\hat{H}_n \theta(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \theta(\mathbf{R}), \quad (6)$$

onde E é a energia total da molécula e o operador hamiltoniano \hat{H}_n é expresso na Equação 7.

$$\hat{H}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(\mathbf{R}) \quad (7)$$

Na Equação (7) tem-se a energia cinética dos núcleos, o potencial da interação núcleo-núcleo e o potencial da interação pela nuvem eletrônica, respectivamente.

Os potenciais expressos na Equação (7) são conhecidos como curva de energia potencial ou superfície de energia potencial, e determinam como os núcleos irão se mover dentro da estrutura cristalina considerada.

4.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi proposta por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [32]. Em 1965 em um trabalho de W. Kohn e J. Sham [33] foi apresentado um formalismo para a DFT que permitiu aumentar sua aplicabilidade na solução de problemas de estrutura eletrônica [32]. A Teoria do Funcional da Densidade supõe que a densidade eletrônica, ao ser tratada como uma variável básica ao invés da função de onda, é capaz de descrever as propriedades eletrônicas de um sistema de forma mais simples e mais rápida, devido a diminuição do número de variáveis envolvidas [34].

A Teoria do Funcional está fundamentada em dois teoremas, conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn:

Teorema 1: *Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ é determinado unicamente pela densidade do estado fundamental $\eta_0(\vec{r})$.*

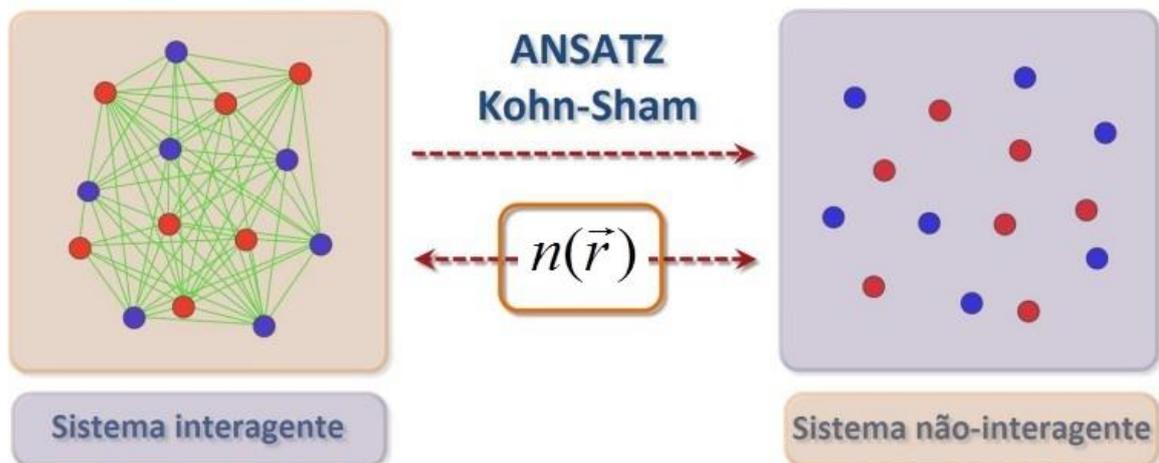
Teorema 2: A densidade que minimiza o funcional da energia $E[\eta]$ é justamente a densidade exata do estado fundamental, $\eta_0(\vec{r})$.

Importante ressaltar que o primeiro teorema estabelece que a densidade eletrônica do estado fundamental ($\eta_0(\vec{r})$) determina de forma única o potencial externo, o que permite a determinação das autofunções e conseqüentemente as propriedades de interesse do sistema. Já o segundo teorema estabelece um método confiável para definir, entre as várias possibilidades, qual a densidade eletrônica exata do estado fundamental que deve ser utilizada nos cálculos posteriores. Apenas a densidade que minimiza a energia total do estado fundamental é a candidata correta a ser utilizada. A validade desses teoremas e provas podem ser obtidas na referência [35].

4.4 Formalismo de Kohn-Sham

A proposta central do formalismo de Kohn-Sham consiste em trocar o problema original de muitos corpos que interagem por um sistema auxiliar de corpos não interagente (Figura 5), mas que reproduz a densidade do estado fundamental do problema original [34].

Figura 5. Figura ilustrativa para representar o formalismo de Kohn-Sham.

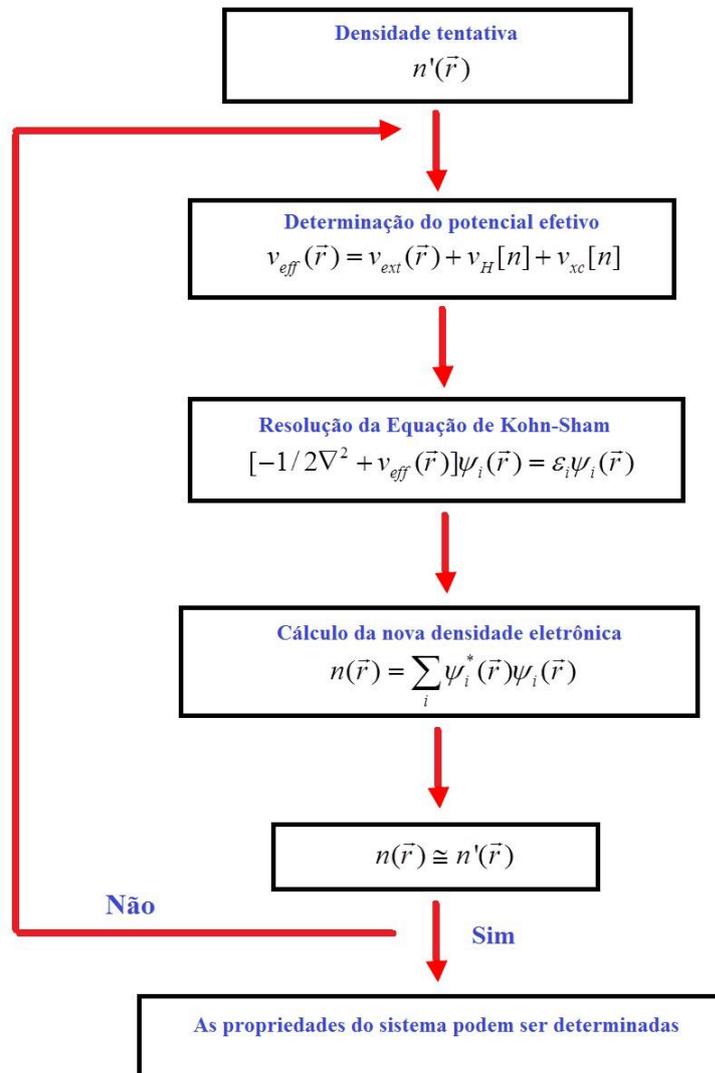


Fonte: Paura [31].

