



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
AGÊNCIA DE INOVAÇÃO, EMPREENDEDORISMO, PESQUISA
PÓS-GRADUAÇÃO E INTERNACIONALIZAÇÃO -AGEUFMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA/CCET

ANDREIK PEREIRA DE OLIVEIRA

**GRAFENO INTERAGINDO COM
AGROTÓXICOS: UM ESTUDO DFT**

São Luís - MA

2023

ANDREIK PEREIRA DE OLIVEIRA

Grafeno interagindo com agrotóxicos: um estudo DFT

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini.

São Luís - MA

2023

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Oliveira, Andreik Pereira de.

Grafeno interagindo com agrotóxicos: um estudo DFT /
Andreik Pereira de Oliveira. - 2023.

88 f.

Orientador(a): Silvete Coradi Guerini.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,
2023.

1. Acefato. 2. DFT. 3. Glifosato. 4. Grafeno. I.
Guerini, Silvete Coradi. II. Título.

ANDREIK PEREIRA DE OLIVEIRA

Grafeno interagindo com agrotóxicos: um estudo DFT

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.

Aprovado em 31 de Agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Profa. Dra. Ivana Zanella da Silva
Universidade Franciscana - UFN

Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Para: Deus, meu supremo criador e mantenedor. O Rei dos Reis e SENHOR dos Senhores.

Minha amada e querida esposa Maryana Nascimento Fontes de Oliveira e minha mãe amada Ana Maria Pereira de Oliveira.

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, pois Ele é o autor da minha vida e de todas as minhas conquistas. Ele me faz ver e acreditar nos impossíveis da vida. Me sustentou com seu braço forte, encorajou-me a continuar sempre tentando, mesmo diante das portas que se fecharam diante de mim, inúmeras vezes. Quando logrei êxito ele estava lá, comemorando comigo e me motivando a sempre acreditar que nada, absolutamente nada é impossível para Ele.

À minha amada esposa, Maryana Nascimento Fontes de Oliveira, presente de Deus, pelo seu amor, carinho, dedicação e companheirismo que tornam a minha vida mais serena e entusiasmante.

À minha querida, doce e amável mãe, Ana Maria Pereira de Oliveira, pelos conselhos, correções, incentivos, ensinamentos e muito amor. Por suas incansáveis orações pela minha vida. Por seus esforços para a conquista de minhas formações. Por sempre providenciar o que me era necessário com muito amor, por sempre acreditar nos meus sonhos e me incentivar a sempre ir em busca da realização de cada um deles.

A Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini, por sua majestosa orientação, seu ensino, seus conselhos, dedicação e credibilidade para comigo.

Ao meu ex-orientador, o Prof. Dr. Edvan Moreira, pelo apoio e por todos os conselhos, incentivos e credibilidade para comigo.

À minha amiga Sarah Ruth, pela ajuda, ensino e apoio durante os meus dois anos de mestrado.

Ao meu amigo Leandro Costa Sobrinho, pela ajuda, acompanhamento e ensino durante os meus dois anos de mestrado.

Ao meu amado Pr. José Custódio Ferreira, pelos seus ensinamentos, conselhos e pregações que serviram para a edificação da minha comunhão com Deus.

À minha querida Tia Sirlene, por seu amor e carinho.

“O cavalo prepara-se para o dia da batalha, mas a vitória vem do SENHOR.” (Provébios 21:31.)

“...Compeliu Jesus os discípulos a embarcar e passar adiante dele para o outro lado...” (Mateus 14:22.)

Resumo

Os agrotóxicos são utilizados largamente em todo mundo, principalmente nos países menos desenvolvidos. Esses produtos, cujo objetivo é eliminar insetos em plantações, acabam por se infiltrar no solo e atingem as águas subterrâneas, bem como, as águas das chuvas, que ao escoarem nas plantações transportam os agrotóxicos para os rios, contaminando as águas e seres aquáticos. Assim, se faz necessário a detecção e remoção dessas substâncias tóxicas do meio ambiente. Neste trabalho analisamos a interação dos agrotóxicos acefato e glifosato com o grafeno através de cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade, implementada no programa computacional Siesta. Observou-se através da energia de ligação que tanto o acefato quanto o glifosato interagem com o grafeno através de processo físico em todas as configurações consideradas para análise. Assim, propomos que o grafeno é um possível candidato a ser utilizado como filtro para retirar os agrotóxicos acefato e glifosato do meio aquático devido a interação física.

Palavras-chave: Grafeno, Acefato, Glifosato, DFT.

Abstrac

Pesticides are widely used around the world, especially in less developed countries. These products, whose objective is to eliminate insects in plantations, infiltrating the soil, groundwater and the rainwater, which, when flowing through the plantations, transport the pesticides to the rivers, contaminating the waters and aquatic beings. So, it is necessary to detect and remove these toxic substances from the environment. In this work we analyze the interaction of acephate and glyphosate pesticides with graphene through first principles calculations, based on the density functional theory, implemented in the Siesta computer program. It was observed through the binding energy that both acephate and glyphosate interact with graphene through a physical process in all configurations considered for analysis. Thus, we propose that graphene is a possible candidate to be used as a filter to remove the pesticides acephate and glyphosate from the aquatic environment due to physical interaction.

Key-words: Graphene, Acephate, Glyphosate, DFT.

Lista de Figuras

2.1	Classificação quanto a toxicidade dos agrotóxicos.	7
2.2	(a) Representação molecular do acefato otimizado e (b) representação da fórmula estrutural da molécula. As esferas cinza, vermelha, verde, rosa, azul e branca representam os átomos de carbono, oxigênio, fósforo, enxofre, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.	8
2.3	Limites Máximos de Resíduos (LRM) e intervalo de segurança do acefato, de acordo com a cultura de aplicação.	9
2.4	(a) Representação da molécula glifosato e (b) da fórmula estrutural da molécula glifosato. As esferas cinza, vermelha, verde, azul e branca representam os átomos de carbono, oxigênio, fósforo, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente.	10
2.5	Comercialização de agrotóxicos entre 2009 e 2021.	12
2.6	Uso agrícola autorizado do glifosato com limite máximo de resíduos e intervalo de segurança.	13
2.7	Tipos de hibridização possíveis para o carbono: hibridização sp , sp^2 , sp^3 .	14
2.8	(a) Amostra de grafite bruto; (b) Modelo atômico da célula unitária do cristal de grafite; e (c) Supercélula de grafite $3 \times 3 \times 2$	14
2.9	(a) Diamante cristalino e (b) Modelo atômico de uma célula cúbica convencional do diamante.	15
2.10	a) Representação da organização geométrica dos átomos (b) Representação da desorganização do carbono amorfo.	15
2.11	Configuração da estrutura do fulereno C_{60}	16
2.12	Nanotubo <i>armchair</i> (6,6) dopado com (a) N, (b) P e (c) P-N. Enquanto o átomo de N se encaixa quase perfeitamente na rede hexagonal do NT, o átomo de P forma uma ligação do tipo sp^3 com os três átomos de C vizinhos.	17
2.13	Materiais de carbono de dimensionalidade 0D (esferas), 1D (nanotubos) e 3D (grafite), à partir do grafeno (2D).	19

2.14	(a) Rede <i>honeycomb</i> como sobreposição de duas redes triangulares, A e B (Vermelho e Azul). Os vetores a_1 e a_2 são os vetores base de expansão da rede triangular A e a representa a distância carbono-carbono. (b) Vetores primitivos da rede recíproca e a primeira zona de Brillouin (delimitada em azul)	20
2.15	Estrutura eletrônica do grafeno. À esquerda, estão as bandas de valência e condução ao longo da zona de Brillouin. À direita, um zoom na banda de energia perto de um dos cones de Dirac.	21
3.1	Ciclo autoconsistente.	35
4.1	(a) Folha de grafeno pura otimizada, (b) estrutura de banda do grafeno puro e (c) esquema da região de alta simetria do plano hexagonal.	48
4.2	Estrutura relaxada da molécula acefato. Os números servem como referência para os valores das ligações atômicas apresentados na Tabela 4.1.	49
4.3	(a) Níveis de energia da molécula de acefato, (b) densidade de carga para o primeiro orbital desocupado (LUMO) e (c) densidade de carga para o último orbital ocupado (HOMO).	50
4.4	Esquema das configurações relaxada da molécula de acefato interagindo com a camada de grafeno, para referência.	50
4.5	Estruturas de bandas eletrônicas para (P) a camada de grafeno puro e para (a)-(c) diferentes configurações do acefato adsorvido na camada de grafeno, que correspondem às configurações mostradas nas Figuras 4.4 (I)-(III), respectivamente. Em (d), estão os níveis de energia da molécula de acefato. A linha vermelha horizontal pontilhada corresponde ao nível de Fermi.	52
4.6	Plot da densidade de carga da molécula acefato interagindo com a camada de grafeno para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.5 (a)-(c) nas seguintes regiões: (I) -6,22 eV a -3,39 eV, (II) -6,36 eV a -3,87 eV e (III) -6,19 eV a -3,87 eV. O valor da isosuperfícies utilizado foi 0,0045 estados/Ry para todos os plots.	54
4.7	Estrutura relaxada da molécula glifosato. Os números servem como referência para os valores das ligações entre os átomos apresentadas na Tabela 4.3.	55
4.8	(a) Níveis de energia da molécula do glifosato, (b) densidade carga para o primeiro orbital desocupado (LUMO) e (c) densidade de carga para o último orbital ocupado (HOMO).	56
4.9	Esquema das configurações relaxadas consideradas para interação da molécula de glifosato com a folha de grafeno, para referência.	57
4.10	Estrutura de bandas para (P) camada de grafeno puro e [(a), (b), (c)] diferentes configurações da molécula glifosato adsorvida no grafeno, as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.9 (I), (II) e (III), respectivamente. Em (d), estão os níveis de energia da molécula glifosato. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada vermelha.	59

-
- 4.11 Plot da densidade de carga da molécula glifosato interagindo com a camada de grafeno para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.10 (a)-(c) nas seguintes regiões: (I) -5,38 eV a -3,96 eV, (II) -5,64 eV a -3,99 eV e (III) -5,80 eV a -3,96 eV. O valor das isosuperfícies utilizado foi 0,0045 estados/Ry para todos os plots. 60

Lista de Tabelas

4.1	Ligações atômicas (D) entre os átomos na molécula acefato obtidos nesse trabalho após relaxação estrutural e ligações atômicas encontradas na literatura (D_{Lit}) [118]. Os números identificam as distâncias referente a Figura 4.2.	49
4.2	Energias de ligação (E_{lig}) sem correção de base, energia de ligação com correção de base (E_{lig}^{bsse}), menores distâncias entre a molécula acefato e o grafeno (D) e a transferência de carga (CT) calculadas para todas as configurações apresentadas na Figura 4.4. O sinal de menos e mais nos valores de transferência de carga indica que a molécula de acefato recebe ou doa carga eletrônica, respectivamente.	51
4.3	Comprimento de ligação (D) dos átomos na molécula glifosato obtidos neste trabalho após relaxação estrutural e distâncias encontradas na literatura (D_{Lit}) [127]. Os números identificam as distâncias referente a Figura 4.7.	55
4.4	Energias de ligação sem correção de base (E_{lig}), energia de ligação com correção de base (E_{lig}^{bsse}), menores distâncias entre a molécula de glifosato e o grafeno (D) e a transferência de carga (CT) calculadas para as configurações apresentadas na Figura 4.9. O sinal de menos nos valores de transferência de carga indica que a molécula de glifosato recebe carga da camada de grafeno.	57

Lista de Abreviaturas e Siglas

EPSPs	...	<i>5-enolpiruvilchiquimato 3-fosfato sintase</i>
ACh	...	<i>Acetilcolina</i>
AChE	...	<i>Acetilcolinenesterase</i>
DDT	...	<i>Diclorodifeniltricloroetano</i>
RV	...	<i>Revolução Verde</i>
PND	...	<i>Plano Nacional de Desenvolvimento</i>
CAS	...	<i>Chemical Abstracts Service</i>
INCA	...	<i>Instituto Nacional de Câncer</i>
ANVISA	...	<i>Agência Nacional de Vigilância Sanitária</i>
IBAMA	...	<i>Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos</i>
SINTOX	...	<i>Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas</i>
LMR	...	<i>Limites Máximos de Resíduos</i>
OPs	...	<i>Organofosforados</i>
IDA	...	<i>Ingestão Diária Aceitável</i>
DFT	...	<i>Density Functional Theory</i>
NTC	...	Nanotubos de Carbono
KS	...	<i>Kohn-Sham</i>
HK	...	<i>Hohenberg-Kohn</i>
LDA	...	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	...	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
PBE	...	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
SIESTA	...	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	1
2 Referencial Teórico	4
2.1 Agrotóxicos	4
2.1.1 Acefato	7
2.2 Glifosato	9
2.3 Carbono	13
2.4 Grafeno	18
2.4.1 Estrutura Cristalina	19
2.4.2 Estrutura Eletrônica	20
2.4.3 Síntese do Grafeno	22
2.5 Nanoestruras de carbono interagindo com poluentes ambientais	23
3 Metodologia	26
3.1 Teoria do Funcional da Densidade	28
3.2 O <i>ansatz</i> de Kohn-Sham	32

3.2.1	Termo de troca e correlação	36
3.2.2	Aproximação de Densidade Local (LDA)	36
3.2.3	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	38
3.3	Pseudopotenciais	39
3.3.1	As bases de orbitais atômicos do SIESTA	43
3.3.2	Procedimentos utilizados nas simulações	45
4	Resultados	47
4.1	Grafeno puro	47
4.2	Acefato interagindo com o grafeno	48
4.3	Glifosato interagindo com o grafeno	55
5	Considerações Finais	61

Introdução

Atualmente, a devastação florestal não tem sido a única causa das diversas mudanças que o planeta Terra vem enfrentando. O aumento da poluição do solo e da água também tem se tornado peça fundamental para o desenvolvimento de problemas naturais irreparáveis. Os problemas de poluição e degradação do meio ambiente são um reflexo do mau uso dos recursos naturais e da falta de proteção para as espécies que habitam o planeta, inclusive o homem [1].

A poluição das águas e do solo se dá por inúmeros motivos. Todavia, uma parte considerável de poluentes diz respeito aos que emanam do âmbito da agricultura. A agricultura é uma das bases que sustentam a economia mundial e à vista disso, a expansão populacional, a concentração nas cidades e o crescimento da renda são fatores que ampliam a demanda por alimentos, aceleram a produtividade e movimentam o setor agrícola. Por isso, com o intuito de expandir a produtividade dos principais produtos alimentícios e agropecuários (celulose e etanol) [2], o setor agrícola apropria-se não só de novos maquinários que auxiliam na produção em geral, mas também, das novas tecnologias, quais sejam: os agrotóxicos e fertilizantes químicos.

Neste cenário de modernização, observa-se que as máquinas e os recursos tecnológicos chegaram ao campo trazendo profundos impactos. Os de maior relevância atualmente não dizem respeito apenas ao suprimento da demanda de alimentos, mas também aos desastres naturais na relação homem-natureza. A contaminação das águas e seres aquáticos são um grande exemplo desses impactos negativos.

Há diversos tipos de poluição, entre elas a atmosférica, a do solo, a sonora e a visual. Contudo a de maior destaque é a poluição das águas. A poluição das águas é definida como sendo o lançamento ou infiltração de substâncias nocivas na água, causada pelas atividades industriais, mineradoras e de esgoto. Dentre as substâncias despejadas estão os compostos orgânicos, minerais, derivados do petróleo, chumbo e mercúrio, pelas indústrias; fertilizantes, pesticidas e herbicidas, pela agricultura [3].

No combate às pragas agrícolas, entre os mais utilizados produtos químicos, encontram-se os chamados agrotóxicos. Os agrotóxicos são definidos como substâncias ou misturas de substâncias cuja pretensão é prevenir, destruir e controlar quaisquer pragas, incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejáveis de plantas e animais que possam causar dano ou interferir na produção, processamento, transporte e comercialização de alimentos, produtos agrícolas, madeira ou rações [4].

Estes compostos são largamente utilizados em todo mundo, principalmente em países em desenvolvimento, devido aos processos mais flexíveis de registro de agrotóxicos. Sua utilização na lavoura está relacionada ao significado de remédio, mas muitos de seus efeitos lhes descrevem como veneno, já que acabam se infiltrando no solo atingindo águas subterrâneas, como também, as águas das chuvas, que ao escoarem nas plantações são transportados para os rios, contaminando as águas e seres aquáticos.

Dentre os agrotóxicos mais utilizados encontram-se: acefato e o glifosato. O inseticida acefato ($C_4H_{10}NO_3PS$) tem sua ingestão diária considerada aceitável de 0,03 mg. Quando consumido em excesso pode causar neuro toxicidade ocasionando o aumento de células carcinogênicas [5]. O glifosato ($C_3H_8NO_5P$) é inseticida altamente tóxico e a ingestão diária considerada como aceitável é 0,02 mg. Quando consumido em excesso, o glifosato pode causar efeitos neurológicos. Estudos recentes revelam que esses compostos podem causar inúmeras e sérias consequências ao meio ambiente, especialmente às comunidades aquáticas [6, 7, 8, 9].

Os princípios ativos dos agrotóxicos afetam drasticamente as substâncias orgânicas responsáveis pela sobrevivência de plantas e insetos, atingindo níveis elevados de toxidade, gerando sérios problemas para a flora e fauna nativas, para a saúde do trabalhador rural e de comunidades vizinhas. Entretanto, a aplicação não criteriosa destes produtos tem sido cada vez mais utilizada para assegurar a alta produtividade e permitir a implementação de sistemas de cultivo intensivo [10].

As nanoestruturas de carbono são de extremo interesse atual em diversas aplicações. Além dos diferentes usos dessas nanoestruturas, existe também a possibilidade de associar as suas superfícies com moléculas biológicas, como drogas [11], aminoácidos, estruturas de DNA e proteínas [12] e agentes tóxicos [13]. Estes processos são chamados de funcionalização e geram a possibilidade de detectar e remover substâncias danosas à saúde humana do ambiente natural. A adsorção de enzimas, orgânicos, inorgânicos e proteínas possui grande relevância na área de ciência de materiais, movimentando pesquisas cujo objetivo é apresentar mecanismos para a remoção de contaminantes [14], tratamentos de intoxicações agudas [15], e principalmente remediação de poluentes ambientais [16]. Por isso, a funcionalização de nanoestruturas de carbono tem sido vista como uma forma de potencializar a utilização dessas nanoestruturas na nanotecnologia.

A forma alotrópica do carbono mais representativa, o grafeno, tem apresentado destaque nos últimos anos no desenvolvimento de novos adsorventes para a remoção de agentes tóxicos, além de outros alótropos, como o carbono ativado, a lignina e os nanotubos de carbono. Esses materiais tem sido considerados uma excelente alternativa neste cenário de poluição ambiental, pois, apresentam elevada área superficial e estabilidade química, o que os tornam úteis para modificações, podendo dar origem a diversos compostos que podem ser funcionalizados [17].

Devido às excepcionais características do grafeno, um grande entendimento de suas propriedades físicas e químicas interagindo com poluentes ambientais se faz necessário. A investigação através da simulação computacional é particularmente importante, pois o estudo computacional de sistemas nanoestruturados constitui atualmente uma ferramenta imprescindível para a prática científica, capaz de fazer previsões de propriedades físico-químicas destes sistemas, garantindo um melhor entendimento dos resultados experimentais.

A grande demanda por novos materiais tem dado à engenharia e à física dos materiais uma possibilidade infinita de pesquisa. Teoricamente, nos dias atuais, consegue-se realizar simulações *ab initio* de moléculas e sólidos, determinando suas propriedades. Por isso, neste trabalho, realizamos cálculos *ab initio* com o intuito de analisar computacionalmente as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas das moléculas de acefato e glifosato interagindo com o grafeno.

Esta dissertação por possuir uma variedade de temas, está dividida da seguinte maneira: No capítulo 2, será apresentada uma revisão da literatura sobre as nanoestruturas de carbono, com maior destaque ao grafeno e às propriedades e aplicações das moléculas de acefato e glifosato. No capítulo 3, apresentamos a metodologia utilizada na realização deste estudo. No capítulo 4, apresentamos os resultados obtidos por meio de cálculos *ab initio* dos sistemas estudados. Finalmente, no capítulo 5, apresentamos as considerações finais desta dissertação.

Referencial Teórico

2.1 Agrotóxicos

Em 1948, o químico suíço Paul Hermann Müller ganhou o Prêmio Nobel de Química por ter descoberto e aplicado o *diclorodifeniltricloroetano* (DDT)¹ para combater insetos. A descoberta se tornou extremamente vantajosa e útil, já que em muitos países do mundo a malária (transmitida pela picada da fêmea do mosquito *Anopheles*, infectada pelo microrganismo *Plasmodium*) se espalhava de forma avassaladora. Várias doenças graves são transmitidas por insetos, a febre do tifo, por exemplo é transmitida por piolhos nas roupas. E as epidemias eclodem quando a higiene é negligenciada, principalmente em relação às guerras, cenário esse que acaba por valorizar ainda mais a descoberta de Hermann, pois no período da sua descoberta, ocorria a Segunda Guerra Mundial [18].

As formulações do DDT foram levadas ao conhecimento dos entomologistas médicos britânicos e americanos, quando os suprimentos de piretro estavam rapidamente ficando aquém da demanda. A produção logo se solidificou em ambos os lados do Atlântico e provou ser de enorme valia no combate ao tifo e à malária a qual era, de fato, completamente erradicada de muitas áreas insulares. Porém, a substância DDT teve sérios efeitos posteriores, concentrando-se na cadeia alimentar e ferindo outros animais e pessoas. Apesar dos efeitos danosos, esses compostos também tiveram grande valor na entomologia agrícola e proporcionaram um grande estímulo na busca de outros inseticidas.

Entre 1960 e 1970, foi criado um modelo utilizado para estender o uso da tecnologia no campo a partir do incentivo da utilização de agrotóxicos e fertilizantes, bem como sementes geneticamente modificadas. Esse modelo ficou conhecido como Revolução Verde (RV) e fomentou tanto a produção quanto a exportação de produtos agrícolas visando

¹Disponível em: <https://www.thefamouspeople.com/profiles/paul-hermann-muller-7329.php>. Acesso em: 08 maio. 2022

minimizar ou acabar com a fome no mundo [19]. O precursor desta revolução foi Norman Ernest Borlaug, o qual ganhou o prêmio Nobel da Paz em 1970 e deu início à implantação na agricultura dessa nova tecnologia de produção através do uso de agrotóxicos, tornando-o conhecido como o "pai da RV".

Norman Ernest Borlaug ficou conhecido como o homem que salvou muitas pessoas da fome durante o século XX, por gerar melhorias dramáticas na produção de alimentos, aumentando a produtividade das lavouras mediante o cruzamento entre diferentes variedades de trigo através do *shuttle breeding*², termo utilizado para designar a diminuição do tempo para criar variedades resistentes de trigo por meio de cruzamento de materiais genéticos. Apesar de seus benefícios, houve impactos ambientais e problemas oriundos da adoção da monocultura com plantas, agrotóxicos, adubos e alteração genética dos alimentos na agricultura, o que acabou por propagar questionamentos e desconfortos por conta da insegurança alimentar [20].

