



**LARISSA CRISTINA APARECIDA SOUZA**

**MODELO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO E SUAS  
INTERAÇÕES COM OS AGROTÓXICOS SULFOXAFLOR E  
CLORPIRIFÓS**

**LAVRAS – MG**

**2021**

**LARISSA CRISTINA APARECIDA SOUZA**

**MODELO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO E SUAS INTERAÇÕES COM OS  
AGROTÓXICOS SULFOXAFLOE E CLORPIRIFÓS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-graduação em  
Agroquímica, área de concentração  
em Química/Físico-Química para a  
obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Cleber Paulo Andrada Anconi

Orientador

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Coorientador

**LAVRAS – MG**

**2021**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Souza, Larissa Cristina Aparecida.

Modelo de grafeno funcionalizado e suas interações com os agrotóxicos sulfoxaflor e clorpirifós / Larissa Cristina Aparecida Souza. - 2021.

79 p. : il.

Orientador(a): Cleber Paulo Andrada Anconi.

Coorientador(a): Juliano Elvis de Oliveira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras,  
2021.

Bibliografia.

1. GO-MODEL. 2. Óxido de grafeno. 3. UD-APARM. I. Anconi,  
Cleber Paulo Andrada. II. Oliveira, Juliano Elvis de. III. Título.

**LARISSA CRISTINA APARECIDA SOUZA**

**MODELO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO E SUAS INTERAÇÕES COM OS  
AGROTÓXICOS SULFOXAFLOR E CLORPIRIFÓS**

**FUNCTIONALIZED GRAPHENE MODEL AND ITS INTERACTIONS WITH THE  
PESTICIDES SULFOXAFLOR AND CHLORPYRIFOS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Lavras,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-graduação em  
Agroquímica, área de concentração  
em Química/Físico-Química para a  
obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de outubro de 2021.  
Dr. Cleber Paulo Andrada Anconi UFLA  
Dr. Heitor Avelino de Abreu UFMG  
Dra. Kátia Júlia de Almeida UFLA

Prof. Dr. Cleber Paulo Andrada Anconi

Orientador

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Coorientador

**LAVRAS – MG  
2021**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado à oportunidade de chegar até este momento e ter me dado forças e capacidade para continuar apesar dos momentos difíceis.

Agradeço também a minha família, em especial a meus pais e irmãos que sempre me apoiaram para que este sonho se tornasse realidade e por nunca me deixarem desistir mesmo que parecesse impossível.

Ao Professor Dr. Cleber Paulo Andrada Anconi, meu orientador pela oportunidade, dedicação e ensinamentos que levarei por toda minha vida.

Ao professor Dr. Stefan Grimme por ter gentilmente contribuído disponibilizando instruções para uso do software utilizado no estudo.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Muito obrigada.

## RESUMO

Com a demanda cada vez maior para a produção de alimentos, muitos agricultores fazem o uso de pesticidas para o controle de pragas, porém o manuseio incorreto e superdosagens podem levar a contaminação além do limite permitido em alimentos, solo e água. Com isso há a necessidade do desenvolvimento de compostos capazes de realizar o tratamento da água e dos solos contaminados. A adsorção é um processo muito utilizado para este tipo de tratamento e o óxido de grafeno (OG) se destaca como uma nanotecnologia para aplicação como adsorvente, por sua área superficial externa e a presença de grupos oxigenados que permitem interações com diversos compostos. A estrutura morfológica do óxido de grafeno é bastante variada, devido à sua dependência com sua forma de síntese o estudo teórico desse sistema molecular se torna difícil. O objetivo deste trabalho é a determinação de estruturas teóricas de OG que sejam compatíveis com estruturas reais para aplicação no estudo da adsorção dos pesticidas sulfoxaflor e clorpirifós em óxido de grafeno. Para validação das estruturas de óxido de grafeno teóricas construídas foram utilizados dados experimentais da adsorção dos corantes índigo carmim e azul de metileno em OG. As folhas de OG foram construídas por meio do software GO-MODEL que adiciona de forma aleatória os grupos oxigenados epóxidos e hidroxilas a estrutura de OG. Foi utilizado o método teórico semi-empírico GFN-xTB para o estudo das adsorções, todos os sistemas foram otimizados em solvente implícito. Foram feitas simulações teóricas de adsorção dos corantes em OG. As estruturas de OG construídas que obtiveram resultados teóricos compatíveis com os dados experimentais de adsorção para os corantes foram aplicadas no estudo teórico da adsorção dos pesticidas em óxido de grafeno.

**Palavras-chave:** Clorpirifós, sulfoxaflor, Óxido de grafeno, xTB, UD-APARM, GO-MODEL.

## ABSTRACT

With the increasing demand for food production, many farmers use pesticides to control pests, but incorrect handling and overdoses can lead to contamination beyond the permitted limit in food, soil, and water. Therefore, there is a need for the development of compounds capable of treating contaminated water and soil. Adsorption is a widely used process for this type of treatment, and graphene oxide (OG) stands out as nanotechnology for application as an adsorbent due to its external surface area and the presence of oxygenated groups that allow interactions with various compounds. The morphological structure of graphene oxide is quite varied due to its dependence on its form of synthesis the theoretical study of this molecular system becomes challenging. The objective of this work is the determination of theoretical structures of OG that are compatible with real structures for application in the study of adsorption of the pesticides sulfoxaflor and chlorpyrifos on graphene oxide. Experimental data of the adsorption of indigo carmine and methylene blue dyes on OG were used to validate the theoretical graphene oxide structures built. The OG sheets were constructed using GO-MODEL software that randomly adds the oxygenated epoxide and hydroxyl groups to the OG structure. The GFN-xTB semi-empirical theoretical method was used to study the adsorptions, all systems were optimized in implicit solvent. Theoretical simulations of the adsorption of the dyes onto OG were performed. The constructed OG structures that obtained theoretical results compatible with the experimental adsorption data for the dyes were applied to the theoretical study of pesticide adsorption on graphene oxide.

**Keywords:** Chlorpyrifos; Sulfoxaflor; Graphene Oxide, xTB, UD-APARM, GO-MODEL.

## LISTA DE SIGLAS

CPF	Clorpirifós
OG	Oxido de Grafeno
ROG	Recobrimento da estrutura de OG
RMOG	Recobrimento Modelo de OG
IC	Índigo carmin
AZ	Azul de metileno
POH	Porcentagem de hidroxilas
SFX	Sulfoxaflor



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura do defensivo agrícola sulfoxaflor. ....	4
Figura 2 – Estrutura do defensivo agrícola clorpirifós .....	5
Figura 3 – Esquema para obtenção de óxido de grafeno. ....	7
Figura 4 – Arquivos de texto utilizado na construção da estrutura da folha de OG.....	16
Figura 5 – Informações sobre a estrutura de OG construída após execução do software. ....	17
Figura 6 – Diferentes posicionamentos para o IC sobre a mesma folha de GO.....	18
Figura 7 – Arquivo utilizado para criação dos sistemas pelo UD-APARM.....	19
Figura 8 – Estruturas do corante Índigo Carmim: (a) isômero cis e (b) isômero trans. ....	20
Figura 9 – Estruturas do corante Azul de metileno. ....	23
Figura 10 – Geometrias iniciais com valores distintos para os parâmetros ROG e POH. ....	26
Figura 11 – Representação da interação mais favorável entre AZ e a folha de OG.....	31
Figura 12 – Representação da interação mais favorável entre AZ e a folha de OG.....	31
Figura 13 – Representação da interação mais favorável entre AZ e a folha de OG.....	34
Figura 14 – Estruturas de OG utilizadas para adsorção com os pesticidas. ....	36
Figura 15 – Estruturas de OG utilizadas para adsorção com os pesticidas. ....	36
Figura 16 – Estruturas de OG utilizadas para adsorção com os pesticidas. ....	37
Figura 17 – Representação da alteração do ângulo Alpha Euler em: (a) 0° e (b) 180°.....	37
Figura 18 – Representação da interação mais favorável entre SFX e a folha de OG.....	39
Figura 19 – Representação da interação mais favorável entre SFX e a folha de OG.....	39
Figura 20 – Representação da interação mais favorável entre SFX e a folha de OG.....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros termodinâmicos para AZ e IC em OG.....	22
Tabela 2 Composição das estruturas de óxido de grafeno estudadas.....	26
Tabela 3 Energia de interação entre AZ e OG, (kcal/mol) para um ROG de 10,3%. .....	27
Tabela 4 Energia de interação entre IC-cis e OG, (kcal/mol) para um ROG de 10,3%.....	27
Tabela 5 Energia de interação entre IC-trans e OG, (kcal/mol) para um ROG de 10,3%.....	28
Tabela 6 Energia de interação entre AZ e OG, (kcal/mol) para um ROG de 47,3%. .....	29
Tabela 7 Energia de interação entre IC-cis e OG, (kcal/mol) para um ROG de 47,3%.....	29
Tabela 8 Energia de interação entre IC-trans e OG, (kcal/mol) para um ROG de 47,3%.....	30
Tabela 9 Energia de interação entre AZ e OG, (kcal/mol) para um ROG de 53,9%. .....	32
Tabela 10 Energia de interação entre IC-cis e OG, (kcal/mol) para um ROG de 53,9%.....	32
Tabela 11 Energia de interação entre IC-trans e OG, (kcal/mol) para um ROG de 53,9%.....	33
Tabela 12 Energia de interação, entre SFX e a folha de OG para um ROG de 47,3%. .....	38
Tabela 13 Energia de interação, entre CPF e a folha de OG para um ROG de 47,3%. .....	38
Tabela 14 Energia de interação, entre SFX e a folha de OG para um ROG de 53,9%. .....	40
Tabela 15 Energia de interação, entre CPF e a folha de OG para um ROG de 53,9%. .....	40

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Água .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Defensivos Agrícolas.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2.1 Sulfoxaflor .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2.2 Clorpirifós .....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 Óxido de grafeno.....</b>	<b>6</b>
<b>2.4 Adsorção .....</b>	<b>7</b>
<b>2.4.1 Adsorção Física .....</b>	<b>8</b>
<b>2.4.2 Adsorção Química .....</b>	<b>8</b>
<b>2.5 Métodos de Cálculos.....</b>	<b>9</b>
<b>2.5.1 Método Semi-empírico .....</b>	<b>9</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 Objetivo geral.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>12</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>13</b>
<b>4.1 Síntese do Óxido de Grafeno .....</b>	<b>13</b>
<b>4.2 Adsorção Experimental.....</b>	<b>13</b>
<b>4.3 Modelagem do Óxido de Grafeno .....</b>	<b>15</b>
<b>4.4 Construção dos arquivos de entrada para as simulações .....</b>	<b>17</b>
<b>4.5 Análise dos resultados .....</b>	<b>19</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>5.1 Adsorção experimental dos corantes em óxido de grafeno.....</b>	<b>22</b>
<b>5.2 Determinação das estruturas representativas de óxido de grafeno .....</b>	<b>23</b>
<b>5.3 Estudo da adsorção para os pesticidas sulfoxaflor e clorpirifós .....</b>	<b>35</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>44</b>
<b>ANEXO A – DADOS OBTIDOS PARA A ADSORÇÃO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>50</b>
<b>ANEXO B – PARÂMETROS INICIAIS UTILIZADOS NO UD-APARM .....</b>	<b>52</b>
<b>ANEXO C – XTB-GNF AND A REPRESENTATIVE SUPRAMOLECULAR SET TO PREDICT CYCLODEXTRIN-BASED HOST-GUEST BINDING CONSTANTS: PHOSPHORUS PESTICIDES CASE STUDY.....</b>	<b>66</b>

**ANEXO D – INTERACTIONS OF CHLORPYRIFOS AND SULFOXAFLOR WITH  
GRAPHENE OXIDE MODELS ..... 67**

## 1 INTRODUÇÃO

A agricultura engloba o cultivo de plantas e a criação de animais destinados à produção de alimentos, fibras e outros produtos necessários para manutenção da vida. Para suprir a necessidade cada vez maior de produção de alimentos 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 muitas vezes é vista como um dos principais fatores que podem garantir os altos valores de rendimento nas lavouras (MELLO; OLIVO, 2016, VEIGA, et al., 2006).

Embora esses pesticidas possam auxiliar a produção de alimentos, seu uso indiscriminado 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 (MELLO; OLIVO, 2016). Os motivos pelos quais ocorrem a contaminação por agrotóxicos são, muitas vezes, o descarte incorreto de resíduos contaminados sem o tratamento adequado, erros durante o manuseio dos defensivos e superdosagens durante a aplicação nas lavouras causando a contaminação de rios, águas subterrâneas e solo (ARIAS, et al., 2007).

Contaminantes orgânicos podem ser degradados por vias químicas, fotólise ou serem submetidos a ação de microrganismos. No entanto, algumas moléculas podem apresentar resistência a aplicação destes tratamentos, com isso o processo de adsorção surge como um método eficiente e de baixo custo, para remoção efetiva de contaminantes em meio aquoso (NASCIMENTO, et al., 2014). Consequentemente, há um grande interesse pelo estudo e desenvolvimento de novos adsorventes mais eficientes para remoção de micropoluentes.

Com o aperfeiçoamento da nanotecnologia diversos nanomateriais estão sendo aplicados em processos de adsorção como adsorventes, entre eles, está o óxido de grafeno que devido à sua expressiva área superficial externa e presença de grupos oxigenados vem demonstrando bons resultados. O objetivo deste trabalho é a determinação de modelos teóricos de óxido de grafeno a partir de dados experimentais para aplicação destes modelos no estudo da adsorção dos pesticidas sulfoxaflor e clorpirifós.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Água

A água ocupa cerca de três quartos da superfície deste planeta, sendo indispensável a evolução da vida. No entanto, somente 2,5% de toda a água do planeta é considerada potável. Essa fração potável é utilizada em todo mundo de modo a suprir necessidades humanas, industriais e na produção agrícola, levando-a ter um alto valor econômico (MELLO; OLIVO, 2016).

Até o século XIX a qualidade da água era medida considerando aspectos estéticos e sensoriais. A rápida e crescente expansão demográfica com o desenvolvimento industrial são grandes responsáveis pela contaminação de rios, lagos e reservatórios de água. Devido às diversas alterações causadas pelo descarte incorreto de lixo e rejeitos industriais os recursos hídricos acabam por se tornar um risco a saúde dos seres vivos, pelo fato de conter agentes biológicos causadores de doenças e compostos químicos perigosos (MELLO; OLIVO, 2016).

Depois de ser utilizada nas residências, comércios ou indústrias a água pode ser chamada de esgoto como também de efluente, onde estes termos são empregados quando a mesma tem suas características naturais alteradas. O efluente proveniente das indústrias apresenta, além da contaminação por matéria orgânica, compostos químicos que podem possuir elevada toxicidade (PEREIRA, et al., 2015).

Dentre as diversas áreas industriais que controlam a economia do Brasil uma das que mais se destaca é a indústria de defensivos agrícolas, também conhecidos como agrotóxicos, pesticidas ou praguicidas. Estes compostos são utilizados para o controle de pragas em lavouras e conseqüentemente elevam a produtividade agrícola (VEIGA, et al., 2006). No entanto, estes compostos podem causar danos ao meio ambiente e a saúde dos seres vivos ao contaminar alimentos, rios e reservatórios de água.