A partir deste fato, a equação de Kohn-Sham deve ser resolvida auto consistentemente, isto é, deve-se partir de uma densidade eletrônica inicial e obter o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores e das autofunções. Uma nova densidade é obtida e o processo continua até que a convergência seja alcançada. Diferentes critérios podem ser adotados, tais como convergência na energia ou na

densidade eletrônica. Uma representação esquemática da busca de uma solução auto consistente dentro do formalismo de Kohn-Sham é apresentada na Figura 6.

Figura 6. Representação do ciclo auto consistente da solução da equação de Kohn-Sham.



Fonte: Paura [31].

4.5 Aproximações LDA e GGA para o funcional de troca e correlação

Dentro do formalismo de Kohn-Sham, para tratar os efeitos quânticos relacionados a antissimetria da função de onda e o movimento correlacionado dos elétrons, recorre-se a algumas aproximações. Uma delas é conhecida como Aproximação da Densidade Local (*LDA-Local Density Approximation*), muito usada em cálculos de estrutura eletrônica, fornecendo bons resultados para sólidos cuja densidade eletrônica varia lentamente com a distância. Essa aproximação assume que a energia de troca e correlação por elétron em um determinado ponto

do espaço é igual a energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons interagentes que tenham a mesma densidade.

Uma outra aproximação, também muito utilizada, conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) considera a inclusão dentro do funcional de alguma informação sobre a taxa de variação (gradiente) da densidade eletrônica. Esta aproximação é considerada por muitos um melhoramento da aproximação LDA.

4.6 Tight Binding

Proposto em 1928, o método *Tight Binding* [36-39] é um método empírico geralmente demonstrado na literatura básica de Física do Estado Sólido de forma intuitiva, sem a utilização direta da equação de Schrödinger. O formalismo *Tight Binding* é útil para descrever estados intermediários entre funções de onda que estão completamente localizadas em sítios da rede (que levam a uma descrição em termos de orbitais atômicos localizados) e outras funções de onda que estão espalhadas sobre o cristal (e que, portanto, não tem semelhança alguma com os orbitais atômicos) [40].

Devido seu formalismo, a aproximação *Tight Binding* se apresenta como uma solução com menor custo computacional e uma ótima opção para sistemas cristalinos que apresentam uma grande quantidade de átomos e que produziriam dificuldades ao serem solucionados utilizando métodos tradicionais [41]. Observa-se que esta aproximação é utilizada principalmente para a descrição de bandas de energia de elétrons-d (metais de transição) e cálculo de estrutura eletrônica de isolantes e semicondutores.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

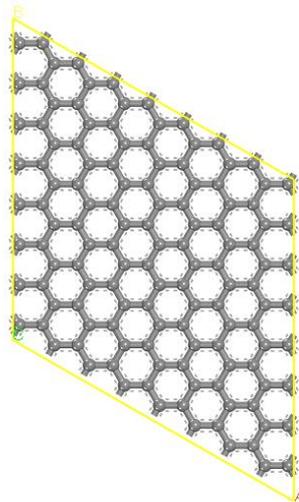
Para investigar teoricamente as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno e da monocamada de cloreto de magnésio interagindo com a molécula de atrazina foi utilizado cálculos de estrutura eletrônica utilizando o método *Tight Binding* baseado no Funcional da Densidade (DFTB) [42]. O método *Tight Binding* é feito através da expansão de segunda ordem da energia total de Kohn-Sham, o que minimiza o custo computacional para a realização dos cálculos.

Deve-se ressaltar que neste trabalho, o método DFTB juntamente com as demais aproximações foram implementadas utilizando-se o programa computacional *Accelerys Materials Studio* através do pacote DFTB+ [43]. Este programa utiliza o algoritmo *smart* [44] como uma combinação de métodos para encontrar o mínimo de energia, além da biblioteca *Slater-Koster*, cujos arquivos são calculados a partir de um programa DFT atômico usando funcionais LDA ou GGA. Além disso, os parâmetros usados como critérios de convergência para otimização da geometria e cálculo de energia foram: (a) uma tolerância de força máxima de $5,0 \times 10^{-1}$ kcal/mol/Å; (b) uma diferença de energia entre uma determinada etapa e sua subsequente de $5,0 \times 10^{-2}$ kcal/mol; (c) a Fermi *smearing* de $5,0 \times 10^{-1}$ Hartree (1 Hartree \approx 27.211 eV); (d) uma tolerância de campo auto consistente de $1,0 \times 10^{-6}$ Hartree / átomo; (e) uma tolerância de deslocamento máximo de $5,0 \times 10^{-3}$ Å e (f) em todos os cálculos utilizou-se correção de dispersão. Importante salientar que estes parâmetros são utilizados na literatura com um bom histórico de resultados [45-49].

5.1 Grafeno

Para representar a folha de grafeno, foi considerado uma supercélula contendo 128 átomos de carbono, com condições periódicas de contorno para representar uma folha infinita. As constantes de rede do plano *xy* foram otimizadas a partir de seus valores de *bulk* e uma camada de vácuo de 63 Å foi criada na direção *z* para minimizar as interações entre as imagens periódicas. A representação da folha de grafeno pode ser observada na Figura 7.

Figura 7. Representação da folha de grafeno.