A Revolução Verde possibilitou o plantio de variedades e híbridos agronomicamente superiores, obtidos através de programas clássicos de melhoramento vegetal. Esses programas estavam não só associados ao emprego de defensivos agrícolas e fertilizantes, mas também a novas práticas agrícolas de manejo de solo e água, resultando em um aumento na produção de alimentos que crescia de forma proporcional ao aumento da população, e praticamente dobrou nos últimos 40 anos. Além disso, por meio da RV, a partir da década de 1970, o preço dos alimentos diminuiu drasticamente chegando a ficar 70% mais barato, beneficiando principalmente as populações mais pobres, uma vez que elas gastam a maior parte do que ganham na compra de alimentos [21].

A criação do Plano Nacional de Desenvolvimento (PND) entre 1975 e 1979 ajudou a consolidar a RV no Brasil, e com isso houve a inserção dos agrotóxicos de forma definitiva no cotidiano dos trabalhadores rurais, já que uma das normas do PND dizia que o agricultor deveria comprar os produtos (agrotóxicos) para conseguir ter acesso aos recursos do crédito rural. Além do estímulo do governo através do crédito rural para o consumo de agrotóxicos e fertilizantes, o Brasil experimentou um aumento da importação de produtos químicos e a instalação de indústrias produtoras e formuladoras de agrotóxicos [19].

Através desses acontecimentos, deu-se a "largada" para a busca de compostos tão eficientes e relevantes quanto o DDT, capazes de proteger não só a saúde humana, como também os alimentos ingeridos pela população mundial, buscando-se torná-los cada vez menos nocivos, favorecendo seu uso em larga escala. Por isso, atualmente, quanto à sua finalidade ou organismo-alvo, os agrotóxicos podem ser classificados como: inseticidas, fungicidas, herbicidas, desfolhantes, fumigantes, rodenticidas ou raticidas, moluscicidas, nematicidas, acaricidas e algicidas. Os inseticidas são agrotóxicos que têm ação letal em

²Disponível em: <https://www.austertecnologia.com/single-post/homem-que-salvou-1-bi-vidas>. Acesso em: 10 maio. 2022.

insetos, enquanto que os fungicidas possuem ação sobre fungos. Os herbicidas atuam no controle às plantas consideradas daninhas ou invasoras, em especial, na agropecuária. Os desfolhantes, como o próprio nome sugere, possuem efeito desfolhante, ou seja, aquele que em contato com as plantas induzem a queda prematura das folhas, ao contrário dos fumigantes os quais atuam sobre fauna e flora, por meio de gases e são utilizados geralmente no solo, no armazenamento de grãos, no seu transporte terrestre ou por navios. Os rodenticidas ou raticidas possuem ação letal em roedores, o que o torna diferente dos moluscicidas que possuem ação em moluscos terrestres ou aquáticos. Os ematicidas, acaricidas e algicidas são agrotóxicos que atuam, respectivamente, em nematóides, ácaros e no controle de algas [22]. Vale ressaltar que como muitos invertebrados possuem fases de vida muito bem definidas, alguns agrotóxicos, como os inseticidas e os moluscicidas, podem ser subdivididos quanto à idade do alvo. Logo, os inseticidas e os moluscicidas se subdividem em ovicida (atua nos ovos), larvicida (atua na fase larval) e adulticida (atua sobre o indivíduo adulto).

Quanto ao grupo químico a que pertencem, os agrotóxicos podem ser divididos em [22, 23]: Organofosforados, Carbamatos, Piretróides, Glicina substituída - (N-(fosfonometil) glicina), Bipiridilos, Ditiocarbamatos (DTCs), Dinitrofenóis, Organoclorados, Organomercuriais.

Os agrotóxicos podem ser classificados também quanto à sua toxicidade. Segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA), a classificação dos agrotóxicos utilizada para fins de registro e reavaliação pela ANVISA é baseada no grau de toxicidade destas substâncias conforme descrito na Figura 2.1.

Conforme consta em cada uma destas categorias, a lista de ingredientes ativos de grande consumo no Brasil com autorização da Anvisa, afirma que o 2,4-D (herbicida) encontra-se na categoria I assim como o metomil (Inseticida). O acefato (inseticida), atrazina (herbicida) e mancozebe (fungicida), encontram-se na categoria III, enquanto que o glifosato (herbicida) encontra-se presente na categoria IV [24].

Figura 2.1: Classificação quanto a toxicidade dos agrotóxicos.

	CATEGORIA 1	CATEGORIA 2	CATEGORIA 3	CATEGORIA 4	CATEGORIA 5	NÃO CLASSIFICADO
	EXTREMAMENTE TÓXICO	ALTAMENTE TÓXICO	MODERADAMENTE TÓXICO	POUCO TÓXICO	IMPROVÁVEL CAUSAR DANO AGUDO	NÃO CLASSIFICADO
PICTOGRAMA					Sem símbolo	Sem símbolo
PALAVRA DE ADVERTÊNCIA	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem advertência
CLASSE DE PERIGO						
ORAL	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
DÉRMICA	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
INALATÓRIA	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-
COR DA FAIXA	VERMELHO	VERMELHO	AMARELO	AZUL	AZUL	VERDE

2.1.1 Acefato

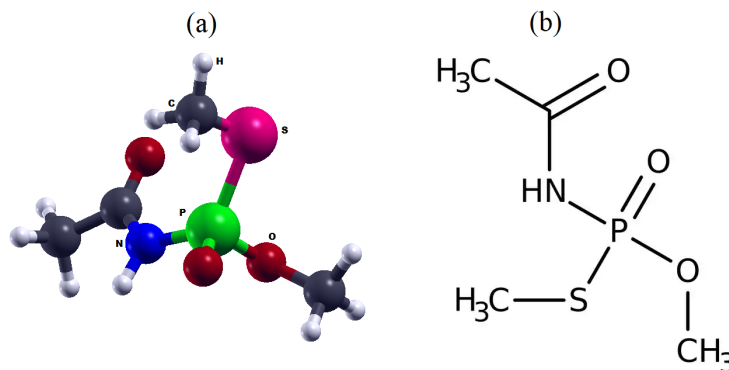
O acefato ($C_4H_{10}NO_3PS$, CAS N° 1071-83-6), chamado quimicamente de *O,S-dimetil acetilfosforamidotoato* [25] (ver Figura 2.2) é um inseticida pertencente ao grupo químico dos organofosforados (OPs) sendo tóxico se ingerido, em contato com a pele ou inalado. Os organofosforados foram observados pela primeira vez na Alemanha, durante a Segunda Guerra Mundial, em um estudo de efeitos adversos de agentes neurotóxicos no sistema nervoso, utilizados como armas químicas de guerra.

Após sua sintetização em 1854, os organofosforados ganharam grandes proporções e por isso, atualmente existem mais de 50 mil formulações conhecidas, cuja maioria (mais de 39 mil) são utilizados como inseticidas. Desde meados do século XX, os organofosforados têm sido um dos inseticidas agrotóxicos mais utilizados. Dentro desse grupo, o acefato apresenta-se como o ingrediente ativo (IA) de vários produtos inseticidas e acaricidas. Por apresentar características importantes é recomendado para diversas culturas anuais e perenes, como aplicação foliar na cultura do algodão, citros, feijão, soja e tomate [26].

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)³, quanto às suas propriedades químicas e físicas, o acefato técnico é sólido, branco e incolor, possui alta solubilidade em água, acetona e etanol e também degrada-se em metamidofós, composto

³Disponível em: <https://cevs.rs.gov.br/upload/arquivos/201712/06131307-nota-tecnica-do-acefato.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2022.

Figura 2.2: (a) Representação molecular do acefato otimizado e (b) representação da fórmula estrutural da molécula. As esferas cinza, vermelha, verde, rosa, azul e branca representam os átomos de carbono, oxigênio, fósforo, enxofre, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.



Fonte: Autor

organofosforado usado como IA de produtos inseticidas e acaricidas. Sua Ingestão Diária Aceitável (IDA) é de 0,0012 *mg/kg* p.c [27].

O acefato tem como principal alvo a enzima acetilcolinesterase (AChE), responsável por controlar as ações centrais e periféricas do neurotransmissor acetilcolina (ACh). O ACh inibe irreversivelmente a AChE, a qual deixa de hidrolisá-lo, sendo assim acumulada nas sinapses centrais e periféricas [26, 28]. Esse acúmulo de acetilcolina gera um elevado grau de toxicidade no organismo [29] ocasionando a morte do inseto.

Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos (IBAMA)⁴, o acefato foi o quarto agrotóxico mais comercializado no país entre os anos de 2020 e 2021, conforme consta em sua plataforma virtual, aberta ao público, e que permite, ao interessado, consultar dados e informações sobre a comercialização de agrotóxicos no país de forma mais rápida e com fácil visualização. Em 2020, ao contrário do que ocorreu em 2017 [30], o organofosforado foi registrado no topo da lista dos mais vendidos, com mais de 29 mil toneladas do produto vendido segundo o IBAMA.

Os registros do Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SIN-TOX)⁵ comprovam que abaixo de intoxicações causadas por medicamentos, o setor agrícola se destaca nesse quesito, tendo como principais protagonistas os organofosforados utilizados na lavoura. Como resultado da reavaliação toxicológica do acefato, segundo a ANVISA, foi excluída a aplicação costal e manual na aplicação em estufas, o uso de domissanitários e em jardinagem e o uso nas culturas de cravo, crisântemo, fumo, pimentão, rosa e tomate de mesa. Por conta disso, os produtos técnicos à base de acefato passaram a ter que ser apresentados com pureza mínima de ingrediente ativo de 98 % e, desde 01 de fevereiro de

⁴Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos>. Acesso em: 25 abr. 2023.

⁵Disponível em: <https://sinitox.icict.fiocruz.br/dados-de-agentes-toxicos>. Acesso em: 18 ago. 2022.

2015, a comercialização dos produtos formulados à base de acefato somente é permitida na apresentação de embalagens hidrossolúveis.

O acefato encontra-se regulamentado no Brasil para uso nas seguintes culturas: algodão, amendoim, batata, cebola, cenoura, citros, feijão, melão, milho, soja e tomate. A Figura 2.3 apresenta as culturas em que o acefato é utilizado e o Limite Máximo de Resíduo (LMR) permitido para cada uma segundo a ANVISA [27].

Figura 2.3: Limites Máximos de Resíduos (LRM) e intervalo de segurança do acefato, de acordo com a cultura de aplicação.

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança
Algodão	Foliar	0,09	21 dias
	Sementes		(1)
Amendoim	Foliar	0,02	14 dias
Batata	Foliar	0,2	21 dias
Cebola	Foliar	0,15	21 dias
Cenoura	Foliar	0,15	35 dias
Citros	Foliar	0,2	21 dias
Feijão	Foliar	0,02	14 dias
	Sementes		(1)
Melão	Foliar	0,1	14 dias
Milho	Foliar	0,02	35 dias
Soja	Foliar	0,02	21 dias
	Sementes		(1)
Tomate*	Foliar	0,02	35 dias

Fonte: [27].

A avaliação toxicológica dos OPs [31] garante que eles possuem efeitos agudos, que só se manifestam poucas horas após a exposição e, dependendo da gravidade da intoxicação, rapidez de instalação e duração dos sintomas, os quadros clínicos podem variar. Pacientes cronicamente intoxicados apresentam com maior frequência distúrbios neurocomportamentais que, em certos casos, acabam por serem confundidos com agravos à saúde por outras causas [26].

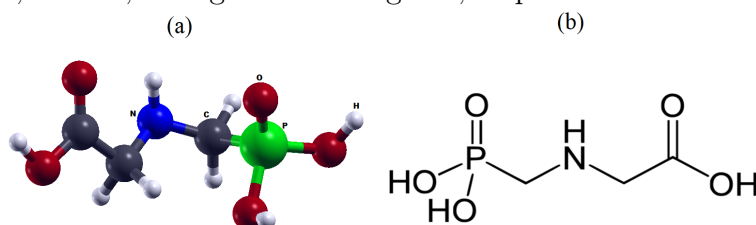
2.2 Glifosato

Dentre os agrotóxicos mais utilizados se encontra o glifosato ($C_3H_8NO_5P$, CAS N° 1071-83-6) representado na Figura 2.3. Ele é um herbicida [22] parcialmente tóxico, nocivo se ingerido, em contato com a pele ou inalado, e sua ingestão diária considerada aceitável é

de 0,02 mg. No que diz respeito à sua origem, acredita-se que foi criado pelo químico suíço Henrique Martin, o qual trabalhava em uma empresa farmacêutica denominada Cilang. Por não possuir nenhuma importância farmacêutica, o produto não teve importância na época, o que acabou por deixá-lo quase esquecido. Após muitas idas e voltas, em 1971, referidas vendas foram descobertas pela empresa Monsanto. Do ponto de vista da empresa, o glifosato tem sua história iniciada por volta de 1960, ano em que a divisão agrícola da empresa ainda estava sendo formada e buscava-se um herbicida sistêmico que atuasse no controle de plantas perenes. O chefe da triagem agrícola, Pil Herрман, contou com o auxílio do químico Jonh Faz, em seus trabalhos na busca por compostos orgânicos com atividades herbicidas.

Durante esse trabalho investigativo, Fanz sintetizou seu terceiro produto, denominado Glifosato, em maio de 1970. Apesar das dificuldades de utilizá-lo em ambientes específicos, já que ele era considerado um "mata tudo", sua eficiência logo se tornou inegável e inquestionável. Após seu requerimento de patenteamento pela Monsanto, em 1971, o composto chegou ao mercado com plano de lançamento em três países: Estados Unidos, Reino Unido e Malásia, o que acabou por se tornar um sucesso de vendas. Após isso, a Monsanto investiu na produção, distribuição, marketing e venda, melhorando a qualidade do produto e aumentando sua disseminação. Com o surgimento da soja *Roundup Ready*, inaugurava-se uma nova era para a Monsanto nos EUA, já que no fim dos anos 90, os herbicidas *Roundup* foram registrados nos EUA para uso em canola, algodão, milho e soja resistente ao glifosato. O sistema de plantas daninhas que permitia o uso de glifosato em culturas geneticamente modificados foi chamado de *Rodoup Ready*. E em decorrência disso, milho, alfafa e algodão geneticamente modificados tem sido cultivados por agricultores como culturas *Rodoup Ready*, valendo ressaltar que as maiores áreas de cultivos resistentes ao glifosato são ocupados pela soja, milho, algodão, canola e alfafa [32].

Figura 2.4: (a) Representação da molécula glifosato e (b) da fórmula estrutural da molécula glifosato. As esferas cinza, vermelha, verde, azul e branca representam os átomos de carbono, oxigênio, fósforo, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente.



Fonte: Autor

Quanto às suas propriedades físicas, químicas e de atuação, o glifosato puro apresenta-se como um pó branco cristalino, inodoro e bastante solúvel em água. É uma molécula pequena com três grupos funcionais (carboxila, amino e fosfonato) [33]. Quando consumido em excesso, o glifosato pode causar efeitos neurológicos. Após a aplicação, o

glifosato é absorvido pelas plantas através das folhas e translocado pelo caule, folhas e raízes [34]. A absorção do glifosato por parte da planta se dá por alguns fatores distintos tais como espécie, idade das plantas, condições ambientais, concentração do herbicida, o surfactante e o método de aplicação [33].

Seu modo de atuação se dá por meio da inibição enzimática da rota do ácido chiquímico (ácido carboxílico), resultando na diminuição dos aminoácidos aromáticos essenciais para o crescimento e sobrevivência da planta [32] e na redução dos níveis aromáticos (fenilalanina, tirosina triptofano). Influencia no crescimento da planta sensível ao produto químico, já que seu mecanismo de ação diz respeito à inibição da enzima EPSPS, catalizadora de uma das reações de síntese dos aminoácidos aromáticos. Dessa maneira, os níveis tóxicos de nitrato aumentam, bem como os níveis de etileno, ácido glutâmico e outros compostos, responsáveis por auxiliar na morte da planta [35].

Os herbicidas baseados no glifosato são, atualmente, registrados em mais de 130 países e aprovados para controle em mais de 300 espécies de plantas daninhas em mais de 100 culturas, o que acaba por lhe destacar em relação a outros ingredientes em termos de número de usos [36]. Como já era de se esperar, o principal mercado do glifosato é a agricultura, porém, também é utilizado nas jardinagens, nas pastagens e produtos aquáticos, bem como para gerenciar o crescimento de ervas daninhas em áreas não cultivadas, como faixas ferroviárias e rodoviárias [37, 38].

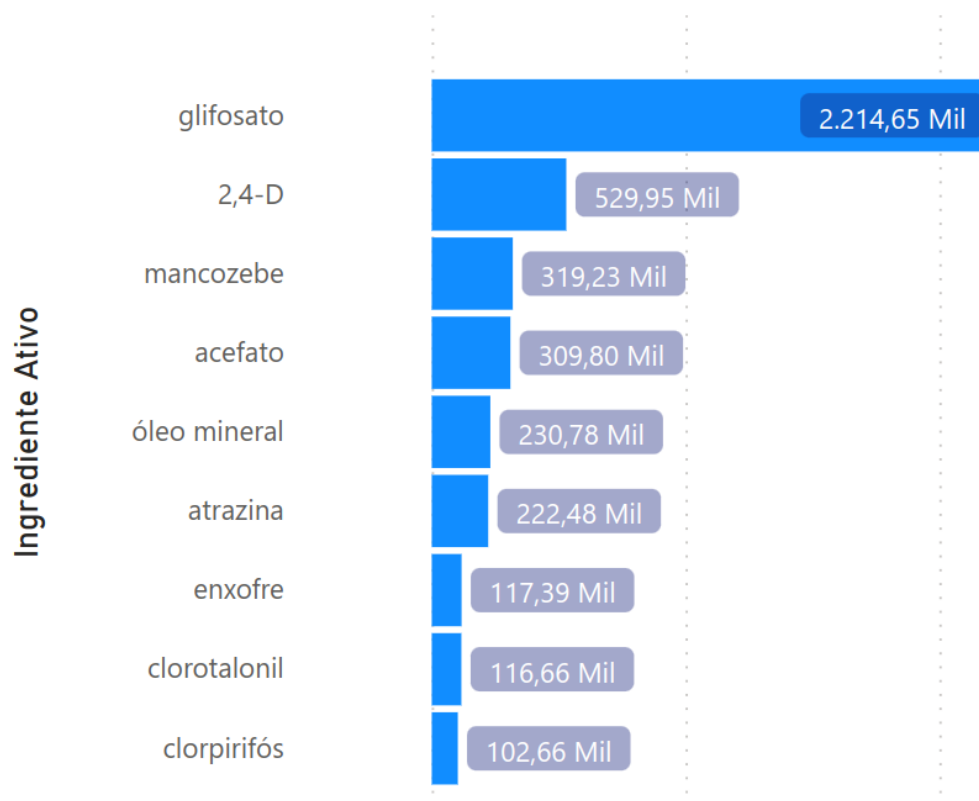
O Brasil se apresenta como o maior mercado mundial de agrotóxicos desde 2008 e em vista disso, os herbicidas são os tipos mais utilizados e dentre eles o glifosato ganha um destaque sem precedentes. Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos (IBAMA)⁶, com relação ao histórico de vendas de agrotóxicos no país entre os anos de 2000 a 2016, o glifosato manteve-se sempre em primeira colocação. O último boletim, apresentado pelo órgão no ano de 2021, informa que o glifosato mais uma vez manteve sua posição, conforme apresentado na Figura 2.5.

Quanto à sua toxicidade, os produtos à base de glifosato são mais tóxicos por via intraperitoneal que por via oral e dérmica [39]. A ingestão diária considerada como aceitável é 0,02 mg. Sobre os humanos, entre os efeitos tóxicos estão a neurotoxicidade, hepatotoxicidade, leucocitose, edema pulmonar, consciência alterada e insuficiência renal. A intoxicação aguda se dá por exposições humanas acidentais ou deliberadas ao glifosato, relacionadas aos efeitos tóxicos diretos em humanos [40].

O glifosato no Brasil, segundo a ANVISA, encontra-se registrado para uso nas culturas de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, eucalipto, feijão, fumo, entre outros [41], conforme apresentado na Figura 2.6. Em território

⁶Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos>. Acesso em: 25 abr. 2023.

Figura 2.5: Comercialização de agrotóxicos entre 2009 e 2021.



Fonte: [42].

nacional, é comercializado com diferentes formulações, sendo elas: sal isopropilamina (visto em várias marcas comerciais, englobando Roudop Original, Roudop Transorb e Roudop Ready), sal e amônia e sal de potássio [43].

Figura 2.6: Uso agrícola autorizado do glifosato com limite máximo de resíduos e intervalo de segurança.

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança
Abacate ¹	Pós-emergência	0,1	3 dias
Abacaxi ¹	Pós-emergência	0,1	3 dias
Acácia	Pós-emergência		UNA
Açaí ¹	Pós-emergência	0,1	15 dias
Algodão	Pós-emergência	3,0	(1)
Ameixa	Pós-emergência	0,2	17 dias
Amendoim	Pós-emergência	0,01	(2)
Anonáceas ¹	Pós-emergência	0,1	3 dias
Arroz	Pós-emergência	0,2	(2)
Aveia ¹	Pós-emergência	0,05	(2)
Aveia preta	Dessecante	20,0	4 dias
Azeitona ¹	Pós-emergência	0,1	3 dias
Azevém	Dessecante	10,0	4 dias
Batata-doce ¹	Pós-emergência	0,01	90 dias
Batata-yacon ¹	Pós-emergência	0,01	90 dias
Banana	Pós-emergência	0,02	30 dias
Beterraba	Pós-emergência	0,01	90 dias
Cacau ¹	Pós-emergência	0,1	30 dias
Café	Pós-emergência	1,0	15 dias
Caju ¹	Pós-emergência	0,2	7 dias

Fonte: [27].

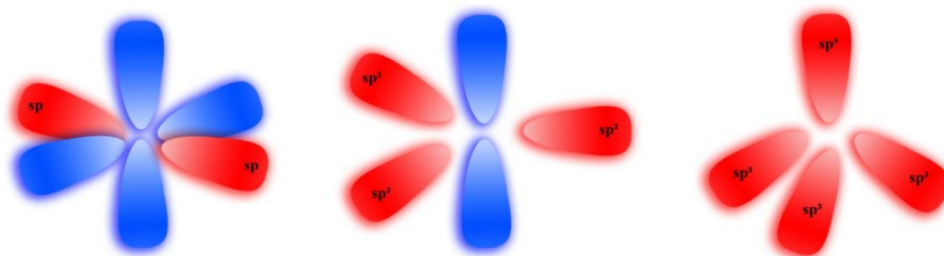
2.3 Carbono

O carbono é um elemento químico, símbolo C, de número atômico seis ($Z=6$) e vem do latim *carbone* (carvão). Pertence à família 4A da tabela periódica, é tetravalente, caracterizado como não-metálico e possui 6 elétrons, em que dois ocupam a primeira camada estando fortemente ligado ao núcleo e os outros quatro ficam na camada de valência.