A contaminação por pesticidas pode acontecer de forma direta ou indireta. A forma direta se dá quando os agrotóxicos são aplicados em excesso ou de maneira inadequada nas lavouras e por ocorrência de chuva e irrigação os pesticidas são levados para rios e lagos próximos contaminando esses reservatórios de água. A percolação do solo pode carregar os pesticidas para os lençóis freáticos ocasionando a contaminação indireta (ARIAS, et al., 2007).

## **2.2 Defensivos Agrícolas**

Nos últimos anos houve uma intensificação no uso de agrotóxicos para avanço das culturas, agroenergia e produção agropecuária para produção de commodities. O Brasil é responsável pelo consumo de cerca de 20% de todo agrotóxico comercializado no mundo (BOMBARDI, L. M. 2017).

Todo o consumo de pesticidas está voltado para o combate de pragas ou pestes, que podem causar prejuízos em colheitas, alimentos e ecossistemas urbanos. Estas pragas são classificadas entre ervas daninhas, insetos, organismos patogênicos e vertebrados. As perdas na agricultura devido à presença destas e na ausência de mecanismos de controle variam de 30% a 40% da cultura plantada (SILVA; COSTA, 2012).

Os pesticidas são substâncias ou misturas de substâncias químicas utilizadas para prevenir, destruir ou inibir a presença ou efeito dos organismos vivos que podem prejudicar as lavouras agrícolas (NATIONAL RESEARCH COUNCIL; 2000). Os principais tipos de agrotóxicos são herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas, agentes biológicos de controle, defensivos à base de semioquímicos e produtos domissanitários (SILVA; COSTA, 2012).

Além dos impactos ambientais o contato com os defensivos agrícolas pode causar quadros de intoxicação leve, moderada ou grave, dentre os fatores que determinam o grau de contaminação estão a quantidade de produto absorvido, tempo de exposição e toxicidade do produto. Os sintomas apresentados na literatura em decorrência do contato são alergias, distúrbios gastrintestinais, respiratórios, endócrinos, reprodutivos e neurológicos, neoplasias, entre outros (WORLD HEALTH ORGANIZATION; 2019).

Os impactos ambientais gerados pela presença de agrotóxicos na fauna e flora de um ecossistema variam de acordo o tipo de substância presente, sua toxicidade e estabilidade em ambientes aquáticos. Na fauna esses compostos podem causar desde alterações fisiológicas de microrganismos até a morte em massa de populações, causando um grande impacto na estrutura daquela comunidade (ARIAS, et al., 2007).

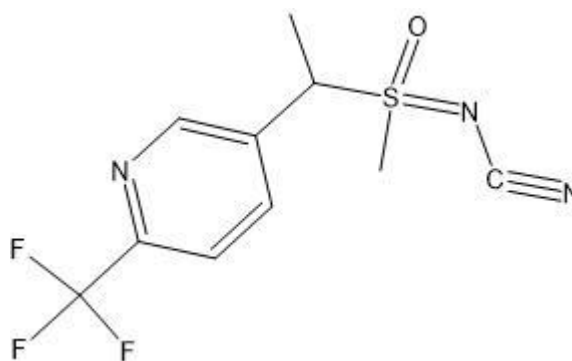
### **2.2.1 Sulfoxaflor**

O grupo de defensivos agrícolas sulfoximina é uma classe de inseticidas voltado para o controle de insetos que se alimentam de seiva. O sulfoxaflor (SFX) foi o primeiro composto desta classe selecionado para desenvolvimento comercial. Os compostos desta classe

apresentam em sua estrutura o agrupamento químico sulfoximina (O=S=N). O sulfoxaflor tem sua ação nos receptores nicotínicos dos insetos (SPARKS, et al., 2013).

O sulfoxaflor (Figura 1) possui a nomenclatura IUPAC de [1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil]metil(oxido)-λ4-sulfanilidene Cianamida, apresenta fórmula química  $C_{10}H_{10}F_3N_3OS$  está na classe dos inseticidas, enquadra-se na classificação toxicológica classe III (moderadamente tóxico), com solubilidade em água de cerca de 809 mg/L a 25 °C, apresenta pKa maior que 10. É empregado nas culturas de algodão, arroz, citros, feijão, melão, melancia, milho, soja, tomate e trigo (ANVISA, 2018).

**Figura 1** – Estrutura do defensivo agrícola sulfoxaflor.



Fonte: Do autor (2021).

Com relação a saúde humana, o defensivo sulfoxaflor se encontra entre os inseticidas menos tóxicos, porém apresenta impacto sobre insetos polinizadores. Em estudos laboratoriais realizados, produtos à base de sulfoxaflor apresentaram toxicidade aguda e crônica para abelhas adultas e larvas (SOCIEDADE RURAL DO PARANÁ, 2019).

### 2.2.2 Clorpirifós

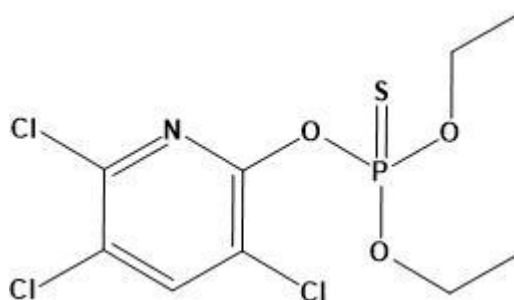
Dentro da classe de defensivos organofosforados encontra-se o clorpirifós (CPF), o início de sua fabricação e comercialização se deu em 1965 nos Estados Unidos e atualmente se enquadra em um dos inseticidas mais utilizados no mundo (SILVA, 2017).

O clorpirifós (Figura 2) apresenta nomenclatura pela IUPAC de O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosforotioato, possui fórmula química  $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$  encontra-se na classe dos inseticidas, formicidas e acaricidas, apresentando classificação toxicológica classe II (altamente tóxico). É empregado nas culturas de algodão, banana, batata, café, cevada, citros,



feijão, maçã, milho, pastagem, soja, sorgo, tomate (utilização autorizada apenas para tomate rasteiro, com fins industriais) e trigo (ANVISA, 2016).

**Figura 2** – Estrutura do defensivo agrícola clorpirifós



Fonte: Do autor (2021).

Este defensivo apresenta solubilidade em água de cerca de 1,4 mg / L a 25 ° C e alta taxa de sorção em solos. Sua ação ocorre no sistema nervoso, bloqueando de maneira irreversível a enzima acetilcolinesterase o que causa a interrupção de impulsos nervosos (SILVA, 2017).

Como possui alta lipossolubilidade, o clorpirifós é adsorvido pelo corpo humano, em especial pela pele, mucosas e pela via respiratória. Como efeito agudo causa os sintomas de sonolência, cefaleia, tontura, tremores, náuseas, sudorese, visão turva, dificuldade respiratória, incontinência e convulsões; os efeitos crônicos pela exposição prolongada ou repetida são prejuízo de memória e concentração, depressão severa, irritabilidade, cefaleia, sonambulismo ou insônia (COGO, 2013).

### 2.3 Óxido de grafeno

Dentre os diversos materiais utilizados em processos de tratamento de efluentes o óxido de grafeno (OG) vem se destacando como um excelente adsorvente, pelo fato de apresentar interação com metais pesados e compostos orgânicos, por suas características estruturais, tendo uma alta área superficial externa e grupos oxigenados presentes em sua superfície (KYZAS; DELIYANNI; MATIS, 2014).

O óxido de grafeno é obtido pela esfoliação do óxido de grafite, a estrutura obtida apresenta os grupos oxigenados epóxi, hidroxila e carboxila, sendo os dois primeiros predominantes na estrutura do óxido de grafeno. A presença destes grupos na estrutura dá ao

óxido de grafeno características hidrofílicas, aumentam sua compatibilidade com diferentes materiais (MARASCHIN, 2016).

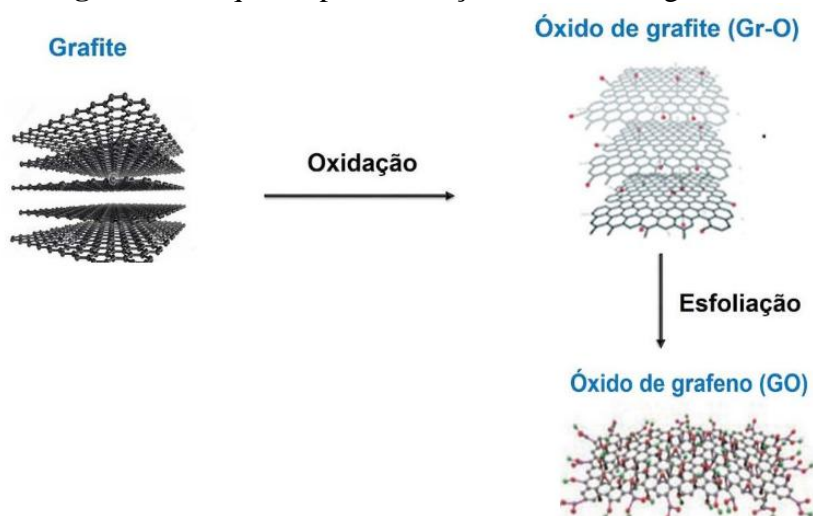
A estrutura do OG é heterogênea, e a quantidade de grupos oxigenados presentes depende do grau de oxidação e do processo utilizado. Estes grupos auxiliam na interação com diversas moléculas ou íons metálicos, por meio de forças eletrostáticas ou ligações covalentes (SHIH, et al., 2011; CHUA; PUMERA,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

Diversos modelos foram propostos para compreender a estrutura do óxido de grafeno, o mais conhecido é o modelo de Lerf-Klinowski baseado em dados de espectroscopia de RMN. De acordo com esse modelo os grupos funcionais hidroxila e epóxidos estão presentes de forma perpendicular ao plano de carbono. Os grupos epóxidos e hidroxilas estão distribuídos acima e abaixo do plano do OG de forma aleatória, a presença destes grupos funcionais causam uma leve distorção na estrutura do mesmo (LERF, et al., 1998).

A obtenção do OG pode ser feita a partir dos métodos de Brodie (BRODIE, 1859), Staudenmaier (STAUDENMAIER, 1988) ou Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Em princípio estes métodos utilizam a exfoliação química do grafite com um agente oxidante forte em presença de ácido mineral.

No método de Hummers, utilizado neste trabalho, o tratamento é feito com permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). 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 fato de o óxido de grafite apresentar caráter hidrofílico suas camadas podem ser separadas com a adição de água ao sistema (DREYER, ET AL., 2010; MORIMOTO, ET AL., 2017). A Figura 3 apresenta o esquema resumido para obtenção de folhas de óxido de grafeno.

**Figura 3** – Esquema para obtenção de óxido de grafeno.



Fonte: Adaptado (OLIVEIRA, 2013).

## 2.4 Adsorção

Algumas substâncias presentes nos efluentes como contaminantes, podem oferecer resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos de forma eficiente por alguns tratamentos físico-químicos convencionais. Assim a adsorção se apresenta como um método eficiente, popular e de fácil execução para remoção de contaminantes (NASCIMENTO, et al., 2014).

A adsorção é um processo de transferência de massa, onde é avaliada a capacidade de determinados sólidos em se concentrar na superfície de determinadas substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos, ocorrendo assim a separação destes sólidos do fluido. Quando os compostos adsorvidos se encontram na superfície, quanto maior for a mesma mais favorável será o processo de adsorção. É denominado adsorvato o composto que se acumula em superfície e adsorvente o composto no qual a adsorção ocorre (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um processo físico-químico que depende de vários fatores como a natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. Para o adsorvente as características mais interessantes para este processo são dimensão da área superficial, tamanho do poro, grupos funcionais presentes na superfície, densidade e hidrofobicidade do composto. Já para o adsorvato essas características são polaridade, solubilidade, tamanho da molécula, acidez ou basicidade. Para as condições operacionais é preciso observar a temperatura, pH e natureza do solvente (NASCIMENTO, et al., 2014).

### **2.4.1 Adsorção Física**

Quando as forças de atração entre o adsorvente e as moléculas da fase fluida são maiores que as forças atrativas entre o próprio fluido ocorre o processo de adsorção física. As forças existentes neste tipo de adsorção são forças de van der Waals, estas possuem um longo alcance, porém são fracas e não formam ligações químicas (RUTHVEN, 1984).

Este tipo de adsorção é reversível, que possibilita a utilização do adsorvente outras vezes. A fisissorção pode ocorrer em camadas múltiplas (RUTHVEN, 1984).

### **2.4.2 Adsorção Química**

Neste tipo de adsorção ocorre a formação de ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e do adsorvato, envolve a transferência de elétrons entre os compostos envolvidos. A quimissorção ocorre em monocamada. A adsorção química é altamente específica e muitos adsorventes não possuem sítios ativos capazes de realizar a adsorção química dos adsorvatos. Por ser um tipo de adsorção muito específica nem todas as moléculas de adsorvato presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente por não serem capazes de se ligar ao sítio ativo. (YOUSSEF; EL-NABARAWY; SAMRA, 2004).

## **2.5 Métodos de Cálculos**

### **2.5.1 Método Semi-empírico**

Recentemente foi desenvolvido um método semi-empírico chamado GFN-xTB. Este método contempla a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), na construção dos orbitais moleculares. 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 empiricamente por meio de ajustes de cálculos mais precisos ou por meio de experimentos (WANG et al., 2021).

GFN-xTB corresponde ao método para obtenção de geometrias, frequências vibracionais e interações não covalentes. Este método fornece uma maior precisão para o estudo de propriedades alvo do que os métodos semi-empíricos de uso geral. O TB (Tight-Binding), 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 (GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017).

A expressão de 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 (1) (GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017).

$$E = E_{el} + E_{rep} + E_{disp} + E_{XB} \quad (1)$$

A energia eletrônica  $E_{el}$  é dado por:

$$E_{el} = \sum_i^{\text{occ.}} n_i \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \sum_{l(A)} \sum_{l'(B)} p_l^A p_{l'}^B \gamma_{AB, ll'} + \frac{1}{3} \sum_A \Gamma_A q_A^3 - T_{el} S_{el} \quad (2)$$

Onde,  $\psi_i$  são os orbitais moleculares de valência (MOs) com números de ocupação  $n_i$  e  $H_0$  é o hamiltoniano de ordem zero. O termo  $T_{el} S_{el}$  se refere a energia eletrônica livre. As contribuições de carga autoconsistente são representadas por um termo de segunda ordem e a contribuição diagonal de terceira ordem (segundo e terceiro termos da Equação (2), respectivamente), a carga de Mulliken do átomo A é representa por  $q_A$  e  $\Gamma_A$  é a derivada de carga do parâmetro atômico de Hubbard  $\eta_A$ . Todas as camadas de  $l$  e  $l'$  presentes nos átomos A e B são incluídas no termo de segunda ordem, com  $p_l^A$  sendo a carga distribuída sobre as camadas dos orbitais com momentos angulares  $l$  no átomo A (GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017).

