

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

HEBERSON TEIXEIRA DA SILVA

**INTERAÇÕES MOLECULARES E DESEMPENHO ADSORPTIVO DE MATERIAIS
CARBONÁCEOS MODIFICADOS NA REMOÇÃO DE GLIFOSATO: UMA
ABORDAGEM COMPUTACIONAL E EXPERIMENTAL**

**ALFENAS/MG
2026**

HEBERSON TEIXEIRA DA SILVA

**INTERAÇÕES MOLECULARES E DESEMPENHO ADSORPTIVO DE MATERIAIS
CARBONÁCEOS MODIFICADOS NA REMOÇÃO DE GLIFOSATO: UMA
ABORDAGEM COMPUTACIONAL E EXPERIMENTAL**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais pela Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL-MG. Área de concentração: Gestão e manejo de recursos naturais e biodiversidade.

Orientador: Prof. Dr. Ihosvany Camps
Rodríguez

Coorientador: Prof. Dr. Tales Alexandre
Aversi-Ferreira

**ALFENAS/MG
2026**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Silva, Heberon Teixeira da.

Interações moleculares e desempenho adsorptivo de materiais carbonáceos modificados na remoção de glifosato : Uma abordagem computacional e experimental / Heberon Teixeira da Silva. - Alfenas, MG, 2026.

152 f. : il. -

Orientador(a): Ihosvany Camps Rodríguez.

Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2026.

Bibliografia.

1. Agrotóxicos. 2. Glifosato. 3. Materiais carbonáceos. 4. Impactos ambientais. 5. Adsorção.. I. Camps Rodríguez, Ihosvany, orient. II. Título.

“ Interações moleculares e desempenho adsorptivo de materiais carbonáceos modificados na remoção de glifosato: uma abordagem computacional e experimental. ”

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Gestão e manejo de recursos naturais e biodiversidade.

Aprovada em: 26 de março de 2026.

Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)

Prof. Dr. Jairo Lisboa Rodrigues

Instituição: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)

Profa. Dra. Valéria Cristina da Costa

Instituição: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)

Dra. Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares

Instituição: Universidade do Porto

Profa. Dra. Márcia Paranho Veloso

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)



Documento assinado eletronicamente por **Ihosvany Camps Rodriguez, Presidente**, em 27/03/2026, às 15:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1750594** e o código CRC **FC0B07CC**.

Dedico minha tese *in memoriam* de Alice Teixeira Soares. Pois como dizia Nêgo Bispo “Nós somos o começo, o meio e o começo. Existiremos sempre, sorrindo nas tristezas para festejar a vinda das alegrias. Nossas trajetórias nos movem, nossa ancestralidade nos guia”.

AGRADECIMENTOS

A palavra 'gradidão' tem suas origens no latim *gratia*, que significa 'graça' ou *gratus*, que se traduz como 'agradável'. Em essência, gradidão refere-se ao reconhecimento e apreço pelas dádivas que a vida nos oferece. Assim, iniciar este momento de agradecimento é como reconhecer todas as mãos que estiveram ao meu lado durante essa jornada. Sou imensamente grato a Deus, por ser minha fonte de força e orientação, por me iluminar a cada passo e por me abençoar com pessoas incríveis que cruzaram meu caminho, pois nos momentos difíceis encontrei consolo e força em tua palavra. Em cada desafio, encontrei apoio, amor e encorajamento, e foi com essa energia que consegui enfrentar as dificuldades que surgiram. Meu coração transborda de gradidão por cada lição e cada sorriso que me ajudaram a chegar até aqui.

Aos meus pais, Maria Aparecida e Altamiro, e aos meus avós Santa e Luiz Teixeira, cuja sabedoria não se encontra nos livros, mas na força do trabalho árduo e na fé inabalável na educação como caminho para a transformação. Mesmo sem a oportunidade de frequentar a escola, eles sempre acreditaram que a educação seria a chave para um futuro melhor, e dedicaram suas vidas, enfrentando o sol e a chuva, para que eu e meus seis irmãos pudéssemos ter uma realidade diferente. Nunca mediram esforços para nos ensinar o valor do caráter e da honestidade. Em sua simplicidade e humildade, mostraram-me que um verdadeiro homem é aquele que constrói sua vida com integridade. Não existem palavras suficientes para expressar minha gradidão, mas posso afirmar, com todo o meu ser, que os amo profundamente e sou eternamente grato por tudo o que fizeram e ainda fazem por mim.

Ao meu coorientador, Thales Aversi, minha profunda gradidão por ser o pilar que sustentou minha jornada acadêmica desde o início. Ao me aceitar e acreditar em mim, você não apenas me orientou, mas foi um verdadeiro pai durante essa etapa. Com sua presença acolhedora, sempre me oferecendo apoio, tranquilidade e afeto, fez com que essa fase se tornasse mais leve e prazerosa. Eu sabia que, com você ao meu lado, jamais estaria sozinho, e foi nesse ambiente de confiança e carinho que aprendi que a Ciência também pode ser um espaço onde as pessoas não se perdem, mas se fortalecem. Obrigado por me mostrar que é possível fazer Ciência sem que ela nos adoeça.

Ao meu orientador Camps, minha eterna gradidão por ter aceito me orientar ao

longo desta jornada. Sua disposição em me apoiar sempre, com paciência, dedicação e boa vontade, foi fundamental para que eu pudesse seguir. Além disso, o senhor sempre esteve ao meu lado em cada decisão, ajudando-me não apenas a construir um trabalho, mas a criar uma história de aprendizado e crescimento. Esse apoio constante foi decisivo para que eu pudesse trilhar o caminho da pesquisa com confiança. O senhor tem a minha mais sincera gratidão e respeito por tudo o que fez por mim ao longo desse processo.

À professora Salomé, minha imensa gratidão por ter aceito me orientar e proporcionar uma experiência incrível durante o doutorado sanduíche. Mais do que uma orientadora, a senhora foi uma verdadeira mãe para mim, sempre me acolhendo com carinho e oferecendo todo o apoio necessário. A senhora fez toda a diferença nesse percurso, e sou profundamente grato por ter proporcionado essa experiência junto ao seu grupo de pesquisa. Muito obrigado!

A Lídia e o Luiz, que considero mais do que amigos, mas como verdadeiros pais, minha eterna gratidão. Cada mensagem, cada palavra trocada com vocês ao longo desse período foi um alicerce que me deu forças para seguir em frente. Embora não consiga expressar em palavras toda a minha gratidão, sei que sempre foram o meu porto seguro. Pequenas atitudes, que para vocês talvez parecessem simples, foram imensas para mim e fizeram toda a diferença para que eu chegasse até aqui. Sou profundamente grato por tudo e por todos os momentos de apoio e carinho que me deram.

A Kaynara, Kimbelly, Pietra, Vanessa, Marcus, Daniel e Vera, minha imensa gratidão pelo companheirismo diário, pelo auxílio constante e pelo suporte incondicional. Em todos os momentos, vocês estiveram ao meu lado, sempre me incentivando a seguir em frente. Obrigado por cada palavra de apoio e por estarem comigo em cada passo dessa jornada.

Aos grandes amigos, em especial Denis, Christopher, Gabriel, Danilo, Gustavo e Dona Danila, que tive a sorte de conhecer durante essa jornada até Portugal, minha eterna gratidão pelo companheirismo, pelo ombro amigo e pelas boas ações que tanto me tocaram. Apesar das diferenças em nossos jeitos de ser, vocês se tornaram uma verdadeira família para mim durante esse tempo. Palavras nunca serão suficientes para expressar o quanto sou grato a cada um de vocês. Amo vocês!

Aos meus velhos e queridos amigos, em especial Luély e Caio Chaves, que conheci durante a graduação, mas levarei para o resto da vida, vocês sempre

estiveram presentes, me ajudando durante o Doutorado com gestos de carinho e palavras amigas. É um privilégio saber que posso contar com vocês, meus bons e antigos amigos.

À Universidade do Porto, em especial à equipe do laboratório (Carla Orge e Katarina), minha sincera gratidão por me acolherem com tanto carinho e por todo o suporte dado durante os experimentos. A dedicação de vocês foi fundamental para o sucesso da minha pesquisa, e sou imensamente grato pela ajuda e pelo apoio que me proporcionaram ao longo dessa jornada. Muito obrigado!

À UNIFAL, por ter sido minha casa durante esses quatro anos, proporcionando não apenas momentos de aprendizado e conhecimento, mas também experiências que levarei para a vida e utilizarei para transformar a realidade da minha gente. Muito obrigado!

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

“... refletir sobre o mito da sustentabilidade, inventado pelas corporações para justificar o assalto que fazem à nossa ideia de natureza. Fomos, durante muito tempo, embalados com a história de que somos a humanidade. Enquanto isso — enquanto seu lobo não vem —, fomos nos alienando desse organismo de que somos parte, a Terra, e passamos a pensar que ele é uma coisa e nós, outra: a Terra e a humanidade. Eu não percebo onde tem alguma coisa que não seja natureza. Tudo é natureza. O cosmos é natureza. Tudo em que eu consigo pensar é natureza”

(Krenak, 2017)

APRESENTAÇÃO E ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese foi concebida a partir da necessidade de compreender, de forma integrada e multiescalar, os mecanismos envolvidos na adsorção do herbicida glifosato em materiais à base de carbono, combinando fundamentos teóricos, modelagem computacional e investigação experimental. O estudo adota uma abordagem interdisciplinar ao articular conceitos da físico-química, ciência dos materiais, química computacional e engenharia ambiental, com o objetivo de oferecer subsídios científicos consistentes para o desenvolvimento de estratégias mais eficientes e sustentáveis de monitoramento e remediação ambiental.

A estrutura da tese reflete essa abordagem integrada e está organizada em duas partes complementares. A primeira parte dedica-se à investigação computacional dos processos de interação entre o glifosato e nanotubos de carbono funcionalizados com grupos OH, com foco em compreender os mecanismos moleculares e eletrônicos envolvidos na adsorção do agrotóxico em diferentes condições de protonação. Essa etapa fornece a base conceitual necessária para interpretar o papel da funcionalização superficial, da natureza das interações químicas e da influência do pH no processo de adsorção, isso estabeleceu um arcabouço teórico que orientou as discussões subseqüentes que levaram o teste de forma experimental de novos materiais a base de carbono para remoção do glifosato.

A segunda parte do estudo concentra-se na avaliação experimental da adsorção de glifosato por diferentes materiais carbonáceos: carvões ativados, nanotubos de carbono e xerogéis de carbono submetidos a tratamentos químicos e térmicos controlados. Essa etapa foi desenvolvida no âmbito do doutorado sanduíche realizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, sob a orientação da professora Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares, o que permitiu a ampliação do escopo experimental e o aprofundamento da análise dos efeitos da modificação da química superficial, da acessibilidade porosa e do ponto de carga zero sobre o desempenho adsorptivo em meio aquoso.

Embora pensadas e desenvolvidas em momentos distintos ao longo do estudo, as duas abordagens são constantemente articuladas, de modo que o estudo computacional foi a base para que o doutorando pudesse desenvolver o estudo experimental. Essa integração teve como objetivo oferecer uma visão coerente e abrangente do fenômeno de adsorção do glifosato, conectando a escala molecular à

escala macroscópica, e assim favorecer uma compreensão dos fatores que controlam a eficiência dos materiais carbonáceos.

Além do avanço científico, a tese está alinhada com os princípios da sustentabilidade e com desafios ambientais contemporâneos, dialogando com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030. Em especial, o trabalho contribui para o ODS 6, ao abordar estratégias para a melhoria da qualidade da água por meio da remoção de contaminantes emergentes; para o ODS 12, ao investigar materiais potencialmente regeneráveis e aplicações mais responsáveis de tecnologias ambientais; e para o ODS 15, ao propor soluções que minimizam impactos ambientais associados ao uso intensivo de herbicidas na agricultura.

Dessa forma, esta tese apresenta-se como um percurso científico estruturado, no qual os leitores (as) encontrarão, ao longo dos capítulos, uma progressão lógica que parte da compreensão fundamental dos mecanismos de interação até a avaliação aplicada de materiais com potencial para uso em sistemas reais. A organização adotada busca facilitar a leitura, a avaliação crítica e a compreensão do encadeamento entre as diferentes etapas do trabalho, oferecendo uma visão integrada e consistente das contribuições apresentadas.

RESUMO

O uso intensivo do glifosato nas práticas agrícolas, tem ocasionado a sua introdução nos compartimentos ambientais, provocando a contaminação de solos e corpos hídricos, o que gera efeitos adversos à saúde humana e aos ecossistemas. Nesse contexto, torna-se necessário não apenas reduzir a aplicação do herbicida, mas também desenvolver estratégias eficientes de remoção do meio ambiente. Assim, este estudo teve como objetivo investigar, as interações moleculares e o desempenho Adsorptivo de materiais carbonáceos modificados na remoção do glifosato, correlacionando propriedades estruturais, eletrônicas e texturais com a eficiência de adsorção, a partir de uma abordagem teórico-experimental. A pesquisa foi estruturada em duas etapas. Sendo que na primeira, empregaram-se métodos semiempíricos de ligação forte (GFN2-xTB), implementados no software xTB, para otimização estrutural, cálculos de propriedades eletrônicas, dinâmica molecular e análise topológica das interações entre o glifosato em diferentes graus de ionização e nanotubos de carbono funcionalizados com hidroxila (5–25%). Na segunda etapa, foram sintetizados e modificados quimicamente materiais carbonáceos (carvões ativados, nanotubos de carbono e xerogéis de carbono) através da oxidação com HNO_3 e tratamentos térmicos (400, 600 e 900 °C). Os materiais foram caracterizados por técnicas texturais e estruturais e avaliados quanto à capacidade Adsorptiva por meio de ensaios experimentais e quantificação via cromatografia iônica. Os resultados computacionais indicaram que os parâmetros eletrônicos apresentaram comportamento dependente da concentração de grupos hidroxila e do grau de ionização do glifosato, o que influenciou nas energias de ligação e os mecanismos de interação. Experimentalmente, verificou-se que modificações químicas com HNO_3 e tratamentos térmicos alteraram a área superficial, o volume de microporos e a química superficial, refletindo em variações na capacidade de adsorção. Observou-se correlação entre propriedades texturais, pH nos mecanismos de retenção do herbicida. Assim, pode concluir que a eficiência na remoção do glifosato está diretamente relacionada à interação entre o estado de ionização do contaminante e as propriedades estruturais, eletrônicas e texturais dos materiais carbonáceos modificados.