O carbono pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas, tais como: grafite, diamante, carbono amorfo, fulereno, nanotubo e grafeno. No estado fundamental possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, podendo ser hibridizado em três formas distintas: sp , sp^2 e sp^3 , os quais se justificam pela sobreposição dos orbitais s e p na camada de valência [44], conforme apresentado na Figura 2.7 [45]. De acordo com, a teoria das ligações covalentes, ligações desse tipo ocorrem através de sobreposição de orbitais semipreenchidos (com apenas um elétron). A hibridização explica a formação de algumas ligações que seriam impossíveis por qualquer teoria, bem como a disposição geométrica de algumas moléculas [46].

O carbono é um elemento de extremo destaque na natureza. É o principal constituinte de toda matéria animal e vegetal, carvão, gás natural e petróleo. Destaca-se

Figura 2.7: Tipos de hibridização possíveis para o carbono: hibridização sp , sp^2 , sp^3

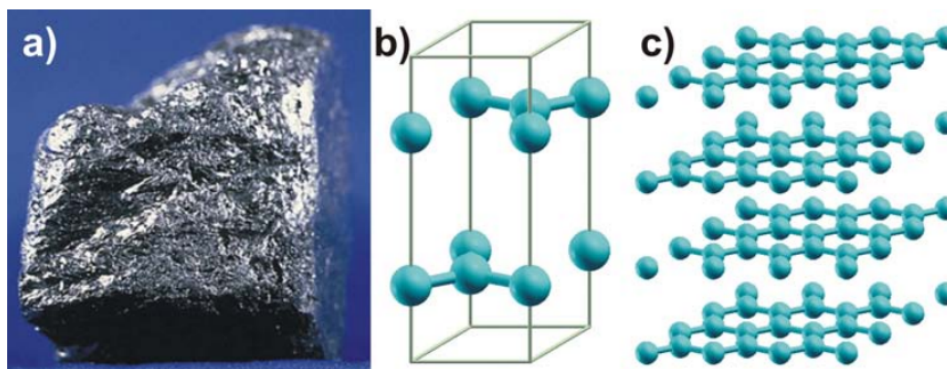


Fonte [45].

também por gerar outras estruturas com características bem distintas. Enquanto algumas delas se apresentam como frágeis e baratas, outras por sua vez são extremamente rígidas e de alto custo. Esse elemento pode formar estruturas de difícil acesso na natureza, fechadas ou empilhadas e até mesmo desordenadas, contendo dezenas de átomos, como grafite, diamante, carbono amorfo, fulerenos e nanotubos de carbono [47, 48].

O grafite é formado por várias redes planares hexagonais de carbono, por várias camadas gráficas, como mostra a Figura 2.8, sendo que nessas camadas os átomos de carbono estão arranados de forma a constituir uma espécie de "colmeia". Os átomos de carbono encontram-se distribuídos por ligações covalentes com seus três vizinhos no mesmo plano, onde a distância entre estes átomos no plano basal é de $1,42\text{Å}$ formando um ângulo de 120° e a hibridização é do tipo sp^2

Figura 2.8: (a) Amostra de grafite bruto; (b) Modelo atômico da célula unitária do cristal de grafite; e (c) Supercélula de grafite $3 \times 3 \times 2$.



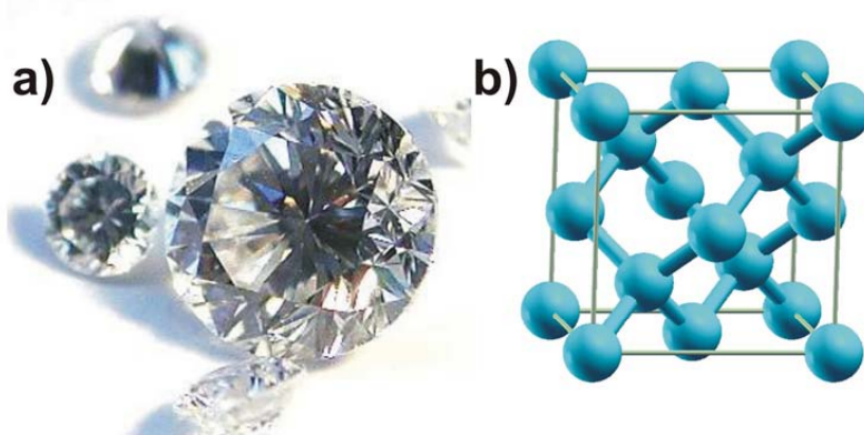
Fonte [49].

A distância interplanar entre as duas folhas de grafite ao longo do plano é de $3,35\text{Å}$ [50]. Estes planos se encontram empilhados na estrutura do sólido, apresentam interações de Van der Waals e no seu eixo existem ligações fracas, tipo π . O grafite pode ser encontrado em grandes quantidades na natureza e é facilmente arranado. Em vista disso, é utilizado na fabricação de lápis.

Submetido à alta pressão e altas temperaturas, o carbono adota a forma alotrópica

de diamante. A distância entre os átomos de carbono é de $1,54\text{Å}$. Cada átomo está unido a outros quatro átomos de carbono formando fortes ligações simples (C-C) com $109,5^\circ$ entre si (hibridização sp^3), gerando um modelo tridimensional cristalino. O diamante possui propriedades isolantes, elevado ponto de fusão e é de custo elevado devido à dificuldade de encontrá-lo na natureza. Sua reatividade química, devido à estrutura de suas ligações C-C sp^3 , descrita na Figura 2.9, é muito menor comparada à do grafite e à do carbono amorfo [44].

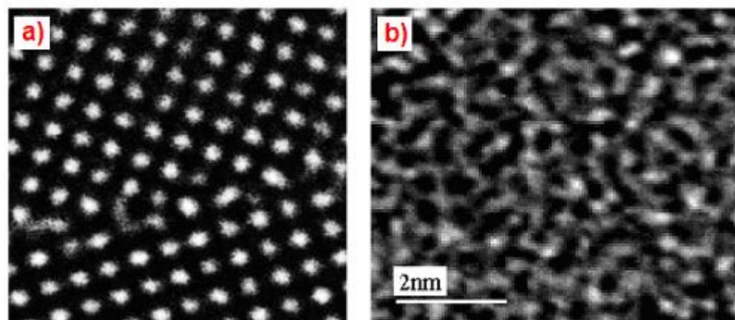
Figura 2.9: (a) Diamante cristalino e (b) Modelo atômico de uma célula cúbica convencional do diamante.



Fonte [49].

O carbono amorfo caracteriza-se pela desordem de longo alcance na sua estrutura cristalina. Os átomos de carbono nesse estado possuem hibridização tipo sp , sp^2 e sp^3 e não possuem uma ligação química ideal, introduzindo componentes de stress e deformidade em sua estrutura [44]. A Figura 2.10 ilustra a estrutura do carbono amorfo, que não possui ordem de longo alcance, diferente dos materiais cristalinos que possuem uma estrutura organizada.

Figura 2.10: a) Representação da organização geométrica dos átomos (b) Representação da desorganização do carbono amorfo.



Fonte [51].

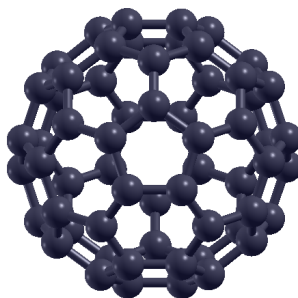
Apesar das dificuldades em se estudar teoricamente suas propriedades, os materiais

amorfos despertam grande interesse na indústria tecnológica, como o uso em células de combustível e pigmentos. Sendo assim, esforços tem sido feitos buscando conhecer mais sua estrutura e suas propriedades.

Em 1985, foi descrita uma nova família de alótropos de carbono, os fulerenos. Os responsáveis por essa descoberta foram os pesquisadores: Harold W. Kroto, da Universidade de Sussex (Inglaterra); James R. Heath; Sean C. O'Brien; Robert F. Curl e Richard E. Smalley, da Universidade de Rice (Estados Unidos). O interesse desses pesquisadores era explicar a formação de longas cadeias de carbono no espaço interestelar, e por isso, estavam estudando a síntese de compostos de carbono usando técnicas de vaporização a laser do grafite. Porém, demonstraram a existência de uma nova família composta de carbono, os chamados fulerenos, moléculas "ocas" de carbono, distribuídas em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de "bola de futebol" (*buckyballs*) [52].

Os fulerenos são compostos por carbonos com hibridização sp^2 , diferente do grafite que é linear. Sua forma é distorcida, já que nela os carbonos inclinam-se sobre si mesmos formando uma estrutura fechada, e não aberta, como é o caso do grafite. O C_{60} é o exemplo mais conhecido de um fulereno "*buckyball*", e está descrito na Figura 2.11. Essa molécula constitui-se de 60 átomos de carbono, com 12 pentágonos e 20 hexágonos que possuem um valor aproximado de 7Å de diâmetro [52]. Essa descoberta galardoou Smalley, Kroto e Curl com o prêmio Nobel de Química em 1996, sendo definida como um dos mais importantes marcos da nanotecnologia, gerando um grande interesse no estudo de suas propriedades [53, 54].

Figura 2.11: Configuração da estrutura do fulereno C_{60} .



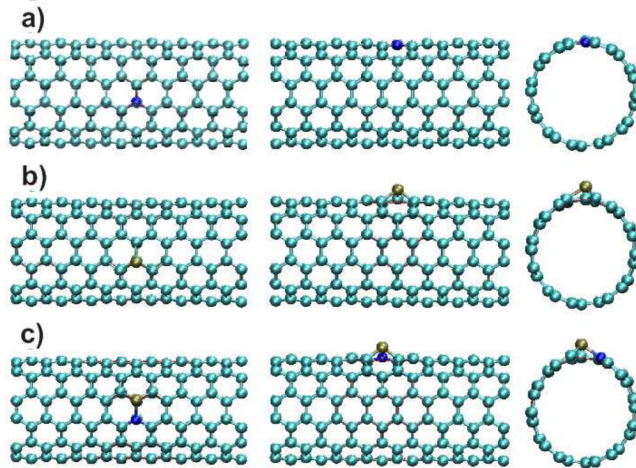
Fonte: Autor.

A partir da década de 1990, os fulerenos foram largamente estudados e analisados. Suas propriedades foram estudadas e isso permitiu que surgissem diversas aplicações na área de materiais. As técnicas eficientes de fabricação de fulerenos já existem e ocorrem através do método de arco de corrente entre eletrodos de grafite sob alta pressão de hélio [52].

Dentre os mais variados materiais oriundos da nanociência e nanotecnologia, um dos mais representativos são os nanotubos de carbono (NTC). Alguns anos depois da descoberta do fulereno por Kroto e seus colaboradores, em 1991, Sumio Iijima mostrou a formação de cilindros concêntricos, com comprimento de até $1 \mu\text{m}$. Esse novo material foi sintetizado de forma semelhante à produção dos fulerenos, formando os chamados nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT-*Multi-Walled Carbon Nanotube*) e em seguida os nanotubos de carbono de camada simples (SWCNT-*Single Wall Carbon Nanotubes*), em artigo publicado em parceria com Toshinari Ithashi [55].

Teoricamente, os nanotubos são gerados enrolando-se folhas de grafeno de forma cilíndrica. Da forma que essa folha é enrolada, podemos definir através da simetria os nanotubos: quiral e aquirais, em que os aquirais são classificados como *armchair* e *zigzag* [51]. Buscando obter o controle de suas propriedades eletrônicas para diversas aplicações, são desenvolvidos nanotubos dopados, como o descrito na Figura 2.12.

Figura 2.12: Nanotubo *armchair* (6,6) dopado com (a) N, (b) P e (c) P-N. Enquanto o átomo de N se encaixa quase perfeitamente na rede hexagonal do NT, o átomo de P forma uma ligação do tipo sp^3 com os três átomos de C vizinhos.



Fonte [49].

Suas propriedades eletrônicas são bastante interessantes, isto porque os nanotubos apresentam caráter metálico ou semicondutor. Por isso existe uma grande demanda de pesquisas visando sua aplicação em dispositivos eletrônicos. Suas características eletrônicas variam em função dos índices de Hamada (n, m) e sua configuração estrutural. Quando a diferença dos índices ($n - m$) é múltiplo de 3, o nanotubo pode ser caracterizado como metálico, quando não, é semicondutor [44].

2.4 Grafeno

O mais recente alótropo do carbono, estudado por grupos de cientistas teóricos há mais de 50 anos e um dos maiores representantes da família dos nanomateriais é o grafeno [56]. Em 2004, a equipe de pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov produziram, pela primeira vez a camada monoatômica bidimensional de carbono na Universidade de Manchester, Inglaterra. A equipe utilizou uma fita adesiva para isolar a camada monoatômica do grafite, rompendo as ligações de Van der Waals que as unem. O substrato foi removido após a aderência da monocamada. Essa técnica é conhecida como esfoliação micromecânica e é capaz de produzir grafeno de boa qualidade, com grande tamanho lateral e poucos defeitos [57].

Apesar de ter sido isolado somente em 2004, o grafeno já havia sido estudado de forma teórica como ponto de partida para o conhecimento das propriedades eletrônicas do grafite. Em 1947, Philip Rossell Wallace observou o estranho comportamento semimetálico do grafeno, mas nessa época pensava-se que seu isolamento seria impossível, pois de acordo com o teorema de Mermin-Wagner (1966) estruturas bidimensionais não seriam estáveis por conta da simetria contínua em sistemas com dimensão menor que três. Porém, estudos posteriores comprovaram que o teorema não foi violado uma vez que as folhas suficientemente grandes de grafeno não são estritamente bidimensionais [58]. Daí por diante, os estudos das propriedades do grafeno só avançaram conduzindo experimentos inovadores na área de materiais bidimensionais.

O grafeno possui propriedades físicas bem distintas, diferentes das propriedades do material que o originou. Por conta disso, outras nanoestruturas de carbono podem ser originadas a partir do grafeno, como os fulerenos, com dimensão zero (0D), os nanotubos com apenas uma dimensão (1D), e o grafite bidimensional (2D) [57], conforme descrito na Figura 2.13.

O grafeno é altamente resistente, mesmo tendo apenas espessura de um átomo, e também é um nanomaterial flexível [59]. Os elétrons presentes na folha de grafeno movem-se com alta mobilidade, independente de sua energia, inclusive na presença de defeitos topológicos ou impurezas presentes na folha. Os portadores de carga comportam-se como partículas relativísticas sem massa, conforme a equação de Dirac, viajando grandes distâncias sem que haja choque entre elas. Por tal motivo, a eletricidade é conduzida sem nenhuma perda de energia, efeito que o destaca, pois esse processo não é usual em silício ou em outros semicondutores. Por isso o grafeno tem sido um forte candidato a substituir o silício na microeletrônica [46].

Nos dias atuais, a comunidade científica tem dedicado esforços em estudos e pesquisas para realizar modificações nas propriedades eletrônicas do grafeno. De forma semelhante ao que tem sido feito com o dissulfeto de molibdênio (nanomaterial bidimensi-

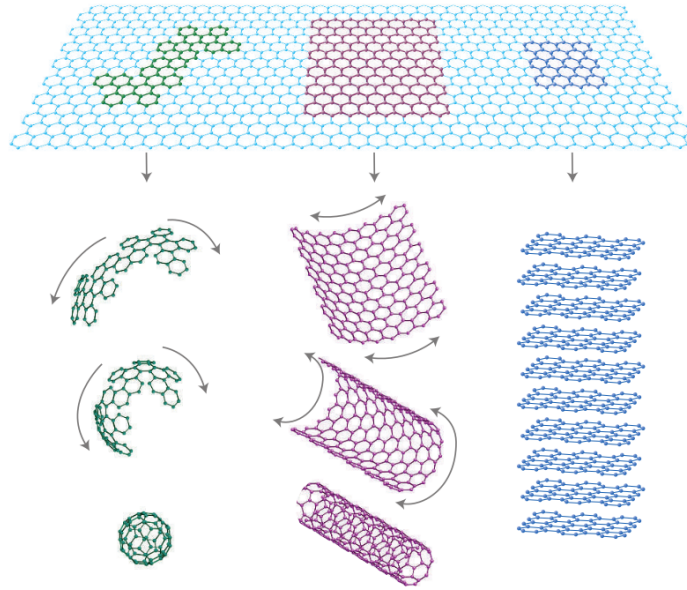


Figura 2.13: Materiais de carbono de dimensionalidade 0D (esferas), 1D (nanotubos) e 3D (grafite), à partir do grafeno (2D).

Fonte [57].

onal), pesquisadores tem buscado aumentar sua condutibilidade eletrônica, fazendo um sistema que se comporta inicialmente como semicondutor transformar-se em metálico, o que irá viabilizar sua utilização como dispositivo eletrônico ou sensor químico.

2.4.1 Estrutura Cristalina

De forma semelhante aos filmes finos, o grafeno é um material bidimensional (2D), com distância C-C de $1,4 \text{ \AA}$ composto por uma única camada de átomos de carbono, ou seja, espessura de um único átomo. Sua hibridização é do tipo sp^2 , com átomos dispostos em uma rede hexagonal [44]. Sua célula unitária é formada por dois átomos interligados, identificados por dois sítios A e B não equivalentes, conforme descrito na Figura 2.14 (a).

Os vetores primitivos escritos em coordenadas cartesianas, são definidos por:

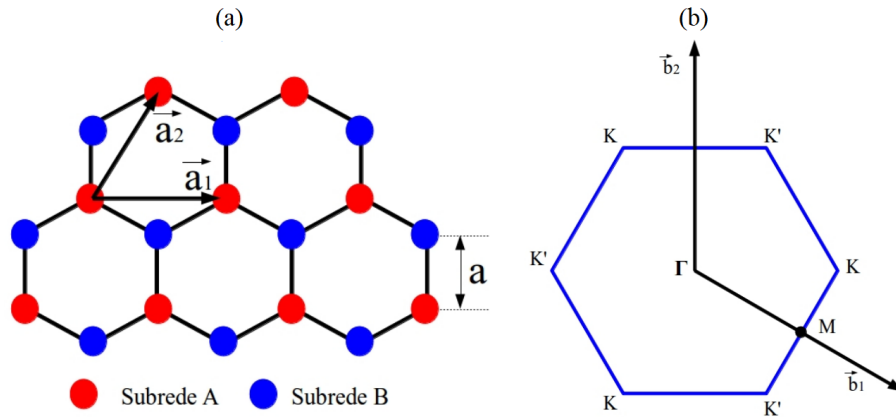
$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = a \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad (2.2)$$

sendo a constante da rede $a \approx 1,42 \text{ \AA}$. Os vetores das células primitivas por uma repetição periódica da base composta por dois átomos de carbono reproduzem a folha de grafeno.

Existem também os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , como mostra a Figura 2.14

Figura 2.14: (a) Rede *honeycomb* como sobreposição de duas redes triangulares, A e B (Vermelho e Azul). Os vetores a_1 e a_2 são os vetores base de expansão da rede triangular A e a representa a distância carbono-carbono. (b) Vetores primitivos da rede recíproca e a primeira zona de Brillouin (delimitada em azul)



Fonte [60].

(b), definidos como:

$$\vec{b}_1 = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, -\frac{2}{\sqrt{3}} \right) \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \quad (2.4)$$

Determinar os vetores da rede recíproca nos permite definir a forma da rede recíproca, a qual possui grande relevância em boa parte de estudos analíticos de estruturas periódicas. Uma de suas aplicações diretas é a determinação da primeira zona de Brillouin, fundamental no estudo de níveis eletrônicos em um potencial periódico. Temos então os pontos: Γ , representado no centro, K, o vértice e M, o ponto médio de uma aresta da primeira zona de Brillouin. O giro desses vetores é de 30° em relação aos vetores da rede primitiva [44] e a primeira zona de Brillouin apresenta os seguintes pontos de alta simetria: Γ , K e M. Os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 descritos na Figura 2.14 (b), relacionam-se com os vetores da rede real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , da seguinte maneira:

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.5)$$

onde $i, j = 1, 2$ e δ_{ij} é o delta de Kronecker.

2.4.2 Estrutura Eletrônica

Os átomos de carbono apresentam hibridização sp^2 , isto é, cada átomo de carbono está unido a outros três átomos de carbono por uma ligação simples (ligação σ), e são separados por um ângulo de 120° no mesmo plano e, devido à extrema estabilidade dessas

ligações, originam-se fortes propriedades mecânicas. Os orbitais p restantes, perpendiculares a esse plano das ligações σ , possuem mesma simetria e energia, formando as chamadas ligações π . Analogamente, quando expandida para todo o sólido, a configuração eletrônica sp^2 , gera o compartilhamento de dois elétrons pelas ligações simples formando uma vasta banda preenchida e as ligações dos orbitais p (com apenas um elétron), constituem uma banda de ligações π semipreenchida [44].

A distribuição eletrônica em energia ou “forma” da banda semipreenchida pode ser calculada de acordo com o modelo de *tight-binding* ilustrado no gráfico da Figura 2.15, em que a distribuição em energia dos elétrons é simétrica e possui uma banda proibida (*bandgap*) praticamente nula. A banda de condução (π^*) e a banda de valência (π) distribuem-se de forma simétrica a partir de um ponto e por isso, elétrons e lacunas comportam-se como férmions de Dirac, gerando elevados valores de mobilidade de carga à temperatura ambiente [61]. Porém, com a adição de limites finitos ao modelo físico de *tight-binding*, é possível verificar a abertura do *bandgap* do grafeno o que, na prática, pode ser visto em nanofitas de grafeno e, também, quando se empilham camadas de grafeno e se aplica um campo elétrico [44].

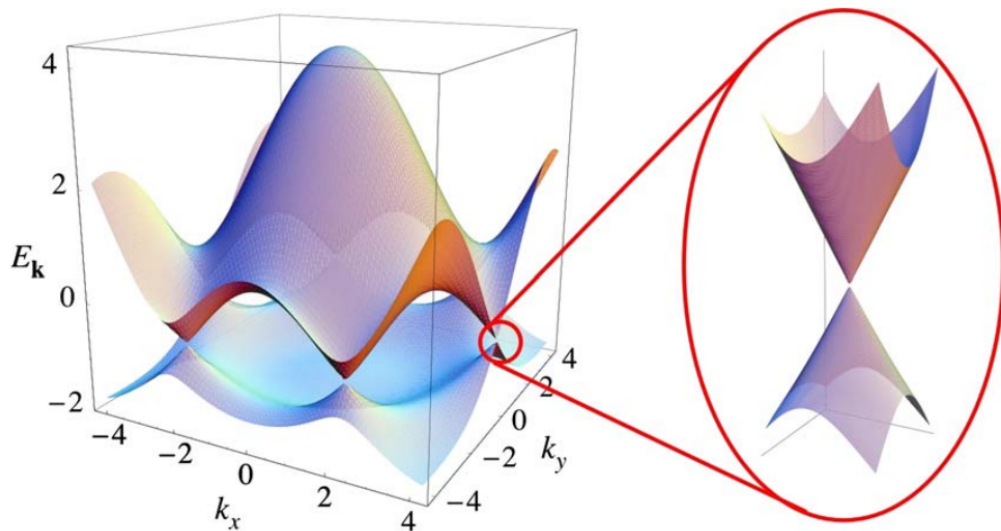


Figura 2.15: Estrutura eletrônica do grafeno. À esquerda, estão as bandas de valência e condução ao longo da zona de Brillouin. À direita, um zoom na banda de energia perto de um dos cones de Dirac.