Para a energia de repulsão é empregado um potencial de pares de átomos como apresentado na Equação (3):

$$E_{rep} = \sum_{AB} \frac{Z_A^{\text{eff}} Z_B^{\text{eff}}}{R_{AB}} e^{-(\alpha_A \alpha_B)^{1/2} (R_{AB})^{kf}} \quad (3)$$

onde,  $Z_e^{ff}$  é a carga nuclear efetiva,  $k_f$  é um parâmetro global e  $\alpha$  é o parâmetro específico do elemento. Os valores otimizados de  $Z_e^{ff}$  desviam de 20% a 30% da carga nuclear ( $Z$ ) para a maioria dos elementos, por serem parâmetros ajustados. A exceção a essa tendência geral são os lantanídeos, para os quais esta diferença é de cerca de 50%. A energia de dispersão é obtida por método D3 (GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017).

Para as interações de ligação de halogênio foi utilizada uma correção repulsiva de pares por meio da forma de Lennard-Jones modificada (Equação 4).

$$E_{XB} = \sum_{XB} f_{dmp}^{AXB} k_X \left( 1 + \left( \frac{R_{cov,AX}}{R_{AX}} \right)^{12} - k_{X2} \left( \frac{R_{cov,AX}}{R_{AX}} \right)^6 \right) / \left( \frac{R_{cov,AX}}{R_{AX}} \right)^{12} \quad (4)$$

onde,  $R_{cov, AX} = k_{XR}(rcov, A + rcov, X)$  é uma distância covalente efetiva e  $k_{XR}$  e  $k_{X2}$  são parâmetros globais,  $f_{dmp}^{AXR}$  é a função de amortecimento (GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017).

O GFN-xTB pode ser aplicado em uma vasta gama de sistemas e é numericamente e computacionalmente mais robusto que outros métodos de precisão comparável. O GFN-xTB tem sido utilizado com sucesso na otimização de estruturas de complexos organometálicos e na amostragem estrutural. Também apresentou um bom resultado em simulações de dinâmica molecular em alta temperatura e as informações de estrutura eletrônicas obtidas podem servir para gerar campos de força intermoleculares (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Estudo teórico da adsorção dos compostos químicos sulfoxaflor e clorpirifós em modelos de óxido de grafeno (OG), determinados por meio da adsorção com os corantes azul de metileno e índigo carmim, a fim de avaliar o desempenho do óxido de grafeno como adsorvente desses defensivos agrícolas.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Construção de modelos teóricos de óxido de grafeno;
- Simulações teóricas para estudo de adsorção por métodos Semi-empíricos;
- Determinação de uma estrutura modelo de óxido de grafeno representativa a partir do emprego de dados experimentais de adsorção para azul de metileno e índigo carmim;
- Modelagem teórica da adsorção de sulfoxaflor e clorpirifós;
- Preparo de manuscrito (artigo científico);

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese do Óxido de Grafeno

O trabalho foi elaborado em um ambiente de colaboração. A síntese do óxido de grafeno foi realizada no departamento de química da universidade federal de Lavras pelo Mestre em química Régis de Abreu. O óxido de grafeno (OG) foi sintetizado de acordo com o método Hummers aprimorado. O procedimento gera alto rendimento e mais grupos oxigenados (JUSTH et al., 2018; KLÍMOVÁ et al., 2016; MORIMOTO et al., 2017). Primeiro, em um béquer, 10 g de grafite (Micrograf HC 11), 10 g de  $\text{KNO}_3$  e 460 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado foram adicionados e colocados em um banho de gelo sob agitação vigorosa durante 4 horas a 400 rpm. Em seguida, 60 g de  $\text{KMnO}_4$  foram adicionados em banho-maria a 35 °C sob agitação por 2 horas. Posteriormente, foram adicionados 800 mL de água desionizada e a temperatura do banho de água foi elevada para 95 °C durante 1 hora sob agitação. Em seguida, 60 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% foram adicionados com agitação. Uma solução de ácido clorídrico a 5% (V/V) foi preparada e empregada na lavagem da suspensão formada cinco vezes. A seguir, o sistema resultante foi lavado com água deionizada até pH 5. Para esfoliar, filmes de OG foram adicionados a 300 mL de água para sonicação (1 h a 20 kHz, 30 W). Por fim, o produto foi colocado em placas de Petri para secagem em estufa regulada a 40 °C por 48 h, na qual foram formados os filmes de OG (JUSTH et al., 2018).

### 4.2 Adsorção Experimental

A adsorção experimental dos corantes foi realizada no departamento de química da universidade federal de Lavras pelo Mestre em química Régis de Abreu. Para a adsorção dos corantes Azul de Metileno (AZ) e Índigo Carmim (IC) em OG 10 mg do material (OG) e 25 mL dos corantes em diferentes concentrações foram utilizados. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica a 15 °C, 25 °C e 35 °C, dentro de um béquer, monitorada em intervalos regulares. Em cada intervalo, alíquotas de 2 mL de cada solução foram coletadas e centrifugadas. A adsorção do corante foi monitorada por um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 a 610 nm e 665 nm, os comprimentos de onda máximos de adsorção para IC e AZ, respectivamente.



O estudo de adsorção foi realizado de acordo com o formalismo termodinâmico com atenção ao uso correto da constante de Langmuir (LANGMUIR, 1919) no experimento de adsorção. A equação de van't Hoff foi empregada para obter grandezas termodinâmicas como abordado recentemente por E. C. Lima et al (LIMA et al., 2019). A capacidade de sorção,  $q_e$ , ( $\text{mg g}^{-1}$ ), corresponde à massa do AZ ou IC adsorvido por 1 g de adsorvente (OG) em equilíbrio para uma dada temperatura, foi avaliada através da Equação (5).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (5)$$

Onde, que  $C_0$  representa a concentração inicial de adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sobrenadante ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  para o volume da solução de adsorvato (L) e  $m$  a massa do adsorvente (g). No presente trabalho,  $V = 25 \times 10^{-3}$  L e  $m = 10 \times 10^{-3}$  g. A constante de Langmuir,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ), amplamente utilizada na investigação de fenômenos de adsorção (BASALYGA; LATOUR, 2003; GHOSAL; GUPTA, 2017; HAN et al., 2009; HARRACHE et al., 2019; KEKES; TZIA, 2020; LIMA et al., 2019; MILONJIC, 2007; SHI et al., 2014; STEWART, 2013; THANGAVEL; VENUGOPAL, 2014), foi avaliada através da Equação (6) para a qual o  $q_{max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) corresponde à capacidade máxima de adsorção.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad (6)$$

A constante de equilíbrio ( $K_e$ ), uma quantidade adimensional, foi avaliada por meio da Equação (7), assumindo como unitário o coeficiente de atividade do adsorvato, conforme rigorosamente abordado por E. C. Lima et al. (LIMA et al., 2019). Na Equação (7),  $[adsorbato]^0$  corresponde a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . A energia livre de Gibbs foi estimada pela Equação (8) e não pelo formalismo de Hoff. Por meio de isotermas em diferentes temperaturas, é possível estimar os parâmetros termodinâmicos, de entalpia e entropia, utilizando métodos de regressão linear aplicados a Equação (9).

$$K_e = 1000 \times K_L \times \text{massa molecular do adsorvato} \times [adsorbato]^0 \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_e \quad (8)$$

$${}^{(9)} \ln K_e = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

### 4.3 Modelagem do Óxido de Grafeno

Para elaboração da estrutura aplicada 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 OG, que podem teoricamente, variar de  $C_8(OH)_2$  a  $C_8(OH)_4O$ . Há um consentimento geral de que os grupos oxigenados presentes nas folhas de OG estão presentes principalmente na forma de hidroxilas e epóxidos (BOUKHVALOV; KATSNELSON, 2008). Os átomos de hidrogênio são incluídos nos limites dos modelos obtidos. Conforme implementado no GO-MODEL, as estruturas (com número par de elétrons) são construídas a partir de um anel hexagonal central. Não são adicionados grupos oxigenados nos hexágonos exteriores, estes carbonos estão ligados a hidrogênios de borda.

Foram construídas folhas de OG contendo diferentes porcentagens de recobrimento de grupos oxigenados em suas estruturas, sendo estas 10,3%, 47,3% e 53,9%, os grupos oxigenados foram distribuídos de forma aleatória sobre as folhas a qual apresentará carga resultante igual a zero. O recobrimento utilizado para construção das estruturas de OG corresponde a quantidade total de grupos oxigenados adicionados as folhas, considerando ambos os lados da estrutura de OG. Os grupos oxigenados adicionados foram epóxidos e hidroxilas, suas quantidades variaram na superfície da folha de OG.

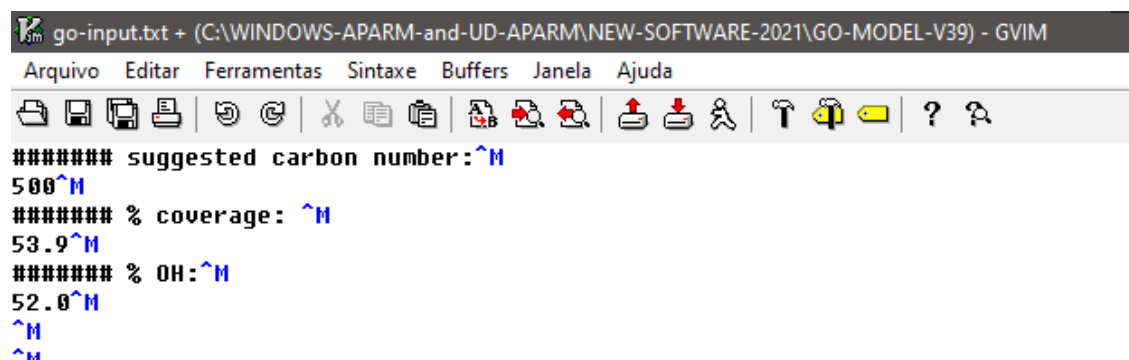
Para construção dos modelos de óxido de grafeno no software GO-MODEL foram adicionados em um arquivo de texto (Figura 4) a sugestão da quantidade de átomos de carbono que constituirão o plano basal da estrutura (folha), a porcentagem de recobrimento e a porcentagem de hidroxilas.

Pelo prompt de comando do Windows o GO-MODEL é executado a partir de seu arquivo.exe compilado pelo gfortran para Windows. O programa gera quatro arquivos, sendo, arquivo .xyz (contém a estrutura do OG em coordenadas cartesianas), arquivo .log (contém as

informações de construção da estrutura), arquivo .gjf (utilizado para visualização da estrutura no GaussView) e arquivo .mop (arquivo contendo as coordenadas do OG e comandos para rodar o método PM7).

O GO-MODEL distribui os grupos oxigenados de forma aleatória utilizando a hora em que o software foi executado, assim pode-se construir várias folhas de OG com mesmo recobrimento e mesma porcentagem de hidroxilas porém tendo diferentes posições para os grupos oxigenados. Após a exceção do software, no prompt de comando são apresentadas informações sobre a estrutura de OG construída como é possível observar na Figura 5.

**Figura 4** – Arquivos de texto utilizado na construção da estrutura da folha de OG.



```
##### suggested carbon number: ^M
500 ^M
##### % coverage: ^M
53.9 ^M
##### % OH: ^M
52.0 ^M
^M
^M
```

Fonte: Do autor (2021).

**Figura 5** – Informações sobre a estrutura de OG construída após execução do software.

```

Prompt de Comando
carbonos em borda          102
carbonos com possibilidade de oxidacao          384
maximo de epoxidos p/ modelo          184
maximo de hidroxilas p/ modelo          187
coverage do modeloido          54 %
% de hidroxilas em oxidacao          52 %
limite de coverage - carb disponiveis          79 %

coverage efetivo          539
% OH          520
coverage real
filename xyz:
GO-COVERAGE-539-OH-520-NAME-000.xyz

O/C ratio *100
40.9

composition of the GO model :
C:          486
(OH):          136
Epoxyde Groups:          63
Edge H:          54

molecular formula
C:          486
O:          199
H:          190

total number of atoms:          875
neutral, singlet

GO-Model V1.37

C:\WINDOWS-APARM-and-UD-APARM\NEW-SOFTWARE-2021\GO-MODEL-V39>

```

Fonte: Do autor (2021).

### 4.3 Construção dos arquivos de entrada para as simulações

Os modelos moleculares utilizados neste projeto foram construídos ou representados por intermédio dos programas UCFS Chimera, GO-MODEL e UD-APARM. O software UD-APARM foi desenvolvido no Laboratório de Química Fundamental pelo professor Dr. Cleber Anconi foi registrado em 24 de junho de 2021 no INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial (número de registro: 512021001412-0).

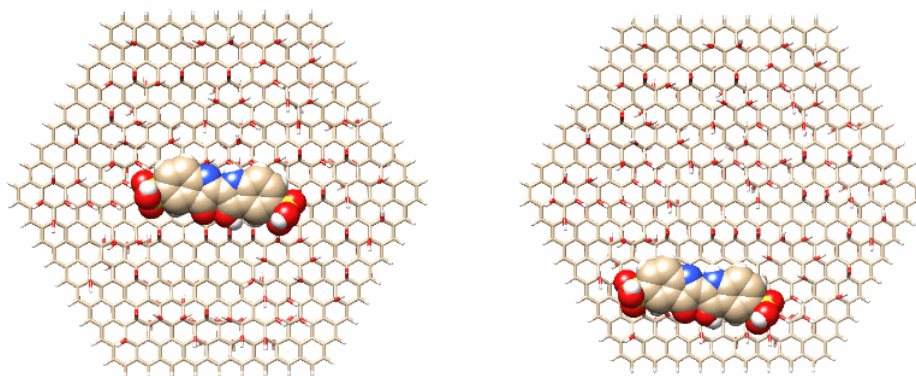
As estruturas do azul de metileno, índigo carmim, clorpirifós e sulfoxaflor utilizados foram obtidas do PubChem, com o PubChem CID: 4139, 3705, 2730 e 16723172, respectivamente.

Cada estudo da adsorção contou com os seguintes arquivos de coordenadas: folha de óxido de grafeno isolado, adsorvato (corante ou defensivo agrícola) isolado e arquivos contendo a folha de óxido de grafeno e o adsorvato adsorvido. Para construção do último tipo de arquivo citado foram considerados diferentes posições iniciais para adsorvato para cada porcentagem de grupos hidroxilas.

Para a construção dos arquivos contendo o sistema supramolecular, folha de OG e adsorvato, foi utilizado o software UD-APARM. O programa foi utilizado para posicionar os adsorvatos (corantes e pesticidas) 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 6 apresenta um exemplo de diferentes posicionamentos do IC sobre a superfície da mesma folha de óxido de grafeno.

**Figura 6** – Diferentes posicionamentos para o IC sobre a mesma folha de GO.



Fonte: Do autor (2021).

Os sistemas utilizados pelo UD-APARM são formados por um eixo cartesiano derivado (xyz) e um eixo de referência (XYZ). 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 dos adsorvatos sobre a superfície do OG é feito utilizando os eixos de inércia das moléculas e outros dados, a referência para construção dos sistemas supramoleculares será a molécula com maior número de átomos (ANCONI, 2020).

A implementação do UD-APARM compreende seis parâmetros:  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Esses correspondem a dois conjuntos: posição relativa [ $r$   $\theta$   $\varphi$ ] e a rotação de Euler relativa ( $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ ). Ao utilizar o software o usuário definirá esses parâmetros e o software irá utilizá-los para produzir as coordenadas cartesianas do sistema (Figura 7). O arquivo xyz contendo o sistema supramolecular apresenta a indicação dos parâmetros de associação ( $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) no nome.