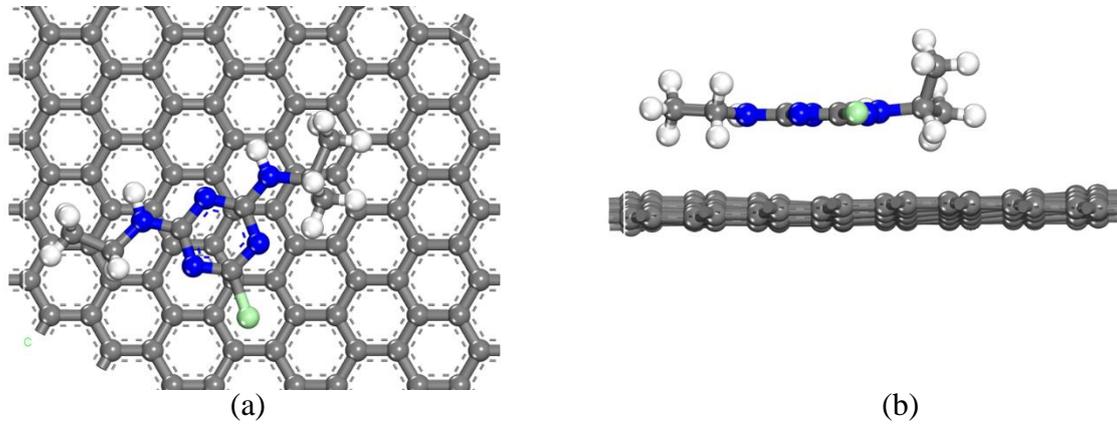


Fonte: Próprio autor, 2023.

Este modelo foi submetido à otimização estrutural antes das investigações sobre a orientação adequada da molécula de Atrazina acima de sua superfície. Após a otimização estrutural da folha de grafeno, várias configurações foram construídas com a molécula de Atrazina posicionada de diferentes formas em relação a superfície da monocamada. Em todos os casos, tanto os átomos da molécula de Atrazina quanto os átomos da folha de grafeno estavam livres para buscar a posição de energia mínima.

Foi observado que independente da configuração inicial, após a otimização a molécula de Atrazina sempre se posiciona de tal forma que o anel heterocíclico da molécula sempre se encontra aproximadamente em cima de um dos átomos de carbono da folha de grafeno, de tal forma, observou-se que os átomos de N do anel heterocíclico ficam localizados acima dos anéis hexagonais da folha de grafeno. A Figura 8 representa o posicionamento da Atrazina em relação a folha de grafeno. Essa observação encontra-se em concordância com um trabalho que trata da interação do grafeno com a Atrazina e apresenta a posição encontrada como sendo a energeticamente mais favorável [5].

Figura 8. Posicionamento (a) frontal ampliado e (b) lateral da Atrazina em relação a folha de grafeno. Os átomos de carbono estão representados na cor cinza, em azul tem-se os átomos de nitrogênio, em verde o átomo de cloro e em branco os átomos de hidrogênio.

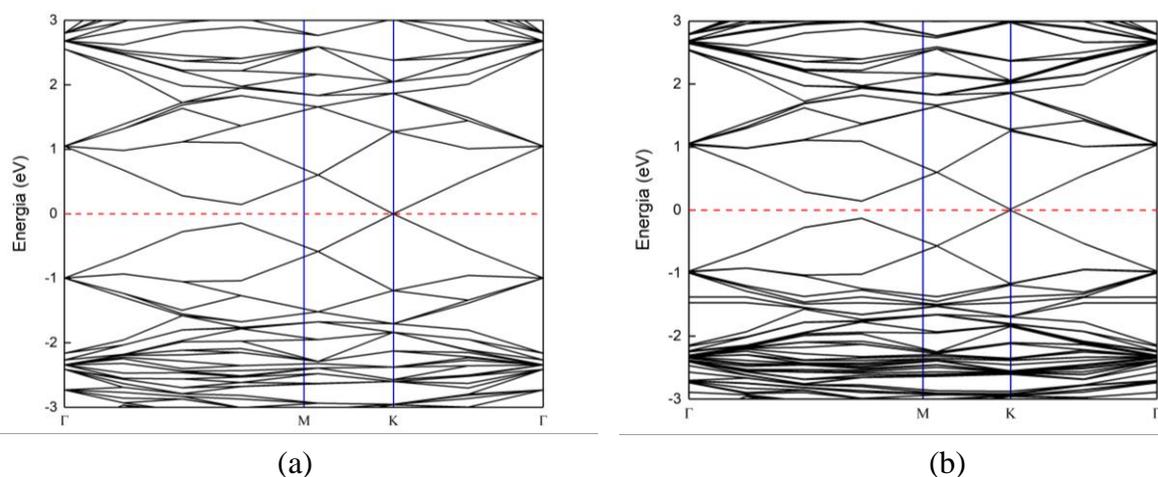


Fonte: Próprio autor, 2023.

Após a otimização da geometria, verificou-se que a folha de grafeno abandona a sua configuração planar e passa a apresentar uma curvatura de cerca de $18,07^\circ$ em relação a configuração original. Não houve mudanças significativas nos comprimentos de ligação para a molécula de Atrazina, apenas um leve estiramento na distância entre o átomo de *N* e o grupo *propil*.

A Figura 9 (a) apresenta a estrutura de banda do grafeno isolado e a Figura 9 (b) apresenta a estrutura de banda do grafeno interagindo com a Atrazina.

Figura 9. Estrutura de banda do grafeno (a) isolado e (b) interagindo com a Atrazina.



Fonte: Próprio autor, 2023.

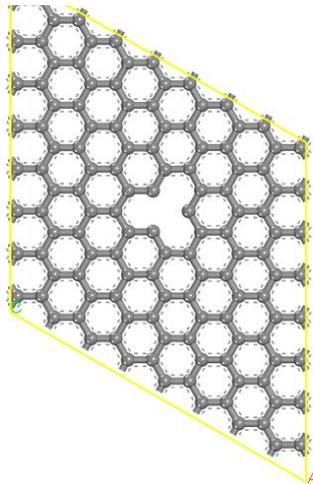
Observa-se pela Figura 9 (a) a presença de um cone de Dirac no ponto *K* da estrutura, além do material se apresentar como um semicondutor de *gap* zero. O *gap* da banda

se refere ao intervalo entre as bandas de valência e de condução, definindo a energia requerida por um elétron para passar da banda de valência para banda de condução. Observa-se também que a estrutura de banda do grafeno isolado, Figura 9 (a), apresenta uma dispersão linear próxima ao nível de Fermi.

Ao comparar a Figura 9 (a) e a Figura 9 (b), percebe-se que a estrutura de banda do grafeno interagindo com a Atrazina, Figura 9 (b), permanece com suas propriedades eletrônicas praticamente inalteradas, observando o surgimento de um pequeno *gap* de 0,013 eV no ponto *K* e a energia de ligação calculada para a interação foi de 1,36 eV.