Fonte: [62].

Estruturas à base de carbono destacam-se na busca por novas aplicações em materiais. Isso porque o grafeno apresenta diversas propriedades tais como: Alta condutividade térmica, efeito Hall quântico [63] e alta resiliência a deformações mecânicas (*strain*) [64]. Além disso, o grafeno tem potenciais aplicações, as quais podem ser ampliadas através da funcionalização, como a adsorção de moléculas e nanopartículas.

2.4.3 Síntese do Grafeno

A descoberta de Geim e Novoselov se destaca por mostrar uma rota de preparo do grafeno com grande qualidade [57] e por isso preparar a amostra com alta qualidade é tão importante quanto os métodos de caracterização utilizados. Um dos principais métodos utilizados na síntese do grafeno é deposição química na fase de vapor-CVD (*Chemical Vapor Deposition*), além é claro da esfoliação mecânica, entre outras.

Historicamente, desde a publicação da primeira edição do Manual de *Chemical Vapor Deposition* no início de 1992, a tecnologia se desenvolveu até se tornar um fator essencial na fabricação de semicondutores, componentes eletrônicos, revestimento de ferramentas, rolamentos e outras peças resistentes ao desgaste e em muitas aplicações ópticas, optoeletrônicas e de corrosão [65]. O CVD é um processo versátil adequado para a fabricação de revestimentos, pós, fibras e componentes monolíticos e pelo seu intermédio é possível produzir a maioria dos metais, muitos elementos não metálicos como carbono e silício, bem como um grande número de compostos, incluindo carbonetos, nitretos, óxidos, intermetálicos e muitos outros [66, 67].

No processo de CVD, utiliza-se geralmente uma mistura de três gases: um hidrocarboneto (precursor de carbono) que pode ser metano, etano, propanol, benzeno, etc., um segundo gás (Ar, He e N₂) e um terceiro gás (H₂). O hidrocarboneto é responsável por fornecer o carbono a depositar-se sobre o substrato, em resultados da interação com o catalizador. A função do segundo gás (Ar, He e N₂) é manter uma atmosfera inerte e diluir o gás hidrocarboneto, bem como controlar a velocidade do processo e a decomposição do gás precursor. Finalmente, o terceiro gás, H₂, é usado para facilitar e acelerar o processo de decomposição do gás hidrocarboneto, além de ajudar a reduzir a concentração de C na superfície do catalisador. Os gases são submetidos a uma alta temperatura (100°C), o que permite a quebra das ligações do hidrocarboneto na superfície do metal catalisador. A energia livre de Gibbs possui diferenças que atuam na separação do carbono do gás precursor. A solubilidade do carbono no metal catalisador é fundamental, pois, no processo é adsorvido uma determinada quantidade de átomos de carbono, os quais durante o resfriamento irão se organizar para formar o grafeno [68] na superfície [69, 70].

A esfoliação mecânica é um método no qual se obtém grafeno de monocamada ou poucas camadas, esfoliando grafite de alta pureza. Deste modo a amostra de grafeno pode ser identificada num microscópio óptico com alta magnificação [57].

Esse método é considerado o mais simples e consiste em alguns procedimentos. O primeiro deles é aplicar uma fita adesiva em um grafite pirolítico altamente orientado HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*). O passo seguinte é retirar a fita adesiva contendo o grafite [71] e colocá-la levemente em cima de um substrato de óxido de silício (SiO₂)[72]. Neste processo, a folha de grafeno adere ao substrato por possuir afinidade

maior do que o próprio grafeno. A detecção pode ser observada por meio de microscópio óptico já que existe um contraste considerável entre o substrato e a folha de grafeno [73].

Com a preparação do grafeno, por meio de técnicas como as apresentadas, é possível constatar que não apenas pode-se isolar camadas de espessura nanométrica de materiais do tipo laminares, porém também percebe-se que essa redução de dimensionalidade resulta em modificações drásticas nas suas propriedades se comparadas ao observado em sua forma macroscópica. Todavia, a grande desvantagem para sua aplicação e desenvolvimento da indústria tecnológica [59] é o alto custo operacional. Neste cenário, o óxido de grafeno (GO) mostra-se vantajoso, pois sua redução química é uma maneira eficaz de sintetizar o grafeno [74]. O GO é preparado pela oxidação do grafeno e atualmente tem sido utilizado como nanoadsorvente eficiente para a remoção de íons metálicos [75], compostos corantes [76] e compostos farmacêuticos [77] de amostras ambientais.

Tais modificações nas propriedades de materiais bidimensionais, como o grafeno, tornam possível sua funcionalização, como adsorção de moléculas e nanopartículas, o que tem sido visto como uma forma de potencializar a utilização desses nanomateriais na nanotecnologia. Esse tipo de funcionalização é feito diretamente sobre a superfície da nanoestrutura. Nestes casos, em geral, as propriedades eletrônicas e conseqüentemente a reatividade química são alteradas devido à funcionalização. Uma das potenciais aplicações dessas nanoestruturas funcionalizadas seria como sensores químicos e biológicos ou como portadores de drogas (medicamentos).

A estabilidade da molécula adsorvida na superfície do grafeno depende de alguns fatores, como o caráter aromático do centro de adsorção, carga molecular, polaridade, conformação de adsorção e área de superfície disponível. Estudos comprovam que o grafeno é eficaz na remoção de um poluente perigoso, a dioxina, através da interação entre os anéis de benzeno da dioxina e os anéis do grafeno [78]. Por isso, uma possível solução para a remoção ou detecção dessas substâncias tóxicas do meio ambiente é utilizar o grafeno, que vem se mostrando com grande potencial para a remoção ou detecção de moléculas tóxicas [79, 80, 81].

2.5 Nanoestruturas de carbono interagindo com poluentes ambientais

O grafeno é uma das nanoestruturas mais representativas em vários contextos que envolvem a área de materiais, principalmente em processos de adsorção. A proliferação de doenças causadas por contaminantes naturais, gases tóxicos, contaminantes farmacêuticos, pesticidas, poluentes orgânicos e inorgânicos (como metais pesados), tem acelerado estudos de processos que promovam a descontaminação do meio ambiente, valorizando ainda mais

o grafeno, bem como suas diversas aplicações.

Devido à característica adsorptiva melhorada, materiais nanocompósitos de matriz metálica são um dos excelentes e importantes materiais utilizados em descontaminação, seja ela qual for. Atualmente existem estudos experimentais cujos resultados corroboram para o que pode ser observado em estudos teóricos de adsorção de contaminantes. O uso do método de liofilização é um grande exemplo, já que por seu intermédio, pôde ser preparado um aerogel de nanotubos de carbono carboxilados-óxido de grafeno (cCNTs-GA) para adsorção do agrotóxico glifosato [82]. Além disso, foi comprovado, por meio da análise termodinâmica, que a adsorção do glifosato nos cCNTs-GA é exotérmica e espontânea confirmando que a capacidade de adsorção dos cCNTs-GA para glifosato é maior do que outros adsorventes.

Além da contaminação da água, existe também a contaminação do solo, a qual também tem sido estudada. Alguns estudos atuais possuem resultados que garantem a eficiência de processos de remoção de contaminantes, por exemplo, a adsorção do agrotóxico glifosato e glufosinato por Ni_2AlNO_3 hidróxido duplo em camadas (LDH), cujos resultados relatados são úteis na avaliação da aplicação de materiais LDH para limpeza ambiental e remediação de solos e águas subterrâneas contaminados [83]. Estudos como esses levam em conta vários parâmetros, como tempo de contato e concentrações iniciais de herbicidas.

Um dos principais produtos da biodegradação do glifosato em sistemas naturais antes de sua mineralização final é o ácido aminometilfosfônico (AMPA), o qual tem sido objeto de estudos comparativos de sua adsorção e do agrotóxico em goethita, um mineral de óxido de ferro [84]. Os espectros interfaciais e superficiais deste estudo compõe um conjunto de comprovações que afirmam a possibilidade de dectar e remover estas substâncias da natureza. Além disto, estudos teóricos realizados por meio de cálculos *ab initio* também confirmam que adsorventes à base de grafeno são úteis na remoção do herbicida glifosato. Um desses estudos conta com a utilização de cálculos *ab initio* para explorar os efeitos de dez dopantes elementares diferentes na capacidade de captura do glifosato pelo grafeno, cujos resultados, levando em conta as interações entre dopantes e grafeno, incluindo suas interações interfaciais, garantem que os grafenos dopados com Cu, O e Pd são excelentes candidatos para adsorventes de glifosato [85].

Na literatura são poucos os trabalhos cuja temática seja as propriedades energéticas e eletrônicas do acefato adsorvido em grafeno ou alótropos do grafeno. Porém, estudos espectrais com essa temática, são encontrados com mais facilidade.

Devido a excelente condutividade elétrica e estabilidade mecânica, estudos tem sido realizados com o objetivo de utilizar o grafeno como material de eletrodo para diversas aplicações eletrocatalíticas, através da funcionalização de superfícies de grafeno [87]. A adsorção provou ser melhor do que outros sistemas para reciclagem de água

em circunstâncias de carga inicial, flexibilidade, clareza de concepção e capacidade de remover impurezas, e também com a vantagem de não gerar outras substâncias nocivas. Os nanoadsorventes mais comumente estudados são: nanoadsorventes à base de carbono, nanoadsorventes à base de metais, nanoadsorventes poliméricos e zeólitas [13].

Os nanomateriais de carbono originados do grafeno como os nanotubos de carbono, e fulerenos, também tem sido utilizados largamente como adsorventes de poluentes ambientais. Devido às mudanças em sua condutividade, boa capacidade de adsorção e estabilidade química, estes materiais são atraentes para remoção de contaminantes dos mais diversos grupos. Por isso, membranas à base de nanotubos de carbono para purificação de água tem sido estudadas, já que existe a possibilidade do transporte de água através de tubos ocos NTC. As membranas baseadas em NTC exibem permeabilidade à água e eficiência de remoção muito melhoradas que não podem ser superadas pelas membranas convencionais. A atração entre as moléculas de água dentro dos canais do NTC torna-se maior do que entre os sólidos hidrofóbicos (parede dos NTC) e as moléculas de água, garantindo melhorias na indústria de tratamento de água [88].

O fulereno possui muitas aplicações no tratamento de águas residuais devido às suas propriedades estruturais únicas. Sua utilização como fotocatalisador em reatores de desinfecção UV e solar e em reatores de processos de oxidação avançados comprovam sua versatilidade. Além disso, o fulereno mostra-se um excelente adsorvente com capacidade de adsorção que excede a do carvão ativado. Interage com os poluentes, principalmente através de forças dispersivas. O fulereno C_{60} , tem sido empregado na fabricação de nanosensores e uma de suas aplicações é a detecção do poluente bisfenol A [89].

Diante do exposto é evidente as inúmeras aplicações do grafeno e nanomateriais de carbono interagindo com poluentes ambientais, frente à necessidade de conservar os recursos hídricos, bem como a necessidade de tratar águas residuais para uma variedade de utilizações. Contaminantes orgânicos, metais pesados, isótopos radioativos e patógenos encontrados em águas residuais como poluentes, precisam ser detectados e destruídos. As nanoestruturas de carbono, são fundamentais na composição e criação de métodos de tratamento de águas residuais que visam eliminar esses poluentes da água. Estudos que envolvam adsorção e nanoestruturas de carbono devem ser realizados, priorizados e aprimorados, para que se possa garantir a proteção dos recursos que são vitais para sustentar a vida na Terra.

Metodologia

Para estudar as propriedades de sólidos e moléculas é necessário conhecer a função de onda do sistema que é objeto de estudo. A função de onda do sistema é obtida a partir da solução da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_m)\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_m) = E\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_m), \quad (3.1)$$

sendo que $\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_m)$ descreve o estado do sistema, $\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_m)$ é o operador hamiltoniano, \mathbf{r}_n corresponde as posições dos elétrons, \mathbf{R}_m corresponde as posições dos núcleos e E é a energia total do sistema.

Sistemas de muitos corpos, ou seja, constituídos por N elétrons e por M núcleos, possuem termos de interação coulombiana elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo. Dessa maneira, o operador hamiltoniano que descreve esse sistema é dado pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_m) = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^M \frac{\nabla_{\gamma}^2}{M_{\gamma}} - \sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^M \frac{Z_{\gamma}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\gamma}|} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\gamma=1}^M \sum_{\delta>\gamma}^M \frac{Z_{\gamma}Z_{\delta}}{|\mathbf{R}_{\gamma} - \mathbf{R}_{\delta}|}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Este hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_m) = \hat{\mathbf{T}}_e(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{T}}_n(\mathbf{R}) + \hat{\mathbf{V}}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{\mathbf{V}}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{V}}_{nn}(\mathbf{R}), \quad (3.3)$$

onde

- $\hat{\mathbf{T}}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$ é o operador de energia cinética dos elétrons,
- $\hat{\mathbf{T}}_n(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^M \frac{\nabla_{\gamma}^2}{M_{\gamma}}$ é operador de energia cinética dos núcleos,

- $\hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^N \sum_{\gamma=1}^M \frac{Z_\gamma}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|}$ é a energia potencial elétron-núcleo,
- $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ é a energia potencial elétron-elétron,
- $\hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) = \sum_{\gamma=1}^M \sum_{\delta>\gamma}^M \frac{Z_\gamma Z_\delta}{|\mathbf{R}_\gamma - \mathbf{R}_\delta|}$ é a energia potencial núcleo-núcleo.

Soluções exatas para a Equação 3.1 são possíveis para o átomo de hidrogênio ou hidrogenóides. Para outros sistemas, é preciso utilizar aproximações. A aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática, permite que a equação de Schrödinger seja separada em uma parte eletrônica e uma parte nuclear [90]. Nesta, a hipótese básica é que os elétrons se movem mais rapidamente que os núcleos, a tal ponto de se considerar os núcleos como sendo fixos. Assim, pode-se desprezar o termo $\hat{T}_n(\mathbf{R})$ e considerar constante o termo $\hat{V}_{nn}(\mathbf{R})$. Os termos restantes na Equação 3.3 são conhecido como hamiltoniano eletrônico $\hat{\mathbf{H}}_{el}$, reescrito da seguinte maneira:

$$\hat{\mathbf{H}}_{el} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

e simplificando, temos

$$\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{H}}_{el} + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}). \quad (3.5)$$

A partir da aproximação adiabática, a função de onda na Equação 3.1 pode ser separada e reescrita como um produto de funções de onda eletrônica e nuclear, de modo análogo ao que é feito quando se resolve o átomo de hidrogênio, quando procura-se uma função radial e outra angular,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Theta_n(\mathbf{R}), \quad (3.6)$$

onde $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ descreve o movimento dos elétrons (depende das coordenadas nucleares somente como parâmetro) e $\Theta_n(\mathbf{R})$ descreve o movimento dos núcleos.

Aplicando essa modificação na equação de Schrödinger dependente do tempo, chegamos à seguinte equação:

$$\hat{\mathbf{H}}_{el} + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R})\Psi_e\Theta_n = E\Psi_e\Theta_n, \quad (3.7)$$

e como a $\hat{T}_n(\mathbf{R})$ não atua sobre a função de onda eletrônica, ficamos com,

$$\Psi_e\hat{T}_n\Theta_n + \Theta_n(\hat{\mathbf{H}}_{el} + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}))\Psi_e = E\Psi_e\Theta_n. \quad (3.8)$$

Separando as equações para chegarmos em uma equação só para os elétrons e

outra só para os núcleos ficamos com:

$$\frac{1}{\Psi_e}(\mathbf{H}_{el} + \hat{V}_n(\mathbf{R}))\Psi_e = E - \frac{1}{\Theta_n}\hat{T}_n\Theta_n. \quad (3.9)$$

Finalmente chegamos a duas soluções, uma correspondendo ao elétron,

$$(\mathbf{H}_{el} + \hat{V}_n(\mathbf{R}))\Psi_e = E\Psi_e, \quad (3.10)$$

e outra para o núcleo,

$$(\hat{T}_n + E)\Theta_n = E\Theta_n. \quad (3.11)$$

A resolução da Equação 3.10 nos permite obter a energia eletrônica $E(\mathbf{R})$ para valores de \mathbf{R} (fixos), valendo ressaltar que vários métodos tornam possível solucionar a equação eletrônica. Quanto à equação que diz respeito aos núcleos, é possível resolvê-la obtendo a energia total da equação de Schrödinger, já que a energia eletrônica é um termo do potencial efetivo para o movimento dos núcleos [90].

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

A aproximação de Born-Oppenheimer possibilita encontrar as soluções das equações eletrônicas para todos os elétrons do sistema, já que permite o desacoplamento dos movimentos dos elétrons e dos núcleos. Todavia, a solução exata do problema do sistema eletrônico permanece intratável, dado o acoplamento eletrônico. A aproximação de Hartree-Fock (HF) permite solucionar este problema [91, 92] na qual os elétrons são tratados como independentes e como resultado o termo de correlação não é incluído, transformando equações acopladas de N elétrons em N equações desacopladas de um elétron. Outra aproximação para resolver a equação de Schrödinger para o estado fundamental do sistema, se baseia na redefinição da variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda.

A teoria do funcional da densidade tem como pilar dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [93], são eles os alicerces da DFT.

- **1º Teorema:** *O potencial externo $v_{ex}(\mathbf{r})$, sentido pelos elétrons, é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Este teorema pode ser demonstrado com base na ideia da redução ao absurdo. Por tal motivo, considera-se dois potenciais externos: $v_{ex}(\mathbf{r})$ e $v'_{ex}(\mathbf{r})$ os quais, por hipótese, geram a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Enquanto o primeiro corresponde a um hamiltoniano \hat{H} com função de onda do estado fundamental ψ , o segundo corresponde

analogamente ao hamiltoniano \hat{H}' com função de onda do estado fundamental ψ' . A diferença entre os dois observáveis é apenas o termo de potencial externo, onde [93, 94]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} \quad (3.12)$$

e

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}' \quad (3.13)$$

em que \hat{T} corresponde à energia cinética, \hat{V}_{ee} corresponde à energia de interação elétron-elétron e \hat{V} e \hat{V}' às energias potenciais. Os hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' são diferentes e, conseqüentemente, possuem funções de onda diferentes, ψ e ψ' . Essas funções de onda possuem energias do estado fundamental E_0 e E'_0 diferentes e segundo o teorema variacional, a energia do estado fundamental é dada pelo valor esperado do hamiltoniano \hat{H} ,

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (3.14)$$

analogamente,

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle. \quad (3.15)$$

Dessa maneira,

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (3.16)$$

$$E_0 < E'_0 + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}' | \psi' \rangle \quad (3.17)$$

$$E_0 < E'_0 + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (3.18)$$

Para um sistema com N elétrons, o operador densidade eletrônica $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ é dado por,

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_1^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.19)$$

cujo valor esperado em termos de ψ define a densidade eletrônica,

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \left\langle \psi \left| \sum_1^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \psi \right\rangle \quad (3.20)$$

resultando em,

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \int \sum_1^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3.21)$$

e aplicando a propriedade de antisimetria e integrando em todo espaço de coordenadas da

densidade eletrônica, obtemos o número de elétrons do sistema, dado por,

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (3.22)$$

O procedimento para determinar o valor esperado do operador de potencial externo \hat{V} ocorre da seguinte maneira: primeiramente, partimos do cálculo do valor esperado de um operador qualquer que atue nas coordenadas eletrônicas, sendo este escrito como um funcional da densidade eletrônica. Dessa forma para um dado operador, definido por,

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^N P(\mathbf{r}_i) \quad (3.23)$$

seu valor esperado é escrito como:

$$\langle \hat{P} \rangle = \sum_{i=1}^N \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) P(\mathbf{r}_i) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d^3r_1, d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (3.24)$$

e com o auxílio das propriedades de antissimetria para uma função de onda, aplicadas nesse operador, ficamos com,

$$\langle \hat{P} \rangle = N \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) P(\mathbf{r}_i) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d^3r_1, d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (3.25)$$

a qual pode ser reescrita como,

$$\langle \hat{P} \rangle = \int P(\mathbf{r}_i) d^3r_1 \left(N \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \right) \quad (3.26)$$

ou simplesmente,

$$\langle \hat{P} \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.27)$$

demonstrando que o valor esperado de um operador \hat{P} , que atua nas coordenadas eletrônicas, pode ser escrito como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Seguidamente, de maneira análoga, para o potencial \hat{V} , temos,

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (3.28)$$

com valor esperado,

$$\langle \hat{V} \rangle = N \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) v_{ext}(r_1) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d^3r_1, d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (3.29)$$

o qual leva, finalmente, à seguinte equação:

$$\langle \hat{V} \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (3.30)$$

Substituindo a Equação 3.30 na Equação 3.18, obtemos:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}, \quad (3.31)$$

e, de forma semelhante, para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$ obtemos,

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}, \quad (3.32)$$

cuja soma com a Equação 3.31 é inconsistente, já que,

$$(E_0 + E'_0) < E'_0 + E_0. \quad (3.33)$$

Os dois potenciais externos distintos originam a mesma densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$ no estado fundamental conduzindo a inconsistência presente na equação acima. Por tal motivo, podemos dizer que dois potenciais distintos não podem gerar a mesma densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$ no estado fundamental. Hohenberg e Kohn afirmam que a densidade eletrônica determina o hamiltoniano de forma exclusiva e, desta maneira, todas as informações das propriedades do sistema. Logo, a energia do estado fundamental é escrita como:

$$E = E_0[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.34)$$

em que $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia do estado fundamental em função da densidade $\rho(\mathbf{r})$.

O segundo teorema diz que:

- **2º Teorema:** *A energia total do estado fundamental $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ exata do sistema no estado fundamental.*

Este segundo teorema nos diz que para uma densidade $\rho(\mathbf{r})$ diferente da densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, a energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ será maior que a energia do estado fundamental $E_0[\rho(\mathbf{r})]$. A energia total E é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, cujo valor é mínimo quando a densidade eletrônica é a do estado fundamental.

O primeiro teorema nos informa que,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (3.35)$$

e reescrevendo, chegamos a,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (3.36)$$

onde $F[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional universal que proporciona a energia do estado fundamental e, em consequência disso, a mais baixa energia para a densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Hohenberg e Kohn mostraram, por meio de seus dois teoremas, a possibilidade de se obter o estado fundamental do sistema sem nem mesmo conhecer a função de onda. Com esse procedimento, minimiza-se a $E[\rho(\mathbf{r})]$ em função de $\rho(\mathbf{r})$ até chegar ao estado fundamental, o qual caracteriza-se pela densidade eletrônica do estado fundamental, através de um ciclo autoconsistente.

3.2 O *ansatz* de Kohn-Sham

Em resumo, com base nos teoremas apresentados por Hohenberg e Kohn, temos que o primeiro afirma que por meio da densidade eletrônica pode-se determinar o potencial externo, o segundo por sua vez, garante que o funcional da energia pode ser escrito em termos da densidade eletrônica,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.37)$$

onde o funcional universal, $F[\rho(\mathbf{r})]$, independe do potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, e os termos $T[\rho(\mathbf{r})]$ e $V[\rho(\mathbf{r})]$ presentes em $F[\rho(\mathbf{r})]$ carregam informações das interações entre as partículas.