**Figura 7** – Arquivo utilizado para criação dos sistemas pelo UD-APARM.

O	-8.608292	16.330000	1.813899
H	-8.608292	17.256662	2.162319
O	-18.166604	0.718500	-1.792178
H	-18.882292	1.230755	-2.245484
O	-14.487450	-7.255667	1.786981
H	-15.245148	-7.797798	2.121775
O	-9.838048	-15.620000	1.813899
H	-10.640562	-15.156668	2.162319
O	-1.505368	-16.170875	-1.785762
H	-2.381554	-15.718952	-1.876111
O	1.363383	-16.252850	-1.807324
H	2.187156	-16.731866	-2.075729
O	8.334698	-16.172040	-1.786176
H	9.131433	-16.578434	-2.210625

**Coordenadas  
Cartesianas**

29 ————— **Número de átomos da molécula 1**

18.0 **r**  
65 **θ** **posição relativa**  
91 **φ**

12 **α**  
92 **β** **rotação de Euler relativa**  
163 **γ**

Fonte: Do autor (2021).

Os parâmetros utilizados são:  $r$  (distância entre o centro de massa das moléculas do sistema),  $\theta$  (ângulo polar, varia de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ ),  $\phi$  (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 gama Euler, varia de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ ).

#### 4.4 Análise dos resultados

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 GFN-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.

As energias de interação foram obtidas de otimização irrestrita em solvente implícito (ALPB), para água, conforme implementado no pacote xTB (BANNWARTH et al., 2021; BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019; GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017).

Devido ao tamanho dos sistemas e outras dificuldades, nenhum modo vibracional de frequência harmônica foi calculado. Avaliamos a energia de interação em solvente implícito (ALPB),  $\Delta E_{ALPB}$ , a partir da diferença de energia dos sistemas otimizados. Todas as

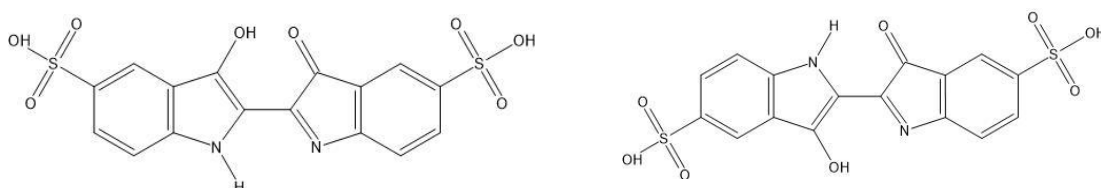
moléculas investigadas são neutras como os modelos OG aqui estudados. Para o IC foram considerados isômeros cis e trans, conforme ilustrado na Figura 8.

Foram feitas otimizações de todos os sistemas supramoleculares construídos, das folhas de OG isoladas e dos adsorvatos também isolados. A análise dos resultados foi feita a partir da energia de interação, obtida pelas otimizações, entre a folha de óxido de grafeno e os adsorvatos. A energia de interação ( $\Delta E_{ALPB}$ ) foi calculada pela Equação (10).

$$\Delta E_{ALPB} = E_{(sist.)} - [E_{(adsorvato)} + E_{(OG)}] \quad (10)$$

onde  $E_{(sist.)}$ ,  $E_{(adsorvato)}$  e  $E_{(OG)}$  são a energia total do sistema (OG interagindo com adsorvato), adsorvato isolado e OG isolado, respectivamente. Todos os sistemas foram estudados em modelo contínuo.

**Figura 8** – Estruturas do corante Índigo Carmim: (a) isômero cis e (b) isômero trans.



Fonte: Do autor (2021)

Neste trabalho, foram utilizados seis posições iniciais diferentes para construção dos sistemas supramoleculares para a adsorção dos corantes, com diferentes porcentagens de hidroxilas (0, 25, 50 e 80%) e três valores para o recobrimento da estrutura de OG (10,3%, 47,3% e 53,9%), sendo assim foram realizadas 72 otimizações para cada corante estudado. Como foram considerados os corantes AZ e os isômeros do IC (IC-cis e IC-trans) foram otimizados 216 sistemas supramoleculares para determinação das estruturas de GO.

Após determinar os modelos OG mais representativos, esses modelos foram aplicados ao estudo da adsorção dos pesticidas. Foram utilizadas três estruturas de OG (estruturas representativas), os sistemas supramoleculares foram construídos utilizando doze posições iniciais diferentes e dois pesticidas foram estudados (sulfoxaflor e clorpirifós), sendo otimizados 72 sistemas supramoleculares nesta segunda etapa do estudo.

Os parâmetros supramoleculares para todos os sistemas iniciais obtidos foram incluídos no ANEXO B. Portanto, todo o estudo pode ser reproduzido com as coordenadas cartesianas GO XYZ, as estruturas das moléculas investigadas (PubChem) e UD-APARM.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Adsorção experimental dos corantes em óxido de grafeno

A síntese do óxido de grafeno e o experimento de adsorção com o OG sintetizado foi realizado pelo Mestre em química Régis de Abreu no departamento de química da Universidade Federal de Lavras. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Os dados relativos às concentrações de equilíbrio, entre outros, necessários à aplicação do modelo de Langmuir (Equação 6), foram incluídos nas Tabelas A1–A4 (ANEXO A) para a adsorção de AZ e IC em OG. Os parâmetros termodinâmicos finais foram incluídos na Tabela 1. A partir da análise da Tabela 1, vemos que as constantes de Langmuir ( $K_L$ ) aumentam com o aumento da temperatura para ambas as adsorções.

**Tabela 1** Parâmetros termodinâmicos para AZ e IC em OG.

\*Obtidos das Equações (2)–(5).

Fonte: Do autor (2021).

Além disso, os valores de  $K_L$  para adsorção de AZ em OG são maiores do que para IC em OG. Uma tendência semelhante pode ser identificada para as constantes de equilíbrio ( $K_e$ ). É perceptível que  $K_e$ , avaliado pela Equação (7), e  $K_L$  são muito distintos. Para a faixa de concentração aqui investigada ( $3,3 \times 10^{-5} - 33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para AZ e  $3,1 \times 10^{-5} - 22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para IC), assumimos como unitário o coeficiente de atividade do adsorvido, que permite que apliquemos a Equação (7), conforme abordado recentemente por E. C. Lima et al (LIMA et al., 2019). Os dados termodinâmicos são então tabulados apropriadamente.

De acordo com a Tabela 1, a adsorção de AZ e IC no OG sintetizado é um processo endotérmico. Na literatura é possível encontrar adsorção endotérmica e exotérmica de compostos em OG. Durante o processo de adsorção, mesmo que, ocorra a diminuição da entropia da espécie adsorvida (devido a redução no número de graus de liberdade) essa diminuição pode ser excedida por um aumento concomitante na entropia do adsorvente, que poderá levar a ocorrência de adsorção endotérmica (THOMAS, 1961).

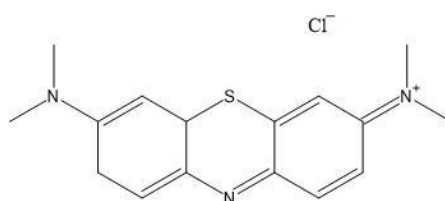
Os dados empregados como parâmetros discutem os modelos teóricos de OG correspondentes às energias livres de Gibbs, também incluídos na Tabela 1. Da Tabela 1, em 298 K, a adsorção de AZ em OG implica em  $\Delta G$  igual a  $-34,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Para a adsorção de IC em OG, em 298 K,  $\Delta G$  corresponde a  $-33,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

De acordo com a Tabela 1, os valores de  $\Delta G$  para adsorção de AZ em OG são mais negativos do que os avaliados para adsorção de IC em OG. Essa informação será empregada para estabelecer os modelos de OG mais representativos dentro de um conjunto.

## 5.2 Determinação das estruturas representativas de óxido de grafeno

Em nossa investigação teórica (devido a uma pesquisa de análise conformacional anterior), dois isômeros distintos de IC (cis e trans) foram considerados para a interação com os modelos OG. No presente estudo, todas as estruturas são neutras. Para estudo da interação entre as folhas de OG e o corante azul de metileno foram realizadas simulações de otimização considerando o corante neutralizado com o íon cloreto (Figura 9).

**Figura 9** – Estruturas do corante Azul de metileno.



Fonte: Do autor (2021).

Para todas as simulações realizadas a porcentagem de grupos oxigenados considera apenas os grupos epóxidos e hidroxilas. Segundo Boukhavolv e Katsnelson, conforme discutido em sua contribuição teórica (BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, 2008), folhas OG representativas, em geral, sem considerar grupos na borda, podem compreender a composição química entre  $C_8(OH)_2$  e  $C_8(OH)_4O$ . Tais fórmulas implicam em 2 grupos hidroxilas e nenhum epóxi para cada oito átomos de carbono ( $C_8(OH)_2$ ) e 4 grupos hidroxila e um epóxi para cada oito átomos de carbono ( $C_8(OH)_4O$ ) (BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, 2008).

Experimentalmente, a principal quantidade considerada para caracterizar um OG corresponde ao grau de oxidação, conforme abordado mais recentemente por H. Yan et al (YAN et al., 2014). Com base na análise de XPS e XRD, o grau de oxidação, corresponde ao teor de carbono não aromático e está relacionado à razão entre carbonos não aromáticos e o total de átomos de carbono na estrutura. Em seu trabalho original, condições distintas relacionadas aos métodos Hummers dão origem a OG compreendendo um grau de oxidação variando de 10,5 a 58,0%, esta foi a faixa para a porcentagem de recobrimento utilizada na construção das estruturas de OG.

A implementação do GO-MODEL distribui aleatoriamente os grupos hidroxila e epóxi na superfície OG. O recobrimento foi utilizado como um parâmetro fundamental, mas não em um esboço rígido, como discutido anteriormente (BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, 2008), porque os OG gerados pelo GO-MODEL não são periódicos e, então, serão denominados como RMOG (Recobrimento Modelo de Óxido de Grafeno). O recobrimento discutido no presente trabalho corresponde a equação 11.

$$ROG = \frac{1 \times nOH + 2 \times nEP}{nC} \quad (11)$$

Onde nOH, nEP e nC representam o número de grupos hidroxila, o número de grupos epóxi e o número de átomos de carbono do modelo OG, respectivamente.

Os modelos obtidos pelo GO-MODEL também são caracterizados pela porcentagem de hidroxilas (POH). Por exemplo, para POH de 25%, temos que na superfície da folha de óxido de grafeno 25% dos grupos oxigenados são hidroxilas e os 75% restantes são grupos epóxidos.

A Tabela 2 apresenta a composição de todas as folhas de OG estudadas construídas a partir do software GO-MODEL. Para a estrutura com um recobrimento de 47,3% e uma POH de 25%, por exemplo, o software primeiro calcula a quantidade de carbonos do total (486) que serão oxidados.

$$\text{Quantidade de carbonos oxidados} = \frac{486 \times 47,3}{100} = 229,878 = 230 \text{ carbonos oxidados.}$$

Depois o software determina quantos átomos de carbonos serão oxidados por grupos hidroxilas:

$$\text{Carbonos oxidados por OH} = \frac{230 \times 25}{100} = 57,5 = 58 \text{ carbonos oxidados por grupos OH.}$$

Como cada hidroxila se liga a um carbono a quantidade de hidroxilas será igual à quantidade de carbonos oxidados por este grupo. A quantidade de grupos epóxidos na estrutura do modelo de OG será a metade da quantidade de carbonos oxidados por este grupo, pelo fato de cada epóxido se ligar a dois carbonos.

$$\text{Carbonos ligados a epóxidos} = 230 - 58 = 172 \text{ carbonos ligados a epóxidos.}$$

$$\text{Grupos epóxidos presentes na estrutura} = \frac{172}{2} = 86 \text{ epóxidos.}$$

Para este mesmo modelo com nOH = 58, nEP = 86 e a quantidade total de átomos de carbono na estrutura de 486 átomos, o cálculo do recobrimento da estrutura de OG (ROG) seria:

$$\text{ROG} = \frac{(1 \times 58) + (2 \times 86)}{486} = 0,473 \times 100 = 47,3\%$$

O parâmetro ROG pode ser entendido como a razão entre os átomos de carbono  $sp^3$  e  $sp^2$  nos modelos OG iniciais. Os modelos de OG iniciais estudados aqui com 486 átomos de carbono são representados na Figura 10.

**Tabela 2** Composição das estruturas de óxido de grafeno estudadas.

GO-MODEL		Número de grupos dentro do modelo			
ROG=10,3%	POH=0%	POH=24%	POH=48%	POH=80%	
	nOH=0	nOH=12	nOH=24	nOH=40	
	nEP=25	nEP=19	nEP=13	nEP=5	
ROG=47,3%	POH=0%	POH=25%	POH=52%	POH=80%	
	nOH=0	nOH=58	nOH=120	nOH=184	
	nEP=115	nEP=86	nEP=55	nEP=23	
ROG=53,9%	POH=0%	POH=25%	POH=52%	POH=80%	
	nOH=0	nOH=66	nOH=136	nOH=210	
	nEP=131	nEP=98	nEP=63	nEP=26	

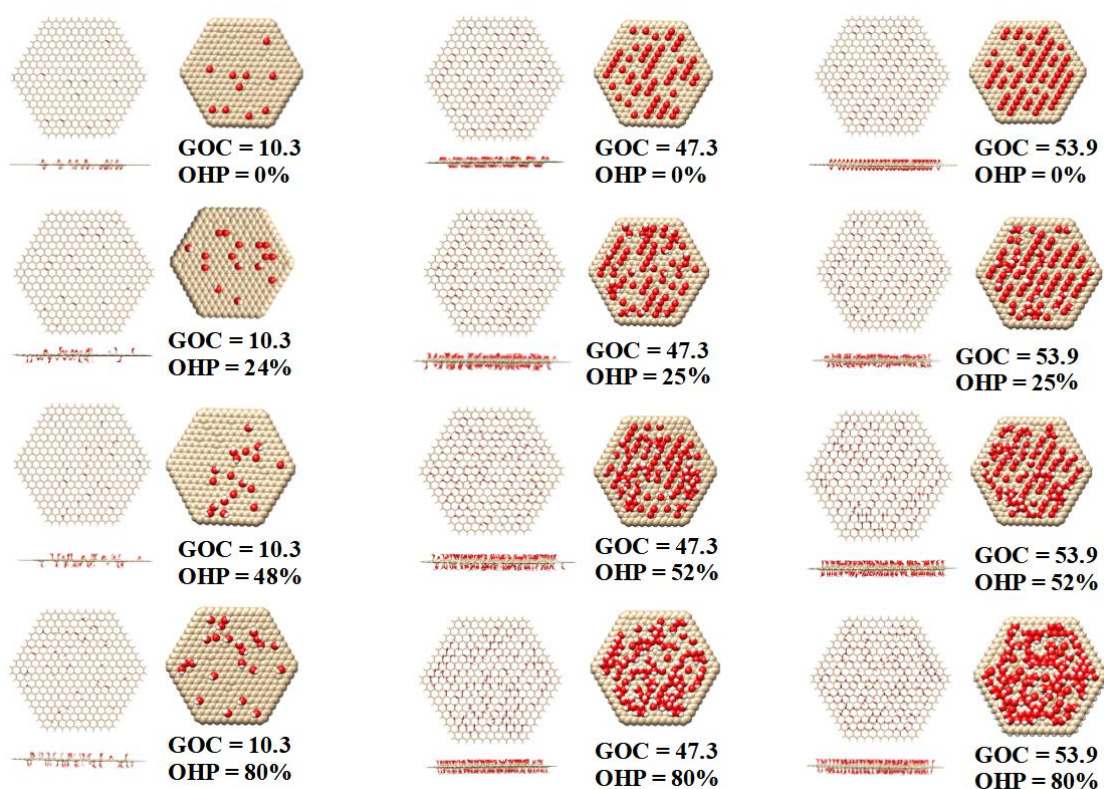
ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

nOH: número de grupos hidroxilas

nEP: número de grupos epóxi

Fonte: Do autor (2021).