Palavras-chave: Agrotóxicos; Glifosato; Materiais carbonáceos; impactos ambientais; Adsorção.

ABSTRACT

The intensive use of glyphosate in agricultural practices has led to its introduction into environmental compartments, resulting in the contamination of soil and water bodies, which poses adverse effects to human health and ecosystems. In this context, it is necessary not only to reduce the application of the herbicide but also to develop efficient strategies for its removal from the environment. Thus, this study aimed to investigate the molecular interactions and adsorptive performance of modified carbonaceous materials in the removal of glyphosate, correlating structural, electronic, and textural properties with adsorption efficiency through a theoretical-experimental approach. The research was structured in two stages. In the first, semi-empirical tight-binding methods (GFN2-xTB), implemented in the xTB software, were employed for structural optimization, electronic property calculations, molecular dynamics, and topological analysis of the interactions between glyphosate at different ionization degrees and hydroxyl-functionalized carbon nanotubes (5–25%). In the second stage, carbonaceous materials (activated carbons, carbon nanotubes, and carbon xerogels) were synthesized and chemically modified through HNO₃ oxidation and thermal treatments (400, 600, and 900 °C). The materials were characterized by textural and structural techniques and evaluated for their adsorptive capacity through experimental assays and quantification via ion chromatography. The computational results indicated that electronic parameters exhibited behavior dependent on the concentration of hydroxyl groups and the ionization degree of glyphosate, which influenced binding energies and interaction mechanisms. Experimentally, it was found that chemical modifications with HNO₃ and thermal treatments altered the surface area, micropore volume, and surface chemistry, resulting in variations in adsorption capacity. A correlation was observed between textural properties and pH in the herbicide retention mechanisms. Thus, it can be concluded that the efficiency of glyphosate removal is directly related to the interaction between the ionization state of the contaminant and the structural, electronic, and textural properties of the modified carbonaceous materials.

Keywords: Pesticides; Glyphosate; Carbonaceous materials; Environmental impacts; Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	– Dinâmica de interação entre vias de contaminação e fatores condicionantes do risco por agrotóxicos no ser humano.....	23
Figura 02	– Biodegradação de glifosato no solo.....	25
Figura 03	– Nanomaterias usados no estudo da degradação, detecção e remoção de agrotóxicos.....	32
Figura 04	– Formação de nanotubos de carbono de parede simples (tubos poltrona, zigue-zague e quirais) através do enrolamento de uma folha de grafeno.	35
Figura 05	– Estruturas esquemáticas dos Nanotubos de carbono de paredes únicas.....	36
Figura 06	– Representação dos nanotubos de carbono de parede simple, dupla e múltipla.....	37
Figura 07	– Modelos estruturais dos Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.....	38
Figura 08	– Métodos utilizados na Modelagem Molecular.....	40
Figura 09	– Forças de interações e deformações que estão implícitas, na composição de um Campo de Forças.....	45
Figura 10	– Representações 2D e 3D das diferentes formas ionizadas do glifosato em função dos valores de pKa.....	57
Figura 11	– Fluxograma do procedimento computacional utilizado para análise das interações entre nanotubos de carbono e glifosato.....	59
Figura 12	– Estruturas otimizadas de nanotubos de carbono puros e funcionalizados com OH, glifosato e os complexos formados.....	65
Figura 13	– Energia de adsorção (E_{ads}) dos complexos CNT+OH _x +GY em função da concentração de grupos hidroxila (%) e do estado de protonação do glifosato (G1–G5).....	67
Figura 14	– Estrutura dos orbitais HOMO (painel A) e LUMO (painel B) dos complexos formados entre o nanotubo de carbono e o glifosato.....	72
Figura 15	– Representação 2D da densidade eletrônica dos complexos formados entre o nanotubo e o glifosato ionizado.....	75
Figura 16	– Representação 2D do Laplaciano de densidade eletrônica para complexos de CNT-Glifosato.....	77
Figura 17	– Representação 2D da função de localização eletrônica (ELF) para	

	complexos de CNT-glifosato.....	78
Figura 18	– Representação 2D do localizador orbital localizado (LOL) para complexos de CNT-Glifosato.....	79
Figura 19	– Desvio quadrático médio calculado com o software VMD para os complexos	80
Figura 20	– Funções de distribuição radial inicial e final para os complexos calculados com VMD	82
Figura 21	– Configurações inicial e final para os complexos ($t_i = 0$ ps, $t_f = 100$ ps)	84
Figura 22	– Efeito do pH sobre a área superficial e o volume de poros dos xerogéis de carbono	93
Figura 23	– Isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C dos materiais de carbono antes e depois de diferentes tratamentos oxidativos.....	102
Figura 24	– Perfis cinéticos de remoção de glifosato de adsorção de glifosato em materiais de carbono.....	107
Figura 25	– capacidade de adsorção (q_e) obtida após 24 h de contato em função da concentração inicial de glifosato.....	110
Figura 26	– capacidade de adsorção (q_e) obtida após 24 h de contato em função do pH do meio.....	111
Figura 27	– Degradação do glifosato (%) em função do tempo durante o processo de ozonização.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	– Propriedades eletrônicas de complexos formados entre nanotubos de carbono e glifosato em diferentes estados de ionização	66
Tabela 02	– Propriedades texturais e químicas dos materiais carbonáceos utilizados no estudo de adsorção de glifosato	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPA	Aminometilfosfônico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
COOH	Grupo carboxila
CNT	Nanotubos de carbono
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
EFSA	Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar
DT ₅₀	Tempo de meia-vida
DT ₉₀	Tempo para 90% da degradação
DWCNT	Nanotubos de carbono de parede dupla
GBFs	Formulações à base de glifosato
GFN-xTB	Geometry, Frequency, Noncovalent, eXtended and Tight Binding
NH ₂	Grupo amino
MWCNT	nanotubos de carbono de paredes múltiplas
OH	Grupo hidroxila
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SWCNT	Nanotubos de carbono de paredes únicas
xTB	eXtended and Tight Binding

SUMÁRIO

PARTE I – ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS INTERAÇÕES ENTRE GLIFOSATO IONIZADO E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES ÚNICAS: PERSPECTIVAS PARA MITIGAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL		19
1	INTRODUÇÃO	20
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	22
2.1	EFEITOS DO USO DE AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE HUMANA	22
2.1.1	Propriedades físico-químicas e mecanismo de ação do glifosato	25
2.1.2	Toxicidade do glifosato	28
2.2	MÉTODOS USADOS NA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS DO MEIO AMBIENTE	31
2.3	ASPECTOS GERAIS SOBRE A ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO	33
2.4	CLASSIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO	37
2.5	MODELAGEM MOLECULAR.....	39
2.5.1	Método ab initio	41
2.5.2	Método Hartree-Fock.....	42
2.5.3	Teoria do funcional de densidade (DFT)	43
2.5.4	Mecânica molecular	44
2.5.5	Métodos semiempíricos.....	46
2.5.5.1	Aspectos gerais sobre a família de métodos GFNn - xTB.....	48
3	JUSTIFICATIVA.....	52
4	OBJETIVOS.....	54
4.1	GERAL	54
4.2	ESPECÍFICOS	54
5	METODOLOGIA	55
5.1	PROCEDIMENTOS TEÓRICOS	55
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	63
6.2	ANÁLISE TOPOLÓGICA.....	73
6.3	DINÂMICA MOLECULAR.....	80
7	CONCLUSÕES	85
PARTE II – ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM MATERIAIS CARBONÁCEOS MODIFICADOS: INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS OXIDATIVOS E TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES ADSORVENTES.....		87

8	INTRODUÇÃO	89
9	REFERENCIAL TEÓRICO.....	91
9.1	CARVÃO ATIVADO.....	91
9.2	XEROGEL DE CARBONO	91
10	OBJETIVOS.....	95
10.1	GERAL	95
10.2	ESPECÍFICOS	95
11	METODOLOGIA	96
11.1	NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS OXIGENADOS	96
11.2	CARVÃO ATIVADO.....	96
11.3	XEROGEL DE CARBONO	97
11.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	98
11.4.1	Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C	98
11.4.2	Caracterização da química superficial das amostras	98
11.5	EXPERIMENTO DE OZONIZAÇÃO.....	99
11.6	ENSAIOS DE ADSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES POR CROMATOGRAFIA IÓNICA.....	99
12	RESULTADOS E DISCURSÃO.....	101
12.1	CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL.....	101
12.2	AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A REMOÇÃO DO GLIFOSATO ...	106
12.3	TESTE DE OZONIZAÇÃO	112
13	CONCLUSÕES	114
	REFERÊNCIAS.....	115
	ANEXO A – SCRIPT EM BASH PARA OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA, DOCKING, DINÂMICA MOLECULAR E ANÁLISE ELETRÔNICA VIA XTB	137
	ANEXO B – SCRIPT COMPUTACIONAL UTILIZADOS NOS CÁLCULO DE ANÁLISE TOPOLOGICA USANDO O MULTIWFN.....	143
	ANEXO C – SCRIPT EM BASH PARA EXTRAÇÃO E ORGANIZAÇÃO DE PROPRIEDADES TOPOLÓGICAS (DENSIDADE ELETRÔNICA, LAPLACIANO, ELF E LOL) DE PONTOS CRÍTICOS DE LIGAÇÃO (BCPS) OBTIDOS VIA MULTIWFN	150
	ANEXO D – PUBLICAÇÕES	151

PARTE I - ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS INTERAÇÕES ENTRE GLIFOSATO IONIZADO E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES ÚNICAS: PERSPECTIVAS PARA MITIGAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

Resumo

O uso extensivo do glifosato nas práticas agrícolas tem ocasionado o aumento da introdução deste agrotóxico no meio ambiente, o que causa efeitos adversos a saúde do homem e da biota. Torna-se desejável não apenas reduzir as quantidades aplicadas de glifosato, para alcançar uma maior prevenção, mas também garantir a remoção eficiente dos compartimentos ambientais. Neste sentido, os nanotubos de carbono funcionalizados com hidroxila têm revelado características interessantes como nanocapilaridade, porosidade, extensa área superficial e propriedades eletrônicas sensíveis ao ambiente exposto que podem ser usadas para adsorção e degradação desses compostos. Dessa forma, esse estudo tem como objetivo usar a simulação computacional para investigar as interações entre o glifosato ionizado com os nanotubos de carbono (CNT), funcionalizado com o grupamento hidroxila. Assim, foram usados os Métodos semiempíricos (GFN2-xTB) de ligação forte, implementados no software xTB, onde foi realizado a otimização das estruturas, cálculos das propriedades eletrônicas, dinâmica molecular e análise topológica dos complexos formados da combinação dos nanotubos funcionalizados com hidroxila (5, 10, 15, 20 e 25%) e o glifosato em diferentes graus de ionização (G1, G2, G3, G4, G5). Os parâmetros eletrônicos (energias orbitais moleculares de fronteira, gap eletrônico, J_{occ} , J_{unocc} , J_{trans} , energia total e energia de dispersão) possuem comportamento oscilatório conforme a mudança na concentração de OH. Por meio da energia de ligação, verificou-se que os CNT+OH_x+G1 e CNT+OH_x+G3 tiveram interações moderadas que permitem uma desadsorção mais fácil e reciclagem dos materiais, já para o CNT+OH_x+G4 e CNT+OH_x+G5 obtiveram interações muito fortes, enquanto para CNT+OH_x+G2 a ligação foi baixa. Além disso, verificou-se uma influência significativa do grau de ionização do glifosato sobre esses parâmetros, exceto para energia de dispersão e a energia total. Assim, os resultados mostram que os nanotubos funcionalizados são promissores para uso no monitoramento ambiental e remediação ambiental, podendo ser usados para minimizar os impactos ambientais advindos do glifosato sobre a saúde humana e a biota.

1 INTRODUÇÃO

A introdução do uso de agrotóxicos na agricultura com foco na produção em larga escala iniciou-se pós-Segunda Guerra Mundial, quando novos compostos foram sintetizados para fins bélicos. Com o fim do conflito, esses produtos passaram a representar um novo campo de ação na agricultura em razão de sua ação biocida e aumento na produtividade (Thomine *et al.*, 2022). Devido às mudanças climáticas, o número de diferentes doenças e pragas agrícolas tem se multiplicado, o que intensifica o uso de uma ampla variedade de herbicidas, inseticidas, acaricidas, fungicidas, nematicidas e rodenticidas para controlar ervas consideradas daninhas pelo ser humano, fungos e insetos nocivos (Jampílek; Kráľová, 2020).

O uso intensivo e indiscriminado desses produtos químicos tem causado seu acúmulo nos diferentes compartimentos ambientais, o que compromete a qualidade do ar, da água e do solo, além de provocar consequências adversas para a biota e a saúde humana, como o desenvolvimento e agravamento de doenças como câncer, diabetes, distúrbios neurológicos e reprodutivos e teratogenia (Kier; Kirkland, 2013; Tarboush *et al.*, 2022).