Mesmo possuindo tantas contribuições, a limitação destes teoremas é inegável. Isto ocorre porque não lhes é permitido determinar $\rho_0(\mathbf{r})$ e E_0 . Buscando contornar tal limitação, Kohn e Sham (KS), em 1965, propuseram trabalhar com equações de partículas independentes, ou seja, considera-se um sistema de partículas não interagentes que reproduza a densidade do estado fundamental do sistema interagente, chamado de *ansatz* de KS. O método consiste em permitir que primeiro seja calculado $\rho_0(\mathbf{r})$ para, então, calcular E_0 a partir de $\rho_0(\mathbf{r})$.

O *ansatz* de KS define um sistema não interagente (sistema auxiliar) de tal forma que reproduza a densidade do estado fundamental do sistema interagente. A construção desse sistema auxiliar se baseia em duas hipóteses [95]:

- **Hipótese 1:** *A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar.*
- **Hipótese 2:** *A escolha do hamiltoniano auxiliar ocorre com base em um potencial*

local efetivo $V_{eff}(\mathbf{r})$.

Como proposto por Hohenberg e Kohn, em seu segundo teorema, dado um potencial externo gerado pela interação entre elétrons e núcleos, o funcional da energia é escrito como [93],

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.38)$$

Sendo as interações de Coulomb de longo alcance, convenientemente separa-se do funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ a parte coulombiana clássica (potencial de *Hartree*) [96], ou seja,

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.39)$$

sendo a forma de $G[\rho(\mathbf{r})]$ desconhecida.

A existência de uma teoria geral, sem que houvesse uma forma para os funcionais, gerou desconforto em diversos grupos teóricos. Por conta disso, KS propuseram uma aproximação para $G[\rho(\mathbf{r})]$ de primeira ordem com base no modelo de gás de elétrons não homogêneo interagindo com o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, com o funcional dado por,

$$G[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.40)$$

em que $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde à energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$. $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde a efeitos não clássicos de *exchange-correlação*, isto é, uma correção por calcular a energia cinética como um modelo de partículas independentes.

Se a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ variar de forma suave, pode-se fazer uma aproximação do termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, da seguinte maneira,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (3.41)$$

em que $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ é a densidade de energia de *exchange-correlação* por elétron de um gás de elétron de densidade $\rho(\mathbf{r})$ [97].

Discutidas essas definições, podemos reescrever o funcional da energia da seguinte maneira:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (3.42)$$

De acordo com o segundo teorema, a energia eletrônica do estado fundamental é obtida minimizando o funcional da energia em relação a $\rho(\mathbf{r})$, exigindo-se que a carga

total seja fixa, assim,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N, \quad (3.43)$$

e por conta da condição de extremo e a restrição de carga total,

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \alpha \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (3.44)$$

logo, ficamos com:

$$\int d^3\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \alpha \right] = 0, \quad (3.45)$$

onde α é o *multiplicador de lagrange* que mais à frente será interpretado como as respectivas energias de cada elétron (ε_i) e $\mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial de *exchange-correlação*, dado por,

$$\mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (3.46)$$

A Equação 3.46 faz parte de um dos procedimentos responsáveis pela construção da equação que permitiu a Kohn e Sham trabalharem em sistemas envolvendo muitos corpos e que, atualmente, é vista como a base para as aplicações práticas da DFT. Os procedimentos para sua construção são os seguintes:

- Escreve-se o termo da energia cinética $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ em função dos orbitais de uma partícula,

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r} \psi_i^* (\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.47)$$

- Escreve-se também a densidade de carga auxiliar $\rho(\mathbf{r})$ como a soma de densidades $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.48)$$

em que $\psi_i(\mathbf{r})$ tem a forma matemática de funções de onda de uma partícula;

- Em seguida, define-se a energia do sistema real interagente por meio do método dos multiplicadores de Lagrange e da densidade (Equações 3.44 e 3.45) e, finalmente, chega-se a uma equação análoga à equação de Schrödinger de uma partícula sob um potencial efetivo [98], chamada de *equação de Kohn e Sham*,

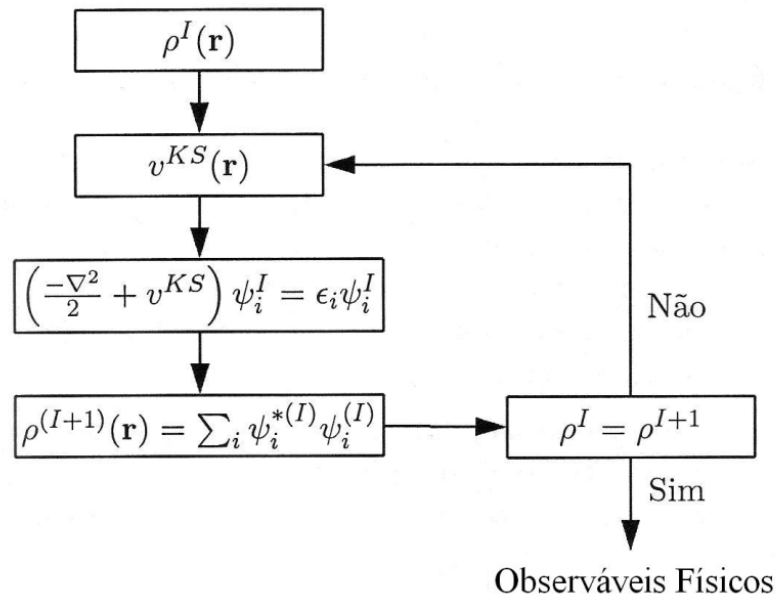
$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.49)$$

em que ε_i são os autovalores de energia do hamiltoniano de KS ou respectivas energias de cada elétron; o termo $\psi_i(\mathbf{r})$ corresponde às autofunções contidas dentro da densidade de carga auxiliar e $v^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial de KS, dado por,

$$v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.50)$$

Este potencial de KS $v^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ é exatamente o potencial auxiliar até então desconhecido. Segundo algumas literaturas, esse termo também ganha o nome de potencial *efetivo* de KS, $V_{eff}(\mathbf{r})$, ressaltando a ideia de partir de um sistema auxiliar para encontrar a densidade exata do estado fundamental (primeira hipótese de KS). Conhecendo todos os termos da equação acima, podemos determinar a densidade e a energia do estado fundamental. Este método origina um conjunto de equações cujas soluções são obtidas por um processo autoconsistente, como mostra a Figura 3.1.

Figura 3.1: Ciclo autoconsistente.



Fonte:[99].

Com a utilização das equações de KS, obtem-se a energia total do sistema em função da soma dos autovalores do Hamiltoniano de KS. Quando multiplicada por $\psi_i^*(\mathbf{r})$, integrada em todo o espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, a equação de KS leva a,

$$\sum_i^N \varepsilon_i = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.51)$$

e, quando comparada ao funcional da energia, obtemos,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})]]. \quad (3.52)$$

Esta expressão é a energia total do sistema em termos dos autovalores do hamiltoniano de KS.

Todavia temos agora uma equação que descreve um sistema a partir de sua densidade eletrônica e os termos que envolvem a energia de *exchange-correlação* $E[\rho(\mathbf{r})]$, necessitam de uma solução aproximada, já que representam uma parametrização e por isso não possuem uma expressão analítica.

3.2.1 Termo de troca e correlação

O maior problema em resolver as equações de KS é determinar o funcional de troca-correlação, $E[\rho(\mathbf{r})]$, uma vez que esse termo não é conhecido. Na literatura, existem muitas aproximações que são utilizadas para descrever o funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$, dentre as quais podemos citar: a Aproximação de Thomas-Fermi (TF), a Aproximação Local da Densidade de Spin (LSDA), a Aproximação da Expansão do Gradiente (GEA) e funcionais não locais – híbridos, meta GGA. Porém, além destas aproximações, existem aquelas que são conhecidas como as mais representativas e utilizadas, sendo elas: a aproximação da densidade local (do inglês *local density approximation*-LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (do inglês *generalized gradient approximation*-GGA).

3.2.2 Aproximação de Densidade Local (LDA)

A Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation*-LDA) foi proposta por Kohn e Sham em 1965, como uma aproximação simplificada baseada em um sistema físico. A LDA propõe que em um sistema não-homogêneo, a densidade eletrônica local $\rho(\mathbf{r})$ varia de forma suave nas proximidades de r . A equação que descreve o funcional troca-correlação é escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \cong E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.53)$$

em que $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde à energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneos, em torno de um certo ponto \mathbf{r} do espaço, com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e a integral acima se estende sobre todo o espaço $d\mathbf{r}$. Isto ocorre porque a LDA baseia-se na teoria do gás de elétrons, em que um sistema real não homogêneo com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ pode ser tratado pela aproximação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ através do valor

correspondente do gás de elétrons homogêneo com densidade igual a $\rho(\mathbf{r})$.

O potencial de troca e correlação $\mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser obtido tomando-se a derivada do funcional com relação a $\rho(\mathbf{r})$,

$$\mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{d}{d\rho} \{ \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] \}. \quad (3.54)$$

Assim,

$$\mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho}. \quad (3.55)$$

Dessa maneira a energia por elétron de $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ é descrita como:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.56)$$

em que $\varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ é o termo de correlação e $\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde ao termo de troca descrito pela seguinte expressão:

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [\rho(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}}. \quad (3.57)$$

A LDA contém a expressão da correlação desenvolvida por David M. Ceperley e Berni J. Alder [100] para um gás de elétrons homogêneo e interagente, a qual foi parametrizada, posteriormente, em 1981, por John P. Perdew e Alex Zunger [101].

A falta de uniformidade da densidade eletrônica representa uma das grandes fragilidades da LDA. Diante disso, podemos ver que mesmo sendo tão útil em cálculos que caracterizam materiais, suas vantagens apresentam limitações que impedem a qualidade do que se deseja observar. Seus bons resultados para as propriedades estruturais e eletrônicas, como parâmetro de rede e cálculos de estrutura de banda, respectivamente, lhe engrandecem. Por outro lado, vários resultados indicam que a LDA superestima a energia de ligação entre os átomos e, assim, os valores para as distâncias de ligação são subestimados. Nos cálculos de estrutura de banda, normalmente o valor do gap de energia tem um valor muito menor do que o valor experimental.

Por isso, na procura de uma melhor precisão dos resultados apresentados pela LDA, surge a necessidade de utilizar uma aproximação que garanta esse aprimoramento, a qual é chamada de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Apresentamos a seguir as principais características dessa aproximação, bem como sua importância na área de materiais.

3.2.3 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

O contexto em que a LDA está inserida, apresentado anteriormente, possui as seguintes características: tem-se como base o modelo de um gás de elétrons homogêneos, a densidade eletrônica deve ser aproximadamente uniforme e a energia de troca correlação depende somente da densidade eletrônica, gerando um caráter local. Sabemos que, além de existirem sistemas homogêneos, existem também sistemas reais que são inhomogêneos, e neles precisa-se considerar não só a densidade eletrônica, mas também sua densidade de carga total. Sistemas desse tipo podem ser analisados e estudados por meio da Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA), a qual considera a densidade eletrônica e também o gradiente da densidade de carga total. A GGA possui a seguinte energia de troca-correlação,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \cong E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int [\rho(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.58)$$

A energia de troca-correlação na Aproximação do Gradiente Generalizado E_{xc}^{GGA} pode ser escrita em termos de duas parcelas distintas, uma correspondendo ao termo de troca e outra correspondendo ao termo de correlação,

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = E_x^{\text{GGA}} + E_c^{\text{GGA}}. \quad (3.59)$$

Em 1996, Perdew, Burke e Ernzerhof propuseram um tipo de parametrização em que a energia de troca E_x^{PBE} possui um termo chamado gradiente da densidade reduzida. Seu efeito garante a suavidade do gradiente da densidade mesmo na proximidade do núcleo. Além dessa parametrização para o termo E_{xc}^{GGA} (parametrização PBE), muitas outras foram realizadas com o intuito de viabilizar uma melhor precisão na análise de diversos sistemas. A expressão $[\rho(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})]$, presente na Equação 3.58 varia de acordo com cada parametrização.

Os funcionais de troca e correlação GGA mais utilizados são:

- Funcional de Perdew-Zunger [101];
- Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [102];
- Funcional de Becke, denominado Bc95 ou B96.

3.3 Pseudopotenciais

Um átomo é composto por duas regiões: a região de valência e o núcleo. A primeira região é composta por elétrons fracamente ligados aos núcleos. Isso ocorre porque os elétrons, nessa região, estão mais afastados do núcleo, impedindo uma interação mais forte entre eles. São estes elétrons que geram ligações químicas, as quais determinam boa parte das propriedades físicas dos sólidos e moléculas. A segunda região, o núcleo, é formada pelos elétrons de caroço. Os elétrons dessa região são assim chamados por estarem presentes em regiões mais internas da nuvem eletrônica, inviabilizando sua interferência nas ligações químicas.

Nesse contexto, surge a aproximação do pseudopotencial, introduzida com o intuito de substituir o forte potencial de Coulomb entre o núcleo e elétrons de caroço por um potencial que aja sobre os elétrons fracamente ligados aos núcleos, chamado de potencial iônico (região interna pode ser considerada única).

A aproximação do pseudopotencial tem, como formulação geral, encontrar uma pseudofunção que seja adequada para se tornar idêntica à função real dado um r maior que uma distância determinada do núcleo, chamado raio de corte r_c . Assim, uma função bem comportada (suave, contínua e derivável) acaba por substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial, em que $r < r_c$.

Na década de 40, Herring buscou escrever o estado dos elétrons da região de valência em termos de uma função de onda bem comportada e de uma combinação linear dos estados do caroço [103], através do método de ondas planas ortogonalizadas (*do inglês Orthogonalized Plane Waves- OPW*). Como todo método e aproximação, esse também apresentou problemas e, nesse caso, foi na convergência, devido à complexidade dos termos de ortogonalização que apareciam na equação secular. O tempo se passou e, em 1959, Philips e Kleinmam [104], usando ondas planas, mostraram através do método do pseudopotencial [104, 99] a possibilidade de obter os mesmos autovalores da equação secular do método OPW de Herring.

Podemos contruir a idéia do pseudopotencial, conforme Philips e Kleinmam, da seguinte maneira: dada a equação de Schrödinger para um determinado átomo,

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (3.60)$$

em que $|\Psi\rangle$ corresponde a um estado de valência, \hat{H} é o hamiltoniano desse átomo, e E diz respeito às autoenergias deste hamiltoniano; é inegável que exista também os estados de caroço deste átomo, dados por $|\theta_c\rangle$, os quais possuem autoenergias dadas por E_c . A proposta dada por Philips e Kleinmam foi exatamente expressar a função de onda de valência como uma combinação linear de uma função suave sem nós, $|\phi\rangle$, e das funções de

caroço $|\theta_c\rangle$,

$$|\Psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_c a_c |\theta_c\rangle. \quad (3.61)$$

Impondo a ortogonalidade entre estes estados e os de valência e, também, considerando o produto interno com os estados de caroço,

$$\langle\theta_c|\Psi\rangle = 0 = \langle\theta_c|\phi\rangle + \sum_c a_c \langle\theta_c|\theta_c\rangle, \quad (3.62)$$

chegamos a,

$$a_c = -\langle\theta_c|\phi\rangle. \quad (3.63)$$

Substituindo a Equação 3.63 na Equação 3.61, chegamos a,

$$|\Psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c |\theta_c\rangle \langle\theta_c|\phi\rangle \quad (3.64)$$

a qual, aplicada na equação de Schrödinger, Equação 3.60, conduz à seguinte equação:

$$\hat{H}|\phi\rangle + \sum_c (E - E_c) |\theta_c\rangle \langle\theta_c|\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (3.65)$$

em que $|\phi\rangle$ é a *pseudo-função de onda*, a qual obedece à equação de Schrödinger, cujo estado está sujeito à ação de um potencial adicional, ou seja, temos,

$$\left[\hat{H} + \hat{V}_{cl} \right] |\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (3.66)$$

onde,

$$\hat{V}_{cl} = \sum_c (E - E_c) |\theta_c\rangle \langle\theta_c|. \quad (3.67)$$

Podemos observar que, a energia do pseudo-estado corresponde à mesma energia do estado de valência original. Entretanto, agora, possuímos um potencial adicional \hat{V}_{cl} , de caráter repulsivo, o qual nos informa que E é maior que E_c , e isso ocorre porque os autovalores de valência possuem superioridade nesse sistema, já que são maiores que os autovalores dos estados do caroço.

A equação 3.66 pode também ser reescrita da seguinte maneira,

$$\left[\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{cl} \right] |\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (3.68)$$

onde no lado direito tem-se a presença de dois potenciais: um potencial atrativo, \hat{V} , e um

potencial repulsivo, \hat{V}_{cl} , cuja soma dá origem a um novo potencial:

$$\hat{V}_r = \hat{V} + \hat{V}_{cl}, \quad (3.69)$$

o qual é chamado de potencial resultante de Kleinman e Bylander.

As contribuições de Herring, Philips e Kleinmam ajudaram a refinar os estudos dentro da teoria dos pseudopotenciais, diversificando os métodos que hoje estão presentes na literatura. Estes métodos podem ser divididos em dois grupos: os chamados pseudopotenciais empíricos, ajustáveis por meio de experimentos no que diz respeito aos seus parâmetros, e os pseudopotenciais de primeiros princípios (*ab initio*), os quais constroem-se a partir da equação de Schrödinger para o caso atômico e são gerados a partir do cálculo de todos os elétrons. Nesta dissertação, abordaremos somente o segundo grupo, o qual será utilizado neste trabalho.

Os pseudopotenciais de primeiros princípios podem ser divididos em dois tipos: pseudopotenciais de norma não conservada, como os pseudopotenciais ultrassuaves de Vanderbilt, que não serão tratados aqui, e pseudopotenciais de norma conservada. Os pseudopotenciais de norma conservada estão associados aos estudos realizados por Kerker e Troullier-Martins [105], os quais apresentamos a seguir.

Os pseudopotenciais de norma conservada são os mais utilizados nos cálculos que envolvem o uso da Teoria do Funcional da Densidade. A autoria desses pseudopotenciais é dada a Zunger e Cohen, os quais foram os primeiros a propor um método para a obtenção de potenciais desse tipo [99, 106]. A formulação geral consiste em realizar o cálculo assumindo a aproximação da esfera blindada e achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva, a qual envolve a parte radial (resolvida pelo critério de autoconsistência) da equação de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho(r)] \right] rR_l(r) = \varepsilon_l rR_l(r), \quad (3.70)$$

onde ε_l é o autovalor da energia de valência com número quântico orbital l , $R_l(r)$ representa as pseudofunções radiais e $V[\rho(r)]$ é o potencial autoconsistente para uma partícula, escrito como:

$$V[\rho(r)] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho(r)] + \mu_{xc}[\rho(r)], \quad (3.71)$$

onde Z é o número atômico do núcleo no qual o potencial externo é originado, $V_H[\rho(r)]$ é o potencial de Hartree, e $\mu_{xc}[\rho(r)]$ é o termo de troca-correlação.

As soluções da Equação 3.70 devem satisfazer às seguintes propriedades:

- Os autovalores de energia ε_l obtidos para os estados de valência atômicos devem ser,

por construção, idênticos aos autovalores ε_l^{ps} obtidos com o pseudopotencial,

$$\varepsilon_l = \varepsilon_l^{ps}. \quad (3.72)$$

- As autofunções relativas à solução exata (função de onda de valência obtida a partir do cálculo de todos os elétrons) e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_c$.
- A integral da densidade de carga real e a da pseudofunção concordam entre si, ou seja, devem igualar-se dentro da esfera de raio r_c para cada estado de valência,

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 dr. \quad (3.73)$$

- As derivadas logarítmicas da função de onda real e da pseudofunção devem ser iguais para $r > r_c$.

Por meio destas propriedades, podemos construir uma pseudofunção por meio da qual obtemos um pseudopotencial da forma,

$$V_l^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^2(r)], \quad (3.74)$$

de onde observamos que a pseudofunção deve possuir derivadas contínuas até a segunda ordem, buscando conservar a continuidade do pseudopotencial. Para que o pseudopotencial seja uma função bem comportada, ou seja, suave e sem singularidade em $r = 0$, a pseudofunção deve comportar-se como r_l próximo da origem [105].

Pseudopotenciais do tipo norma conservada são utilizados com muita frequência na área de modelagem molecular. Existe uma variedade destes pseudopotenciais, dentre os quais podemos citar:

- Troullier e Martins (TM) [105];
- Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [107];
- Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) [108];
- Zunger e Cohen [106].

A formulação de Troullier e Martins consiste em generalizar o procedimento que Kerker [109] adotou. E aqui tais formulações se tornam fundamentais, posto que, para obter uma rápida convergência em cálculos de energia total de um dado sistema, para melhor conhecer suas propriedades, utiliza-se os chamados pseudopotenciais contínuos, os quais se baseiam exatamente nessas formulações.

O procedimento adotado por Kerker gera uma família parametrizada de pseudopotências de norma conservada. Em tal procedimento seguem-se algumas determinações, tais como: a pseudofunção deve se comportar como uma função analítica, não pode ter nós e a pseudofunção deve se comportar com r_l para r pequeno, garantindo a suavidade da função, como discutido anteriormente. Desta maneira, as pseudofunções de onda radiais são dadas por,

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{ae}(r) & \text{para } r \geq r_c, \\ r^l e^{p(r)} & \text{para } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.75)$$

em que $R_l^{ae}(r)$ é a pseudofunção, r_c o raio de corte e $p(r)$ é um polinômio de grau 4 dado por,

$$p(r) = b_0 + \sum_{i=2}^n b_i r^i, \quad (3.76)$$

onde o coeficiente b_1 pode ser descartado, evitando o aparecimento de uma singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$.

Desta maneira, podemos obter o pseudopotencial blindado para $r < r_c$ da equação inversa do tipo Schrödinger, em que a pseudofunção de onda e o pseudopotencial são funções analíticas dentro do raio de corte, permitindo que a ordem do polinômio $p(r)$ torne-se maior, realizando dessa maneira uma generalização do procedimento de Kerker. A formulação de Troullier e Martins leva à construção do seguinte polinômio:

$$p(r) = b_0 + b_2 r^2 + b_3 r^3 + b_4 r^4 + b_5 r^5 + b_6 r^6 + b_7 r^7 + b_8 r^8 + b_9 r^9 + b_{10} r^{10}, \quad (3.77)$$

onde os coeficientes adicionais geram graus de liberdade, de modo a permitir que o pseudopotencial torne-se mais suave. Podemos observar que existe um aumento considerável na ordem do polinômio dado os coeficientes adicionais e, não somente isso, Troullier e Martins mostraram que o comportamento assintótico dos pseudopotenciais é dependente do valor de suas derivadas ímpares na origem. Dessa forma, as pseudofunções de onda podem ter seu comportamento aprimorado desde que considere-se todos os coeficientes ímpares do polinômio como sendo zero, as derivadas ímpares dos pseudopotenciais também devem ser consideradas iguais a zero na origem.