**Figura 10** – Geometrias iniciais com valores distintos para os parâmetros ROG e POH.

Fonte: Do autor (2021).

As Tabelas 3 a 5 apresentam os resultados obtidos para a interação entre os corantes AZ e IC com folha de OG contendo um ROG de 10,3%.

**Tabela 3** Energia de interação entre AZ e OG, (kcal/mol) para um ROG de 10,3%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 0%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 24%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 48%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 80%)
3,1	-40,28	2,7	-46,26	3,3	-4,22	3,3	-31,95
3,2	-41,74	3,0	-37,07	3,5	-28,74	3,6	-30,26
3,2	-41,75	3,0	-46,26	9,2	-3,70	3,7	-32,99
3,5	-26,99	3,1	-35,53	10,0	-30,11	8,0	-1,51
5,6	-20,00	3,1	-41,30	10,8	-15,60	10,0	-31,35
12,8	-2,80	12,6	0,90	11,5	-0,11	11,3	0,88

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

**Tabela 4** Energia de interação entre IC-cis e OG, (kcal/mol) para um ROG de 10,3%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 0%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 24%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 48%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 80%)
2,9	-41,54	2,9	-44,07	3,2	-49,03	2,9	-50,95
2,9	-44,57	3,0	-43,09	3,4	-43,88	3,0	-45,86
3,0	-42,53	3,1	-46,26	3,5	-45,07	3,0	-50,31
3,0	-44,77	5,0	-50,02	8,7	-15,39	3,5	-43,94
3,7	-40,37	7,4	-10,56	11,1	-2,63	10,6	-0,23
11,0	-0,82	12,8	-0,61	8,4	-16,28	11,2	0,13

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

**Tabela 5** Energia de interação entre IC-trans e OG, (kcal/mol) para um ROG de 10,3%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 0%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 24%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 48%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 80%)
2,9	-40,65	2,7	-40,63	3,1	-45,94	3,0	-41,48
3,1	-39,29	3,0	-40,67	3,1	-50,16	3,1	-40,70
3,1	-40,88	3,2	-47,55	3,1	-51,66	3,6	-44,15
3,6	-38,53	9,5	-15,77	8,7	-15,55	7,7	1,93
7,6	-11,70	11,4	-0,39	10,9	-3,13	8,1	0,99
11,2	0,15	13,7	0,38	11,7	-3,12	11,3	-0,21

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

Para os resultados obtidos com um recobrimento de 10,3% da folha de OG o corante IC apresentou interações mais favoráveis com o OG do que o AZ. Os resultados foram analisados da seguinte forma, por exemplo, para a porcentagem de hidroxilas de 48% (coluna 3, Tabela 3) a interação mais favorável entre o AZ e a folha de OG apresenta um valor de energia de interação de -30,11 kcal/mol e nesta mesma quantidade de hidroxilas para o IC as energias de interação mais favoráveis foram -49,03 kcal/mol (IC-cis, Tabela 4) e -51,66 kcal/mol (IC-trans, Tabela 5). Assim nessa porcentagem de hidroxilas (para ROG igual a 10,3%) o IC-trans possui uma adsorção mais favorável entre os adsorvatos estudados.

O isômero IC-cis foi mais favorável nas porcentagens de hidroxilas 0%, 24% e 80%, sendo as energias de interação -44,77 kcal/mol, -50,02 kcal/mol e -50,95 kcal/mol, respectivamente e o isômero IC-trans mais favorável na porcentagem de 48% de hidroxilas com a energia de interação de -51,66 kcal/mol.

Esses resultados indicam que folhas de OG sintetizadas podem não apresentar o recobrimento de 10,3%, pois os resultados obtidos não estão coerentes com as informações experimentais, que de acordo com a Tabela 1, indicam que a interação entre AZ e OG apresentam valores mais negativos em  $\Delta G$ .

As Tabelas 6 a 8 apresentam os resultados obtidos para a interação entre os corantes AZ e IC com folha de OG contendo uma ROG de 47,3%.

**Tabela 6** Energia de interação entre AZ e OG, (kcal/mol) para um ROG de 47,3%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 0%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 25%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 52%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 80%)
2,8	-31,47	3,6	-36,78	2,7	-76,64	3,8	-41,01
3,0	-36,26	3,6	-54,11	3,5	-70,62	4,2	-48,68
4,5	-33,13	3,8	-26,35	4,5	-61,98	4,7	-33,29
4,5	-37,37	4,6	-36,57	4,8	-76,76	5,8	-74,98
4,6	-42,34	5,8	-34,42	5,1	-55,97	9,1	-8,87
17,2	-8,39	7,0	-26,24	6,1	-45,38	9,5	-8,94

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

**Tabela 7** Energia de interação entre IC-cis e OG, (kcal/mol) para um ROG de 47,3%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 0%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 25%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 52%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 80%)
2,6	-50,49	3,1	-39,93	3,0	-83,65	4,0	-30,79
3,1	-39,95	3,5	-43,43	4,8	-48,89	4,9	-48,7
3,1	-40,73	3,7	-34,43	4,9	-50,43	6,2	-12,11
4,0	-50,5	3,8	-32,21	5,2	-49,8	6,5	-37,82
7,9	-27,94	4,8	-53,55	5,7	-33,47	7,4	-37,71
8,0	-28,06	6,5	-30,67	6,5	-36,23	8,0	-8,34

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).



**Tabela 8** Energia de interação entre IC-trans e OG, (kcal/mol) para um ROG de 47,3%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 0%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 25%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 52%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 80%)
2,6	-42,18	3,2	-35,38	3,2	-65,57	4,1	-19,2
2,6	-42,2	3,5	-34,65	4,1	-33,1	4,1	-53,11
2,8	-41,86	3,5	-34,66	4,4	-60,44	6,7	-14,7
2,9	-45,67	3,8	-51,3	4,8	-32,89	6,9	-32,07
8,2	-27,94	5,0	-35,31	5,8	-40,64	7,0	-40,09
8,4	-27,95	5,2	-29,99	6,1	-38,14	8,5	-7,51

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

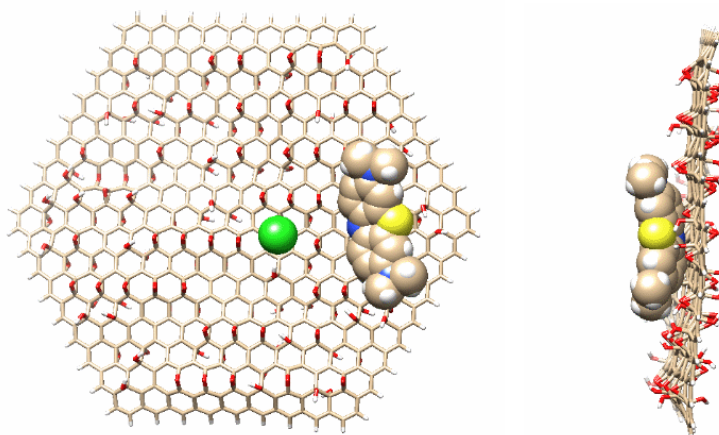
Fonte: Do autor (2021).

A partir dos resultados de energia de interação obtidos para o recobrimento de 47,3% da folha de OG é possível observar que a interação entre o corante AZ e o OG foi mais favorável nas porcentagens de 25% (-54,11 kcal/mol) e 80% (-74,98 kcal/mol) de grupos hidroxilas. Para as demais porcentagens de hidroxilas 0% e 52% as interações mais favoráveis ocorreram ambas para o corante IC de isomeria cis, com -50,5 kcal/mol e -83,65 kcal/mol, respectivamente.

Esses resultados indicam que folhas de OG sintetizadas podem apresentar o recobrimento de 47,3% (com POH de 25% e 80%), pois os resultados obtidos estão coerentes com as informações experimentais, que de acordo com a Tabela 1, indicam que a interação entre AZ e OG apresentam valores mais negativos em  $\Delta G$ .

As Figuras 11 e 12 apresentam as representações dos sistemas com a energia de interação mais favoráveis para a interação entre a folha de OG e o corante AZ.

**Figura 11** – Representação da interação mais favorável entre AZ e a folha de OG.

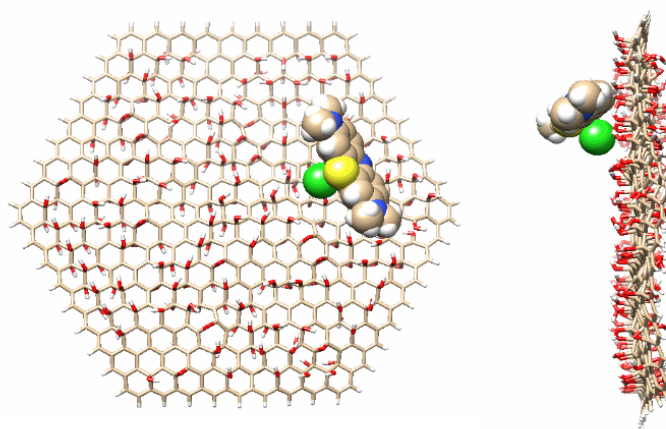


\*Nota-se que o íon cloro não se manteve próximo à estrutura do AZ.

\*POH de 25% e ROG de 47,3%.

Fonte: Do autor (2021).

**Figura 12** – Representação da interação mais favorável entre AZ e a folha de OG.



\*Curiosamente, a posição da molécula de AZ não favorece a interação entre os anéis aromáticos e a superfície do modelo de OG.

\* POH de 80% e ROG de 47,3%.

Fonte: Do autor (2021).

As Tabelas 9 a 11 apresentam os resultados obtidos para a interação entre os corantes AZ e IC com folha de OG contendo um ROG de 53,9%.

**Tabela 9** Energia de interação entre AZ e OG, (kcal/mol) para um ROG de 53,9%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 0%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 25%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 52%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 80%)
2,8	-43,09	2,5	-98,58	3,8	-64,19	2,5	-32,95
2,8	-43,1	3,0	-50,56	4,0	-104,66	2,7	-21,05
3,7	-20,5	4,5	-43,84	5,1	-60,01	3,0	-14,71
4,1	-45,6	4,6	-98,91	5,5	-59,76	4,0	-71,44
6,3	-43,1	6,4	-91,18	8,6	-36,68	5,1	-79,03
6,6	-39,22	12,5	-83,72	8,7	-36,9	5,3	-75,73

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

**Tabela 10** Energia de interação entre IC-cis e OG, (kcal/mol) para um ROG de 53,9%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 0%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 25%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 52%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 80%)
2,7	-44,72	2,7	-105	2,8	-85,01	2,8	-17,49
3,1	-27,39	2,7	-113,55	3,8	-37,1	3,0	-16,77
3,1	-39,69	2,8	-116,86	4,2	-59,32	3,0	-17,36
3,2	-38,54	2,9	-111,54	4,5	-66,42	4,2	-71,69
4,4	-47,37	3,2	-109,06	6,0	-55,62	5,0	-76,21
7,2	-27,54	6,1	-84,02	6,0	-68,27	5,8	-73,77

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

**Tabela 11** Energia de interação entre IC-trans e OG, (kcal/mol) para um ROG de 53,9%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 0%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 25%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 52%)	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol (POH 80%)
3,2	-33,35	2,7	-97,19	3,1	-60,21	2,8	-18,01
3,4	-37,73	3,1	-94,82	3,6	-59,14	3,3	-12,92
4,1	-41,74	3,3	-98,16	3,7	-55,46	4,8	-18,49
5,0	-49,52	3,4	-96,48	5,6	-49,37	5,1	-117,47
6,9	-24,7	3,5	-101,67	5,8	-41,74	7,7	-43,23
7,2	-17,3	5,1	-90,76	6,3	-53,94	9,0	-66,62

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

Para o recobrimento de 53,9% os valores de energia de interação mostram que para 52% de grupos hidroxilas a interação é mais favorável para o AZ, pois o valor de energia de interação foi de -104,66 kcal/mol que é mais negativo que qualquer outro valor de energia de interação para o IC nessa porcentagem de hidroxila.

Para as outras porcentagens de grupos hidroxilas o isômero IC-cis foi mais favorável para 25% (-116,86 kcal/mol) e o isômero IC-trans foi mais favorável para 0% (-49,52 kcal/mol) e 80% (-117,47 kcal/mol).

Esses resultados indicam que folhas de OG sintetizadas podem apresentar o recobrimento de 53,9% (com POH de 52%), pois os resultados obtidos estão coerentes com as informações experimentais, que de acordo com a Tabela 1, indicam que a interação entre AZ e OG apresentam valores mais negativos em  $\Delta G$ .

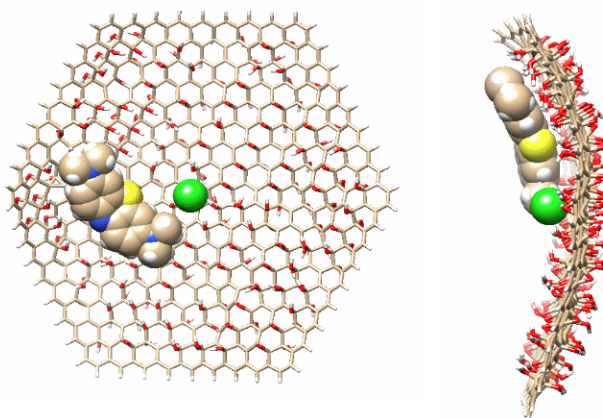
A partir dos resultados obtidos é possível observar que há uma tendência de aumento na energia de interação com o aumento no valor de recobrimento para as folhas de óxido de grafeno, isso ocorre para ambos os corantes estudados o que é plenamente coerente à informação experimental, em especial para o AZ (YAN et al., 2014).

É observado que a faixa de porcentagem de hidroxilas onde as interações são mais favoráveis tanto para o AZ quanto para o IC varia de 25% a 50% de POH. Para as porcentagens de POH de 0% e cerca de 80% as energias de interação tendem a serem menores.

A situação mais favorável para o corante AZ ocorre com um recobrimento de 53,9% e uma porcentagem de hidroxilas de cerca de 52%, para essa situação a energia de interação é de -104,66 kcal/mol. Nesta situação a adsorção do AZ é mais favorável que a adsorção do IC tanto na forma cis como na forma trans, e independente da posição inicial do sistema.

A Figura 13 apresenta a representação do sistema com a energia de interação mais favorável para a interação entre a folha de OG e o corante AZ. Curiosamente, o íon cloro não se manteve próximo à molécula de AZ. Torna-se difícil avaliar se a estabilização ocorreu também em função de uma contribuição relacionada à adsorção do íon cloro à superfície do modelo de OG. Observa-se, no entanto, uma posição espacial do AZ na superfície do modelo de OG que favorece a interação entre os anéis dessa substância e a superfície do modelo de OG.