A absorção dos agrotóxicos pelo ser humano se dá por vias gastrointestinal, dérmica e respiratória, sendo parte excretado, e o restante acumulado nos tecidos, causando a longo prazo efeitos genotóxicos e mutagênico para o organismo (Gill; Ramos-Rodriguez; Raine, 2012). Além disso, existem diversos estudos dos impactos provocados na fauna, como eliminação de organismos essenciais ao sistema biótico, alteração comportamental de abelhas, aneurismas, hiperplasia de células epiteliais e alterações capilares em peixes e danos ao DNA de anfíbios (Campos-Garcia *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2018)

Entre os princípios ativos de agrotóxicos mais utilizados na agricultura, encontra-se o glifosato, que tem como seu principal metabólito o ácido aminometilfosfônico (AMPA), considerado pouco tóxico para o ser humano, mas com grande persistência ambiental (Leoci; Ruberti., 2020; Martins-Gomes *et al.*, 2022; Meftaul *et al.*, 2020). A meia-vida desses compostos, podem ser longas, variando entre 0,8-151 dias, isso se deve as propriedades do solo e as condições ambientais variáveis (Rivas-Garcia *et al.*, 2022).

Torna-se desejável não apenas reduzir as quantidades aplicada de glifosato, para alcançar uma maior prevenção, mas também garantir a remoção eficiente do

meio ambiente (Jampílek; Kráľová, 2020). No entanto, os métodos tradicionais de extração, tais como biodegradação, fotocatalise, processos eletroquímicos, separação por membrana e a oxidação não tem sido suficientes no tratamento desses compostos, pois apresentam baixa especificidade e seletividade na retenção dessas substâncias (Gaberell; Hoinkes, 2019; Haque; Jun; Jhung, 2011; Yang *et al.*, 2018). Assim, os nanotubos de carbono quando funcionalizados com grupos carboxila, hidroxila, fenólico e amina, possuem diversas características interessantes como nanocapilaridade, porosidade, extensa área superficial e propriedades eletrônicas sensíveis ao ambiente exposto (Arora; Attri, 2020), o que permite, adsorver de forma eficiente agrotóxicos ou seus produtos de degradação, além do uso para a produção de filtros para vários poluentes, como metais pesados e poluentes orgânicos (Jampílek; Kráľová, 2020).

Os nanotubos de carbono se constituem pelo enrolamento de uma ou várias folhas de grafeno de forma concêntrica, em dimensões nanométricas com cavidade interna oca (Aligayev *et al.*, 2022; Rahman *et al.*, 2019). Devido às fortes ligações covalentes dos átomos de carbono na superfície do nanotubo, esses sistemas são muito estáveis, com uma considerável inércia química. Assim, muitas das aplicações dessas estruturas requerem sua modificação química para ajustar e controlar suas propriedades físico-químicas (Souza Filho; Fagan, 2007).

Uma forma de explorar o potencial dos nanotubos de carbono na nanotecnologia tem se dado pela funcionalização de suas paredes, pontas ou por encapsulamento, por meio da ligação de grupos funcionais como (-OH, -COOH, -NH₂) e átomos na parede do nanotubo, dopagem, produção de defeitos (vacâncias) e deformação (Cardenas-Benitez *et al.*, 2018; Fiyadh *et al.*, 2019; Salah *et al.* 2021). Este procedimento permite alteração de suas propriedades eletrônicas e mecânicas, o que sugere maior reatividade do material, aumentando a troca catiônica e interações eletrostáticas (Mohd Nurazzi *et al.*, 2021; Souza Filho, 2007). Isso facilita a interação dos nanotubos com fármacos, moléculas orgânicas e biológicas ou moléculas tóxicas (Oliveira *et al.*, 2011).

Dessa forma, antes da exposição dos objetivos que o estudo pretende alcançar, ressalta-se que ele se limitará em cálculos teóricos sobre a funcionalização de nanotubos de carbono com hidroxila para o uso como filtro do glifosato.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 EFEITOS DO USO DE AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE HUMANA

Durante muito tempo o controle de uma variedade de organismos biológicos foi realizado por substâncias naturais, como extratos de plantas e calcário (Robson; Hamilton, 2010). No entanto, com a revolução industrial, o rápido crescimento populacional e a urbanização global houve um aumento na demanda por produtos agrícolas sem precedentes. Afim de suprir tais necessidades, o agronegócio passou a aumentar de forma significativa sua produção, investindo em tecnologias, mecanização de processos e uso extensivo de compostos químicos, especialmente em agrotóxicos (Carvalho, 2017).

Os agrotóxicos abrangem muitos compostos químicos que são usados no controle de uma diversidade de organismos vivos indesejáveis ao ser humano (Maroni; Fait; Colosio, 1999). Eles são utilizados em diversas partes do mundo para proteger cultivos agrícolas de vetores ou hospedeiros intermediários de doenças para as plantações (Dhananjayan; Ravichandran, 2018; Rani; Shanker, 2018). Devido à grande variedade desses produtos, pode-se classificá-los de acordo com a sua origem e o tipo de praga.

Um agrotóxico ideal deve apenas atingir e levar a morte de sua praga-alvo, mas na maioria das vezes não são seletivos, visto que são sintetizados para afetar determinadas vias bioquímicas de organismos. Assim, acabam comprometendo não só estes, mas outras espécies não alvo, pois certas vias metabólicas são comuns a todos os seres. Os efeitos dessas substâncias nem sempre são isolados e podem provocar perturbações, pois exercem pressão de seleção nos organismos e provoca alterações na dinâmica bioquímica natural e no funcionamento de um ecossistema (Costa, 2008; Yadav *et al.* 2017).

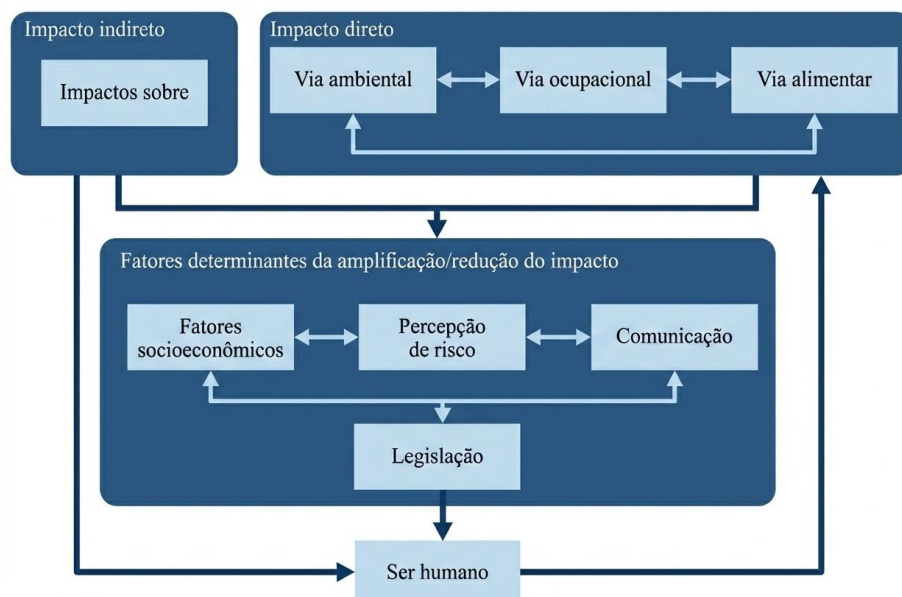
Após serem aplicados, os agrotóxicos podem ser absorvidos pelos organismos-alvo ou volatilizar na atmosfera, serem absorvidos pelo solo ou carregados pelas chuvas, contaminando as águas superficiais e subterrâneas, além de atingir de forma letal espécies não-alvo (Mojiri *et al.*,2020). Seu uso representa uma séria ameaça à biodiversidade da flora e fauna, perturba as cadeias alimentares e tem sérias implicações no ecossistema, por exemplo, causa a supressão da fotossíntese no nível de fitoplâncton, deformações em tartarugas, tumores e lesões em baleias, modifica o

comportamento alimentar de *Daphnia magna*. Os agentes surfactantes, presentes nas formulações diminuí o nível de oxigênio dissolvido, o que dificulta a atividade respiratória das espécies aquáticas e causa o estresse e morte por asfixia (Islam; Tanaka, 2004; Vagi; Petsas; Kostopoulou, 2021).

O solo é o principal receptor de agrotóxicos, com a interação agrotóxico-solo dependendo das características físico-químicas de ambos. Muitos desses compostos, quando aplicados corretamente, não são considerados nocivos aos organismos do solo. Contudo, o uso de dosagens acima do permitido pode impactar a macro e microfauna, como no caso do glifosato (Belchior *et al.*, 2017). Aplicações sequenciais podem ter efeitos sinérgicos e alterar de forma negativa a comunidade microbiana, como as bactérias (Bernardi *et al.*, 2022). Os impactos podem ser estimulantes ou inibitórios, diretos ou indiretos, dependendo de vários fatores interagentes (Brühl; Zaller, 2021; Fleeger, 2020)

A alta atividade biológica desses compostos e sua persistência ambiental podem causar efeitos indesejados à saúde humana e ao meio ambiente (Dhananjayan; Ravichandran, 2018; Wang *et al.*, 2016). O manuseio incorreto desses agrotóxicos pode resultar em intoxicações agudas graves, sendo que em determinadas situações os efeitos adversos à saúde são verificados em exposições de longo prazo e de baixo nível por diferentes vias de contaminação, conforme mostrado na Figura 01 (Lebov *et al.*, 2016).

Figura 01 – Dinâmica de interação entre vias de contaminação e fatores condicionantes do risco por agrotóxicos no ser humano



Fonte: Moreira *et al.* (2002).

Devido ao uso inadequado e à vasta popularização, grande parte da população pode estar exposta a esses compostos químicos, seja no ambiente geral ou devido à ocupação, o que provoca inúmeros casos de intoxicação (Dhananjayan; Ravichandran, 2018). A exposição ocupacional ocorre principalmente entre trabalhadores envolvidos na fabricação, formulação e aplicação de agrotóxicos. No entanto, a população em geral pode ser exposta a resíduos de agrotóxicos em alimentos, água ou pela proximidade a campos agrícolas (Figura 01) (Dhananjayan; Jayakumar; Ravichandran, 2020).

O risco de exposição muda conforme o tipo de agrotóxico, via de exposição, duração e estado de saúde do indivíduo. O contato com esses compostos pode provocar alterações biomoleculares e ter como resultado o desenvolvimento de problemas de saúde gastrointestinais, dermatológicos, cancerígenos, neurológicos, reprodutivos, respiratórios ou mesmo a morte (Gangemi *et al.*, 2016).

Efeitos adversos associados à exposição são observados em vários grupos de indivíduo, caracterizados por diferentes padrões e graus de exposição. No entanto, agricultores e trabalhadores rurais são considerados uma das classes com alto risco de exposição, pois tem o contato no transporte, mistura, carregamento e aplicação de agrotóxicos (Dhananjayan; Jayakumar; Ravichandran, 2020; Gangemi *et al.*, 2016). Muitos trabalhadores desconhecem os riscos associados ao uso de agrotóxicos, e a falta de treinamento e de equipamentos para o manuseio seguro desses produtos aumenta o risco à saúde (Dhananjayan; Jayakumar; Ravichandran, 2020; Groot; Van't Hooft, 2016).

Os sintomas agudos, decorrentes da exposição a doses elevadas num curto espaço de tempo, podem incluir irritação, náuseas, vômito, cefaleia, salivação, sudorese, dentre outros. A exposição crônica, caracterizada pelo contato com concentrações pequenas, mas de forma contínua, pode acarretar danos irreversíveis, como neoplasias ou paralisias (Jayaraj; Megha; Sreedev, 2016). A intoxicação subaguda está associada a uma exposição moderada, com sintomas subjetivos e vagos (dor de cabeça, mal-estar, dor no estômago, fraqueza e sonolência) que podem surgir após horas ou dias após a exposição. Os fatores determinantes de risco de exposição estão relacionados ao uso inadequado de equipamentos de proteção individual e a elevada toxicidade do produto (Gangemi *et al.*, 2016).

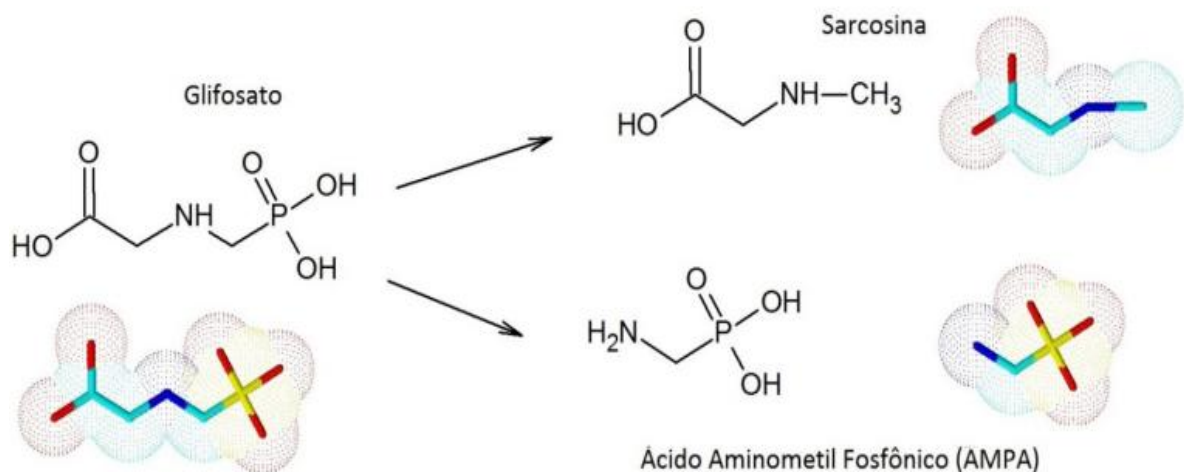
À medida que o conhecimento científico sobre os danos à saúde e ao meio ambiente avança, novos compostos são desenvolvidos, testados e comercializados,

com objetivo de substituir os produtos com maior toxicidade. Existem mais de 3000 ingredientes ativos de agrotóxicos, dentre esses o herbicida glifosato que representa mais de 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos (Agrolink, 2025; Filippi *et al*, 2024; Hess; Nodari, 2022; Robson; Hamilton, 2010).