3.3.1 As bases de orbitais atômicos do SIESTA

Os métodos de ordem N , $\mathcal{O}(N)$, dependem da dispersão das matrizes hamiltonianas e de sobreposição. Essa dispersão requer a negligência de elementos de matriz, por serem pequenos o suficiente, ou a utilização de orbitais de base estritamente confinados. Esta última abordagem é adotada por manter a energia estritamente variacional, melhorando

o teste de convergência em relação ao raio de confinamento. Podemos dizer que a implementação de métodos $\mathcal{O}(N)$ em simulações de Mecânica Quântica é uma escolha natural e, por isso, o SIESTA utiliza um conjunto de bases do tipo orbitais atômicos, os quais permitem simulações rápidas e cálculos precisos. As bases de orbitais atômicos apresentam vantagens e desvantagens. A principal vantagem dos orbitais atômicos é sua eficiência (menos orbitais necessários por elétron para precisão similar) e sua principal desvantagem é a falta de sistematização para otimizar a convergência, algo que os químicos quânticos vêm trabalhando há muitas décadas.

O código SIESTA conta com a utilização das bases numéricas e localizadas (do inglês *linear combination of atomic orbitals* - LCAO), e dos orbitais atômicos numéricos (do inglês *Numerical Atomic Orbitals* - NAO). O LCAO é uma combinação linear de orbitais atômicos, ou seja, uma aproximação como base da expansão dos estados eletrônicos. Sua eficiência reduz drasticamente o número de variáveis, em comparação com a onda plana - PW, ou abordagens semelhantes, para que grandes sistemas possam ser melhor descritos [110]. Os NAO's são, por sua vez, um conjunto de base numérica, as quais possuem uma flexibilidade vantajosa, visto que soluções numéricas de equações radiais do tipo Schrödinger podem ser escolhidas [111]. Por tal motivo, uma maneira de construir orbitais atômicos é resolver um problema efetivo de um elétron de átomos isolados sujeitos a certos potenciais de confinamento. Nas últimas décadas os NAO's tornaram-se uma escolha popular de funções de base nos cálculos de primeiros princípios [112].

Os orbitais de base atômica, os quais estão contidos dentro de um certo raio de confinamento, são produtos de uma função radial numérica e um harmônico esférico. Para o átomo I localizado em \mathbf{R}_I ,

$$\phi_I^{lmn}(\mathbf{r}) = \phi_{Iln}(\mathbf{r}_I)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I), \quad (3.78)$$

onde $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$. Em outras palavras o raio de corte varia livremente enquanto é realizada a otimização até um valor máximo e, a partir desse valor, se torna zero, o que acaba por limitar a interação de um determinado orbital atômico com os demais, reduzindo o número de elementos de matriz do Hamiltoniano, sem comprometer a precisão computacional [113]. O momento angular, rotulado por l , m , é arbitrariamente grande e, em geral, haverá vários orbitais n , com a mesma dependência angular, porém, com dependência radial diferente. A base constituída por tais características é chamada de *multiple- ζ* . As funções radiais são definidas, de modo que cada função radial pode ter um raio de corte diferente e, até esse raio, sua forma é totalmente livre.

A base mínima ou *single- ζ* (SZ) possui orbitais de base, os quais são autofunções do pseudo-átomo (valores numéricos) que dependem do momento angular, ou seja, são autofunções $\phi_l(\mathbf{r})$, do pseudopotencial atômico, $V_l(r)$, em que o autovalor de energia $\epsilon_l + \delta\epsilon_l$

é escolhido de modo que o primeiro nó ocorra em um raio de corte r_l^c desejado,

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right] \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r), \quad (3.79)$$

com $\phi_l(r_l^c) = 0$.

A eficiência da base *single- ζ* (SZ), depende dos raios de confinamento dos diferentes orbitais, já que os estados excitados dos pseudopotenciais não são vinculados. Por conta disso, outra possibilidade é a utilização do método *split-valence*, padrão em Mecânica Quântica, no qual os primeiros orbitais de base ζ são lineares, ou seja, fixos. As funções de base são semelhantes para os primeiros orbitais, porém, mudam para um polinômio simples dentro de um raio dividido (*split radius*) r_l^s :

$$\Theta_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{para } r < r_l^s, \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{para } r \geq r_l^s \end{cases} \quad (3.80)$$

onde a_l e b_l são determinados pela imposição da continuidade de valor de inclinação em r_l^s .

Buscando uma melhoria para obter resultados de convergência, além dos orbitais de valência atômica, pode-se incluir também os orbitais de polarização, os quais explicam a deformação induzida pela ligação. O procedimento consiste em aplicar campo elétrico, \mathbf{E} , em um orbital pseudoatômico de valência, tal que este não possua orbitais de valência com momento angular bem definido (1+1).

$$\phi_{l+1,m}(\mathbf{r}) = N\varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.81)$$

Os orbitais que são resultado desse processo são, então, adicionados ao conjunto de base definida pela Equação 3.81 e, em vista disso, são geradas a base SZ mínimo e a polarização duplo ζ mais (*double ζ plus polarization - DZP*), a qual produz resultados de alta qualidade e, por isso, é conhecida como mais completa. A DZP geralmente representa um bom equilíbrio entre os resultados e um custo computacional plausível.

3.3.2 Procedimentos utilizados nas simulações

Os cálculos utilizados para a realização deste estudo *ab initio*, foram desenvolvidos com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [93] através do código SIESTA [114], com o qual realizamos cálculos autoconsistentes para resolver as equações de Kohn-Sham [97]. Utilizamos uma base numérica obtida a partir dos pseudo-orbitais atômicos, cujo alcance são regulados pelos respectivos *energy shifts*, para descrever as funções de onda

dos sistemas. Por conta disso, fizemos uso do conjunto de bases numéricas double- ζ mais as funções de polarização (DZP) e um raio de *cutoff* de 400 Ry, com uma energia de *shift* de 0,04 eV. Também utilizamos para descrever as interações entre os elétrons de valência e os núcleos do pseudopotencial de Troullier-Martins [105]. Para o tratamento do potencial de troca-correlação, utilizamos as aproximações da densidade local (LDA), tal qual apresentadas por Perdew-Zunger. As integrações na zona de Brillouin foram desenvolvidas segundo o formalismo de Monkhorst-Pack [115], considerados na direção de alta simetria $\Gamma - M - K - \Gamma$. As otimizações estruturais foram realizadas por meio do procedimento de gradiente conjugado [114], com todas as posições atômicas sendo relaxadas até que todas as forças atômicas fossem menores que as forças residuais estabelecidas. O critério de convergência, o qual adotamos para as configurações estudadas, foi tal qual as forças residuais de Hellman-Feynmann sobre cada coordenada atômica fossem menores que $0,04 \text{ eV}/\text{\AA}$.

A estabilidade energética das configurações é obtida através da energia de ligação calculada através da equação:

$$E_{lig} = E_T(GR + M) - E_T(GR) - E_T(M) \quad (3.82)$$

em que $E_T(GR + M)$ diz respeito à energia total da molécula (acefato ou glifosato) isolada, mais a camada do grafeno, $E_T(M)$ corresponde à energia total da molécula (acefato ou glifosato) isolada e $E_T(GR)$ é a energia total do grafeno puro, ou seja, sem a molécula adsorvida.

Como o SIESTA utiliza orbitais pseudo-atômicos para descrever os orbitais de Kohn-Sham, as dimensões dos conjuntos de bases são diferentes para cada termo da equação 3.82, ou seja, como o termo E_{GR+M} representa a energia total do grafeno com a molécula adsorvida, assim é descrito por um conjunto de bases completo, pois inclui tanto o conjunto de bases da molécula quanto a camada de grafeno. Portanto, os termos E_{GR} e E_M são descritos através de um conjunto de bases incompleto em relação ao termo E_{GR+M} , pois não incluem o conjunto de bases da molécula e a camada de grafeno juntos. Desta forma, o erro de superposição do conjunto de base (BSSE) [116] foi calculado para cada sistema e incluído na expressão da energia de ligação. Essa correção usa átomos fantasmas através do método de contrapeso, como mostra a equação a seguir:

$$E_{lig}^{bsse} = E_{GR+M} - E_{M_{(ghost)}+GR} - E_{M+GR_{(ghost)}} \quad (3.83)$$

sendo que o subscrito "ghost" (fantasma) corresponde às funções de conjunto de base adicionais centradas na posição da molécula (acefato ou glifosato) ou camada de grafeno, mas sem qualquer potencial atômico.

Resultados

Os resultados apresentados à seguir dizem respeito as análises dos sistemas constituídos pelos agrotóxicos acefato e glifosato adsorvidos em um plano de carbono composto por 128 átomos (grafeno). Para isto, diferentes configurações dos sistemas acefato e glifosato interagindo com o grafeno foram construídas e analisadas, com o intuito de melhor compreender a interação entre estes agrotóxicos e o grafeno. Para cada configuração obtivemos resultados distintos. Apresentamos à seguir as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas, obtidas via simulação computacional, com o emprego de algumas teorias discutidas em seções anteriores.

4.1 Grafeno puro

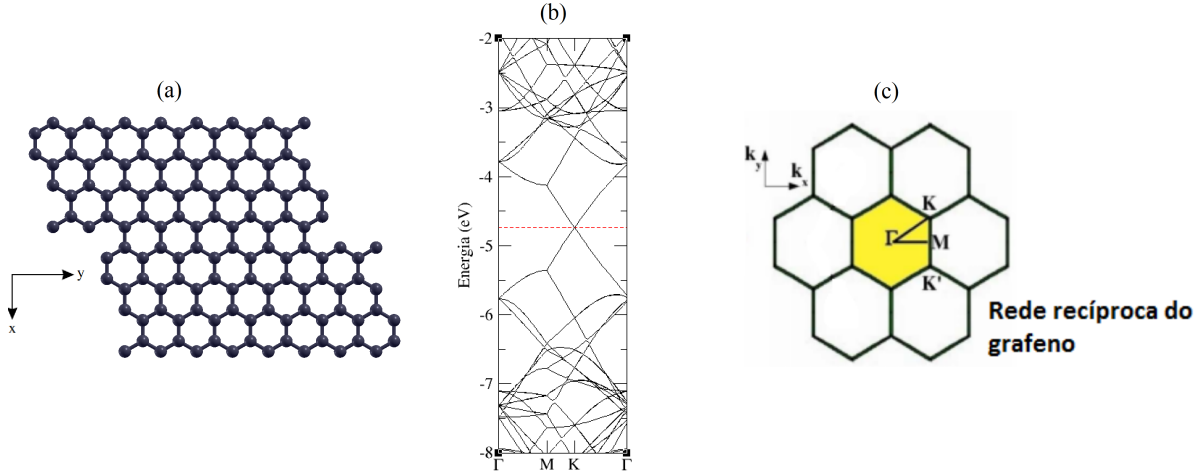
Primeiramente realizamos a relaxação estrutural dos sistemas puros, ou seja, sem interação. A priori otimizamos a camada de grafeno, em seguida a molécula de acefato e por fim a molécula de glifosato. O intuito deste procedimento é garantir a precisão e a qualidade dos cálculos de simulação.

Neste estudo, usamos condições periódicas de contorno e o método de supercélula em uma folha de grafeno com as dimensões $15,63 \text{ \AA}$ na direção ao eixo- x e $27,72 \text{ \AA}$ na direção ao eixo- y . A Figura 4.1 (a) mostra a estrutura de grafeno utilizada nas configurações analisadas. A folha de grafeno nessas dimensões garante que as moléculas de acefato e glifosato após serem adsorvidas na superfície do grafeno não interagem com as suas imagens periódicas.

Para assegurar que os procedimentos de cálculos adotados reproduzam os dados da literatura de forma correta plotamos a estrutura de bandas do grafeno puro nas direções de alta simetria $\Gamma - M - K - \Gamma$, conforme pode ser observado na Figura 4.1 (b), a qual está em boa concordância com a literatura [117]. Na Figura 4.1 (c), temos a representação

esquemática na direção de alta simetria $\Gamma - M - K - \Gamma$ para o plano hexagonal.

Figura 4.1: (a) Folha de grafeno pura otimizada, (b) estrutura de banda do grafeno puro e (c) esquema da região de alta simetria do plano hexagonal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

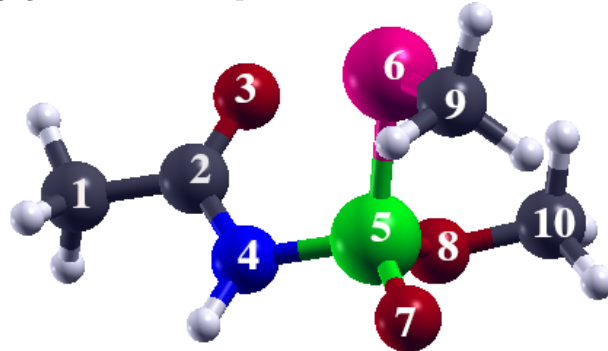
Também foi realizado a otimização das moléculas de acefato ($C_4H_{10}NO_3PS$) e glifosato ($C_3H_8NO_5P$), isoladas, utilizando o mesmo procedimento de cálculo usado para o grafeno puro. As moléculas isoladas serão descritas nas próximas seções.

4.2 Acefato interagindo com o grafeno

Primeiramente será apresentado uma análise estrutural e eletrônica da molécula de acefato isolada, em seguida será analisada a molécula acefato interagindo com o grafeno. Na Figura 4.2 temos a molécula de acefato otimizada, onde os números servem como referência para as ligações entre os átomos apresentadas na Tabela 4.1. Na Figura 4.2, as esferas cinza, azul, vermelha, verde, rosa e branca correspondem aos átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo, e hidrogênio, respectivamente.

Analisando a Tabela 4.1 percebemos que os comprimentos de ligação da molécula acefato obtidos nesse trabalho estão em boa concordância com os resultados apresentados por Zhang *et al.*, que realizaram cálculos de primeiros princípios baseados na funcional de densidade para estudarem as formas moleculares e sólidas do acefato, usando diferentes funcionais. Os comprimentos de ligação listados na Tabela foram obtidos através da LDA como os resultados por nós obtidos [118].

Figura 4.2: Estrutura relaxada da molécula acefato. Os números servem como referência para os valores das ligações atômicas apresentados na Tabela 4.1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4.1: Ligações atômicas (D) entre os átomos na molécula acefato obtidos nesse trabalho após relaxação estrutural e ligações atômicas encontradas na literatura (D_{Lit}) [118]. Os números identificam as distâncias referente a Figura 4.2.

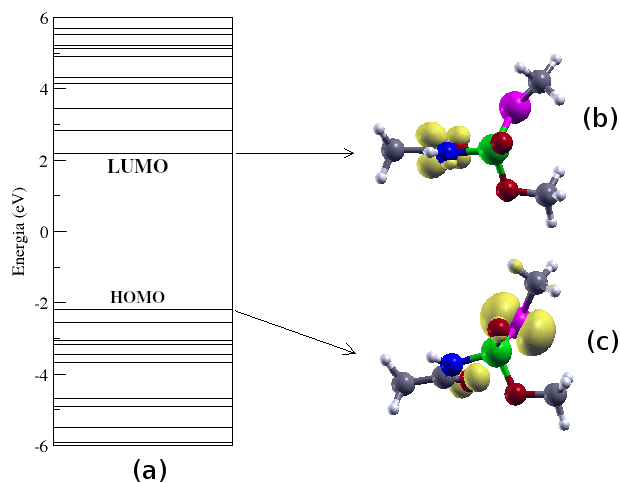
Ligação	D (Å)	D_{Lit} (Å)
C1-C2	1,50	1,49
C2-O3	1,24	1,21
C2-N4	1,38	1,39
N4-P5	1,70	1,68
P5-S6	2,09	2,04
P5-O7	1,50	1,45
P5-O8	1,63	1,59
S6-C9	1,80	1,79
O8-C10	1,43	1,42
C-H=N-H	1,10	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.3 (a) apresenta os níveis de energia da molécula de acefato, os quais são todos localizados, característicos dos níveis de energia de um sistema não periódico. A fim de identificarmos os sítios mais reativos da molécula de acefato plotamos a densidade de carga para o primeiro orbital desocupado (LUMO) e para o último orbital ocupado (HOMO), como mostra a Figura 4.3 (b) e (c), respectivamente. Percebemos que a maior contribuição para o LUMO, são dos átomos de carbono e oxigênio, ao passo que para o HOMO a maior contribuição são dos átomos de enxofre e oxigênio. A diferença de energia calculada entre o HOMO e LUMO, que corresponde ao gap de energia em um sistema periódico, foi de 4,34 eV. Até onde sabemos, não há na literatura valores para a diferença HOMO e LUMO da molécula acefato.

A adsorção da molécula de acefato sob a camada de grafeno foi considerada

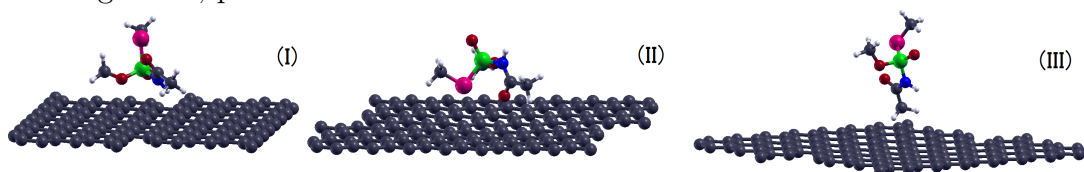
Figura 4.3: (a) Níveis de energia da molécula de acefato, (b) densidade de carga para o primeiro orbital desocupado (LUMO) e (c) densidade de carga para o último orbital ocupado (HOMO).



Fonte: Elaborado pelo autor.

em diferentes configurações, com o objetivo de verificar as configurações mais favoráveis energeticamente. No total foram consideradas cinco configurações, sendo que na Figura 4.4 mostramos as três configurações mais estáveis, as quais são: os átomos de oxigênio, nitrogênio e o hidrogênio da molécula de acefato interagindo com a camada de grafeno (Figura 4.4 I), os átomos de enxofre e oxigênio da molécula de acefato interagindo com a camada de grafeno (Figura 4.4 II) e o grupo metil da molécula de acefato interagindo com a camada de grafeno (Figura 4.4 III).

Figura 4.4: Esquema das configurações relaxada da molécula de acefato interagindo com a camada de grafeno, para referência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 4.2 resume as energias de ligação sem a correção de base (E_{lig}) e as energias de ligação com a correção de base (E_{lig}^{bsse}) calculada a partir das Equações 3.82 e 3.83, respectivamente. A tabela 4.2 também lista a menor distância entre a molécula de acefato e a camada de grafeno (D) e a transferência de carga para as configurações estudadas na Figura 4.4.

Analisando as energias de ligação obtidas sem a correção BSSE, Tabela 4.2, observamos que a configuração I é predita para ser a mais favorável energeticamente com valor absoluto da energia de ligação de 0,60 eV, seguida das configurações II e III, com energia de ligação, em valor absoluto, de 0,56 eV e 0,24 eV, respectivamente. Quando

Tabela 4.2: Energias de ligação (E_{lig}) sem correção de base, energia de ligação com correção de base (E_{lig}^{bsse}), menores distâncias entre a molécula acefato e o grafeno (D) e a transferência de carga (CT) calculadas para todas as configurações apresentadas na Figura 4.4. O sinal de menos e mais nos valores de transferência de carga indica que a molécula de acefato recebe ou doa carga eletrônica, respectivamente.

Configuration	E_{lig} (eV)	E_{lig}^{bsse} (eV)	D (Å)	CT(e^-)
I	-0,60	-0,40	C-O = 2,65	-0,114
II	-0,56	-0,32	C-H = 2,74	+0,004
III	-0,24	-0,13	C-H = 2,77	-0,040

Fonte: Elaborado pelo autor.

analisamos a energia de ligação com correção BSSE, embora a tendência de estabilidade das configurações não tenha sido alterada, os valores das energias de ligação em valor absoluto diminuiram para 0,40 eV, 0,32 eV e 0,13 eV, nas configurações I, II e III, respectivamente, o que também diminuiu a estabilidade de cada sistema.

Inferimos que a diminuição nos valores de energia de ligação com correção de base ocorre pelo fato do programa Siesta utilizar orbitais pseudo-atômicos para descrever os orbitais de Kohn-Sham, as dimensões dos conjuntos de bases são diferentes para cada termo da equação 3.82, ou seja, o termo que representa a energia total do grafeno com a molécula adsorvida é descrito por um conjunto de bases completo, pois inclui tanto o conjunto de bases da molécula quanto da camada de grafeno. Desta forma, os termos de energia total da molécula isolada e a energia total do grafeno puro são descritos através de um conjunto de bases incompleto em relação a energia total do sistema molécula mais grafeno, pois não incluem o conjunto de bases da molécula e a camada de grafeno juntos.

Observando os resultados das energias de ligação, obtidos para as diferentes configurações, podemos inferir que a interação entre a molécula de acefato e o grafeno ocorre via processo físico, pois segundo Machado *et al.*, valores de energia de ligação menores ou iguais a 0,83 eV podem ser considerados baixos, o que corresponde a um processo físico, enquanto que valores de energia acima desse valor são considerados altos, caracterizando um processo químico [119].

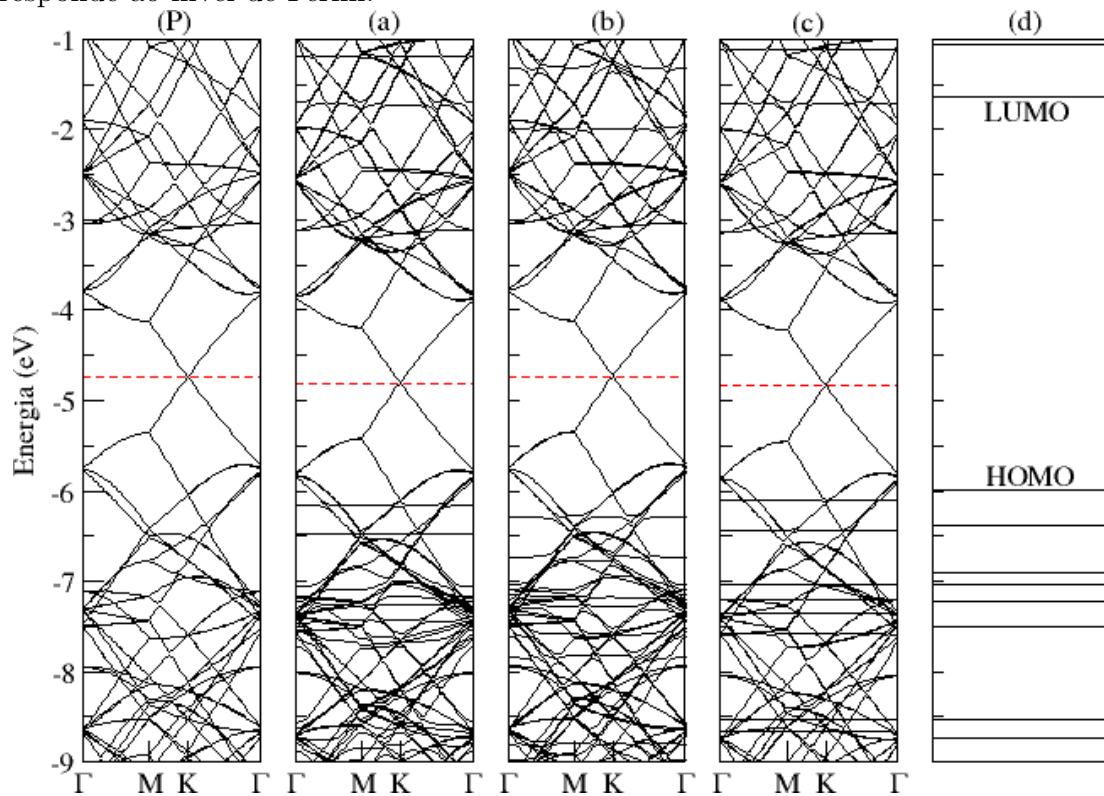
Verificando a menor distância entre a molécula de acefato e a camada de grafeno percebemos que na configuração I (Figura 4.4 I), a menor distância entre a molécula de acefato e o grafeno é de 2,65 Å calculada entre o átomo de carbono do grafeno e o átomo de oxigênio da molécula. Para a configuração II (Figura 4.4 II) a menor distância entre o grafeno e a molécula de acefato foi de 2,74 Å, obtida considerando o átomo de carbono do grafeno e o átomo de hidrogênio da molécula, enquanto que para a configuração III (Figura 4.4 III), a menor distância foi de 2,77 Å calculada entre o átomo de carbono do grafeno e o átomo de hidrogênio da molécula. Essas distâncias estão próximas as obtidas por Sobrinho

et al. [121] que estudaram a interação da molécula 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona com grafeno através da DFT com funcional LDA e obtiveram as distâncias C-O e C-H de aproximadamente 2,61 Å e 2,68 Å, respectivamente.