Também foi estudado a interação da molécula de Atrazina com uma folha de grafeno contendo um defeito do tipo monovacância. Este tipo de defeito se caracteriza pela retirada de um átomo da rede do grafeno, conforme a Figura 10. Os comprimentos de ligação dos átomos de carbono em torno do defeito foram alterados de 1,42 Å (comprimento de ligação normal para os átomos de carbono no grafeno) para 1,40 Å.

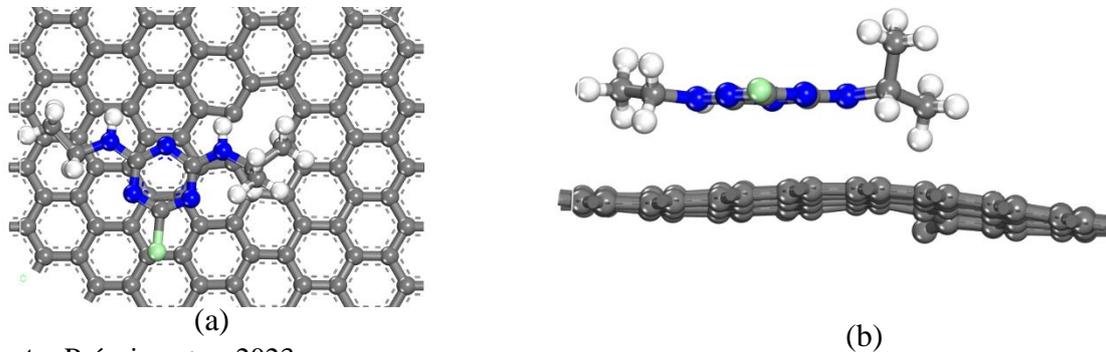
Figura 10. Representação da folha de grafeno com monovacância



Fonte: Próprio autor, 2023.

Após a otimização de geometria das várias configurações da molécula em relação ao plano do grafeno contendo um defeito tipo monovacância, uma configuração destaca-se por apresentar menor energia, apresentada na Figura 11, onde é possível observar que o anel heterocíclico da molécula de Atrazina encontra-se aproximadamente alinhado com um dos anéis hexagonais da folha de grafeno.

Figura 11. Posicionamento (a) frontal ampliado e (b) lateral da Atrazina em relação a folha de grafeno com monovacância. Os átomos de carbono estão representados na cor cinza, em azul tem-se os átomos de nitrogênio, em verde o átomo de cloro e em branco os átomos de hidrogênio.

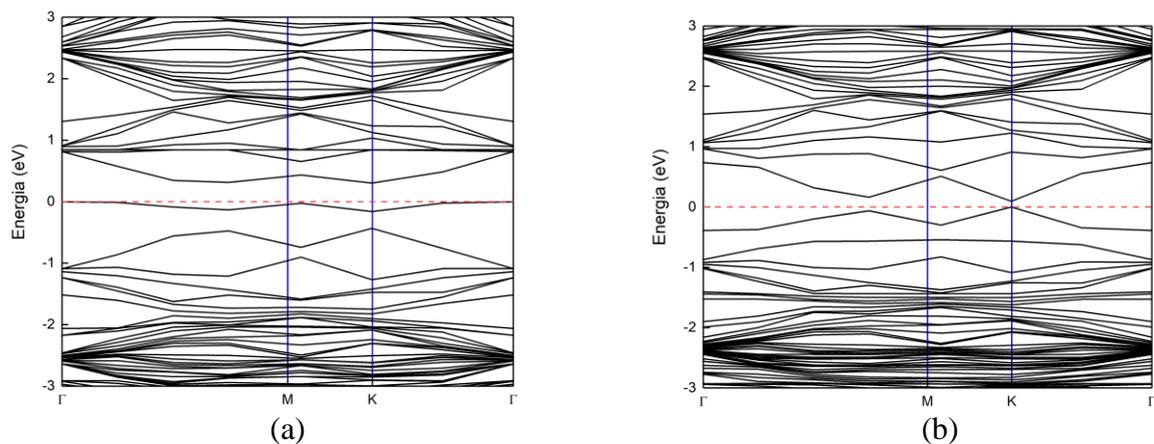


Fonte: Próprio autor, 2023.

Interessante observar que em ambos os casos houve mudanças estruturais para a molécula de Atrazina, entretanto, a folha de grafeno deforma-se consideravelmente, com uma curvatura de 23° . Outro ponto que chama atenção é que, o átomo de carbono do grafeno que se encontra sobreposto a um dos átomos de hidrogênio da Atrazina é empurrado para fora da região planar local dos átomos mais próximos do defeito, como pode ser observado na Figura 11(b).

De forma semelhante as análises feitas anteriormente, foi observado o comportamento do grafeno com monovacância isolado e do grafeno com monovacância interagindo com a Atrazina, apresentado na Figura 12.

Figura 12. Estrutura de banda do grafeno com monovacância (a) isolado e (b) interagindo com a Atrazina.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Analisando inicialmente a Figura 12 (a), percebe-se a desconstrução do cone de Dirac que foi observado na estrutura de banda do grafeno em seu estado normal. Além disso,

percebe-se alterações dos estados próximos ao nível de Fermi e o material passa de um semiconductor de *gap* zero para um semiconductor de *gap* indireto de 0,301 *eV*.

Ao observar a Figura 12 (b), percebe-se a presença de níveis de energia no fundo da banda de valência (parte abaixo do nível de Fermi) e no topo da banda de condução (parte acima do nível de Fermi). Isso acontece devido a interação da Atrazina com o grafeno que se tornar relativamente mais forte por conta da monovacância inserida na estrutura. Além disso, percebe-se a diminuição do *gap* e o material continua sendo um semiconductor, porém agora não mais de *gap* indireto, se tornando um semiconductor de *gap* direto de 0,11 *eV*. A energia de ligação entre os materiais calculada foi de 1,86 *eV*.