2.1.1 Propriedades físico-químicas e mecanismo de ação do glifosato

O glifosato [N-(fosfonometil) glicina] de fórmula empírica $C_3H_8NO_5P$, é uma molécula poliprótica com três grupos funcionais polares (fosfonato, carboxila e grupo amino), sendo que na forma de sal isopropilamônio, apresenta-se acrescido do grupo $(CH_3)_2 CHNH_3^+$. Quando degradado por mecanismos de fotodegradação, transformações químicas naturais ou bióticas, com processos extras e intracelulares, por intermédio de enzimas de microrganismos tem-se a formação do metabólito intermediário sarcosina e o ácido aminometilfosfônico (AMPA), conforme mostrado na Figura 02 (Jayasumana; Gunatilake; Senanayake, 2014).

Figura 02 – Principais vias de biodegradação do glifosato no solo, com a formação dos produtos sarcosina e ácido aminometilfosfônico (AMPA) e suas respectivas estruturas moleculares



Fonte: Demonte *et al.* (2018).

Esse herbicida integra o grupo químico dos aminoácidos fosfonados e tem como precursor a glicina e exibe comportamento anfotérico e zwitteriônico, assim, possui tanto carga positiva no grupamento amino quanto negativa no fosfonato, em pH neutro (Jayasumana; Gunatilake; Senanayake, 2014; Mendes; Sousa; Laube, 2020). Além disso, o glifosato isolado ou em estado gasoso tem somatório das cargas

igual a zero, no entanto na presença de água para qualquer valor de pH ele irá se apresentar na forma ionizada.

Em condições ambientais, esse herbicida e seus sais sólidos cristalinos, possuem grande solubilidade em água e são praticamente insolúveis em solventes orgânicos (Demonte *et al.*, 2018). Possui densidade aparente de 0,5 g/cm³ e se mostra muito estável em presença de luz, com tempo meia vida que pode variar, pois depende principalmente de condições ambientais e edáficas, como umidade e temperatura (Demonte *et al.*, 2018; Dung; Thao; Huy, 2021)

As formulações comerciais do glifosato variam na composição química e concentrações com cerca de 750 registradas, com nível variável de toxicidade (Nagy *et al.*, 2019). Ingredientes inertes, como os surfactantes, que são derivados de ácidos graxos, conhecidos como taloaminas polietoxiladas são adicionados na formulação para obter uma melhor atividade herbicida em plantas resistentes, uma vez que permite uma melhor penetração através das superfícies das folhas (Langaro *et al.*, 2020; Mesnage; Benbrook; Antoniou, 2019) Todavia, a toxicidade das formulações é avaliada de forma separada e desconsidera possíveis efeitos da mistura de compostos, o que torna os estudos sobre os efeitos inconsistentes (Langaro *et al.*, 2020).

No ambiente os mecanismos de adsorção mais comuns se dão por troca de ligantes com os óxidos de ferro e alumínio e as ligações de hidrogênio formadas entre o glifosato e as substâncias húmicas. Grande parte desse composto é adsorvido por ligar-se a óxidos, silicatos, matéria orgânica e materiais não cristalinos (Bento *et al.*, 2017). Em ambientes com teores elevado de matéria orgânica e argila, a adsorção acontece mais rapidamente que a degradação microbiológica pela bactéria *Flavobacterium sp*, sendo que a perda da atividade herbicida ocorre especialmente devido a formação de compostos metálicos (Bento *et al.*, 2016, 2017). Outra via de metabolização do glifosato se dá pela atuação da enzima carbono-fósforo liase (C-P liase) produzida por bactéria *Agrobacterium radiobacter*, originando o metabólito sarcosina (Wang *et al.*, 2022).

O glifosato sofre decomposição por meio de fotodegradação e alterações químicas naturais ou biológicas, com processos extras e intracelulares, por intermédio de enzimas de microorganismos. O tempo de meia-vida do glifosato é apresentado de forma variada entre diferentes estudos, no entanto, tem sido estimada de poucos dias

a um ou dois anos. No solo, varia de 2–515 dias, tendo um valor médio de aproximadamente de 143,3 dias, isso devido as características irregulares dos solos. Na água do mar em temperatura ambiente (25°C) na presença de pouca luz a meia-vida do glifosato pode variar de 2 a 315 dias, com um valor médio de 47 dias, enquanto no escuro foi de 267 dias, já no escuro a 31°C esse valor foi para 315 dias (Silva *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2020; Wei *et al.*, 2023).

Os níveis atmosféricos de glifosato durante a pulverização ocupacional atingem um pico de 43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e atinge 15,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ após 1 semana de aplicação (Silva *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2020; Wei *et al.*, 2023). Em ambientes aquáticos, concentrações de glifosato grande variação podendo atingir valores elevados em áreas agrícolas intensivas, com registros entre 201 e 2.777 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ em águas superficiais próximas a cultivos (Álvarez Bayona *et al.*, 2021). Em estudos globais, concentrações acima de 1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ já são consideradas de alto risco para organismos aquáticos, embora valores máximos possam atingir até 105 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Brovini *et al.*, 2021)

O mecanismo de atuação do glifosato como herbicida ocorre pela inibição da enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase (EPSPS) na rota metabólica do ácido chiquímico, que fornece o corismato que é precursor da biossíntese de aminoácidos aromáticos como fenilalanina, tirosina e triptofano nos vegetais (Fonseca *et al.*, 2020; Ruszkowski; Forlani, 2022). A via do ácido chiquímico está ausente em animais, mas é essencial para plantas, assim, esse composto tem sido classificado como de baixo risco para vertebrados e invertebrados. Todavia, alguns efeitos adversos foram verificados em várias espécies, como bactéria, algas, crustáceos, anfíbios e peixes (Fonseca *et al.*, 2020; Ruszkowski; Forlani, 2022).

O advento de culturas geneticamente modificadas resistentes ao glifosato tem impulsionado o uso desse herbicida, tornou-o o mais usado no mundo, com uma aplicação global que superou 8 milhões de toneladas na última década. Este composto possui uma ligação carbono-nitrogênio que é vulnerável à ação de diversos microrganismos presentes no ambiente, isso leva a produção de um metabólito importante, o ácido aminometilfosfônico (Wei *et al.*, 2023).

O AMPA $\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$ ($M = 111,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) é o principal subproduto do glifosato, na água apresenta três graus de dissociação: $\text{pK}_1 = 0,9$; $\text{pK}_2 = 5,6$ e $\text{pK}_3 = 10,2$. É decomposto em sua maioria por microrganismos, sendo que a temperatura e umidade elevada são catalisadores desse processo. Sua meia-vida (DT_{50}) a 30°C varia entre 26 e 45 dias em solos, enquanto o tempo para 90% da degradação (DT_{90}) varia entre

88 e 148 dias. As taxas de degradação estão correlacionadas com a quantidade de matéria orgânica no solo, com uma meia-vida observada de 35 dias em solo argiloso e 98 dias em subsolo. Assim, O AMPA é considerado persistente, com tempo meia-vida suficiente para atingir águas subterrâneas rasas, serem armazenados e posteriormente ser transferidos para águas superficiais. Embora as propriedades físico-químicas não sejam completamente estabelecidas na literatura, sabe-se que são semelhantes às do glifosato (Levine *et al.*, 2015; Nedelkoska; Low, 2004).

2.1.2 Toxicidade do glifosato

As plantas que competem com as culturas agrícolas por recursos essenciais, como água, luz e nutrientes, podem comprometer o rendimento produtivo das lavouras. Como resposta a esse desafio, as indústrias químicas fabricantes de venenos usados como armas químicas durante a segunda guerra mundial ganharam grande impulso ao encontrar na agricultura um novo mercado para a utilização dessas substâncias como herbicidas, no controle de pragas e doenças nas lavouras (Schaumburg *et al.*, 2016). As classificações para esses agrotóxicos são variáveis, em razão dos diferentes mecanismos de ação, formulação, grupos químicos, resistência do vegetal, seletividade e índices toxicológicos. Contudo, os mais empregados são à base de glifosato, agrotóxico não-seletivo, sistêmico, pós-emergente, mais usado em todo mundo (Schaumburg *et al.*, 2016).

O aumento expressivo do controle químico de plantas invasoras usando o glifosato tem gerado preocupações devido aos possíveis impactos ao meio ambiente e a saúde, pois muitos estudos têm demonstrado seu potencial efeito tóxico para diversos sistemas biológicos como culturas de células humanas, embriões de sapos e galinhas, ratos, camundongos, tecidos de peixes e porcos (Benbrook, 2016). Assim, a aplicação desordenada pode causar diversos males à saúde desses biossistema, com a contaminação de rios, lagos, bacias e os seres vivos desses meios (Poiger *et al.*, 2017). Além disso, o emprego inadequado afeta negativamente as culturas não-alvo e apresenta riscos à saúde de espécies animais encontradas em ecossistemas terrestres e aquáticos. Ademais, há evidências de efeitos deletérios do glifosato no ambiente, em grande parte devido à resistência adquirida por algumas espécies de plantas, após o uso prolongado do herbicida (Benbrook, 2016; Benbrook, 2019).

Embora o glifosato seja considerado medianamente tóxico (classe III) e de uso adequado para o uso agrícola, há vários estudos epidemiológicos que indicam

associações entre a exposição crônica e várias alterações na saúde humana, como doença renal crônica, transtorno do espectro autista, infertilidade, demência senil, doença de Alzheimer e Parkinson; distúrbios metabólicos, diversos tipos de câncer, alterações no DNA, neurotoxicidade, imunotoxicidade, desregulação endócrina e toxicidade hepática (Kier; Kirkland, 2013; Mesnage, 2021; Nagy *et al.*, 2021; Ruszkowski; Forlani, 2022; Tarboush, 2022). Além disso, estudos em animais sugerem que a exposição ao glifosato e ao AMPA pode levar ao estresse oxidativo, danos ao DNA e carcinogênese, alterações bioquímicas e anatomofológicas em tecido hepático e renal, morte aguda, genotoxicidade e deformidades (Barreto *et al.*, 2023; Wei *et al.*, 2023).

Em 2015 com base em indícios epidemiológicos restritos em humanos e com dados de estudos experimentais em animais, a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer da Organização Mundial da Saúde observou fortes evidências de efeitos genotóxicos e estresse oxidativo, o que levou a classificar o glifosato como sendo um provável agente cancerígeno para humanos (grupo 2A) (EFSA, 2017; Ruszkowski; Forlani, 2022; Silva *et al.*, 2018). Ainda no mesmo ano, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA e a Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA) confirmou a sua capacidade de induzir o estresse oxidativo, mas não encontraram evidências significativas que ligassem o glifosato ao câncer humano (Benbrook, 2019; Nagy *et al.*, 2019; Wei *et al.*, 2023)

No Brasil os agrotóxicos contendo glifosato passaram por um processo de reavaliação, conforme estabelecido pela Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 10/2008. No entanto, a Nota Técnica nº 23/2018 da Anvisa propõe a manutenção do glifosato em agrotóxicos no Brasil. Assim, após Consulta Pública nº 613/2019 ficou deliberado na RDC nº 441/2020 em manter as formulações no país (ANVISA, 2019; ANVISA, 2020b). A Nota Técnica nº 12/2020 Anvisa concluiu que não existe evidência adequada de carcinogenicidade tanto em animais experimentais quanto em humanos, além de não possuir características teratogênicas, mutagênicas e de desregulador endócrino em humanos (ANVISA, 2020a).

O glifosato pode levar à redução da biodiversidade, uma vez que o produto destrói ambientes naturais como plantas silvestres, que são fontes de alimentos para pássaros e mamíferos, levando então à redução dessas populações e, conseqüentemente, uma modificação do ecossistema gerando impactos ambientais. Além disso, a quantidade definida do produto a ser utilizada no campo muitas vezes

não é respeitada, o que acarreta excesso de exposição ao herbicida (Benbrook, 2016; Benbrook, 2019). Isso afeta a saúde humana, o que provoca efeitos que variam de acordo com a dose absorvida, o princípio ativo e a via de exposição. Além do mais, a grande utilização desses produtos, a falta de conhecimento dos riscos ligados à sua utilização, o descumprimento às normas de segurança para o manuseio, a grande pressão comercial por parte da indústria e os problemas sociais constituem importantes causas que levam ao agravamento dos quadros de contaminação humana e ambiental (Gangemi *et al.*, 2016; Maroni; Fanetti; Metruccio, 2006).

Essa classe de herbicida pode agir por meio de duas características-chave de carcinógenos humanos conhecidos, incluindo genotoxicidade e indução de estresse oxidativo (Nagy *et al.*, 2019; Portier *et al.*, 2016). Isso foi visto como um forte suporte para a classificação do glifosato pela IARC como um possível carcinogênico para humano pertencente ao 2^a Grupo. Todavia, existe um consenso entre algumas revisões que o uso adequado de glifosato não apresenta um perigo/risco genotóxico ou carcinogênico, mas indica o potencial efeitos adversos e sob condições reais e quantidades adequadas de exposição. Em razão disso, o uso de herbicida formulados à base de glifosato é aprovado em mais de 170 países (Portier *et al.*, 2016).