Para as configurações estudadas, consideramos a transferência de carga (ver Tabela 4.2) por meio da análise da população de Mülliken, que embora não apresente valores reais da carga transferida, indica a tendência e a ordem correta do processo de transferência de carga [125]. Analisando a Tabela 4.2 percebemos que a molécula de acefato se comporta como aceitadora ou doadora de elétrons ao interagir com o grafeno, dependendo da posição da molécula. Nas configurações I e III, a molécula de acefato recebe $0,114 e^-$ e $0,040 e^-$, respectivamente, do grafeno, enquanto que na configuração II a molécula acefato doa $0,004 e^-$ para o grafeno.

As propriedades eletrônicas da molécula de acefato interagindo com o grafeno foram analisadas através da estrutura de bandas. Na Figura 4.5 (P) plotamos a estrutura de bandas para o grafeno puro a fim de comparação. As estruturas de bandas presentes nas Figuras 4.5 (a)-(c) correspondem às estruturas de bandas das configurações apresentadas nas Figuras 4.4 (I)-(III), respectivamente. Comparando diretamente as estruturas de banda

Figura 4.5: Estruturas de bandas eletrônicas para (P) a camada de grafeno puro e para (a)-(c) diferentes configurações do acefato adsorvido na camada de grafeno, que correspondem às configurações mostradas nas Figuras 4.4 (I)-(III), respectivamente. Em (d), estão os níveis de energia da molécula de acefato. A linha vermelha horizontal pontilhada corresponde ao nível de Fermi.



Fonte: Elaborado pelo autor.

do sistema puro (Figura 4.5 (P)) com os sistemas com a molécula acefato adsorvida (Figuras 4.5 (a), (b) e (c)), podemos observar que em torno do nível de Fermi apenas a contribuição do grafeno é observada, embora ocorra um *split* nos níveis de energia do grafeno quando a molécula é adsorvida em sua superfície. Aparentemente níveis degenerados aparecem em 1,95 eV abaixo do nível de Fermi, enquanto na banda de condução nível degenerado surge na direção Γ -M.

Nas estruturas de bandas das Figuras 4.5 (a) e (c) podemos observar que níveis de energia localizados, que são característicos de sistemas moleculares, surgem na banda de valência nas regiões entre -6,19 eV e -6,50 eV e entre -7,11 eV e -7,68 eV, enquanto que na estrutura de bandas da Figura 4.5 (b) aparecem, na banda de valência, níveis de energia parcialmente localizados nas regiões entre -6,31 eV e -6,74 eV e entre -7,10 eV e -7,82 eV. Comparando as estruturas de banda do grafeno com a molécula adsorvida (Figuras 4.5 (a), (b) e (c)) com os níveis moleculares do acefato isolado (Figura (d)), percebemos que há uma certa concordância na localização dos níveis de energia moleculares, tanto na banda de valência como na banda de condução, confirmando que na região em torno do nível de Fermi a contribuição é do grafeno. Outra observação é que os sistemas continuam a ter um caráter semicondutor com gap nulo, conforme mostram as Figuras 4.5 (a)-(c).

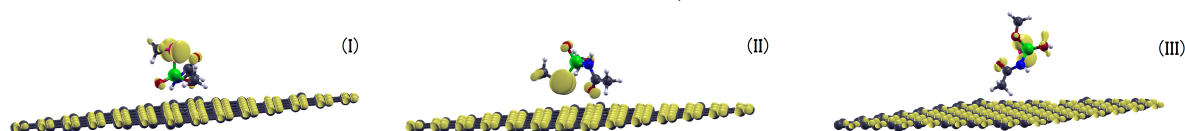
Considerando as energia de ligação e as propriedades eletrônicas do molécula de acefato interagindo com o grafeno, é possível notar que a molécula de acefato interage fracamente com o grafeno. Pesquisas mostram que adsorventes à base de carbono são preferíveis na remoção de contaminantes orgânicos, como compostos farmacêuticos e pesticidas [120, 121, 122, 123].

Por outro lado, o surgimento de níveis localizados e degenerados nas bandas de energia bem como o deslocamento do nível de Fermi, sugere que a interação entre o agrotóxico e o grafeno é considerável e também pode ser melhorada. Uma maneira de melhorar a interação entre o agrotóxico e o grafeno é funcionalizar o grafeno, pois a funcionalização da superfície do grafeno visa melhorar suas interações interfaciais, o que resulta em maiores aplicações, especialmente para fins ambientais [124].

Para elucidar mais detalhadamente a localização dos estados na região em torno do nível de Fermi (ver Figura 4.5) plotamos a densidade local para a molécula acefato mais o grafeno. Os plots da densidade de carga, na região entre -6,22 eV a -3,39 eV (4.5 (a)), -6,36 eV a -3,87 eV (Figura 4.5 (b)) e -6,19 eV a -3,87 eV (Figura 4.5 (c)) estão mostradas na Figura 4.6 (I)-(III), respectivamente. Percebemos que, para o valor de isosuperfície 0,0045 estados/Ry, as contribuições nessas regiões são principalmente dos átomos de carbono da camada de grafeno e do átomo de enxofre com menor contribuição do átomo de oxigênio da molécula. Estes resultados corroboram com as análises de Kumar *et al.*, pois segundo seu estudo espectral, estrutural e energético da molécula de acefato, quanto à densidade de carga, os átomos de enxofre, oxigênio e fósforo são aqueles que

possuem maior contribuição, quando comparados aos outros átomos da molécula [126].

Figura 4.6: Plot da densidade de carga da molécula acefato interagindo com a camada de grafeno para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.5 (a)-(c) nas seguintes regiões: (I) -6,22 eV a -3,39 eV, (II) -6,36 eV a -3,87 eV e (III) -6,19 eV a -3,87 eV. O valor da isosuperfícies utilizado foi 0,0045 estados/Ry para todos os plots.

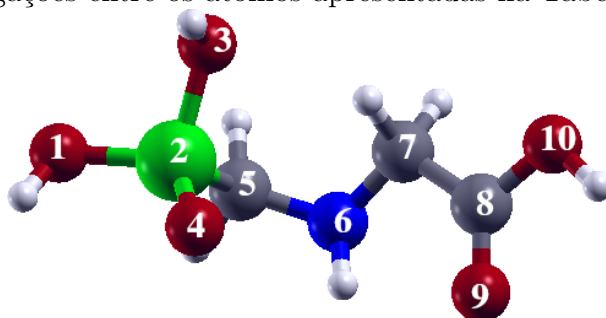


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Glifosato interagindo com o grafeno

A Figura 4.7 apresenta a estrutura atômica da molécula de glifosato isolada após a relaxação estrutural, a qual foi adsorvida à camada do grafeno. Os números da Figura 4.7 servem como referência para as ligações entre os átomos apresentadas na Tabela 4.3. Na Figura 4.7, as esferas cinza, azul, vermelha, verde, e branca correspondem aos átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo e hidrogênio, respectivamente.

Figura 4.7: Estrutura relaxada da molécula glifosato. Os números servem como referência para os valores das ligações entre os átomos apresentadas na Tabela 4.3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4.3: Comprimento de ligação (D) dos átomos na molécula glifosato obtidos neste trabalho após relaxação estrutural e distâncias encontradas na literatura (D_{Lit}) [127]. Os números identificam as distâncias referente a Figura 4.7.

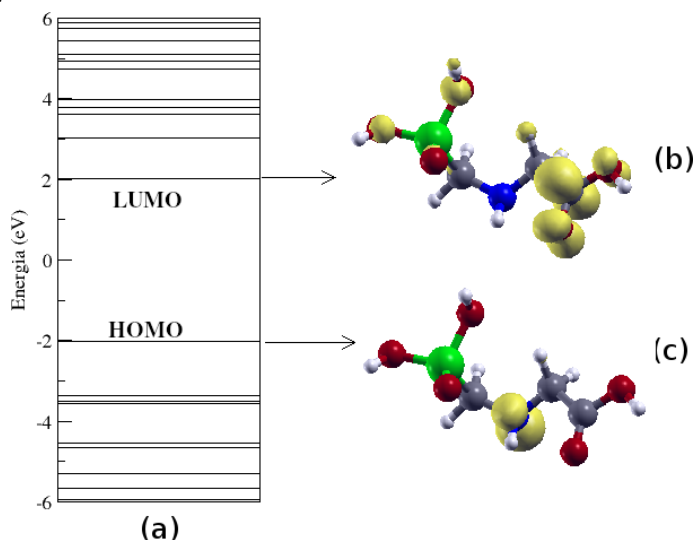
Ligação	D (Å)	D_{Lit} (Å)
P2-O1	1,67	1,62
P2-O3	1,67	1,63
P2-O4	1,52	1,49
P2-C5	1,84	1,83
C5-N6	1,43	1,45
N6-C7	1,44	1,45
C7-C8	1,51	1,51
C8-O9	1,23	1,22
C8-O10	1,36	1,36
O-H	0,99	0,98
N-H	1,04	1,02
C-H	1,12	1,10

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nossos resultados obtidos para os comprimentos de ligação estão em boa concordância com os obtidos por Mandeep *et al.* [127] (ver Tabela 4.3), os quais realizaram um estudo DFT com funcional GGA da molécula glifosato isolada.

A Figura 4.8 (a) apresenta os níveis de energia da molécula de glifosato, com o objetivo de analisarmos suas características eletrônicas, podemos observar que os níveis de energia são todos localizados, o que caracteriza os níveis de energia de um sistema não periódico. Nas Figura 4.8 (b) e (c) plotamos a densidade de carga para o LUMO e o HOMO, respectivamente. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, correspondente ao gap de energia em um sistema periódico, foi de 4,10 eV, o qual está em boa concordância com o valor obtido por Mandeep *et al.* [127], que realizaram cálculos DFT usando o GGA para o termo de troca e correlação no estudo da molécula glifosato isolada e obtiveram a diferença entre HOMO e LUMO de 4,22 eV. A maior contribuição para o LUMO, são dos átomos de carbono e dos átomos de oxigênio, enquanto que para HOMO a contribuição vem exclusivamente do átomo de nitrogênio.

Figura 4.8: (a) Níveis de energia da molécula do glifosato, (b) densidade carga para o primeiro orbital desocupado (LUMO) e (c) densidade de carga para o último orbital ocupado (HOMO).

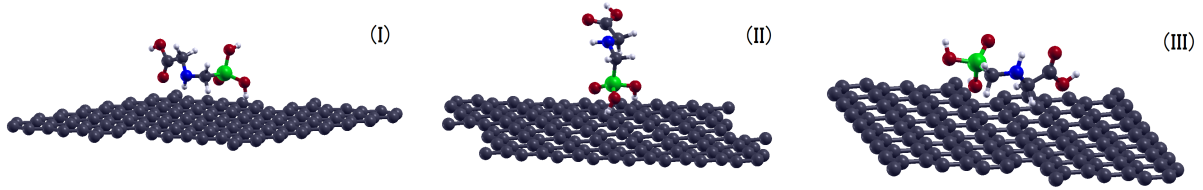


Fonte: Elaborado pelo autor.

A adsorção da molécula de glifosato na camada de grafeno foi realizada considerando diferentes configurações com o intuito de verificar as configurações mais favoráveis energeticamente. Dentre as seis configurações relaxadas somente três configurações (ver Figura 4.9) foram consideradas para análise pois as configurações desconsideradas apresentavam energias de ligação muito próximas as configurações aqui apresentadas. Assim, consideramos as configurações: dois átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio da molécula de glifosato interagindo com a camada de grafeno (Figura 4.9 (I)), dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio próximos da camada de grafeno (Figura 4.9 (II)) e dois átomos de hidrogênio da molécula de glifosato interagindo com o grafeno (Figura 4.9 (III)).

Na Tabela 4.4 listamos as energias de ligação sem correção BSSE (E_{lig}), as

Figura 4.9: Esquema das configurações relaxadas consideradas para interação da molécula de glifosato com a folha de grafeno, para referência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

energias de ligação com correção BSSE (E_{lig}^{bsse}) calculadas a partir das Equações 3.82 e 3.83, respectivamente, a menor distância entre a molécula de glifosato e o grafeno (D) e a transferência de carga (CT) para as configurações mostradas na Figura 4.9.

Tabela 4.4: Energias de ligação sem correção de base (E_{lig}), energia de ligação com correção de base (E_{lig}^{bsse}), menores distâncias entre a molécula de glifosato e o grafeno (D) e a transferência de carga (CT) calculadas para as configurações apresentadas na Figura 4.9. O sinal de menos nos valores de transferência de carga indica que a molécula de glifosato recebe carga da camada de grafeno.

Configuration	E_{lig} (eV)	E_{lig}^{bsse} (eV)	D (Å)	CT(e^-)
I	-0,84	-0,49	C-H = 2,17	-0,146
II	-0,64	-0,39	C-H = 2,15	-0,212
III	-0,45	-0,21	C-H = 2,43	-0,046

Fonte: Elaborado pelo autor.

Novamente ao analisarmos as energias de ligação levaremos em consideração os critérios estabelecidos por Machado *et al.* [119], que como dito anteriormente se os valores obtidos para a energia de ligação forem menores ou iguais a 0,83 eV são considerados baixos, e assim a interação ocorre via processo físico. Por outro lado, valores de energia de ligação acima de 0,83 eV são considerados altos, e desta forma o processo de adsorção é considerado processo químico.

Analisando os resultados listados na Tabela 4.4 das energias de ligação das configurações mostradas na Figura 4.9, podemos inferir que a interação da molécula de glifosato com a camada de grafeno ocorre através de processo físico, embora a configuração I, predita para ser a mais favorável energeticamente, apresente uma energia de ligação, em valor absoluto, de 0,84 eV iremos considerar o processo de adsorção como sendo físico por este valor estar muito próximo de 0,83 eV.

As configurações II e III apresentam energia de ligação, em valor absoluto, de 0,64 eV e 0,45 eV, respectivamente. Através da correção BSSE podemos observar que a tendência de estabilidade das configurações permanece, embora os valores da energia

de ligação sejam reduzidos consideravelmente, de maneira análoga ao caso da molécula acefato interagindo com o grafeno. Como dito anteriormente, isso ocorre pelo fato do programa Siesta utilizar orbitais pseudo-atômicos para descrever os orbitais de Kohn-Sham, as dimensões dos conjuntos de bases são diferentes para cada termo da equação 3.82.

Os resultados aqui obtidos são condizentes com as análises de Tonetto *et al.* [128], os quais constataram, através de cálculos de primeiros princípios, uma interação física ao adsorver a molécula de glifosato em nanotubo de carbono. Esses resultados nos leva a inferir que moléculas como o glifosato interagem fisicamente quando adsorvidas em nanoestruturas de carbono.

A Tabela 4.4 mostra que a menor distância entre a molécula glifosato e a camada de grafeno na configuração I é de 2,17 Å considerando a distância entre o átomo de carbono do grafeno e o átomo de hidrogênio da molécula glifosato. Para as configurações II e III as distâncias são de 2,15 Å e 2,43 Å, respectivamente, consideradas entre o átomo de carbono do grafeno e o átomo de hidrogênio da molécula, em ambas as configurações. A distância C-H da configurações II está em muito boa concordância a obtida por Tonetto *et al.* [128] que realizando um estudo do glifosato interagindo com nanotubo de carbono, através de cálculo DFT, determinaram que a menor distância entre o átomo de hidrogênio da molécula e o átomo de carbono do nanotubo foi de 2,15 Å. Vale destacar, no trabalho de Tonetto *et al.* [128], que a posição da molécula em relação ao nanotubo é a mesma que a da configuração mostrada na Figura 4.9 (II).

Para as três configurações consideradas, a transferência de carga (ver Tabela 4.4) foi obtida por meio da análise da população de Mülliken [125]. Analisando a Tabela 4.4 percebemos que a molécula de glifosato se comporta como aceitadora de elétrons. Para a interação da molécula com o grafeno nas configurações I, II e III a molécula de glifosato recebe aproximadamente $0,15 e^{-1}$, $0,21 e^{-1}$ e $0,05 e^{-1}$, respectivamente.

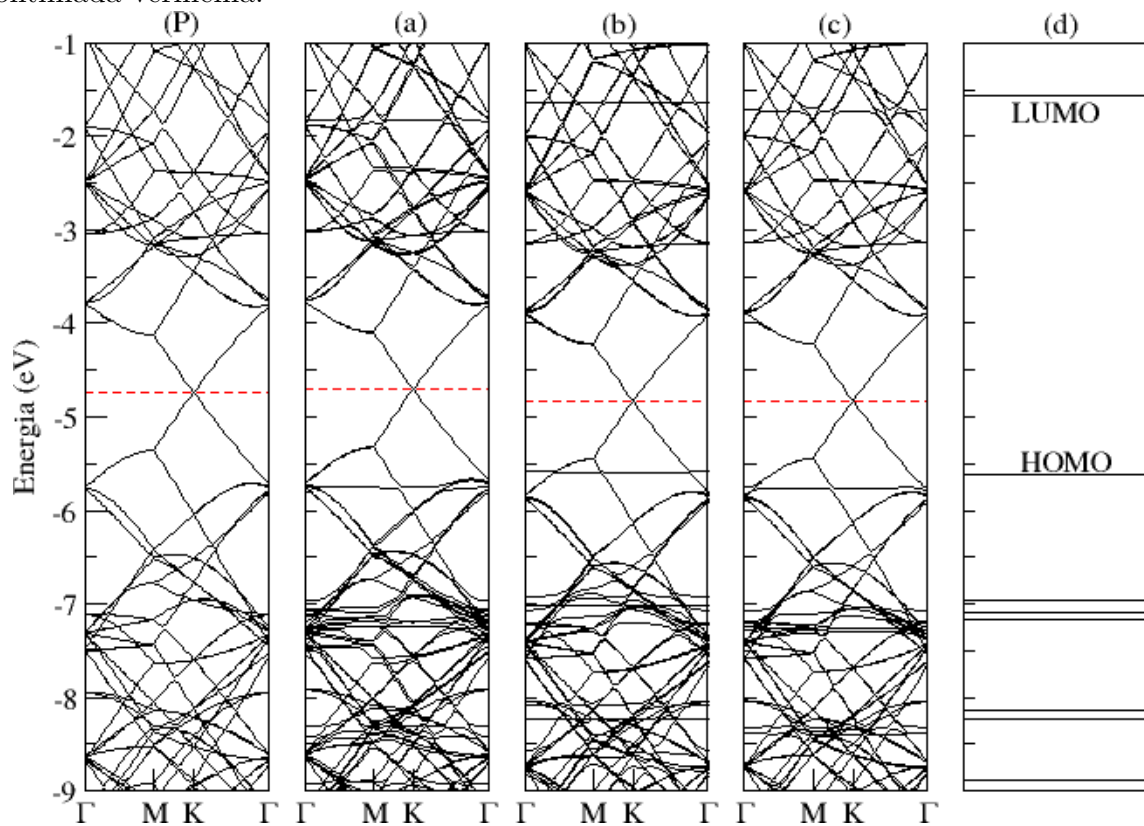
A análise das propriedades eletrônicas da molécula de glifosato interagindo com a folha de grafeno, foi realizada por meio da estrutura de banda eletrônica. A Figura 4.10 (P), mostra a estrutura de banda do grafeno puro para comparação. Na Figura 4.10 (a), (b) e (c) temos o plot das estruturas de bandas da molécula de glifosato interagindo com a superfície do grafeno referente às configurações apresentadas na Figura 4.9 (I), (II) e (III), respectivamente. Na Figura 4.10 (d) encontra-se o plot dos níveis de energia da molécula de glifosato, utilizado para fins de comparação entre cada uma das estruturas de bandas apresentadas nas Figuras 4.10 (a)-(c). Comparando diretamente as estruturas de banda do glifosato adsorvido na camada do grafeno com os níveis moleculares do glifosato percebemos que há concordância, na localização dos níveis da molécula isolada com os níveis da molécula adsorvida na superfície de grafeno.

Comparando diretamente a estrutura de bandas do grafeno puro e a estrutura de

bandas da molécula adsorvida na camada de grafeno observamos que mudanças ocorrem. Nas estruturas de banda das Figuras 4.10 (a) e (b) observamos que um nível degenerado delocalizado surge na banda de valência e na banda de condução na direção $\Gamma - M$, e na banda de valência da Figura 4.10 (c) quando comparamos diretamente com a estrutura de banda do grafeno puro (ver Figura 4.10 (P)). Outra mudança que percebemos é o surgimento de níveis parcialmente localizado em 1,03 eV, 0,79 eV e 0,95 eV, abaixo do nível de Fermi, correspondendo às estruturas de bandas da Figura 4.10 (a), (b) e (c), respectivamente.

O nível de Fermi da Figura 4.10 (a) tem um deslocamento quase imperceptível (0,02 eV) para a banda de condução. Por outro lado, o nível de Fermi, nas estruturas de banda da Figura 4.10 (b) e (c), tem um deslocamento de 0,10 eV para a banda de valência, quando comparamos com a estrutura de banda do grafeno puro (Figura 4.10 (P)), confirmando que a molécula de glifosato atua como aceitadora de elétrons.

Figura 4.10: Estrutura de bandas para (P) camada de grafeno puro e [(a), (b), (c)] diferentes configurações da molécula glifosato adsorvida no grafeno, as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.9 (I), (II) e (III), respectivamente. Em (d), estão os níveis de energia da molécula glifosato. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada vermelha.