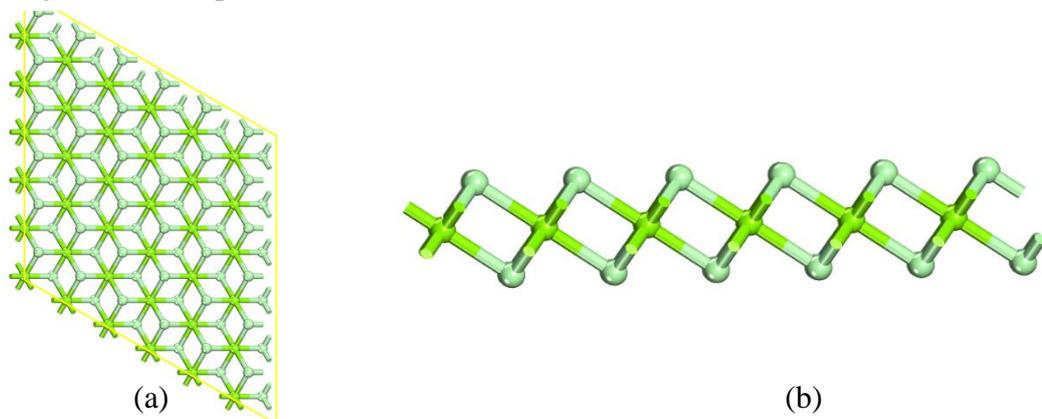
5.2 Monocamada de cloreto de magnésio

Também foi considerada a interação da molécula de Atrazina com uma monocamada de $MgCl_2$ com o objetivo de avaliar a eficácia do processo de interação da Atrazina em diferentes superfícies químicas.

Para representar a folha de $MgCl_2$, foi considerado uma supercélula contendo 108 átomos, sendo 72 átomos de *Cl* e 36 átomos de *Mg*. Da mesma forma que executado com o grafeno, foram aplicadas condições periódicas de contorno para representar uma folha infinita. A representação esquemática da folha de $MgCl_2$ pode ser observada na Figura 13.

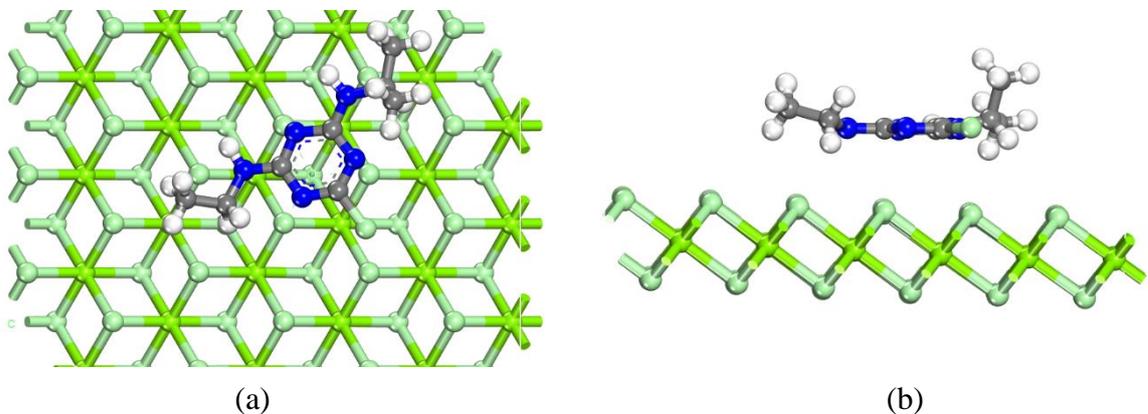
As constantes de rede no plano *xy* foram otimizadas a partir de seus valores *bulk* e uma camada de vácuo de 62 Å foi criada na direção *z* para minimizar as interações entre as imagens periódicas. Este modelo foi submetido à otimização estrutural completa antes das investigações sobre a orientação adequada da molécula de Atrazina acima de sua superfície.

Figura 13. Representação (a) frontal e (b) lateral da monocamada de $MgCl_2$. Os átomos de magnésio estão representados em verde escuro e em verde claro os átomos de cloro.



Após a otimização estrutural da folha de MgCl_2 , o mesmo procedimento utilizado para o grafeno foi empregado, com várias configurações da molécula de Atrazina posicionada de diferentes formas em relação à superfície da monocamada. Os átomos da molécula da Atrazina e da folha de MgCl_2 estavam livres para buscar a posição de energia mínima. Observou-se que independente da configuração inicial, após a otimização a molécula de Atrazina sempre se posiciona de tal forma que o anel heterocíclico da molécula se encontra aproximadamente em cima de um dos átomos de cloro da folha de MgCl_2 . Esse comportamento se assemelha ao observado para o grafeno, revelando uma tendência ou necessidade do centro do anel heterocíclico da Atrazina buscar alinhamento com algum átomo das monocamadas. A provável causa para este comportamento deve estar relacionada a alta concentração de carga no anel heterocíclico desta molécula. A Figura 14 apresenta a representação da interação entre o MgCl_2 e a Atrazina.

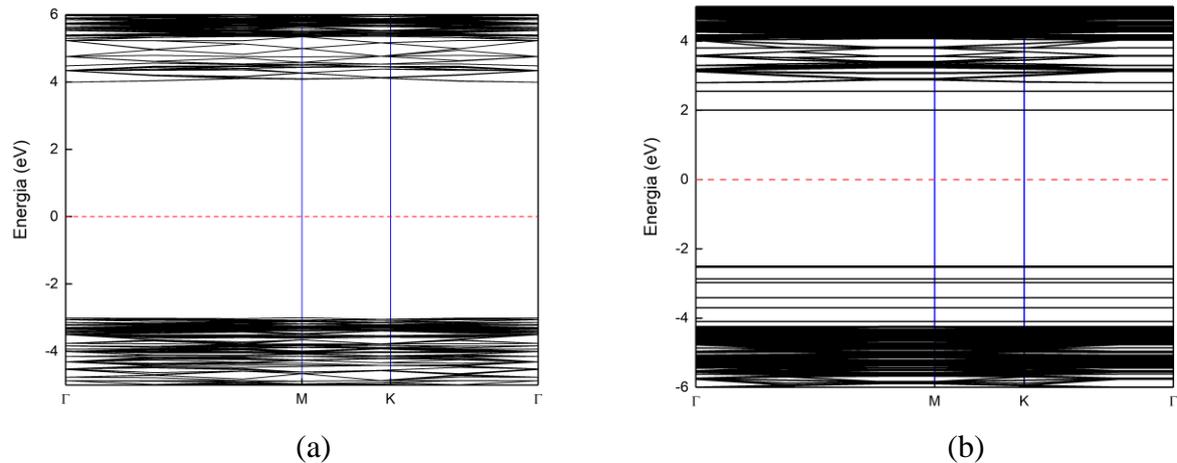
Figura 14. Posicionamento (a) frontal e (b) lateral da Atrazina em relação a monocamada de MgCl_2 . Os átomos de magnésio estão representados em verde escuro e em verde claro os átomos de cloro. Os átomos de carbono estão representados na cor cinza, em azul tem-se os átomos de nitrogênio e em branco os átomos de hidrogênio.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Diferente do grafeno, a monocamada de MgCl_2 não sofre nenhuma mudança estrutural com a presença da Atrazina. Observa-se que não houve mudanças significativas nos comprimentos de ligação da molécula de Atrazina, sendo notado apenas um leve estiramento e contrações na distância entre os átomos de nitrogênio e os grupos *etil* e *propil*. A Figura 15 apresenta a estrutura de banda da monocamada de MgCl_2 isolada e interagindo com a Atrazina.