**Figura 13** – Representação da interação mais favorável entre AZ e a folha de OG.



\*POH de 52% e ROG de 53,9%.

Fonte: Do autor (2021).

O óxido de grafeno apresentou capacidade de adsorção para ambos os corantes, isto está relacionado a presença dos grupos oxigenados em sua estrutura e como é possível observar a adsorção se torna mais favorável com o aumento no recobrimento da folha de OG. Outro fator que contribui para o processo de adsorção é a área superficial externa que o material apresenta, fornecendo mais regiões para a adsorção do adsorvato.

Com relação as distâncias entre os centros de massa obtidos após as otimizações não é possível dizer que as menores distâncias fornecem interações mais favoráveis pois os corantes estão em locais diferentes sobre e superfície do OG. A intensidade das interações entre as

folhas de OG e os corantes são determinadas pelas interações existentes entre o corante e o pedaço da superfície de OG onde os corantes se encontram, como a estrutura do OG é amorfa ocorrem diferentes tipos de interações nos sistemas que são dependentes da superfície do OG.

Diversas interações podem ser responsáveis pela estabilização dos sistemas supramoleculares estudados. Devido à presença de anéis aromáticos na superfície das folhas de OG e nas estruturas dos adsorvatos, podem ter ocorrido interações do tipo empilhamento  $\pi$ - $\pi$ . Outros tipos de interações que podem ter estabilizados os sistemas são ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo.

Ao analisar os valores de energia de interação, visualizar as geometrias dos sistemas otimizados e considerar as características dos sistemas pode-se dizer que o processo de adsorção que ocorreu nos sistemas foi a adsorção física. Como a adsorção física é considerada inespecífica, ela pode ocorrer em toda a superfície do adsorvente. Como não ocorrem quebra ou formação de ligações, não ocorre a alteração da natureza química do adsorvato (NASCIMENTO, et al., 2014).

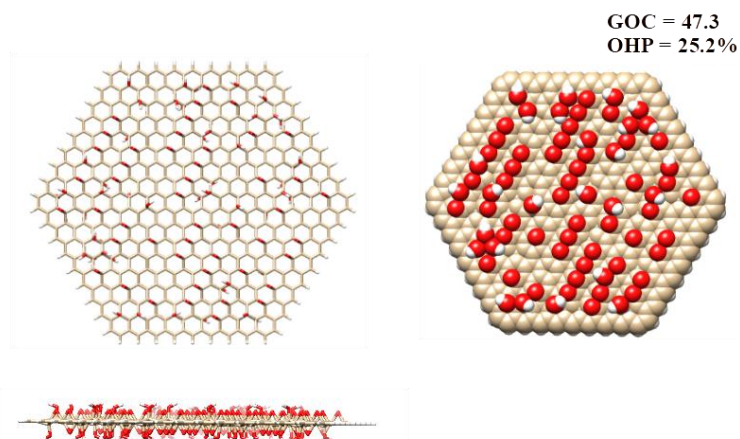
Os resultados obtidos pela adsorção entre as folhas de OG e os corantes foram analisados, sendo escolhidas as folhas de OG que apresentaram interação mais favorável para o AZ do que para o IC (como observado nos dados experimentais), considerando um mesmo recobrimento da estrutura de OG (ROG) e uma mesma porcentagem de grupos oxigenados. As folhas de OG que apresentaram interação mais favorável com o corante azul de metileno foram aplicadas nas simulações para a avaliação da adsorção destas com os pesticidas clorpirifós e sulfoxaflor.

### **5.3 Estudo da adsorção para os pesticidas sulfoxaflor e clorpirifós**

Além da folha de OG que apresentou a interação mais favorável para o AZ, a avaliação da adsorção com os pesticidas clorpirifós e sulfoxaflor também foi feita com as outras duas estruturas de OG que apresentaram energia de interação mais favoráveis para o corante. Portanto, foram investigadas as interações, por meio de xTB (ALPB), de CPF e SFX com os seguintes modelos de OG: ROG = 47,3%, POH = 25% e POH = 80%, ROG = 53,9% e POH = 52%.

As Figuras 14, 15 e 16 apresentam as estruturas de partida de óxido de grafeno que se apresentaram como melhores adsorventes para o AZ e que foram utilizadas para o estudo da adsorção dos pesticidas.

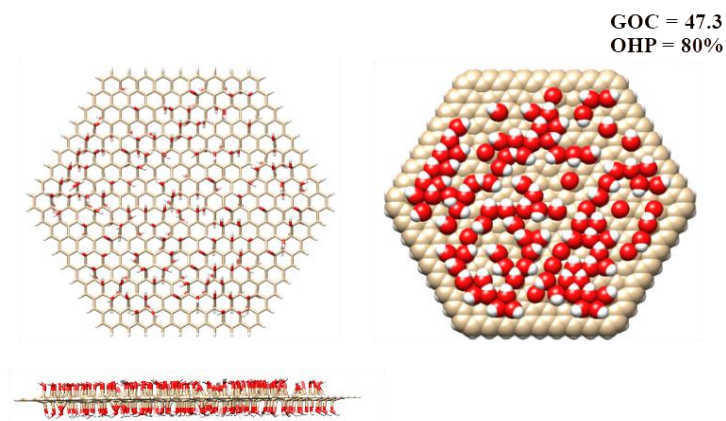
**Figura 14** – Estruturas de OG utilizadas para adsorção com os pesticidas.



\*ROG de 47,3% e % POH de 25%.

Fonte: Do autor (2021).

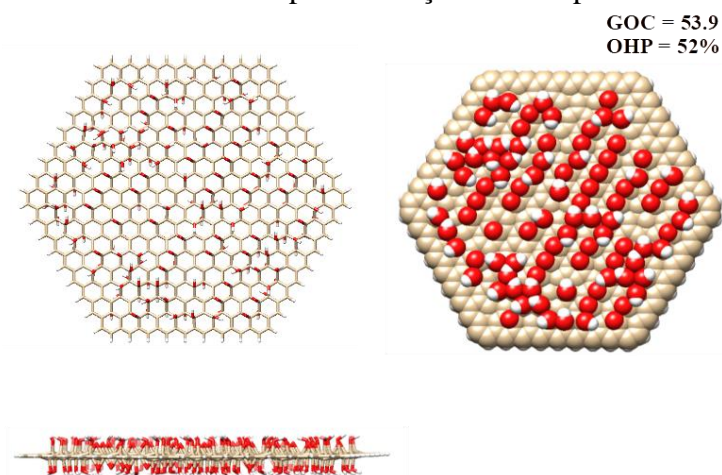
**Figura 15** – Estruturas de OG utilizadas para adsorção com os pesticidas.



\*ROG 47,3% e % POH de 80%.

Fonte: Do autor (2021).

**Figura 16** – Estruturas de OG utilizadas para adsorção com os pesticidas.



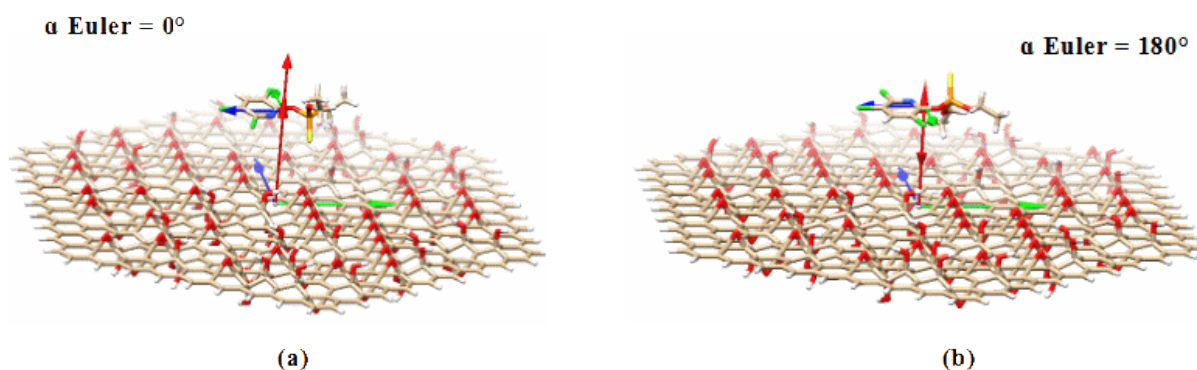
\*ROG de 53,9% e % POH 52%.

Fonte: Do autor (2021).

Para esta parte do estudo, também foram investigadas posições de partida distintas em relação à rotação ao longo do eixo de inércia do CPF e SFX associadas ao menor momento de inércia. O parâmetro supramolecular relacionado a tais informações corresponde ao ângulo  $\alpha$ -Euler.

Para as simulações entre as folhas de OG escolhidas e os pesticidas SFX e CPF foi feita a variação do ângulo  $\alpha$ -Euler em  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , a Figura 17 ilustra esta alteração no ângulo. Esta variação no ângulo foi feita pelo fato de os pesticidas não serem compostos simétricos, sendo que essa variação permitiu que a interação entre as folhas de OG e os pesticidas fosse mais amplamente estudada.

**Figura 17** – Representação da alteração do ângulo Alpha Euler em: (a)  $0^\circ$  e (b)  $180^\circ$ .



\*Eixos obtidos a partir da execução do software UD-APARM. Representação tridimensional obtida a pelo software Chimera.

Fonte: Do autor (2021).



As Tabelas 12 e 13 apresentam os valores de energia de interação para as simulações entre as folhas de OG (que forneceram valores de energia de interação mais favoráveis para o corante azul de metileno) e os pesticidas sulfoxaflor e clorpirifós.

**Tabela 12** Energia de interação, entre SFX e a folha de OG para um ROG de 47,3%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol
$\alpha = 0^\circ$	(POH 25%)	$\alpha = 0^\circ$	(POH 80%)	$\alpha = 0^\circ$	(POH 25%)	$\alpha = 0^\circ$	(POH 80%)
4,0	-280,77	4,4	-289,94	3,7	-302,67	3,9	-292,52
4,0	-290,76	4,4	-289,94	4,2	-297,8	5,3	-299,7
4,1	-278,58	4,4	-312,83	4,4	-294,72	6,4	-276,72
4,3	-287,99	6,0	-280,52	4,7	-293,31	6,6	-280,11
4,6	-278,12	6,1	-278,11	4,8	-291,85	8,4	-271,38
6,0	-283,3	9,0	-271,51	5,1	-296,56	8,4	-271,74

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

**Tabela 13** Energia de interação, entre CPF e a folha de OG para um ROG de 47,3%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol
$\alpha = 0^\circ$	(POH 25%)	$\alpha = 0^\circ$	(POH 80%)	$\alpha = 180^\circ$	(POH 25%)	$\alpha = 0^\circ$	(POH 80%)
3,6	-39,07	3,0	-14,09	3,9	-36,19	3,8	-30,05
3,8	-39,39	3,6	-73,38	3,9	-37,46	3,9	-85,17
3,8	-41,45	3,6	-73,45	5,6	-35,99	4,7	-11,12
4,0	-38,26	3,7	-8,37	7,2	-35,93	4,8	-18,56
4,9	-40,62	3,8	-30,33	8,0	-37,39	4,8	-82,58
4,9	-40,82	7,2	-5,77	10,1	-23,71	7,2	-16,97

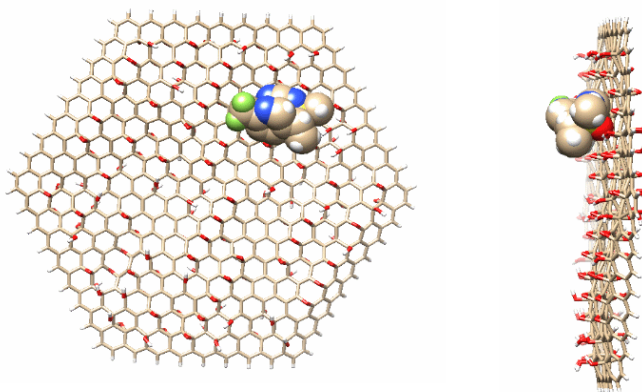
Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

A interação com a folha de OG com recobrimento de 47,3% é favorável para ambos os pesticidas estudados. Os valores de energia de interação mostram que para esse recobrimento a interação é muito mais favorável com o sulfoxaflor.

Na porcentagem de hidroxila de 25% a interação mais favorável para o SFX ocorre com o ângulo alfa de  $180^\circ$  (-302,67 kcal/mol) e na porcentagem de 80 % de hidroxila para o ângulo alfa de  $0^\circ$  é a mais favorável (-312,83 kcal/mol). As Figuras 18 e 19 apresentam as representações dos sistemas com a energia de interação mais favoráveis para a interação entre a folha de OG e o corante SFX.

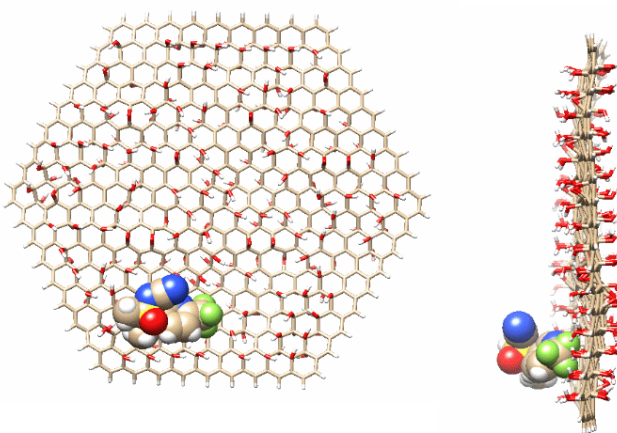
**Figura 18** – Representação da interação mais favorável entre SFX e a folha de OG.



\*POH de 25% e ROG de 47,3% e  $\alpha = 180^\circ$ .

Fonte: Do autor (2021).

**Figura 19** – Representação da interação mais favorável entre SFX e a folha de OG.



\*POH de 80% e ROG de 47,3% e  $\alpha = 0^\circ$ .

Fonte: Do autor (2021).

As Tabelas 14 e 15 apresentam a energia de interação para o recobrimento de 53,9% e porcentagem de hidroxila de 52%.

**Tabela 14** Energia de interação, entre SFX e a folha de OG para um ROG de 53,9%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol
$\alpha = 0^\circ$	(POH 52%)	$\alpha = 180^\circ$	(POH 52%)
4,7	-291,25	2,8	-310,43
4,8	-308	2,8	-310,43
5,8	-307,63	4,1	-302,93
6,6	-283,98	5,9	-313,28
7,8	-299,42	6,3	-308,83
7,9	-289,72	6,3	-304,35

Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

**Tabela 15** Energia de interação, entre CPF e a folha de OG para um ROG de 53,9%.

$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol	$Z^*$ (Å)	$\Delta E_{ALPB}$ kcal/mol
$\alpha = 0^\circ$	(POH 52%)	$\alpha = 180^\circ$	(POH 52%)
2,8	-43,67	3,4	-51,06
3,6	-60,61	3,5	-48,86
3,9	-50,82	3,8	-44,35
5,6	-86,3	5,5	-108
5,9	-25,57	5,9	-56,26
6,3	-74,12	7,5	-30,5

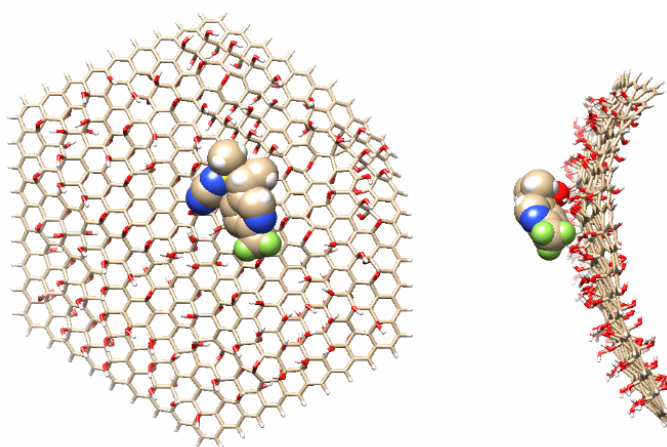
Z: Distância Final entre centros de massa (Å).