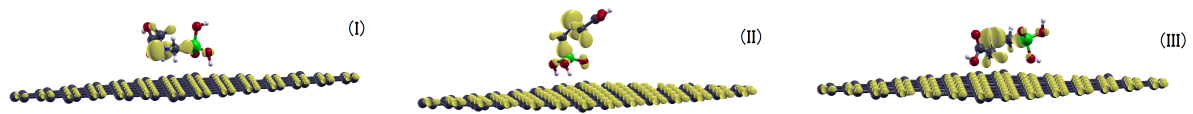


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.11 (I)-(III) mostra o plot da densidade de carga local para os estados na região entre -5,38 eV a -3,96 eV (4.10 (a)), -5,64 eV a -3,99 eV (4.10 (b)) e -5,80 eV a -3,96

eV, respectivamente. Podemos ver que, para o valor de isosuperfície 0,0045 estados/Ry, existem estados sobre os átomos do grafeno e também sobre os átomos da molécula, com contribuição dos orbitais dos átomos de oxigênio, carbono e fósforo. Estes resultados confirmam as análises de Kumar *et al.*, pois segundo seu estudo espectral, estrutural e energético da molécula de glifosato, quanto à densidade de carga, os átomos de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio são os que possuem contribuição considerável na molécula [126]

Figura 4.11: Plot da densidade de carga da molécula glifosato interagindo com a camada de grafeno para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.10 (a)-(c) nas seguintes regiões: (I) -5,38 eV a -3,96 eV, (II) -5,64 eV a -3,99 eV e (III) -5,80 eV a -3,96 eV. O valor das isosuperfícies utilizado foi 0,0045 estados/Ry para todos os plots.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando diretamente as moléculas de acefato e glifosato interagindo com o grafeno podemos observar um comportamento muito similar, as duas interações ocorrem via processo físico e isso é confirmado não somente pela energia de ligação, mas também pela menor distância entre as moléculas e a camada de grafeno, e o comportamento eletrônico do acefato interagindo com o grafeno é muito similar ao comportamento observado na interação do glifosato com o grafeno. Na região em torno do nível de Fermi não foi observado nenhuma mudança significativa, os níveis da molécula de acefato ou glifosato mais próximos da energia de Fermi surgem aproximadamente 1,5 eV abaixo do nível de Fermi. Por outro lado, a estrutura de bandas confirma o valor da energia de ligação indicando que a interação entre as moléculas e o grafeno ocorre via processo físico, o que nos mostra que as moléculas podem ser facilmente removidas do grafeno potencializando o grafeno para ser utilizado como filtro reutilizável no tratamento da água.

Considerações Finais

Neste trabalho investigamos as interações dos agrotóxicos acefato e glifosato com o grafeno através de cálculos *ab initio* utilizando a teoria do funcional da densidade para estudar as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas.

O cálculo da energia de ligação nos permitiu analisar a estabilidade das interações estudadas, e foi possível observar que o posicionamento da molécula influencia na estabilidade energética dos sistemas considerados. Nas configurações consideradas para análise, a interação entre as moléculas (acefato e glifosato) com o grafeno ocorre através de um processo de adsorção físico.

Na análise eletrônica via estrutura de bandas em todas as configurações consideradas observamos alterações significativas como o surgimento de novos níveis de energia tanto na banda de valência como na banda de condução, embora o caráter semicondutor de gap de energia nulo foi preservado em todas as configurações estudadas.

A análise de transferência de carga mostra que as moléculas de acefato e glifosato tendem a receber elétrons na maioria das configurações.

A partir dos resultados obtidos podemos inferir que o grafeno é um possível candidato a ser utilizado como filtro para os agrotóxicos acefato e glifosato. Podemos até sugerir que o grafeno pode ser reutilizado, uma vez que é possível remover os agrotóxicos da sua superfície após a adsorção, já que a interação entre o grafeno e as moléculas de acefato e glifosato é fraca.

Referências Bibliográficas

- [1] PEREIRA, Suellen Silva; CURI, Rosires Catão. Meio ambiente, impacto ambiental e desenvolvimento sustentável: conceituações teóricas sobre o despertar da consciência ambiental. **Revista Reunir**, v. 2, n. 4, p. 35-57, 2012.
- [2] SAATH, Kleverton Clovis de Oliveira; FACHINELLO, Arlei Luiz. Crescimento da Demanda Mundial de Alimentos e Restrições do Fator Terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**. v. 56, p. 195-212, 2018.
- [3] ANDRADE, Thais Seawright de. **A poluição das águas por agrotóxicos**, 2017.
- [4] SILVA, Jefferson José Oliveira da. **A utilização das colinesterases na avaliação da exposição humana a agrotóxicos. Novas perspectivas para antigas ferramentas**. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [5] BRAIBANTE, Mara Elisa Fortes; ZAPPE, Janessa Aline. A Química dos Agrotóxicos. **Química nova na escola**, Química e Sociedade, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.
- [6] JUI-HUNG Yen; KUO-HSIUNG Lin; YEI-SHUNG Wang. Potential of the insecticides acephate and methamidophos to contaminate groundwater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 45, n. 1, p. 79-86, 2000.
- [7] SANCHESZ-CAMAZANO, M. *et al.* Acephate adsorption and mobility in soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 29, n. 1, p. 61-69, 1994.
- [8] XIÃO, Rong. *et al.* Ecological risk assessment of glyphosate and its possible effect on bacterial community in surface sediments of a typical shallow Lake, northern China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 249, p. 114445, 2023.
- [9] GARCÍA, Carmen Alejandra Sabio y. *et al.* Rethinking the term “glyphosate effect” through the evaluation of different glyphosate-based herbicide effects over aquatic microbial communities. **Environmental Pollution**, v. 292, p. 118382, 2022.

- [10] ANDRADE, André Santana *et al.* Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Paranaíba-MG. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 34, p. 1129-1135, 2011.
- [11] VENDRAME, L. F. O. *et al.* First principles simulations of zidovudine (AZT) molecules interacting with carbon nanostructures. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 10, n. 2, p. 313-317, 2013.
- [12] BAHRI, M. *et al.* Laser-Induced graphene electrodes for highly sensitive detection of DNA hybridization via consecutive cytosines (polyC)-DNA-based electrochemical biosensors. **Microchemical Journal**, v. 185, p. 108208, 2023.
- [13] GACEM, Mohamed Amine; TELLI, Alia; KHELIL, Aminata Ould El Hadj. Nano-materials for detection, degradation, and adsorption of pesticides from water and wastewater. In: **Aquananotechnology**, p. 325-346, 2021.
- [14] POURHAKKAK, Pouran *et al.* Adsorbent. In: **Interface Science and Technology**. Elsevier, p. 71-210, 2021.
- [15] MURPHY, M. C. *et al.* Adsorption of inflammatory cytokines and endotoxin by mesoporous polymers and activated carbons. In: **Studies in surface science and catalysis**, p. 515-520, 2002.
- [16] PANDA, Dhananjaya; VENKATESH, Nachimuthu; SAKTHIVEL, Pachagounder. MXene-based materials for remediation of environmental pollutants. In: **Mxenes and their Composites**, p. 553-594, 2023.
- [17] DEMITI, Gabriela Maria Matos *et al.* Avaliação de adsorvente magnético à base de carbono para a remoção de azul de metileno da água. In: XI EPCC: Encontro Internacional de Produção Científica, 2019, Maringá. **XI EPCC Anais Eletrônico**. Maringá: Centro Universitário de Maringá, 2019.
- [18] RIBEIRO, D. Santos; PEREIRA, Tatiana da Silva. O agrotóxico nosso de cada dia. **Vittalle**, FURG. p. 14-26, 2016.
- [19] WACHEKOWSKI, Giovana *et al.* Agrotóxicos, revolução verde e seus impactos na sociedade: revisão narrativa de literatura. **Salão do Conhecimento**, UNIJUÍ, n. 7, p. 1-9, 2021.
- [20] MAFRA, Daniela Lopes. **Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [21] SANTANA, Derli Prudente. A agricultura e o desafio do desenvolvimento sustentável. **Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo**, Comunicado Técnico, 2005.

- [22] CEQUINEL, Juliana Clélia; RODRIGO, Lenora Catharina Pinto. Intoxicações agudas por agrotóxicos atendimento inicial do paciente intoxicado. **Secretaria da Saúde**, Paraná, n. 7, p. 7-114, 2018.
- [23] PERES, Frederico; ORGS, Josino Costa Moreira. É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. **Editora FIOCRUZ**, 2003.
- [24] INCA-INSTITUTO NACIONAL DE CâNCER. **gov.br**. Agrotóxico. Portal Gov.br, 2022.
- [25] SILVA, Carolina Braz. **Redução do Acefato utilizando lacases produzidas por *Trametes villosa* e *Pycnoporus sanguineus* com *Trichodermas* isolados do Cerrado**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Meio Ambiente, Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Meio Ambiente, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011.
- [26] BESTER, A. U. *et al.* Os efeitos das moléculas de 2,4d, acefato e tebuconazol sobre o meio ambiente e organismos não alvos. **Revista Monografia Ambientais**, UFSM, Santa Maria, p. 1-19, 2020.
- [27] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA-ANVISA. **gov.br**. Monografias de agrotóxicos. Portal Gov.br, 2023.
- [28] SANTOS, A. C.; MOSTARDEIRO, C. P. Padronização de metodologia analítica para avaliação da colinesterase plasmática . **Revista Contexto Saúde**, v. 8, n. 14, p. 23-30, 2008.
- [29] VINHAL, Daniela Cristina; SOARES, Vitor Hugo Cunha. Intoxicação por organofosforados: uma revisão da literatura. **Revista Científica FacMais**, v. 14, n. 3, p. 61-75, 2018.
- [30] QUEIROZ, Glauber Paulo Gonçalves de. **Uso de glifosato por agricultores em assentamentos da reforma agrária da região norte do Brasil**. TCC (Graduação) - Curso de Ciências Ambientais, Instituto de Biociências, Universidade Federal do estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.
- [31] SOUZA, Isis de Castro. **Planejamento computacional de derivados de fullerenos captadores de pesticidas**. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias Sustentáveis, Programa de Pós Graduação em Tecnologias Sustentáveis, Instituto Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, p. 271-294, 2018.
- [32] BARROS, Juliana Almeida. **Uso do herbicida glifosato nas lavouras maranhenses: uma análise fundamentada na teoria da sociedade de risco**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia e Ambiente, Curso de Pós- Graduação Stricto Sensu

- do Programa de Mestrado Profissional em Energia e Ambiente, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.
- [33] DÖRR, Fabiane. **Efeito do herbicida glifosato sobre o crescimento e produção de metabólitos secundários em *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii***. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- [34] AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de *et al.* Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação . Química Nova, SciELO, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.
- [35] GOMES, Giovanna Larissa Gimenes Cotrick. **Alterações metabólicas de plantas de milho submetidas à aplicação de Glyphosate e Fosfito**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Faculdade de Ciências Agronômicas , Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, 2011.
- [36] GIRALDELI, Ana Lígia. Glifosato: Fatos e curiosidades sobre o mais usado herbicida. Agro. **Blog da Agro**, 2020.
- [37] ALCÂNTARA, Sérgio Eduardo. **Os riscos ocasionados pelo uso inadequado de herbicidas**. TCC (Graduação) - Curso de Farmácia, Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA, Rodônia, 2015.
- [38] MORAES, Pedro Valério Dutra de; ROSSI, Patrícia. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 9, n. 3, p. 22-35, 2010.
- [39] BRADBERRY, S. M.; PROUDFOOT, A. T.; VALE, J. A. Glyphosate Poisoning. **Toxicol Rev**, v. 23, n. 3, p. 159-167, 2004.
- [40] SOUSA, T. M.; FERNANDES, B. S.; ORSSATTO, C. Toxicidade causada nos humanos expostos ao herbicida glifosato. **Revista Científica da Faculdade de Educação e Meio Ambiente**, v. 13, 2022.
- [41] OSHIRO, T. L. **Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxico na Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2020.
- [42] INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS-IBAMA. **gov.br**. Painéis de informações de agrotóxicos. Brasil: Portal Gov.br, 2023.
- [43] CARVALHO, F. P. *et al.* Benghal dayflower control with different glyphosate formulations. **Revista Brasileira de Herbicidas**, SBCPD, n. 3, p. 194-199, 2015.

- [44] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. **Physical Properties of Carbon Nanotube**. Imperial college press, 1998.
- [45] SANTOS, Fabrício Aparecido dos. **Processamento de Grafeno Oxidado na forma de filmes ultrafinos e aplicações em sensores**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharias de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- [46] CARVALHO, Arivaldo Cutrim. **Interação de glicina com grafeno: uma abordagem de modelagem molecular**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.
- [47] NIMIBOFA, A. *et al.* Fullerenes: Synthesis and Applications. **Journal of Materials Science Research**, v. 7, n. 3, p. 22-33, 2018.
- [48] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- [49] SILVA, Eduardo Cruz. **Synthesis, Characterization and Physical Properties of Carbon and Boron Nitride Low Dimensional Systems**. Tese (Doutorado) - Curso de Ciencias aplicadas , Científica y Tecnológica, A. C., Instituto Potosino de Investigación, San Luis Potosí, 2008.
- [50] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. **Advances in Physics**, v. 51, n. 1, p. 1-186, 2002.
- [51] MOREIRA, E. **Encapsulamento de β -caroteno em Nanotubos de Carbono Utilizando Modelagem Molecular**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2008.
- [52] KROTO, H. W. *et al.* C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.
- [53] CUESTA, A. *et al.* Thermal behavior of fullerenes in different gas atmospheres. **Carbon**, v. 34, n. 10, p. 1239-1248, 1996.
- [54] BRENA, Barbara; LUO, Yi. Characterization of the electronic structure of C₅₀ Cl₁₀ by means of soft x-ray spectroscopies. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 24, p. 244305-1-244305-5, 2005.
- [55] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6348, p. 603-605, 1993.

- [56] ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.
- [57] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, p. 183-191, 2007.
- [58] BIZÃO, R. A. **Propriedades Estruturais e Mecânicas de Materiais Baseados no Grafeno**. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Instituto de Física Gleb Wataguin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- [59] SEGUNDO, J. E. D. Vieira; VILAR, E O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016.
- [60] SILVA, Caio César. **Determinação Estrutural de Grafeno sobre Irídio (111) por Difração de Fotoelétrons**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Física Gleb Wataguin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- [61] ROLIM, Guilherme Koszeniewski. **Processamento Térmico de Grafeno e sua Síntese pela Técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares**. Tese (Doutorado) - Curso de Microeletrônica, Programa de Pós- Graduação em Microeletrônica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- [62] CASTRO NETO, A. H. *et al.* The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, American Physical Society, v. 81, n. 1, p. 109-155, 2009.
- [63] ZHANG, Y. *et al.* Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, n. 7065, p. 201-204, 2005.
- [64] ANDREW, R. C. *et al.* Mechanical properties of graphene and boronitrene. **Physical Review B**, n. 12, p. 125428-1-125428-9, 2012.
- [65] PIERSON, Hugo O. **Handbook of chemical vapor deposition (CVD)**. 2. ed. William Andrew: United States of America by Noyes Publications, 1999.
- [66] BAE, Sukang *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature nanotechnology**, n. 8, p. 574-578, 2010.
- [67] LI, Xuesong *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. **Science**, p. 1312-1314, 2009.
- [68] VOLOSHINA, E.; DEDKOV, Y. Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 39, p. 13502-135014, 2012.

- [69] GARNICA, Deissy Johanna Feria. **Síntese e caracterização de grafeno por CVD catalítico em filmes finos de Ni e Cu**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [70] VLASSIOUK, I. *et al.* Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene. **ACS nano**, v. 5, n. 7, p. 6069-6076, 2011.
- [71] NOVOSELOV, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 30, p. 10451-10453, 2005.
- [72] RODDARO, S. *et al.* The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO₂. **Nano Letters**, American Chemical Society, n. 9, p. 2707-2710, 2007.
- [73] ALENCAR, Eduardo; SANTANA, Delano. Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil. **Revista acadêmica Oswaldo Cruz**, Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz, ed. 16, 2017.
- [74] KECILI, R.; HUSSAIN, C. M. Mechanism of adsorption on nanomaterials. In: **Nanomaterials in chromatography**, p. 89-115, 2018.
- [75] YAO, T. *et al.* RETRACTED: Adsorption of Eu (III) on sulfonated graphene oxide: Combined macroscopic and modeling techniques. **Journal of Molecular Liquids**, p. 443-448, 2016.
- [76] KIM, H. *et al.* Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1191-1196, 2015.
- [77] ROSTAMIAN, R.; BEHNEJAD, H. A comparative adsorption study of sulfamethoxazole onto graphene and graphene oxide nanosheets through equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 20-29, 2016.
- [78] KANG, H. S. Theoretical Study of Binding of Metal-Doped Graphene Sheet and Carbon Nanotubes with Dioxin. **Journal of the American Chemical Society**, American Physical Society, v. 127, n. 27, p. 9839-9843, 2005.
- [79] YOON, H. J. *et al.* Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 1, p. 310-313, 2011.
- [80] VARGHESE, Seba S. *et al.* Recent advances in graphene based gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 218, n. 1, p. 160-183, 2015.

- [81] KO, G. *et al.* Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 1, p. 1002-1004, 2011.
- [82] LIU, Hao *et al.* Carboxylated carbon nanotubes-graphene oxide aerogels as ultralight and renewable high performance adsorbents for efficient adsorption of glyphosate. **Environmental Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 6-16, 2019.
- [83] KHENIFI, A. *et al.* Adsorption of glyphosate and glufosinate by Ni₂Al₂(OH)₆ layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 362-371, 2010.
- [84] BARJA, B. C.; DOS SANTOS AFONSO, M. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study. **Environmental science technology**, v. 39, n. 2, p. 585-592, 2005.
- [85] ZHANG, Chuxuan *et al.* Performance of CuAl-LDH/Gr nanocomposite-based electrochemical sensor with regard to trace glyphosate detection in water. **Sensors**, v. 20, n. 15, p. 4146, 2020.
- [86] BAZYLEWSKI, Paul; FANCHINI, Giovanni. **1.13-graphene: Properties and applications**. Academic Press: Oxford, 2019.
- [87] VISWANATHAN, P.; RAMARAJ, R. Functionalized graphene nanocomposites for electrochemical sensors. In: **Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules**, p. 43-65, 2019.
- [88] LEE, Jieun. Carbon nanotube-based membranes for water purification. In: **Nanoscale materials in water purification**, p. 309-331, 2019.
- [89] SHMEIS, Reham Mahmoud Abu. Nanotechnology in wastewater treatment. In: **Comprehensive Analytical Chemistry**. p. 105-134, 2022.
- [90] BORN, M; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 84, n. 20, p. 457-484, 1927.
- [91] HARTREE, Douglas Rayne. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part III. term values and intensities in series in optical spectra. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 3, p. 426-437, 1928.
- [92] FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, p. 126-148, 1930.
- [93] HOHENBERG, P.; KOHN, W.. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

- [94] ROCHA, Sara Ruth Ramos. **Bundles de Nanotubos de Carbono Intercalados com átomos de Rb e Cs: uma abordagem ab initio**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Agência de inovação, empreendedorismo, e pesquisa, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.
- [95] REIS, João Alfíeres Andrade de Simões dos. **Introdução à Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo**. Orientador: Eduardo Morais Diniz. TCC (Graduação) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2015.
- [96] MOREIRA, Edvan. **Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Compostos SrSnO_3 , Sr x Ba 1x SnO_3 e BaSnO_3** . Tese (Doutorado) - Curso de Física, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- [97] KOHN, W.; SHAM, L. J.. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.
- [98] SANTOS, Leonardo Sabino dos. **Um estudo *ab-initio* de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [99] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [100] CERPERLY, D M; ALDER, B J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566-569, 1980.
- [101] PERDEW, J P; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.
- [102] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- [103] HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. **Physical Review**, American Physical Society, n. 2, p. 1169-1177, 1940.
- [104] PIILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. **Physical Review**, American Physical Society, n. 2, p. 287-294, 1959.
- [105] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. **Physical Review B**, v. 43, n. 11, p. 8861, 1991.

- [106] ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Physical Review B**, Rio Grande do Sul, v. 18, n. 10, p. 5449-5472, 1978.
- [107] BACHELET, G B; HAMANN, D R; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B**, v. 26, n. 8, p. 4199-4228, 1982.
- [108] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, American Physical Society, n. 20, p. 1494-1497, 1979.
- [109] KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, The Institute of Physics, v. 13, n. 9, p. L189-L194, 1980.
- [110] ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 53, n. 16, p. 441- 444, 1996.
- [111] BLUM, V. *et al.* Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. **Computer Physics Communications**, v. 180, p. 2175-2196, 2009.
- [112] LIN, P.; REN, X.; HE, L. Strategy for constructing compact numerical atomic orbital basis sets by incorporating the gradients of reference wavefunctions. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 103, n. 23, p. 1-12, 2021.
- [113] JUNQUERA, J. *et al.* Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Physical Review B**, American Physical Society, n. 23, p. 235111-1-235111-8, 2001.
- [114] SOLER, José M. *et al.* The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745-2779, 2002.
- [115] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [116] BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, n. 4, p. 553-566, 1970.
- [117] ZANELLA, I. *et al.* Chemical doping-induced gap opening and spin polarization in graphene. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 77, n. 7, p. 1-4, 2008.
- [118] ZHANG, Yiming. *et al.* A first principle study of terahertz (THz) spectra of acephate. **Chemical Physics Letters**, v. 452, n. 1-3, p. 59-66, 2008.

- [119] MACHADO, F. M. *et al.* Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 31, p. 11139-11153, 2012.
- [120] GUERRA, Ana Carolina Sestito *et al.* Magnetic hybrid nanomaterials for the removal of pesticides from water. In: **Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications**, p. 283-312, 2022.
- [121] SOBRINHO, A. L. C.; GUERINI, S. Theoretical Study of 2,6-Dichloro-3-methyl-1,4-benzoquinone Interacting with Graphene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 34, n. 9, p. 1303-1308, 2023.
- [122] CASTRO, S. M. ; ARAUJO, A. B. ; NOGUEIRA, R. F. P. ; GUERINI, S. Adsorption of triclosan on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 519-524, 2017.
- [123] CASTRO, SHUANNE ; RIBEIRO, HERISSON ; ARAÚJO, ADRIANA ; Guerini, S. *Ab initio* Study of 17 α -Ethinylestradiol and Estrone Molecules Interacting with Single Wall Carbon Nanotube. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 31, p. 768-774, 2020.
- [124] GONSALVES, L. R.; KUNKALEKAR, R. K. Nanocontainer for environmental applications (Chapter 27). **Smart Nanocontainers**, p. 459-466, 2020.
- [125] MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. **The Journal of chemical physics**, v. 23, p. 1833-1840, 1955.
- [126] KUMAR, V. *et al.* Spectral, structural and energetic study of acephate, glyphosate, monocrotophos and phorate: an experimental and computational approach. **Journal of Taibah University for Science**, v. 12, n. 1, p. 69-78, 2018.
- [127] MANDEEP; GULATI, A.; KAKKAR, R. DFT study of adsorption of glyphosate pesticide on Pt-Cu decorated pyridine-like nitrogen-doped graphene. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, p. 1-15, 2020.
- [128] TONETTO, Bruno Costa *et al.* Glifosato adsorvido em nanotubos de carbono via modelagem molecular. **Disciplinarum Scientia Naturais e Tecnológicas**, v. 14, n. 1, p. 15-22, 2013.