Figura 15. Estrutura de banda da monocamada de MgCl_2 (a) isolado e (b) interagindo com a Atrazina.



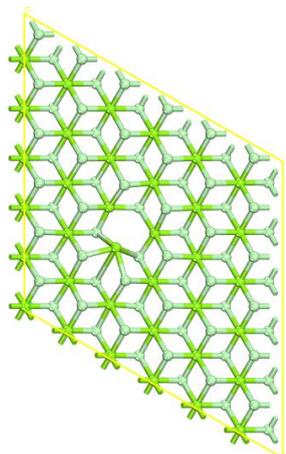
Fonte: Próprio autor, 2023.

Percebe-se pelo gráfico presente na Figura 15 (a) que o cloreto de magnésio é um material isolante devido ao afastamento entre as bandas de valência e condução. Além disso, pode ser observado que o MgCl_2 tem *gap* direto de 6,99 eV e o ponto mínimo da banda de condução e o ponto máximo da banda de valência encontram-se ao longo da direção Γ .

Analisando a Figura 15 (b), percebe-se que o MgCl_2 mesmo interagindo com a Atrazina permanece sendo um material isolante. Neste caso a monocamada de MgCl_2 apresenta um *gap* direto de 4,5 eV e observa-se a presença de níveis de energia no fundo da banda de valência e no topo da banda de condução devido a interação com a Atrazina. A energia de ligação entre os materiais é de 1,2 eV.

Seguindo o mesmo procedimento adotado para o grafeno, foi criada uma vacância na monocamada de MgCl_2 para investigar o processo de adsorção da molécula de Atrazina. A Figura 16 apresenta a estrutura do cloreto de magnésio com vacância no cloro.

Figura 16. Representação da monocamada de MgCl_2 com vacância no cloro.



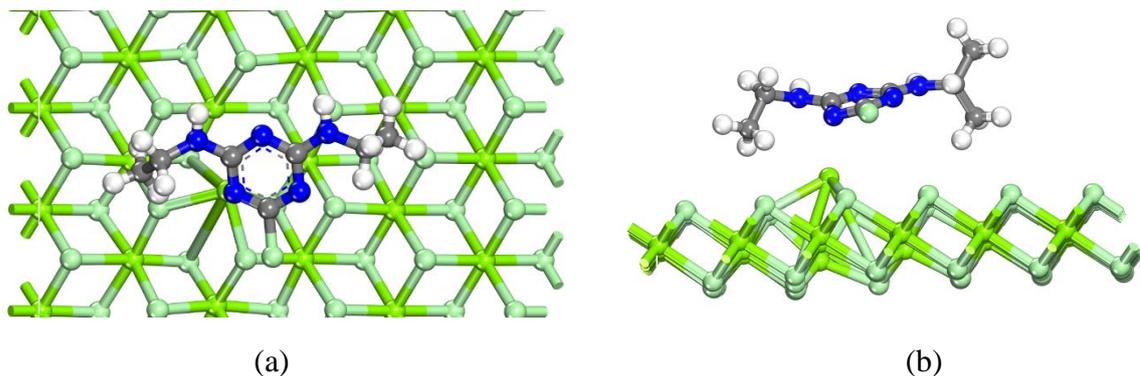
Fonte: Próprio autor, 2023.

Nesse caso foi retirado um átomo de *Cl* da folha e após a otimização estrutural, observou-se uma deformação no comprimento das ligações próximas ao defeito. O formato hexagonal da estrutura é perdido dando lugar a um formato mais próximo de um pentágono.

Nota-se um estiramento no comprimento de ligação do átomo de *Mg* mais próximo ao defeito. O comprimento natural médio do átomo de *Mg* para qualquer átomo de *Cl* para a monocamada livre de defeitos é de 2,25 Å. Observa-se que o átomo de *Mg* próximo ao defeito apresenta comprimentos de ligação que variam de 2,53 Å até o valor máximo de 4,03 Å. Essas mudanças nos comprimentos de ligação indicam que o átomo de *Mg* se constitui em um possível sítio para adsorção molecular.

A molécula de Atrazina foi posicionada próxima ao defeito em diferentes configurações em relação à superfície da monocamada de $MgCl_2$. Após a otimização estrutural, uma configuração preferencial foi obtida, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17. Posicionamento (a) frontal e (b) lateral da Atrazina em relação a monocamada de $MgCl_2$ com vacância.

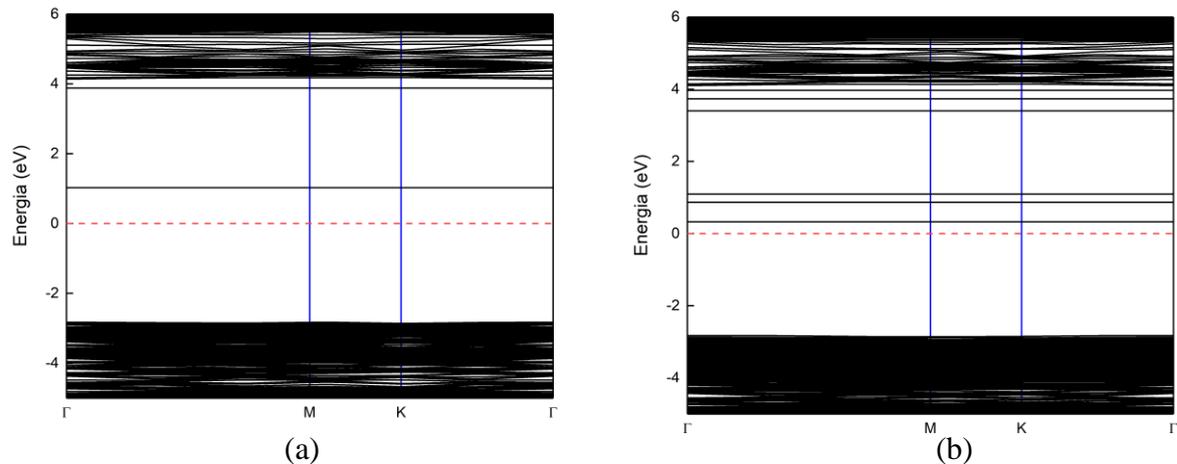


Fonte: Próprio autor, 2023.