Fonte: Do autor (2021).

Para o recobrimento de 53,9% a interação do OG com o sulfoxaflor também é muito mais favorável do que com o clorpirifós. Assim como ocorreu com os corantes a interação com os pesticidas se torna mais favorável a medida que se aumenta o recobrimento da folha.

A interação mais favorável entre as folhas de OG e os pesticidas ocorre para o sulfoxaflor no recobrimento de 53,9% com porcentagem de hidroxila de 52% e um ângulo alfa de  $180^\circ$ , com uma energia de interação de  $-313,28$  kcal/mol. A Figura 20 apresenta a estrutura final otimizada para esta interação.

**Figura 20** – Representação da interação mais favorável entre SFX e a folha de OG.



\*POH de 52% e ROG de 53,9% e  $\alpha = 180^\circ$ .

Fonte: Do autor (2021).

De acordo com os dados das Tabelas 12 e 13, para  $ROG = 47,3\%$ , é possível identificar uma distinção entre  $\Delta E_{ALPB}$  para  $POH = 25$  e  $80\%$ . O aumento no número de grupos hidroxila no modelo OG aumenta ligeiramente  $\Delta E_{ALPB}$  para SFX...OG de  $-302,67$  para  $-312$  kcal mol<sup>-1</sup> e aumenta  $\Delta E_{ALPB}$  significativamente para CPF...OG de  $-40,82$  a  $-85,17$  kcal mol<sup>-1</sup>.

Quando comparamos os dados das Tabelas 12 a 15, pode-se afirmar que o aumento da cobertura (ROG) aumenta, em geral, a interação (com valores mais negativos) entre as folhas de OG e os pesticidas. Quando os dados obtidos a partir de uma orientação inicial distinta em relação ao ângulo  $\alpha$ -Euler são focalizados, uma tendência geral não pode ser prontamente abordada.

Assim como foi observado para os sistemas contendo os corantes, não é possível estabelecer uma relação entre a distância final (entre os centros de massa dos pesticidas e as folhas de OG) e os valores de energia de interação, devido a característica amorfa da superfície das folhas de OG.

Pela presença de anéis aromáticos na superfície das folhas de OG e nas estruturas dos adsorvatos interações do tipo empilhamento  $\pi$ - $\pi$  podem ter ocorrido. Outros tipos de interações que podem ter estabilizados os sistemas são ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo.

Os dados indicam que SFX forma arranjos mais estáveis com OG do que CPF quando modelos representativos de OG são empregados nas investigações teóricas. De acordo com nossos achados, o aumento na cobertura aumentou as interações (torna  $\Delta E_{ALPB}$  mais negativo) para ambos os pesticidas SFX e CPF.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estruturas de óxido de grafeno são conhecidas por serem diretamente dependentes dos métodos de síntese utilizados, este fato torna difícil a aplicação destes compostos em estudos teóricos. A elaboração de métodos para construção e validação de estruturas teóricas permite que diversos estudos possam ser realizados e replicados.

A aplicação de estruturas de óxido de grafeno obtidas a partir de cálculos teóricos em processos de adsorção dos pesticidas clorpirifós e sulfoxaflor foi realizada. Para isso foram construídas estruturas de OG contendo diferentes porcentagens de recobrimento e grupos hidroxilas.

Para validação da escolha de estruturas que representem estruturas reais foram utilizados dados experimentais de adsorção dos corantes azul de metileno e Índigo carmim. As estruturas de OG que obtiveram uma adsorção mais favorável com o corante azul de metileno – como é observado em dados experimentais – contém o ROG de 47,3% com POH de 25% e de 80% e o ROG de 53,9% com POH 52%. Essas estruturas foram aplicadas na adsorção teórica dos pesticidas sulfoxaflor e clorpirifós.

Os resultados demonstraram que para as três estruturas de OG a adsorção foi favorável para os dois pesticidas, ocorrendo uma interação muito mais favorável para o sulfoxaflor. Os sistemas estudados foram estabilizados pela ocorrência de diferentes interações.

A aplicação do método Semi-empírico GFN-xTB se mostrou eficiente para o estudo dos sistemas, por apresentar resultados coerentes com os obtidos experimentalmente, como o aumento da energia de interação com o aumento no valor de recobrimento das estruturas de OG e a obtenção de interação mais favorável com o corante AZ quando dados representativos de sistemas reais foram alcançados.

Finalmente, é importante salientar que ao longo da execução da presente proposta de pesquisa, foi desenvolvido o software GO-MODEL (Anconi, CPA, 2021, registrado no NINTEC/UFLA). Foi produzido um artigo científico contendo interação de defensivos agrícolas (que incluem o clorpirifós) e ciclodextrina, ANEXO C (de forma independente do trabalho central). E foi também desenvolvido um artigo relacionado diretamente ao tema da dissertação (ANEXO D) contendo parte experimental desenvolvida em colaboração com orientado do Prof. Dr. Mário César Guerreiro, professor do Departamento de Química da UFLA.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, R. V. A.; GUERREIRO, M. C. **Obtenção do óxido de grafeno com superfície modificada para aplicações em catálise ambiental**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG. 2020.
- ARIAS, A. R. L.; BUSS, D. F.; ALBUQUERQUE, C.; INÁCIO, A. F.; FREIRE, M. M.; EGLER, M.; MAGNAI, R.; BAPTISTA, D. F. **Utilização de Bioindicadores na Avaliação de Impacto e no Monitoramento da Contaminação de Rios e Córregos por Agrotóxicos**. *Ciência & Saúde Coletiva*, vol.12, n. 1, p. 61-72, 2007.
- ANCONI, C. P. A. **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*, v. 5, n. 10, p. 5013–5025, 2020.
- ANVISA. C20 – **Clorpirifós**. 11/06/2016. Disponível em: <  
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C20%2B%2Bclorpirif%25C3%25B3s.pdf/f8ddca3d-4e17-4cea-a3d2-d8c5babe36ae>>. Acessado em: 20 de junho de 2020.
- ANVISA. S19 – **Sulfoxaflor**. 28/12/2018. Disponível em:  
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/S19+%E2%80%93+SULFOXAFLORE/86214cb1-380f-436f-a73b-d6ed9a811cd0>. Acessado em: 18 de junho de 2020.
- 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*, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019.
- BASALYGA, D. M.; LATOUR, R. A. **Theoretical analysis of adsorption thermodynamics for charged peptide residues on SAM surfaces of varying functionality**. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 64, p. 120–130, 2003.
- BANNWARTH, C. et al. **Extended tight-binding quantum chemistry methods**. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 11, n. 2, p. 1–49, 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*, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019.
- BHALLA, V. **Supramolecular Chemistry: From Mol1 V**. Bhalla, Resonance, 2018, 23, 277–290. *Molecular Machines*. Resonance, v. 23, n. 3, p. 277–290, 2018.

BOMBARDI, L. M. **Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexão com a União Europeia.** São Paulo, USP. p. 296, 2017.

BRODIE, B. C. **On the Atomic Weight of Graphite.** Philosophical Transactions of the Royal Society A, v. 149, p. 249–259, 1859.

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. **Modeling of Graphite oxide.** American Chemical Society, v. 130, p. 10697–10701, 2008.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. **Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint.** Chemical Society Reviews, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2013.

COGO, L. A. **A Influência do Organofosforado Clorpirifós no Sistema Vestibular de Cobaias.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS. 2013.

DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, C. W., RUOFF, R. S. **The chemistry of graphene oxide.** Chemical Society Reviews, v. 39, p. 228–240, 2010.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. **Graphene Synthesis: Relationship to Applications.** Nanoscale, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. **Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited.** Journal of Molecular Liquids, v. 225, p. 137–146, 2017.

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, v. 13, n. 5, p. 1989–2009, 2017.

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

HARRACHE, Z. et al. **Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon.** Microchemical Journal, v. 144, n. September 2018, p. 180–189, 2019.

HUMMERS, W. S. J.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide.** Journal of the American Chemical Society, v. 80, p. 1339–1339, 1958.



JUSTH, N. et al. **Thermal analysis of the improved Hummers' synthesis of graphene oxide.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 131, n. 3, p. 2267–2272, 2018.

KEKES, T.; TZIA, C. **Adsorption of indigo carmine on functional chitosan and  $\beta$ -cyclodextrin/chitosan beads: Equilibrium, kinetics and mechanism studies.** *Journal of Environmental Management*, v. 262, n. November 2019, p. 110372, 2020.

KLÍMOVÁ, K. et al. **Graphene Oxide Sorption Capacity toward Elements over the Whole Periodic Table: A Comparative Study.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 42, p. 24203–24212, 2016.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. **Graphene Oxide and its Application as an Adsorbent for Wastewater Treatment.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 89, n. 2, p. 196–205, 2014.

LANGMUIR, I. **The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361–1403, 1919.

LERF, A.; KLINOWSKI, J.; HE, H.; FORSTER, M. **A New Structural Model for Graphite Oxide.** *1517 Chemical Physics Letters*, v. 287, p. 53–56, 1998.

LI, Y. et al. **Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites.** *Carbohydrate Polymers*, v. 95, n. 1, p. 501–507, 2013.

LIMA, E. C. et al. **A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 273, p. 425–434, 2019.

MARASCHIN, T. G. **Preparação de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e Dispersão em Matriz Polimérica Biodegradável.** Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2016.

MELLO, F. A.; OLIVO, A. M. **Recursos Hídricos: Poluição, Escassez, Qualidade Microbiológica e Química da Água.** *Colloquium Vitae*, vol. 8, n. Especial, Jul/Dez, 2016, p. 36-42.

MILONJIĆ, S. K. A. **A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption.** *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 72, p. 1363–1367, 2007.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química e Modelagem Molecular, São Paulo**. Editora Livraria da Física, 2007.

MORIMOTO, N. et al. **Real-Time, in Situ Monitoring of the Oxidation of Graphite: Lessons Learned**. Chemistry of Materials, v. 29, n. 5, p. 2150–2156, 2017.

MORIMOTO, N., HIDEYUKI, S., TAKEUCHI, Y., KAWAGUCHI, S., KUNISU, M., BIELAWSKI, C. W., NISHINA, Y. **Real-Time, in Situ Monitoring of the Oxidation of Graphite: Lessons Learned**. Chemistry of Materials, n. 29, p. 2150-2156, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **The Future Role of Pesticides in US Agriculture**. Washington, D.C.: National Academy Press, 2000.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. **Electric Field Effect in Atomically thin Carbon Films**. Science, 2004.

OLIVEIRA, M. M. **Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?** Química Nova. v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

PEREIRA, A.A.S.; MACEDO, L. R.; SILVA, A. M.; SANTOS, A. A. **Avaliação da Qualidade da Água do Ribeirão São João, em Campo Belo Minas Gerais, sob Interferência do Efluente Tratado do Abate de Bovinos e Suínos**. Natureza on line, Ribeirão São João, p. 101-105, nov./abr. 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, S.; BHANUREKA, M. **Graphene Based Piezo Resistive Sensor Fabrication and its Characterization**. Second International Conference on Recent Advances in Science & Engineering. 2015.

SHIH, CHIH-JEN; LIN, S.; SHARMA, R.; STRANO, M. S.; BLANKSCHTEIN, D. **Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions: A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study**. Langmuir, v. 28, p. 235–241, 2012.

SHI, H. et al. **Methylene blue adsorption from aqueous solution by magnetic cellulose/graphene oxide composite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 1108–1118, 2014.

SILVA, J. G. **Clorpirifós Durante a Gestação: Risco aos Descendentes?** Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2017.

SILVA, M. F. O.; COSTA, L. M. **A Indústria de Defensivos Agrícolas**, Rio de Janeiro, BNDES, v. 35, p. 233–276, 2012.

SOCIEDADE RURAL DO PARANÁ. **Sulfoxaflor, O Governo Impõe Restrições de uso a novos Defensivos Agrícolas.** 22/07/2019. Disponível em: <https://srp.com.br/artigo/sulfoxaflor>. Acessado em 19 de junho de 2020.

SPARKS, T. C.; WATSON, G. B.; LOSO, M. R.; GENG, C.; BABCOCK, J. M.; THOMAS, J. D. **Sulfoxaflor and the Sulfoximine Insecticides: Chemistry, mode of action and basis for efficacy on resistant insects**, v. 107, p. 1–7, 2013.

STAUDENMAIER, L. **Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1988.

STEWART, J. J. P. **Optimization of parameters for semiempirical methods VI: More modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters.** *Journal of Molecular Modeling*, v. 19, n. 1, p. 1–32, 2013.

THANGAVEL, S.; VENUGOPAL, G. **Understanding the adsorption property of graphene-oxide with different degrees of oxidation levels.** *Powder Technology*, v. 257, p. 141–148, 2014.

THOMAS, J. M. **Textbook errors, 29 the existence of endothermic adsorption guest author.** *Journal of Chemical Education*, v. 38, n. 3, p. 138–139, 1961.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. C. **Análise da Contaminação dos Sistemas Hídricos por Agrotóxicos numa Pequena Comunidade Rural do Sudeste do Brasil.** *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, vol. 22, n. 11, nov, 2006, p. 2391-2399.

ÍNDIGO-CARMIM. In: **WIKIPÉDIA**, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2020. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=%C3%8Dndigo-carmim&oldid=57337469>>. Acesso em: 24 de novembro de 2020.

WANG, Z. et al. **Machine learning method for tight-binding Hamiltonian parameterization from ab-initio band structure**. npj Computational Materials, v. 7, n. 1, 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to Highly Hazardous Pesticides: a Major Public Health Concern**, 2019.

YAN, H. et al. **Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue**. Journal of Hazardous Materials, v. 268, p. 191–198, 2014.

YOUSSEF, A. M., EL-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. **“Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions”**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 235, p. 153. 2004.

## ANEXO A – DADOS OBTIDOS PARA A ADSORÇÃO EXPERIMENTAL

**Tabela A1.** Concentração inicial de adsorvato ( $C_0$ ), concentração de adsorvato no equilíbrio ( $C_e$ ) e capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para o sistema Azul de Metileno (AZ) / Óxido de Grafeno (OG). Condições: massa adsorvente 10,0 mg, Volume da solução adsorvente: 25mL.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	15 °C		25 °C		35 °C	
	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
10,55	0,0390	26,28	0,0190	26,328	0,015	26,34
32,41	0,1300	80,7	0,1100	80,75	0,11	80,75
46,65	0,1930	116,1	0,1730	116,2	0,093	116,4
106,5	2,600	259,8	2,480	260,1	2,236	260,7

**Tabela A2.** Dados para Isoterma de Langmuir\*. Sistema: Azul de metileno (AZ)/Óxido de Grafeno (OG).

$$*\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L}$$

**Tabela A3.** Concentração inicial de adsorvato ( $C_0$ ), concentração de adsorvato no equilíbrio ( $C_e$ ) e capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para o sistema Índigo Carmim (IC) / Óxido de Grafeno (OG). Condições: massa adsorvente 10,0 mg, Volume da solução adsorvente: 25mL.