Uma vez lançado no solo, as moléculas do glifosato são adsorvidas ou degradadas. Ambos os processos ocasionam na absorção do composto pelas plantas ou à lixiviação até lençóis freáticos e camadas subsuperficiais, contudo, e pouco provável a contaminação de águas subterrâneas devido à adsorção acelerada do poluente no solo (Kanissery *et al.*, 2019; Peña; Delgado-Moreno; Rodríguez-Liébana, 2020). Em consequência a sua não seletividade, o glifosato retorna ao solo após a absorção pelo vegetal, visto que, na maioria das vezes, não é metabolizado pela planta. Dessa maneira, proporciona um aumento na biodisponibilidade do composto no meio ambiente (Perotti *et al.*, 2020)

Assim, a avaliação humana, por meio de indicadores de efeito e de exposição pode correlacionar os dados com a avaliação ambiental, sendo possível inferir se dado sintoma, queixa ou mesmo doença, pode ser relacionada à exposição a agrotóxicos como o glifosato. Isso, permite estabelecer um limite considerado aceitável pelas agências reguladoras para a exposição aos agentes químicos estudados (Forbes; Palmqvist; Bach, 2006).

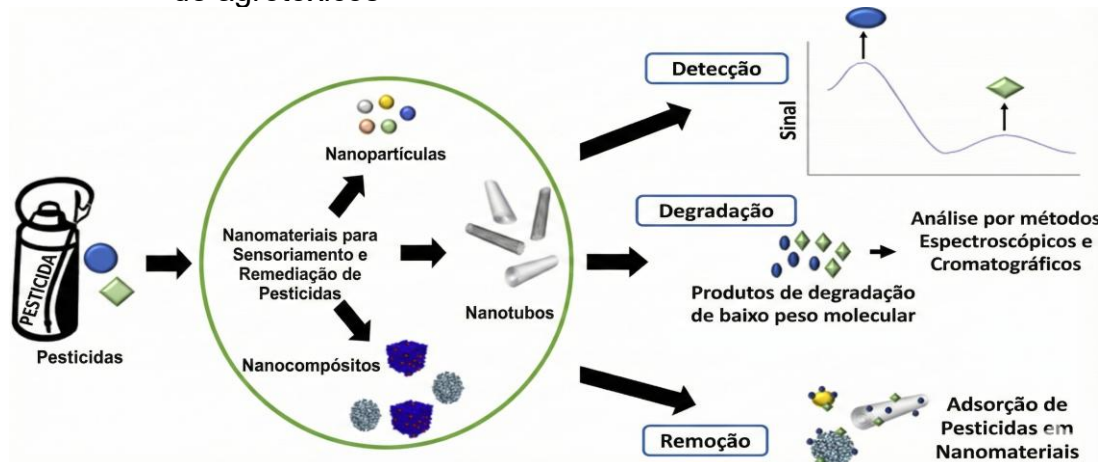
2.2 MÉTODOS USADOS NA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS DO MEIO AMBIENTE

A presença de agrotóxicos no meio ambiente, principalmente em matrizes aquosas e no solo, representa um desafio devido à elevada estabilidade química, persistência ambiental e toxicidade desses compostos. Até o momento, não existe um método universal disponível para a remoção e degradação de uma vasta gama de agrotóxicos. Assim, vários métodos baseados em adsorção de superfície, biorremediação, coagulação, extração fluida, extração em fase sólida, adsorção, oxidação eletroquímica e biológica, filtração por membrana, nanofiltração e degradação biológica foram desenvolvidos para reduzir os níveis dos agrotóxicos no meio ambiente, especialmente no solo e na água (Alder *et al.*, 2006; khatri, Tyagi; 2015; Khatri; Tyagi; Rawtani,2016).

Os métodos convencionais de remoção de agrotóxicos têm algumas limitações, pois são desenvolvidos para alguns substratos específicos, são dependentes de propriedades químicas como carga, hidrofobicidade, tamanho e peso molecular do composto químico, o que limita sua seletividade, maior custo do maquinário e difícil remediação *in situ*, e também, o processo de remoção requer entrada de energia e outros produtos químicos (Roy *et al.*,2022). Assim, a nanotecnologia tem se consolidado como uma alternativa para a remediação ambiental, uma vez que materiais em escala nanométrica apresentam elevada área superficial, maior densidade de sítios ativos e propriedades físico-químicas ajustáveis. Diferentes nanomateriais, como nanopartículas, nanotubos e nanocompósitos, vêm sendo amplamente explorados na remoção, degradação e detecção de agrotóxicos, de acordo com as características da matriz ambiental e do contaminante alvo (Palani *et al.*, 2021; Rani; Shanker, 2018; Taghizade Firozjaee *et al.*, 2018).

Esses nanomateriais tem demonstrado eficácia na eliminação de contaminantes orgânicos por meio de processos como fotocatalise, oxidação, redução e hidrólise. No entanto, a eficiência dessa degradação pode ser ampliada pela redução do tamanho das partículas do catalisador ou pela dopagem com outros fotocatalisadores ou elementos, como nitrogênio. Essas estratégias permitem a manipulação da lacuna de banda do catalisador, o que facilita os processos e aumenta a eficácia do tratamento (Rani; Shanker, 2018). O esquema da Figura 03, representa de forma sintetizada alguns nanomateriais usados na remoção e degradação de agrotóxicos.

Figura 03 – Nanomateriais usados no estudo da degradação, detecção e remoção de agrotóxicos



Fonte: Adaptado de Rawtani, *et al.* (2008).

Nos processos oxidativos avançados tem-se a degradação de ocorre por meio da geração de radicais livres altamente reativos, como o radical hidroxila (OH^\cdot), que promovem reações de abstração de hidrogênio ou adição eletrofílica em ligações duplas, levando à formação de radicais intermediários. A subsequente reação com oxigênio resulta na formação de radicais peroxila e, após múltiplas etapas, pode conduzir à mineralização dos contaminantes orgânicos. Compostos fenólicos halogenados são particularmente suscetíveis ao ataque desses radicais, desencadeando cadeias de degradação oxidativa (Rani; Shanker, 2018; Roy *et al.*, 2022).

As nanopartículas possuem tamanho que pode variar de 1–100 nm, sendo constituídas por metais ou óxidos metálicos, carbono e outras substâncias orgânicas, que são sintetizadas por duas metodologias: a *top-down* e a *bottom-up*. Na abordagem *top-down* é realizada a quebra de materiais a granel até a nanoescala para obter as nanopartículas, enquanto na *bottom-up* é realizado o empilhamento dos átomos e moléculas do material a granel para a fabricação das nanopartículas (Pandey; Rawtani; Agrawal, 2016; Roy *et al.*, 2022). O tamanho, forma única e maior área de superfície permite que as nanopartículas tenham propriedades químicas, físicas e biológicas distintas quando comparadas com seus equivalentes a granel, isso tem sido explorado para detectar e degradar os agrotóxicos (Zhang *et al.*, 2008).

Os nanocompósitos é uma combinação de diferentes materiais, com dimensões na faixa de nanômetros, que permite obter propriedades físicas e químicas aprimoradas. O material sintetizado apresenta grande área de superfície, isto é, valores elevados da relação superfície/volume quando comparado com os compósitos

tradicionais (Okpala, 2014; Rane *et al.*, 2018). Isso tem se mostrado interessantes para o uso na área ambiental, principalmente na remediação de agrotóxicos em diversos tipos de amostras, pois a presença de diferentes nanomateriais permite a remediação de quantidades muito baixa de agrotóxicos (Bruckmann *et al.*, 2019; Esfahani *et al.*, 2019; Rawtani *et al.*, 2018)

No campo da remediação ambiental, os nanotubos têm atraído grande atenção devido às suas propriedades únicas e grande área de superfície. A alta relação de aspecto e a grande área de superfície permitem o uso desse material como bons adsorventes para diferentes compostos químicos (Bielska *et al.*, 2015; Barrejón *et al.*, 2019; Grabka *et al.*, 2015). Além disso, vários tipos de substâncias, como enzimas, fármacos, hormônios e ácidos nucleicos, pode ser fixado na superfície, bem como aprisionados no lúmen desses nanotubos para diversas aplicações (Bhatia; Bhatia, 2016). A possibilidade de modificação da superfície dos nanotubos tem possibilitado o uso na detecção e remediação de diferentes agrotóxicos em diversos tipos de amostras (Dehghani *et al.*, 2017; Rawtani *et al.*, 2018).

Os biosensores são dispositivos analíticos que combina um elemento de reconhecimento biológico sensível, como células, enzimas, ácidos nucleicos e anticorpos, imobilizado em um transdutor físico-químico e conectado a um detector que permite determinar as concentrações, cinética e composição de diferentes analitos em uma amostra (Luka *et al.*, 2015; Tetyana; Shumbula; Njengele-Tetyana, 2021). No campo da detecção de agrotóxicos, esses dispositivos têm sido usados em combinação com nanomateriais, o que ajuda a melhorar a resposta, a sensibilidade e a seletividade dos analitos. O mecanismo básico de funcionamento por trás da detecção de agrotóxicos com os biossensores se dá pela inibição da atividade catalítica reduzida de algumas enzimas na presença de agrotóxicos (Hassani *et al.*, 2017; Rawtani *et al.*, 2018)

2.3 ASPECTOS GERAIS SOBRE A ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono são materiais ocos e finos, organizados em um arranjo hexagonal uniforme, definidos por uma ou mais camadas cilíndricas de grafeno, com átomos de carbono em hibridização sp^2 , o que torna o material mais resistente, em razão das ligações covalentes ajudarem a aumentar a resistência à tração e o módulo de elasticidade (Corazza *et al.*, 2020). A descoberta dessa nova

forma de carbono, foi uma consequência direta da síntese de fulerenos, especialmente o *buckminster fullerene* C60, por um grupo de pesquisa liderado por Smalley e Kroto em 1985, momento em que observou a capacidade do carbono de produzir estruturas estáveis e ordenadas, distintas das do grafite e de diamante. (Allothman; Wabaidur, 2019; Ravelo-Pérez *et al.*, 2010). O C60 é uma molécula composta de puros átomos de carbono ligados em configurações de hexágonos e pentágonos. Isso lhes rendeu o Prêmio Nobel de química em 1997 (Dai, 2002; Raghavan, 2005; Ramar; Balraj, 2022).

Além do C60, diamante e grafite, outra forma de carbono denominada de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT), foi relatada pela primeira vez por Iijima em 1991, sendo observados em fuligem de carbono produzida pelo método de descarga de arco, após dois anos ele descobriu os nanotubos de parede simples (SWCNT) (Corazza *et al.*, 2020; Manjunatha; Hussain, 2022). Assim, com base em sua formação estrutural, os nanotubos de carbono passaram a ser classificados como de camada simples (SWCNT) e de multicamadas (MWCNT), diferenciados pelas suas dimensões e pelo método de síntese (Shao *et al.*, 2018).

Os nanotubos de carbono possuem propriedades físicas e químicas, como leveza, baixa densidade, condutividade elétrica, grande área de superfície específica, alta resistência à tração, elevada condutividade térmica e estabilidade, bem como alta resiliência, boa hidrofobicidade, taxa de adsorção rápida e capacidade de armazenamento de hidrogênio (Cesarino *et al.*, 2014; Corazza *et al.*, 2020; Hu; Zou; Zou, 2019). Assim, os CNT têm se mostrado grande potencial de suporte para o uso nos mais variados campos da ciência de materiais, assim como potenciais adsorventes com uma variedade de aplicações na remediação em quase todos os campos ambientais, incluindo a remoção de poluentes orgânicos e metais (Abdullah *et al.*, 2022).

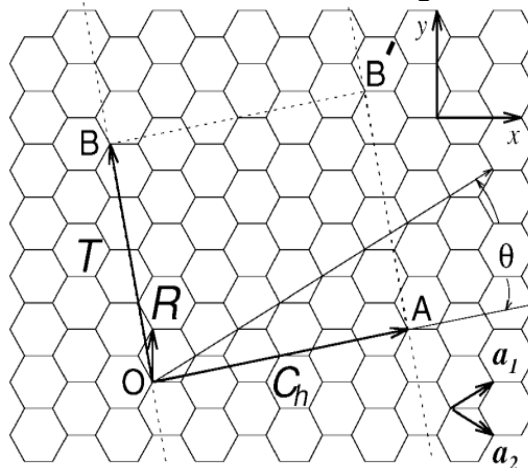
Apesar das múltiplas características desejáveis, a hidrofobicidade e a inércia química dos CNT ainda são fatores que dificultam a sua aplicação comercial. Para contornar essas limitações, as superfícies dos CNT são frequentemente adaptadas por meio de estratégias de alteração, tanto covalente quanto não covalente. A alteração covalente da superfície consiste na introdução direta de novos componentes (oxigênio, flúor, nitrogênio) ou características orgânicas (biomoléculas) nas paredes laterais. As características superficiais dos CNT podem igualmente ser modificadas sem ajustar a sua estrutura intrínseca por meio de estratégias de modificação

superficial não covalentes, que envolvem a absorção de surfactantes, polímeros ou macromoléculas biológicas (Wepasnick *et al.*, 2010)

As propriedades excepcionais dos nanotubos de carbono são decorrentes da estrutura simétrica e dependem do seu diâmetro, comprimento, arranjo atômico, e de sua quiralidade, sendo determinada pelos índices de Hamada (n,m) e pelo ângulo chiral (ϕ). Os índices de Hamada são vetores unitários que pertence à rede hexagonal e determina a posição dos sítios cristalográficos e as três diferentes formas como as camadas de grafeno podem estar dispostas na rede hexagonal (Kharlamova *et al.*, 2022).