Neste caso, um dos átomos de *N* do anel heterocíclico encontra-se interagindo diretamente com o átomo de *Mg* na região do defeito, com uma distância média de 2,407 Å. Observa-se que o átomo de *Mg* se projeta para fora do plano da monocamada aumentando consideravelmente a distância para os átomos de *Cl*. O comprimento de ligação médio do *Mg* defeituoso para os átomos de *Cl* vizinhos varia de 2,61 Å até 5,39 Å. A molécula de Atrazina também sofreu algumas alterações em seus parâmetros geométricos. Observa-se que a distância *Cl-C* se tornou menor e que o comprimento médio *C-N* no anel aromático foi reduzido. Essas mudanças tanto na molécula quanto na estrutura da monocamada indicam uma interação de caráter mais forte em relação ao que foi observado para os outros sistemas.

A Figura 18 apresenta a estrutura de banda para a monocamada de cloreto de magnésio com vacância e da monocamada de $MgCl_2$ interagindo com a Atrazina.

Figura 18. Estrutura de banda da monocamada de MgCl_2 com vacância (a) isolado e (b) interagindo com a Atrazina.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Ao comparar a estrutura de banda do MgCl_2 isolado, Figura 15 (a), e a do MgCl_2 com vacância no cloro, Figura 18 (a), percebe-se de forma clara o surgimento de um nível isolado próximo ao nível de Fermi. Isso se dá devido a retirada do cloro da estrutura da monocamada. Além disso, percebe-se que o material continua a ter características de um isolante porém apresenta uma redução do *gap* da estrutura, passando a ter um *gap* direto de 3,85 *eV*.

Analisando a Figura 18 (b), percebe-se que a interação com a Atrazina faz surgir níveis de energia no topo da banda de condução, além disso, observa-se a presença de mais dois níveis isolados – formando agora três níveis – próximos ao nível de Fermi. O gráfico também mostra que a interação dá características de um material isolante com *gap* direto de 3,14 *eV* e uma energia de ligação de 3,38 *eV*, o que indica um caráter de ligação mais acentuado. Este valor neste caso é quase duas vezes maior do que aquele observado para o grafeno com o defeito do tipo monovacância interagindo com a molécula.

Para a monocamada de cloreto de magnésio houve a tentativa de criar a vacância no *Mg* porém os cálculos para obter a molécula com vacância no seu melhor estado não convergiram, sendo assim, não houve a possibilidade de continuar a análise de interação com a Atrazina. Pode-se pensar para um futuro trabalho a simulação da interação do MgCl_2 com vacância no *Mg* e da Atrazina.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, realizou-se o estudo da capacidade de uma folha de grafeno e da monocamada de cloreto de magnésio em adsorver o herbicida Atrazina em condições ideais, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade juntamente com o método *Tight Binding* através do *software Materials Studio*.

Ao analisar os resultados obtidos por meio das estruturas de banda da interação de ambas as substâncias adsorventes com a Atrazina, percebe-se que a presença do herbicida provoca alterações nas estruturas dos materiais estudados, conforme foi descrito no decorrer do tópico anterior.

Como esperado, o grafeno puro interagindo com a Atrazina apresenta poucas alterações na sua estrutura eletrônica para que possa ser pensando como uma substância adsorvente ou como um sensor de presença para o herbicida, porém ao introduzir um defeito do tipo monovacância na folha de grafeno as alterações se mostram mais significativas se comparado com o grafeno em seu estado normal. O grafeno com a presença da vacância apresentou uma energia de ligação relativamente fraca e pequenas alterações na sua estrutura eletrônica se comparado com os resultados obtidos para a monocamada de cloreto de magnésio.

O cloreto de magnésio interagindo com a Atrazina apresenta alterações mais significativas, sendo a camada de $MgCl_2$ com a vacância no cloro a que apresenta uma energia de ligação mais forte e maiores alterações na sua estrutura eletrônica.

A partir dos resultados obtidos e analisados percebe-se que tanto o grafeno como a monocamada de cloreto de magnésio podem ser pensados como sensores para indicar a presença da Atrazina no ambiente. Já em relação a uma possível substância adsorvente, somente a monocamada de $MgCl_2$ possui potencial para ser pensado como um dispositivo para captura da molécula de Atrazina, devido sua energia de interação com a molécula e as alterações na sua estrutura eletrônica.