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	15 °C		25 °C		35 °C	
	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
14,33	0,2400	35,23	0,06100	35,67	0,008822	35,80
33,12	0,7340	80,97	0,7206	81,00	0,5325	81,47
52,16	2,873	123,2	1,631	126,3	1,590	126,4
103,5	35,58	169,8	28,01	188,7	21,80	204,3

**Tabela A4.** Dados para Isoterma de Langmuir\*. Sistema: Índigo Carmim (IC)/Óxido de Grafeno (OG)

T(K)	$1/q_{\max}$ (mg <sup>-1</sup> )	$1/(q_{\max} K_L)$ (L <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{\max}$ (mg)	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )
288	0,005647	0,004947	0,9998	177,1	1,141
298	0,005171	0,003653	0,9995	193,4	1,415
308	0,004766	0,003011	0,9983	209,8	1,583

$$*\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}K_L}$$

## ANEXO B – PARÂMETROS INICIAIS UTILIZADOS NO UD-APARM

**Tabela B1** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e IC-cis estudados para OGC de 10,3%.

ROG	r	Polar	Azimutal	Alpha Euler	Beta Euler	Gamma Euler
ROG 10,3% e POH de 0%	5	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	7,8	60	120	180	90	25
ROG 10,3% e POH de 0%	10	60	120	180	90	25
ROG 10,3% e POH de 0%	13	60	120	180	90	25
ROG 10,3% e POH de 25%	5	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	5,5	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 25%	8	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 25%	11	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 50%	5,2	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	7	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 50%	9	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 50%	12	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 82%	5	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	7	55	200	180	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	10	55	200	180	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	13	55	200	180	90	0

ROG: recobrimento da folha de OG  
POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B2** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e IC-cis estudados para ROG de 47,3%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 47,3% e POH de 0%	5	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 0%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 0%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 0%	6,2	35	60	180	90	160
ROG 47,3% e POH de 0%	8	35	60	180	90	160
ROG 47,3% e POH de 0%	11	35	60	180	90	160
ROG 47,3% e POH de 25,2%	5	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	13	65	91	180	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	15	65	91	180	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	18	65	91	180	92	163
ROG 47,3% e POH de 52%	5,2	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	11	61	262	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	13	61	262	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	16	61	262	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	5,8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	13,8	66	271	180	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	16	66	271	180	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	19	66	271	180	92	0

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas



**Tabela B3** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e IC-cis estudados para ROG de 53,9%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 53,9% e POH de 0%	5	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 0%	8	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 0%	11	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 0%	11	66	160	180	90	32
ROG 53,9% e POH de 0%	14	66	160	180	90	32
ROG 53,9% e POH de 0%	17	66	160	180	90	32
ROG 53,9% e POH de 25,2%	5	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 25,2%	8	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 25,2%	11	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 25,2%	5	20	235	180	90	319
ROG 53,9% e POH de 25,2%	8	20	235	180	90	319
ROG 53,9% e POH de 25,2%	11	20	235	180	90	319
ROG 53,9% e POH de 52%	5	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	8	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	11	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	9	125	18	0	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	12	125	18	0	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	15	125	18	0	90	265
ROG 53,9% e POH de 80%	5,6	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 80%	8	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 80%	11	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 80%	16	73	206	180	90	86
ROG 53,9% e POH de 80%	18	73	206	180	90	86
ROG 53,9% e POH de 80%	21	73	206	180	90	86

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B4** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e IC-trans estudados para ROG de 10,3%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 10,3% e POH de 0%	5	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	7,8	60	120	180	90	25
ROG 10,3% e POH de 0%	10	60	120	180	90	25
ROG 10,3% e POH de 0%	13	60	120	180	90	25
ROG 10,3% e POH de 25%	5	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	6	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 25%	8	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 25%	11	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 50%	5,2	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	7	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 50%	10	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 50%	13	45	270	180	90	30
ROG 10,3% e POH de 82%	5	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	7	55	200	180	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	10	55	200	180	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	13	55	200	180	90	0

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B5** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e IC-trans estudados para ROG de 47,3%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 47,3% e POH de 0%	5,2	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 0%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 0%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 0%	6,2	35	60	180	90	160
ROG 47,3% e POH de 0%	8	35	60	180	90	160
ROG 47,3% e POH de 0%	11	35	60	180	90	160
ROG 47,3% e POH de 25,2%	5	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	13	65	91	180	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	15	65	91	180	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	18	65	91	180	92	163
ROG 47,3% e POH de 52%	5,2	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	11,8	61	262	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	13	61	262	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	16	61	262	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	6	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	13,8	66	271	180	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	16	66	271	180	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	19	66	271	180	92	0

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B6** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e IC-trans estudados para ROG de 53,9%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 53,9% e POH de 0%	5,2	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 0%	8	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 0%	11	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 0%	11	66	160	180	90	32
ROG 53,9% e POH de 0%	14	66	160	180	90	32
ROG 53,9% e POH de 0%	17	66	160	180	90	32
ROG 53,9% e POH de 25,2%	5	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 25,2%	8	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 25,2%	11	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 25,2%	5	20	235	180	90	319
ROG 53,9% e POH de 25,2%	8	20	235	180	90	319
ROG 53,9% e POH de 25,2%	11	20	235	180	90	319
ROG 53,9% e POH de 52%	5,2	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	8	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	11	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	9,2	125	18	0	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	12	125	18	0	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	15	125	18	0	90	265
ROG 53,9% e POH de 80%	6,4	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 80%	8	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 80%	11	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 80%	16	73	206	180	90	86
ROG 53,9% e POH de 80%	18	73	206	180	90	86
ROG 53,9% e POH de 80%	21	73	206	180	90	86

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B7** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e AZ estudados para ROG de 10,3%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 10,3% e POH de 0%	5	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	7,2	60	120	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	10	60	120	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 0%	13	60	120	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	5	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	5	45	270	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	8	45	270	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 25%	11	45	270	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	5,4	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 50%	7,4	45	270	0	90	30
ROG 10,3% e POH de 50%	10	45	270	0	90	30
ROG 10,3% e POH de 50%	13	45	270	0	90	30
ROG 10,3% e POH de 82%	5,6	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	8	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	11	0	0	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	7	55	200	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	10	55	200	0	90	0
ROG 10,3% e POH de 82%	13	55	200	0	90	0

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B8** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e AZ estudados para ROG de 47,3%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 47,3% e POH de 0%	5	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 0%	8	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 0%	11	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 0%	5,6	35	60	0	90	160
ROG 47,3% e POH de 0%	8	25	60	0	90	160
ROG 47,3% e POH de 0%	11	25	60	0	90	160
ROG 47,3% e POH de 25,2%	5,6	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	8	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	11	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	12,8	65	91	12	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	15	65	91	12	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	18	65	91	12	92	163
ROG 47,3% e POH de 52%	5,4	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	8	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	11	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	10,5	61	262	3	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	13	61	262	3	90	0
ROG 47,3% e POH de 52%	16	61	262	3	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	5	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	8	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	11	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	14,6	66	271	8	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	16	66	271	8	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	19	66	271	8	92	0

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B9** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e AZ estudados para ROG de 53,9%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 53,9% e POH de 0%	5	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 0%	8	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 0%	11	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 0%	11	66	160	2	90	32
ROG 53,9% e POH de 0%	14	66	160	2	90	32
ROG 53,9% e POH de 0%	17	66	160	2	90	32
ROG 53,9% e POH de 25,2%	5,2	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 25,2%	8	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 25,2%	11	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 25,2%	5,2	20	235	7	90	319
ROG 53,9% e POH de 25,2%	8	20	235	7	90	319
ROG 53,9% e POH de 25,2%	11	20	235	7	90	319
ROG 53,9% e POH de 52%	5,6	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	8	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	11	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	9,6	125	18	180	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	12	125	18	180	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	15	125	18	180	90	265
ROG 53,9% e POH de 80%	5,8	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 80%	8	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 80%	11	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 80%	18,4	73	206	6	90	86
ROG 53,9% e POH de 80%	21	73	206	6	90	86
ROG 53,9% e POH de 80%	23	73	206	6	90	86

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B10** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e CPF estudados para ROG de 47,3%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 47,3% e POH de 25,2%	5,6	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	8	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	11	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	13,4	65	91	12	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	15	65	91	12	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	18	65	91	12	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	5,6	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	13,4	65	91	180	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	15	65	91	180	92	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	18	65	91	180	92	163
ROG 47,3% e POH de 80%	6	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	8	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	11	0	0	0	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	14,6	66	271	8	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	16	66	271	8	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	19	66	271	8	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	6	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	8	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	11	0	0	180	90	0
ROG 47,3% e POH de 80%	14,6	66	271	180	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	16	66	271	180	92	0
ROG 47,3% e POH de 80%	19	66	271	180	92	0

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas



**Tabela B11** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e CPF estudados para ROG de 53,9%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 53,9% e POH de 52%	5,6	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	8	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	11	0	0	0	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	10	125	18	0	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	12	125	18	0	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	15	125	18	0	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	6,4	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	8	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	11	0	0	180	90	0
ROG 53,9% e POH de 52%	9,6	125	18	180	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	12	125	18	180	90	265
ROG 53,9% e POH de 52%	15	125	18	180	90	265

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B12** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e SFX estudados para ROG de 47,3%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 47,3% e POH de 25,2%	5	0	0	70	80	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	8	0	0	70	80	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	11	0	0	70	80	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	13	65	91	70	82	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	15	65	91	70	82	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	18	65	91	70	82	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	5,8	0	0	250	80	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	8	0	0	250	80	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	11	0	0	250	80	0
ROG 47,3% e POH de 25,2%	13	65	91	250	82	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	15	65	91	250	82	163
ROG 47,3% e POH de 25,2%	18	65	91	250	82	163
ROG 47,3% e POH de 80%	6,4	0	0	70	80	0
ROG 47,3% e POH de 80%	8	0	0	70	80	0
ROG 47,3% e POH de 80%	11	0	0	70	80	0
ROG 47,3% e POH de 80%	14	66	271	70	82	0
ROG 47,3% e POH de 80%	16	66	271	70	82	0
ROG 47,3% e POH de 80%	19	66	271	70	82	0
ROG 47,3% e POH de 80%	6,4	0	0	250	80	0
ROG 47,3% e POH de 80%	8	0	0	250	80	0
ROG 47,3% e POH de 80%	11	0	0	250	80	0
ROG 47,3% e POH de 80%	15	66	271	250	82	0
ROG 47,3% e POH de 80%	16	66	271	250	82	0
ROG 47,3% e POH de 80%	19	66	271	250	82	0

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**Tabela B13** Parâmetros supramoleculares empregados no uso do UD-APARM para os sistemas supramoleculares de partida formados entre OG e SFX estudados para ROG de 53,9%.

<b>ROG</b>	<b>r</b>	<b>Polar</b>	<b>Azimutal</b>	<b>Alpha Euler</b>	<b>Beta Euler</b>	<b>Gamma Euler</b>
ROG 53,9% e POH de 52%	5,6	0	0	70	80	0
ROG 53,9% e POH de 52%	8	0	0	70	80	0
ROG 53,9% e POH de 52%	11	0	0	70	80	0
ROG 53,9% e POH de 52%	10	125	18	70	80	265
ROG 53,9% e POH de 52%	12	125	18	70	80	265
ROG 53,9% e POH de 52%	15	125	18	70	80	265
ROG 53,9% e POH de 52%	6,4	0	0	250	80	0
ROG 53,9% e POH de 52%	8	0	0	250	80	0
ROG 53,9% e POH de 52%	11	0	0	250	80	0
ROG 53,9% e POH de 52%	10	125	18	250	80	265
ROG 53,9% e POH de 52%	12	125	18	250	80	265
ROG 53,9% e POH de 52%	15	125	18	250	80	265

ROG: recobrimento da folha de OG

POH: Porcentagem de hidroxilas

**ANEXO C – xTB-GNF AND A REPRESENTATIVE SUPRAMOLECULAR SET TO  
PREDICT CYCLODEXTRIN-BASED HOST-GUEST BINDING CONSTANTS:  
PHOSPHORUS PESTICIDES CASE STUDY**

Cleber Paulo Andrada Anconi\* and Larissa Cristina Aparecida Souza

<sup>1</sup>University of Lavras, Institute of Natural Sciences, Department of Chemistry, Lavras-MG,

37200-900 Lavras, MG, Brazil;

The stability of relative flexible systems such as those formed by Cyclodextrins (CDs) can be estimated using quantum mechanics and a representative supramolecular set of arrangements. The present work deals with the relatively new extended semiempirical tight-binding model (xTB) to treat CD-based inclusion compounds. We applied the xTB method to a set of arrangements for some representative organophosphorus pesticides included in  $\beta$ -CD. The recently developed UD-APARM software generates on a systematic basis several starting supramolecular systems for which thermodynamic data were evaluated. Our study comprises the systems formed by  $\beta$ -CD and Diazinon (DZN), Parathion (PTN), Methyl parathion (MPTN), and Chlorpyrifos (CPC). Then we address that xTB applied to a representative supramolecular set gave rise to a reliable trend related to the stability of host-guest systems when theoretical and experimental data were compared.

\* Corresponding author: cleberanconi@ufla.br

Keywords: cyclodextrin, organophosphorus pesticides, xTB, UD-APARM

## ANEXO D – INTERACTIONS OF CHLORPYRIFOS AND SULFOXAFLOR WITH GRAPHENE OXIDE MODELS

Larissa Cristina Aparecida Souza<sup>1</sup>, Regis Vinicius Alves de Abreu<sup>1</sup>, Mário César Guerreiro<sup>1</sup>, Juliano Elvis de Oliveira<sup>2</sup>, and Cleber Paulo Andrada Anconi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> University of Lavras, Institute of Natural Sciences, Department of Chemistry, Lavras-MG, 37200-900 Lavras, MG, Brazil;

<sup>2</sup> University of Lavras, School of Engineering, Department of Engineering, Lavras-MG, 37200-900 Lavras, MG, Brazil;

### Abstract

The soil and contaminated water remediation can be carried out through adsorption with Graphene Oxide (GO), which applies to the removal of insecticides. In this context, the evaluation of theoretical parameters related to the use of GO is relevant to understanding and predicting adsorption. In the present work, the interactions of Chlorpyrifos and Sulfoxaflor to GO models, were investigated. We developed the GO-MODEL software to generate cartesian coordinates of GO models, used UD-APARM software to obtain supramolecular starting arrangements and the xTB quantum approach to estimate interaction. We also obtained experimental data related to the adsorption Methylene Blue and Indigo Carmine to select representative GO models. According to our study, the sulfoxaflor present the most favorable interaction with the GO model when compared to Chlorpyrifos for GO structures coherent to the experimental information

\*Corresponding author

**Keywords:** Chlorpyrifos; Sulfoxaflor; Graphene Oxide, xTB, UD-APARM, GO-MODEL