O vetor quiral Ch (Figura 04) que determina a circunferência do nanotubo e definido pela seguinte equação: $Ch = na_1 + ma_2$, onde os valores de n e m são números inteiros arbitrários que irão caracterizar a estrutura do CNT. Quando se une os pontos O com A e B com B' , obtém uma parte do CNT. Já o vetor translação T (OB) define a periodicidade da rede na direção do eixo do tubo. O diâmetro dt e angulo quiral θ estão relacionados com o comprimento do vetor quiral $Ch = |Ch| = \pi dt$ e com a orientação do mesmo em relação a folha de grafeno. Os valores de dt e θ estao podem ser associados com índices (n,m) pelas expressões: $dt = \frac{a\sqrt{n^2+nm+m^2}}{\pi}$ e $\tan\theta = \frac{\sqrt{3}m}{(2n+m)}$, em que $a = \sqrt{3}a_{c-c} = 0,246nm$ e o parâmetro de rede para o grafeno e $a = 142nm$ e a distância de ligação C-C entre os primeiros vizinhos (Dresselhaus *et al.*, 2004).

Figura 04 – Formação de nanotubos de carbono de parede simples (tubos poltrões, zigue-zague e quirais) pelo enrolamento de uma folha de grafeno

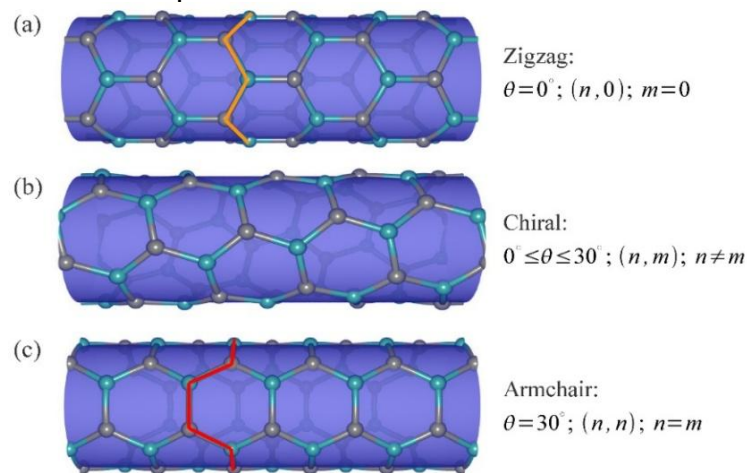


Fonte: Dresselhaus *et al.*, (2004).

Os nanotubos de carbono podem se diferenciar conforme a suas configurações cristalográficas, como zigue-zague, poltrona e quiral, dependendo de como a folha de grafeno é enrolada (Zhang *et al.*, 2022). A folha de grafeno é enrolada em um tubo e é representada por um par de índices Hamada (n, m) que descrevem o vetor quiral e afetam suas propriedades elétricas. Os números inteiros n em representam a quantidade de vetores unitários ao longo de duas direções dentro da rede cristalina em favo de mel do grafeno. Estes parâmetros estruturais mostram a extensão da torção de um nanotubo (Gupta; Gupta; Sharma, 2019).

Quando índices de Hamada possuem valores iguais ($n = m$) e um ângulo chiral igual a 30° , tem-se a primeira forma de ordenamento das camadas de grafeno na rede hexagonal, denominada “armchair” ou “poltrona”, que dão origem a uma estrutura metálica (Figura 05-C). Já a segunda forma, frequentemente chamada de “zig-zag” possui uma disposição hexagonal de ligações de carbono com alto grau de simetria e um caráter aquiral com índice ($n, m = 0$) (Figura 05-A) (Corazza *et al.*, 2020; Dai, 2002). Na última disposição das camadas de grafeno, na qual índices de Hamada são diferentes de zero ($n \neq m \neq 0$) tem se a formação dos nanotubos de carbono denominados “chiral” (Figura 05-B). Os outros tipos de nanotubos são “chiral”, com as fileiras de hexágonos espiralando ao longo dos eixos dos nanotubos na qual seus índices de Hamada são diferentes de zero ($n \neq m \neq 0$). Seu caráter quiral fornece um material semicondutor, ou metálico (Poltrona) e possuir um band gap na faixa de 0,4–2 eV (Cesarino *et al.*, 2014; Dai, 2002)

Figura 05 – Estruturas esquemáticas dos Nanotubos de carbono de paredes únicas



Fonte: Hung; Nugraha; Saito (2019).

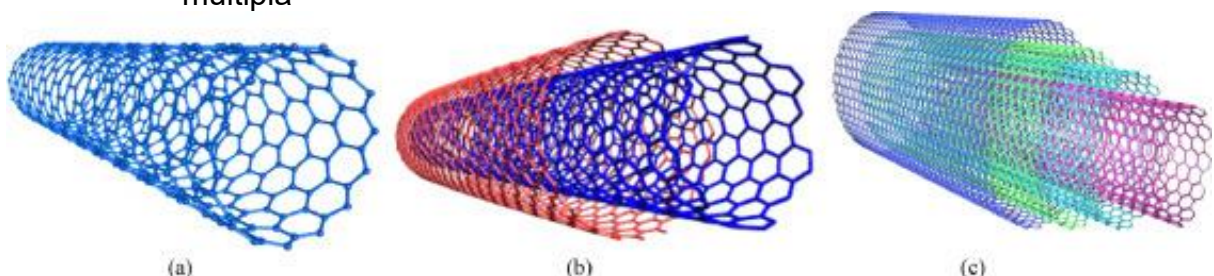
As propriedades físicas e elétricas também dependem dos índices (n, m) e, portanto, do arranjo das folhas de grafeno, do diâmetro, da quiralidade e das ligações fraca entre as estruturas de carbono concêntrico (Corazza *et al.*, 2020; Dai, 2002). Assim, um SWNT pode ser um metal, semicondutor ou semicondutor de pequeno gap, conforme os parâmetros estruturais (m, n) (Dai, 2002; Yakobson; Smalley, 1997).

Devido às suas estruturas quase-unidimensionais, a condução de correntes elétricas através de grandes extensões do nanotubo é permitida sem sofrerem espalhamento. Além disso, como as ligações carbono-carbono em estruturas gráficas constituem como uma das mais fortes, formando estruturas muito robustas de elevada resistência mecânica e química (Allothman; Wabaidur, 2019; Baughman; Zakhidov; De Heer, 2002; Wani *et al.*, 2021).

2.4 CLASSIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono são de forma majoritária classificados com base na disposição das folhas de grafeno. Existem três categorias de CNT, sendo os de parede simples (SWCNT) (Figura 06- A), de parede dupla (DWCNT) (Figura 06-B) e de paredes múltiplas (MWCNT) (Figura 06-C). Assim, cada classe tem apresentado propriedades específicas, com uso promissor em sistemas nanomecânicos, nanoeletrônicos, nanobiológicos, nanodispositivos, nanocompósitos para o armazenamento de energia, liberação de drogas, sensores, catálise em métodos de adsorção para remoção de poluentes orgânicos e remediação ambiental de contaminantes como metais tóxicos e agrotóxicos (Sobamowo *et al.*, 2021).

Figura 06 – Representação dos nanotubos de carbono de parede simples, dupla e múltipla



Fonte: Sobamowo *et al.* (2021).

Legenda: a) Nanotubos de carbono de parede simples.
b) Nanotubos de carbono de parede dupla.
c) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

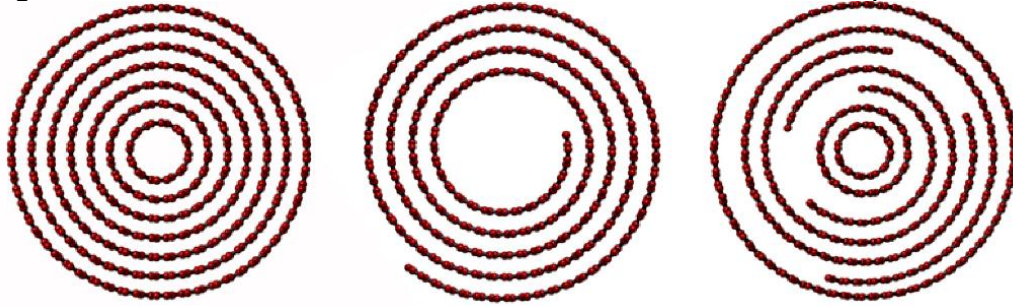
Um nanotubo de parede simples é composto de átomos de carbono ligados covalentemente e organizadas em estruturas tubulares na forma de um cilindro com diâmetro entre 1-10 nm e comprimentos que variam de 100 nm a vários micrômetros (Corazza *et al.*, 2020; Weisman, 2010). As redes de fortes ligações carbono-carbono e geometria tubular permitem uma elevada resistência à tração e rigidez à flexão (Kumar; Kar; Dasgupta, 2021; Yakobson, Avouris, 2001). Além disso, os SWNT possuem máximas áreas de contato com superfície específicas, pois todos os átomos estão na superfície. Devido a forma de construção física do nanotubo as suas propriedades elétricas sofrem grandes variações quando comparado as do grafeno (Weisman, 2010).

Os nanotubos de carbono de parede dupla consistem exatamente em dois tubos de carbono concêntricos, que desempenham diferentes funções (Dai, 2002). O nanotubo externo assegura o acoplamento químico com o ambiente exterior e o interno atua como suporte mecânico para o sistema como um todo. Assim, quando comparados aos nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT), têm maior resistência mecânica e estabilidade térmica e também possuem propriedades eletrônicas e ópticas interessantes (Yang *et al.*, 2007).

Os CNT de paredes múltiplas (MWCNT) consistem em vários tubos de SWCNT dispostos concêntricos com diferentes diâmetros, que pode variar de 3 a 30 nm e cresce vários cm de comprimento. A distância de uma parede a outra é de 0,340 nm, o que é ligeiramente maior que a distância entre camadas no grafite (0,335 nm). Os MWNTs são produzidos em 3 modelos estruturais: modelo Boneca Russa, Pergaminho e misto (Kukovecz; Kozma; Kónya, 2013). O modelo Boneca Russa (Figura 07-A) consiste em nanotubos concêntricos de diâmetros variados em seu interior, já quando se tem uma única folha de grafeno que é enrolada diversas vezes em forma espiral em torno de si mesma, ela é considerada o modelo Pergaminho (Figura 07-B) (Gupta; Gupta; Sharma, 2019). Por outro lado, os MWCNT mistos são baseados nos modelos da boneca russa e do pergaminho (Figura 07-C).

Devido ao padrão multicamadas do MWNT, a parede externa protege o CNT interno das interações químicas e melhora a resistência à tração que é inexistente (ou parcialmente existente) no SWNT (Gupta; Gupta; Sharma, 2019). Além disso, outra grande diferença entre MWCNT e SWCNT é que os primeiros possuem estruturas rígidas, semelhantes a hastes, enquanto os nanotubos de carbono de parede simples são flexíveis (Kukovecz; Kozma; Kónya, 2013).

Figura 07 - Modelos estruturais dos Nanotubos de carbono de paredes múltiplas



Fonte: Li *et al.* (2018).

Legenda: a) Modelo Boneca Russa;
b) Modelo Pergaminho;
c) Modelo misto.

Os MWCNT e SWCNT compartilham propriedades semelhantes, destacando-se por sua elevada condutividade elétrica e térmica, além de uma elevada resistência mecânica. Devido às suas propriedades anisotrópicas, que resultam em valores distintos quando medidos em diferentes direções, esses nanomateriais possuem vasta aplicação em diversas áreas (Rathinavel; Riyadhharshini; Panda, 2021). Assim, Como o MWNT é formado por muitos cilindros concêntricos de SWNT, os tubos internos do MWNT são blindados devido ao externo, já os nanotubos de carbono de parede dupla (DWNT) têm propriedades e morfologia semelhantes às do SWNT, exceto pelo fato de terem resistência sensivelmente superior a produtos químicos. Em comparação com SWNT e MWNT, o DWNT possui estabilidade e flexibilidade térmica e elétrica superiores, pois é uma mistura sintética de SWNT e MWNT. No entanto, qualquer defeito estrutural pode alterar suas propriedades elétricas e mecânicas e os SWNT funcionalizados são mais vulneráveis à quebra (D'Alessandro; Ubertini, 2022; Ismael, 2022; Gupta; Gupta; Sharma, 2019)

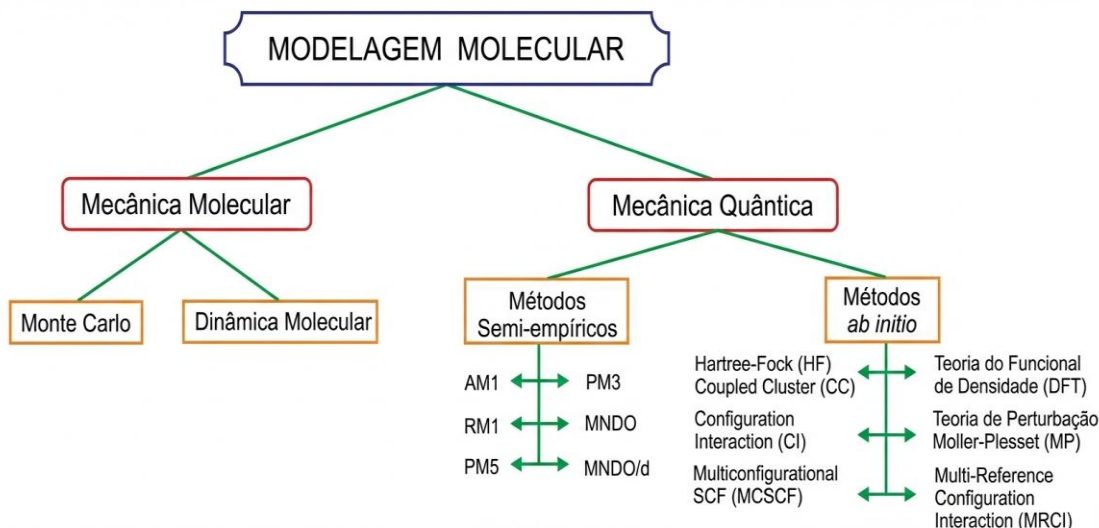
2.5 MODELAGEM MOLECULAR

A modelagem molecular é um conjunto de ferramentas utilizadas para a construção, edição, visualização gráfica, análise e armazenamento de sistemas moleculares complexos, afim de fornecer uma representação tridimensional e estabelecer relações entre a estrutura e propriedades da matéria. Neste contexto, a computação tem-se consolidado como uma das técnicas mais importantes para a química, pois usando a modelagem computacional é possível investigar as estruturas e propriedades de moléculas individuais dos materiais (Segantine; Gonçalves, 2020).