7 REFERÊNCIAS

- [1] ADAMA, Brasil. O que são herbicidas?. Disponível em: <https://www.adama.com/brasil/pt/espaco-do-agricultor/o-que-sao-herbicidas.html>. Acesso em: 16 Fev. 2021.
- [2] SAGRIMA. **Perfil da Agricultura Maranhense**. Maranhão. Dezembro/2016.
- [3] IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Produção Agrícola**: município de Balsas. Balsas, 2021. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ma/balsas/pesquisa/14/10193?indicador=10356>. Acesso em: 19 Jan. 2023.
- [4] GRAYMORE, Michelle; STAGNITTI, Frank; ALLINSON, Graeme. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment international**, v. 26, n. 7-8, p. 483-495, 2001.
- [5] GOLI, Arezoo; ALINEZHAD, Heshmatollah; GANJI, Masoud Darvish. Theoretical insights into the performance of graphene derivatives, h-BN and BNC heterostructures in the adsorption and elimination of atrazine: An all-electron DFT study. **Diamond and Related Materials**, v. 108, p. 107967, 2020.
- [6] NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014.
- [7] JAVARONI, Rita de Cássia A.; LANDGRAF, Maria Diva; REZENDE, Maria Olímpia O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.
- [8] IBAMA (Brasil). **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2020. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#hist-comercializacao>. Acesso em: 28 out. 2020.
- [9] SILVA, Maria Clara da. Comissão de Comunicação Social do Campus de Sorocaba. **A atrazina e seu impacto em ambientes aquáticos**. 2020. Disponível em: <https://www.sorocaba.unesp.br/#!/noticia/1135/a-atrazina-e-seu-impacto-em-ambientes-aquaticos/>. Acesso em: 28 out. 2020.
- [10] ALMBERG, Kirsten S. et al. Atrazine contamination of drinking water and adverse birth outcomes in community water systems with elevated atrazine in Ohio, 2006–2008. **International journal of environmental research and public health**, v. 15, n. 9, p. 1889, 2018.
- [11] FREEMAN, Laura E. Beane et al. Atrazine and cancer incidence among pesticide applicators in the agricultural health study (1994–2007). **Environmental health perspectives**, v. 119, n. 9, p. 1253-1259, 2011.
- [12] GOMES, Pricília Santos Pereira. Estudo da recuperação do herbicida atrazina em águas naturais empregando Cromatografia Líquida de Alta eficiência (HPLC). **Anais Seminário de Iniciação Científica**, n. 22, 2019.
- [13] ÁVILA, Leticia Gomes de et al. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1727-1733, 2009.
- [14] AMARAL, Pauline Aparecida Pera do et al. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó superfino (S-CAP) associado a membrana de microfiltração (MF) na remoção de atrazina de água de abastecimento**. 2016.
- [15] AKPINAR, Isil et al. Exploiting π - π interactions to design an efficient sorbent for atrazine removal from water. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 6, p. 6097-6103, 2019.
- [16] DE OLIVEIRA JR, Rubem Silvério; CONSTANTIN, Jamil; INOUE, Miriam Hiroko. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba, Brasil: Omnipax, 2011.

- [17] CARVALHO, Leonardo Bianco. **Herbicidas**. Lages – SC. 2013.
- [18] BARBOSA, Daniela Bueno Piaç. **Degradação de atrazina em solo sob plantio direto aplicada em formulações de liberação controlada**. 2013.
- [19] PROSEN, Helena; ZUPANČIČ-KRALJ, Lucija. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. **Environmental Pollution**, v. 133, n. 3, p. 517-529, 2005.
- [20] ROMAN, Erivelton Scherer *et al.* **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 2005. 152 p. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1355291/12492345/Como+funcionam+os+herbicidas/954b0416-031d-4764-a703-14d9b28b178e?version=1.0#:~:text=As%20mol%C3%A9culas%20herbicidas%20podem%20se,o%20substrato%20e%20a%20enzima>. Acesso em: 28 out. 2020.
- [21] STEFFEN, Gerusa Pauli Kist; STEFFEN, Ricardo Bemfica; ANTONIOLLI, Zaida Inês. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecno-logica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.
- [22] PAVOSKI, Giovani. **Estudo da obtenção de grafeno a partir de grafite e o seu uso em nanocompósitos poliolefinicos**. 2014.
- [23] LIMA, Denille Brito de. **Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [24] VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, Eudésio Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, 2017.
- [25] SALOMÓN, Yamil L. et al. Adsorption of atrazine herbicide from water by diospyros kaki fruit waste activated carbon. **Journal of Molecular Liquids**, v. 347, p. 117990, 2022.
- [26] LAZAROTTO, Joseane S. et al. Application of araçá fruit husks (*Psidium cattleianum*) in the preparation of activated carbon with FeCl₃ for atrazine herbicide adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 180, p. 67-78, 2022.
- [27] LATIFI, Nima et al. Micro-structural analysis of strength development in low-and high swelling clays stabilized with magnesium chloride solution—A green soil stabilizer. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 195-206, 2015.
- [28] COELHO, Thalia Camila et al. **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina e impregnadas com heparina**. 2006.
- [29] REIS, Danielle Cristina Neves Silveira Pessôa et al. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico**. 2013.
- [30] DOMINGUES, Valentina Maria Fernandes et al. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005.
- [31] PAURA, Edson Nunes Costa. Estudo da Interação de nanotubos de Carbono e Nitreto de Boro funcionalizados com a molecula de CO₂. 2014.
- [32] HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [33] KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- [34] REIS, João Alfíeres Andrade de Simões et al. Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo. 2015.

- [35] VIANNA, José David M. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**. Livraria da Física, 2004.
- [36] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (Wiley & Sons, New York, 2005), 8 a ed.
- [37] N. Ashcroft e N.D. Mermin, Solid State Physics (Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976).
- [38] I.S. Oliveira e V.L.B. de Jesus, Introdução a Física do Estado Sólido (Editora Livraria da Física, 2005).
- [39] H. Ibach e H. Lüth, Solid-State Physics (Springer, Berlin, 2009) 4 a ed.
- [40] CASTRO, Luan Vieira de. Método Tight-Binding aplicado a nanofita de grafeno com campo elétrico. 2014.
- [41] PIASSI, Fábio Antunes. Estudo Tight-Binding das Propriedades Eletrônicas de Nitretos III-N Dopados e suas ligas.
- [42] FRAUENHEIM, Thomas et al. Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 3015, 2002.
- [43] ACCELRY'S SOFTWARE INC., Discovery Studio Modeling Environment. Release3.5, San Diego: Accelrys Software Inc., 2012.
- [44] MOREIRA, Ney H. et al. Toward an accurate density-functional tight-binding description of zinc-containing compounds. **Journal of chemical theory and computation**, v. 5, n. 3, p. 605-614, 2009.
- [45] JING, Nuannuan et al. Influence of polarity on filling polymer molecules into carbon nanotubes. **Computational materials science**, v. 50, n. 10, p. 2909-2917, 2011.
- [46] HORN, Paul; KERTESZ, Miklos. Conformational preferences of β -carotene in the confined spaces inside carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 28, p. 12139-12144, 2010.
- [47] GUO, Ya-nan et al. Density functional theory study of the interaction of arginine-glycine-aspartic acid with graphene, defective graphene, and graphene oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 11, p. 5708-5717, 2013.
- [48] WANG, Meng-hao et al. Density functional theory study of interactions between glycine and TiO₂/graphene nanocomposites. **Chemical Physics Letters**, v. 599, p. 86-91, 2014.
- [49] WANG, Quan et al. Inelastic buckling of carbon nanotubes. **Applied physics letters**, v. 90, n. 3, p. 033110, 2007.