O principal objetivo da modelagem molecular é antecipar o comportamento de sistemas reais, e assim, prever e descrever a dinâmica de estruturas moleculares antes mesmo de sua síntese em laboratório. Para tanto, é preciso estabelecer e definir um modelo que represente com precisão o comportamento do sistema, o que inclui as interações intermoleculares e intramoleculares; realizar os cálculos necessários e analisar os resultados obtidos para validar o modelo (Barreiro, 1997; Barreiro *et al.*, 2002; Ramos, 2015).

Os modelos moleculares computacionais derivam de equações matemáticas que calculam as posições e as interações entre elétrons e núcleos, que se dividem em abordagens clássicas e quânticas. Nos modelos clássicos, as moléculas são vistas como conjuntos de átomos e ligações, tratados como “massas” e “molas”, que utilizam parâmetros como raios atômicos e rigidez para determinar as configurações atômicas mais estáveis. Já os métodos quânticos aplicam aproximações numéricas da equação de Schrödinger por duas abordagens: semiempíricas e *ab initio*. A aplicação de um ou outro método depende do compromisso entre tempo e precisão dos resultados e da complexidade do sistema a ser analisado (Segantine; Gonçalves, 2020). A Figura 08 representa as categorias principais que esses métodos podem ser agrupados.

Figura 08 – Métodos utilizados na Modelagem Molecular



Fonte: Ramos (2015).

Estes métodos diferem basicamente quanto à natureza, que consiste em um conjunto de funções de energia e parâmetros numéricos específicos. Esses campos de forças podem ser totalmente empíricos, como os usados na mecânica molecular para definir conformações de energia reduzida, que resultam em estruturas mais

estáveis, ou semiempíricos, puramente teóricos (métodos *ab initio*), isto é, utilizam aproximações, são aplicados em cálculos de energia e densidade eletrônica dos orbitais (Barreiro *et al.*, 1997; Martins, 2021; Rodrigues, 2001).

2.5.1 Método *ab initio*

O método *ab initio* é a principal abordagem para resolver a equação de Schrödinger para moléculas poliatômicas de muitos elétrons. O termo *ab initio* significa "do princípio" ou "a partir dos princípios fundamentais," indicando que os cálculos que são efetuados com essa abordagem utilizam como parâmetros apenas constantes físicas universais, como por exemplo a velocidade da luz e a constante de Planck (Armstrong *et al.*, 2021; Bello, 2014; Segantine, Gonçalves, 2020).

A maioria das abordagens *ab initio* baseadas na teoria quântica busca calcular os estados estacionários dos elétrons no campo eletrostático gerado pelos núcleos atômicos, ou seja, determinar a estrutura eletrônica. A energia desse estado fundamental pode então ser utilizada como base para analisar o movimento dos núcleos, o que permite a determinação de várias propriedades macroscópicas importantes. Contudo, obter uma solução exata para esses cálculos não é trivial e requer o uso de métodos aproximados (Paquet; Viktor, 2018; Pokluda *et al.*, 2015).

A principal vantagem dos métodos *ab initio* reside no fato de que eles não dependem de dados experimentais do sistema estudado, sendo fundamentados em princípios básicos da mecânica quântica e em constantes físicas bem estabelecidas. Diferente dos métodos semiempíricos, essa abordagem dispensa a necessidade de calibração ou o ajuste de parâmetros com base em resultados experimentais, embora envolva aproximações teóricas intrínsecas ao método empregado. Assim, podem ser aplicados para calcular características estruturais e mecânicas de sistemas hipotéticos, isso possibilita a previsão de propriedades de materiais ainda não desenvolvidos (Armstrong *et al.*, 2021; Pokluda *et al.*, 2015).

O cálculo *ab initio* mais usado é o método de Hartree-Fock, que aplica uma aproximação inicial para lidar com as repulsões entre elétrons, sem ignorar ou simplificar os termos e integrais presentes no operador Hamiltoniano, o que é satisfatório para uma variedade de comparações termodinâmicas e cinéticas. Contudo, seu custo computacional é acentuado com o tamanho do sistema e do conjunto de bases empregado, o que pode limitar sua aplicação direta a moléculas de grande porte (He; Merz, 2010; Segantine; Gonçalves, 2020; Shriver *et al.*, 2008).

2.5.2 Método Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock é uma técnica variacional desenvolvida por Douglas Hartree, usada na mecânica quântica para calcular a função de onda e da energia em sistemas com múltiplos elétrons. Ele se baseia no conceito de campo autoconsistente, que descreve a estrutura eletrônica de átomos e moléculas poliatômicas ao considerar a média das interações elétron-elétron. Além disso, fundamenta-se no conceito de determinante de Slater, que é usado para representar a função de onda de um sistema com múltiplos elétrons de forma antissimétrica. Isso permite que a função de onda eletrônica seja composta por orbitais de spin e determina o estado estacionário dos elétrons no campo eletrostático dos núcleos atômicos (Fock, 1930; Hartree, 1928; Santos *et al.*, 2014).

O método de Hartree-Fock minimiza a energia do sistema dentro dos limites impostos pelo uso de uma única função de onda de determinante. Ao aumentar o número de funções de base utilizadas, a energia Hartree-Fock se aproxima de um limite inferior. No entanto, esse limite se mantém acima da energia exata, devido à ausência de correlação eletrônica completa. Assim, embora eficaz, o método não descreve de forma exata as interações entre elétrons (Santos *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2024).

No modelo de Hartree-Fock, cada elétron é tratado como se interagisse com um campo médio, representando a média das interações do sistema. Isso diminui a complexidade do cálculo, já que, em vez de levar em conta todas as interações entre pares de elétrons de forma individual, utiliza-se uma aproximação para simplificar o problema. Essa abordagem apresenta restrições, uma vez que é capaz de prever as correlações instantâneas entre os movimentos dos elétrons, o que gera um pequeno erro na energia calculada. Esse erro é descrito como energia de correlação eletrônica e indica a diferença entre a energia obtida com o método Hartree-Fock e a energia exata do sistema (Huzinaga; McWilliams; Cantu, 1973; Lykos; Pratt, 1963)

Para melhorar a precisão e superar a complexidade encontrada na resolução das equações de Hartree-Fock, em especial para sistemas sem simetria central, foi desenvolvido o método Hartree-Fock-Roothaan. Nessa versão, as funções de onda eletrônicas são expandidas em uma combinação linear de orbitais atômicos e reestruturados em equações na forma matricial, o que permite que os orbitais sejam representados por um conjunto finito de funções de base, com cálculos mais precisos

de sistemas complexos. Isso simplifica os cálculos e torna possível transformar equações integro-diferenciais complexas em equações algébricas, para facilitar a resolução computacional (Santos *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2024).

2.5.3 Teoria do funcional de densidade (DFT)

A Teoria do Funcional de Densidade é uma alternativa eficaz aos métodos baseados em Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock, que tendem a demandar mais recursos computacionais. A DFT simplifica a descrição de sistemas eletrônicos ao restringir a função de onda de muitos corpos pela densidade eletrônica como a principal variável. Assim como a densidade é uma função que pode ser descrita com apenas três variáveis espaciais e a correlação eletrônica é incluída de maneira indireta nos cálculos, o problema se torna mais simples em termos conceituais e computacionais (Orio; Pantazis; Neese, 2009).

A DFT se fundamenta em dois teoremas que foram formulados por Hohenberg e Kohn em 1964. O primeiro afirma que a densidade eletrônica do estado fundamental determina unicamente a função de onda eletrônica e, portanto, todas as propriedades do sistema. O segundo define que a energia de uma distribuição eletrônica pode ser expressa como um funcional da densidade eletrônica, com o valor mínimo deste funcional correspondendo à densidade do estado fundamental (Morgon; custodio, 1995).

Na prática, a DFT é implementada e resolvida pelo método de Kohn-Sham, que constrói um sistema fictício de partículas não interativas para reproduzir a mesma densidade eletrônica do sistema original. O sistema não interativo é mais simples de solucionar, pois a função de onda pode ser expressa por um determinante de Slater. No entanto, o principal desafio da DFT consiste em descrever o termo de troca-correlação, visto que a forma exata desse termo não é conhecida, exceto para o gás de elétrons livres, de modo que em muitos casos a DFT contém parâmetros semiempíricos. Assim, aproximações são usadas, o que permite estimar propriedades moleculares com diferentes níveis de precisão (Cohen; Mori-Sánchez; Yang, 2008; Orio; Pantazis; Neese, 2008).

As principais limitações nos cálculos de DFT incluem a subestimação das barreiras das reações químicas, as lacunas de banda dos materiais, as energias de dissociação de íons moleculares e as energias de excitação de transferência de carga. Além disso, há uma superestimação das energias de ligação em complexos de

transferência de carga e da resposta de moléculas e materiais a campos elétricos externos. Esses problemas originam-se do erro de deslocalização de funcionais aproximados, causado pelo termo Coulomb dominante que afasta os elétrons, que pode ser compreendido por meio do conceito de cargas fracionárias (Cohen; Mori-Sánchez; Yang, 2008).

Entre as aproximações mais utilizadas, a de Densidade Local é a mais simples, na qual a energia depende apenas da densidade no ponto onde o funcional é avaliado, isto é, assume que a densidade eletrônica local é similar à de um gás de elétrons homogêneo. No entanto, essa abordagem possui limitações em química devido a sua tendência à sobre ligação. Assim, criou os funcionais da Aproximação de Gradiente Generalizado, que consideram tanto a densidade eletrônica quanto o seu gradiente, o que permite uma descrição mais precisa de sistemas com densidades eletrônicas não homogêneas. Dessa forma, a DFT tem se mostrado uma alternativa eficiente na investigação e descrição de propriedades moleculares e do estado fundamental de sistemas complexos, com vantagens sobre métodos *ab initio* tradicionais (Orio; Pantazis; Neese, 2008).

2.5.4 Mecânica molecular

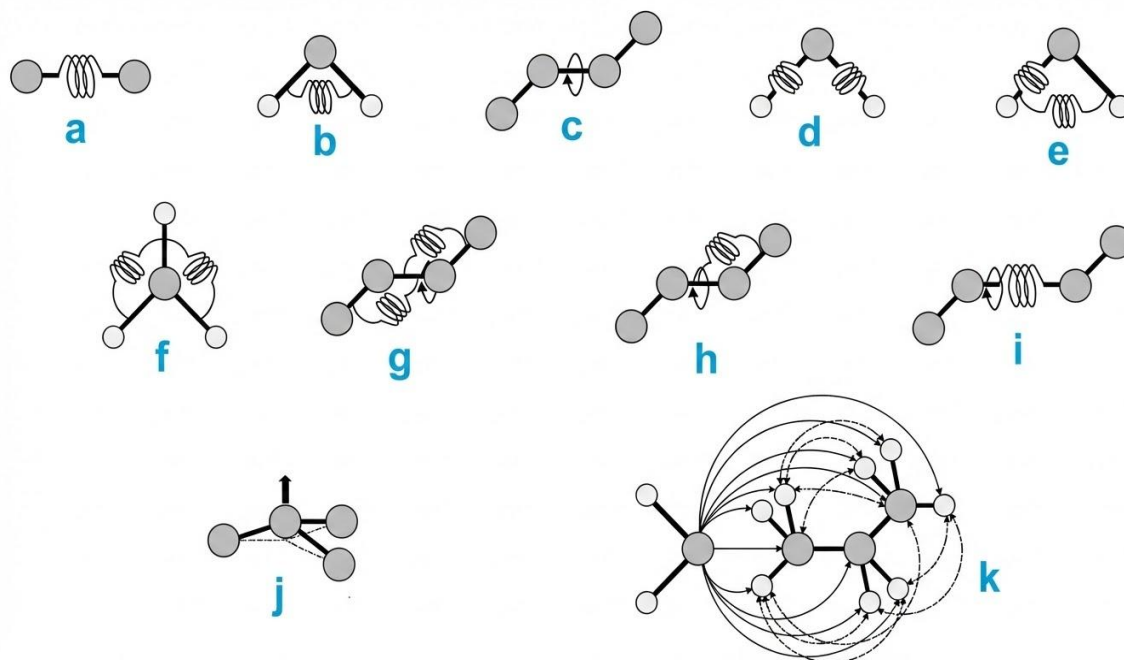
A mecânica molecular é um importante representante dos métodos clássicos teóricos que usa uma combinação de campos de força empíricos. Ela é caracterizada por considerar os movimentos nucleares e tratar os elétrons de forma indireta, diferindo dos métodos quânticos de orbitais, que se concentram em estudar a estrutura eletrônica para uma posição nuclear fixa. Para isso, supõe que a densidade eletrônica se ajusta de forma instantânea a qualquer modificação na geometria dos núcleos e assume que estes têm liberdade de movimento e que todas as interações nucleares são aditivas. Assim, as leis da mecânica clássica são usadas para extrair forças atômicas dos cálculos de estrutura eletrônica e as equações de movimento de Newton para atualizar as posições de núcleos atômicos (Coelho *et al.*, 1999; Pessoa *et al.*, 2018).

Ao considerar a composição atômica da molécula interagindo entre si através de um campo de forças em que os elétrons e o núcleo dos átomos não são explicitamente incluídos nos cálculos, isso possibilita representar as interações interatômicas com a ajuda de potenciais empíricos. Assim, permite analisar sistemas complexos sem utilizar de forma direta a mecânica quântica. Dessa forma, o método

demanda um menor custo computacional e pode ser usado para o cálculo de estruturas moleculares pequenas e até de sistemas oligomoleculares (Harrison *et al.*, 2018; Segantine; Gonçalves, 2020).

O modelo da mecânica molecular considera as moléculas como uma coleção de átomos ligados entre si por forças elásticas ou harmônicas, que configuram um campo de força, que quando somados mostram a energia total do sistema. Essas forças são descritas por funções de energia potencial que incluem contribuições como o potencial de Lennard-Jones, utilizado para representar interações de van der Waals, e o potencial de Coulomb, para interações eletrostáticas. Além disso, tem as deformações de ligações, torcionais, estiramentos, termos cruzados para ligação, ligações-ângulos de valência, ângulos diedros de valência, distorções ao plano e o termo de Urey-Bradley, conforme demonstrado na Figura 09 (Coelho *et al.*, 1999; Harrison *et al.*, 2018; Pessoa *et al.*, 2018).

Figura 09 – Forças de interações e deformações que estão implícitas, na composição de um Campo de Forças



Fonte: Magalhães (2014); Pessoa *et al.* (2018).

Legenda: a) Deformação no comprimento da ligação;
 b) Deformação angular;
 c) Torção da rotação em redor de um eixo;
 d,e,f,g,h,i) Energia correspondente às ligações cruzadas;
 j) Energia de van der Waals;
 k) Forças eletrostáticas.

Na mecânica molecular, os átomos são representados como esferas, conectados por molas com comprimentos variáveis. A energia total de uma molécula

é minimizada em função das posições dos átomos e leva em consideração diferentes componentes de energia. Assim, na mecânica molecular os cálculos da energia estérica total do sistema é realizado considerando o desvio em relação ao seu estado fundamental não tensionado, do comprimento de ligação, dos ângulos de ligação e de torção e das interações não ligantes. O conjunto desses valores de referência, combinado com as constantes de força e a equação de energia é conhecida como campo de forças (Bello, 2014).

A confirmação de um resultado de mecânica molecular dependerá essencialmente de dois aspectos: (a) da adequação da formulação matemática do campo de força para uma situação específica e (b) da parametrização referente aos tipos de átomos considerados (Jensen, 1999). Assim, o campo de força determina as energias associadas ao estiramento de ligações e à distorção dos ângulos de ligação de uma molécula, em comparação com sua conformação não tensionada. Um conjunto transferível de constantes de força empíricas é previamente designado, e a aproximação harmônica é frequentemente utilizada. Certos campos de força podem incluir termos relacionados às interações entre átomos não ligados, de efeitos estruturais, assim como, considerar efeitos de anarmonicidade. Com base em um campo de força específico, é possível modelar uma estrutura molecular, de modo a minimizar a energia de interações entre os átomos. Isso permite prever, com significativa precisão, seu tamanho e disposição espacial, além de simular uma ampla gama de experimentos dependentes da estrutura de um ou mais compostos (Pessôa *et al.*, 2018; Sant'anna, 2002)

As simulações computacionais que utilizam mecânica molecular possuem restrições, pois não levam em conta a natureza quântica dos elétrons, o que pode limitar sua precisão, em especial quando se tem a modelagem de reações químicas. Além disso, calcula apenas a energia do sistema em função das posições dos núcleos, ou seja, a descrição de muitos elétrons pode ser feita com uma função potencial relativamente simples de forma clássica para cada interação entre os átomos. No entanto, ao simplificar o sistema, permite simulações de larga escala e ao longo de intervalos de tempo maiores, o que seria inviável com métodos mais complexos, como a teoria do funcional da densidade (Pessôa *et al.*, 2018; Tajkhorshid *et al.*, 2002).

2.5.5 Métodos semiempíricos

Os métodos semiempíricos surgiram da necessidade de estudo de sistemas moleculares complexos, pois as técnicas existentes demandavam um alto custo computacional, uma vez que para determinar a energia e a função de onda do estado fundamental demanda a solução de um grande número de integrais. Nos métodos *ab initio* o número de integrais cresce aproximadamente com a quarta potência do número de funções de base e podem chegar a alguns milhões, mesmo em pequenos sistemas (Sant *et al.*, 2009). Assim, os métodos quânticos semiempíricos negligenciam um grande número dessas integrais, pois parâmetros empíricos ou previamente calculados são incorporados na solução da equação, o que economiza tempo computacional e reduz a quantidade de memória necessária para os cálculos. Isso preencheu a lacuna entre a mecânica quântica *ab initio* e os campos de força clássicos, pois se tem a precisão da mecânica quântica com a rapidez dos campos de força (Andrade; Silva, 2020; Sousa, 2022).

Os métodos empíricos, baseados no procedimento Hartree-Fock, tornaram-se viáveis ao empregar parâmetros ajustados com dados experimentais. Isso visa reduzir a complexidade dos cálculos, o que possibilita uma modelagem eficaz de sistemas com um grande número de átomos. A concepção desse método envolve uma compreensão teórica aprofundada, um processo de parametrização cuidadoso e uma validação estatística criteriosa (Schaefer, 2013; Thiel, 2014).

Dessa forma, os métodos quânticos semiempíricos derivados da teoria HF, fornecem uma rota alternativa bem estabelecida, sendo pelo menos duas ordens de magnitude mais rápidos do que os tratamentos convencionais empregados na DFT, pois negligenciam, em vários graus, a sobreposição diferencial entre as funções de base atômica. Isso resulta no desaparecimento de classes de integrais de um e dois elétrons e, portanto, em um aumento da eficiência computacional por um fator de 100 a 1000 em relação às implementações típicas dos métodos *ab initio* e DFT (Christensen *et al.*, 2016).

Dependendo da extensão das aproximações, os métodos quânticos semiempíricos enquadram-se em várias categorias, tais como negligência completa ou intermédia da sobreposição diferencial. Isso os tornam relevantes principalmente para sistemas contendo milhares de átomos, nos quais as metodologias quânticas atuais não são viáveis (Grimme; Bannwarth; Shushkov, 2017; Neto, 2022). A cuidadosa e precisa calibração dos parâmetros possibilita que os métodos semiempíricos desempenhem um papel valioso na avaliação preliminar de uma

propriedade desejada. Essas abordagens são, pelo menos, duas ordens de grandeza mais rápidas do que os métodos *ab initio*, devido a aproximações significativas nas integrais e apresentam aplicações mais amplas e generalizadas em comparação com os campos de força (Neto, 2022).

Nas últimas duas décadas, os métodos semiempíricos baseados no formalismo do funcional de densidade (DFTB - *density functional tight-binding*), têm se destacado por sua eficiência em cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais. Neste sentido, a energia Kohn-Sham é expressa em termos de flutuações de densidade em relação a uma sobreposição de densidades de referência atômicas. A variante mais avançada (DFTB3) incorpora um tratamento autoconsistente, abrangendo termos de flutuação de densidade até terceira ordem, sendo parametrizada para diversos elementos químicos (Gaus *et al.*, 2015; Kubillus *et al.*, 2015; Vujović *et al.*, 2019).

No entanto, a DFTB possui certa limitação devido parametrização, uma vez que os elementos da matriz hamiltoniana são formulados em pares de átomos (elementos). Se o procedimento de parametrização for forçado a descrever bem as energias químicas (de interação), outras características também importantes, como o cálculo de estruturas moleculares, necessariamente se deteriorarão. Assim, foi proposto o método denominado GFN-xTB, variante da DFTB3, que segue uma estratégia global e de parâmetros específicos de elemento e é parametrizada para todos os elementos através do radônio, com a inclusão dos termos de quadrupolo para a correção dos erros de aproximação do tipo monopolo, esfericamente simétrico. Ademais, é reconhecido como um método físico mais eficaz, uma vez que incorpora o mais recente modelo de interações de dispersão de London D4, conferindo-lhe uma eficiência superior em comparação com sua versão anterior, o D3 (Caldeweyher *et al.*, 2020).

2.5.5.1 Aspectos gerais sobre a família de métodos GFNn - xTB

O GFNn - xTB (*Geometry, Frequency, Noncovalent, eXtended and Tight Binding*) é um método abrangente, parcialmente polarizável e totalmente automatizado, destinado à precisa descrição de geometrias, frequências vibracionais e interações não covalentes. O termo "x" indica a expansão do conjunto de base dos orbitais atômicos e a configuração do hamiltoniano. Este modelo incorpora parâmetros globais e características específicas dos elementos, como cargas atômicas e raios

atômicos, em vez de depender de parâmetros específicos para pares de elemento (XTB-DOCS, 2024)

A família de métodos GFN apresenta uma abordagem singular e destaca-se significativamente das estratégias de parametrização adotadas em outros campos de força. Os parâmetros incorporados nesse campo foram derivados por meio de cálculos mecânicos quânticos, onde o termo de Huckel para as ligações é estritamente dependente apenas da distância entre os átomos e dos parâmetros específicos dos elementos, os quais foram previamente parametrizados. Nesse contexto, esse campo de força revela-se altamente versátil para aplicações em diversos sistemas químicos de interesse (Grimme; Bannwarth; Shushkov, 2017; Neugebauer *et al.*, 2020; Spicher; Grimme, 2020).

Os métodos GFNn-xTB são consistentemente parametrizados para todos os elementos até radônio (Rn), utilizados e bem estabelecidos para o tratamento de grandes sistemas, portanto, aplicáveis a um grande espaço químico em toda a tabela periódica. Os GFN-xTB ($n = 0, 1, 2$) foram projetados como ferramentas de propósito especial com foco em propriedades moleculares que podem ser descritas de forma relativamente fácil e fisicamente correta em baixo nível, ou seja, geometrias (vibracionais), frequências e interações não covalentes, com alto nível de eficiência computacional (Bannwarth *et al.*, 2021; Plett *et al.*, 2023).

O GFN-xTB incorpora parâmetros empíricos, os quais são ajustados para replicar propriedades específicas de interesse, conferindo-lhe uma natureza semi-empírica. Esses parâmetros são frequentemente derivados a partir de dados experimentais ou de cálculos da mecânica quântica mais refinados. Isso oferece resultados razoavelmente precisos, com demandas computacionais significativamente reduzidas em comparação com métodos de estrutura eletrônica mais elaborados (Bannwarth *et al.*, 2021.)

No GFN-xTB as energias químicas (interações mais fortes) não são usadas como dados primários, mas apenas definem verificações cruzadas importantes. A primeira versão originalmente denominada GFN-xTB/GFN1-xTB emprega basicamente as mesmas aproximações (principalmente de segunda ordem com alguns termos até terceira ordem) para a energia hamiltoniana e eletrostática que DFTB3, mas não depende de uma parametrização de pares de átomos, sendo usado principalmente ajuste empírico específico de elemento. No entanto, o GFN1-xTB / DFTB3 apresenta deficiência em relação as propriedades centrais e na descrição das

interações eletrostáticas entre pares de átomos. Isso levou ao desenvolvimento do GFN2-xTB, que apresenta um tratamento eletrostático multipolar até termos quadrupolo, além de incorporar um melhor tratamento físico. Assim, as interações de dispersão são abordadas por meio de uma variante autoconsistente do modelo de dispersão (Bannwarth *et al.*, 2021).

Nos métodos semiempíricos de campo médio convencionais, as interações de dispersão de London são normalmente ajustadas através de correções a posteriori após a obtenção do campo autoconsistente. Embora o modelo de dispersão D3 leve em consideração os efeitos ambientais por meio do número de coordenação geométrica, os efeitos da estrutura eletrônica estão ausentes. No contexto de ligação rígida, a energia de dispersão D3 deve ser tratada como um termo de ordem zero. Para o modelo GFN2-xTB, novos termos de energia foram incorporados na formulação autoconsistente do modelo de dispersão D4 (Bannwarth; Ehlert; Grimme, 2019; Neto, 2022).

Dessa forma, o GFN2-xTB adota uma abordagem funcional de densidade mais ampla como ponto de partida. Os efeitos de correlação de longo alcance, que são cruciais para o tratamento das interações de dispersão não são negligenciados. Nos métodos prévios, as correções para essas omissões geralmente são incorporadas posteriormente. O GFN2-xTB, começa com um funcional mais simplificado quando comparado aos seus predecessores. Esse funcional, denominado VV10, integra uma contribuição de correlação não local otimizada, que abrange de maneira contínua toda a variedade de interações de dispersão, utilizando unicamente a densidade eletrônica como entrada (Bannwarth; Ehlert; Grimme, 2019; Neto, 2022). A expressão total de energia GFN2-xTB é dada por:

$$E_{GFN2-xTB} = E_{rep} + E_{disp} + E_{EHT} + E_{IES+IXC} + E_{AES} + E_{AXC} + G_{Fermi} \quad (1)$$

Onde as abreviações apresentadas nos subscritos correspondem as energias eletrostáticas isotrópicas (IES), isotrópicas de correlação de troca (IXC), anisotrópicas (AES), anisotrópicas de troca (AXC) e energia de repulsão clássica (E_{rep}).

O GFN2-xTB não incorpora qualquer correção de ligação de halogênio ou hidrogênio. A descrição dessas interações é otimizada mediante a introdução dos novos termos de energia eletrostática anisotrópica. O Termo G_{Fermi} refere-se à contribuição entrópica de uma energia livre eletrônica para a temperatura eletrônica finita, resultante do espalhamento de Fermi. A componente E_{EHT} corresponde à

contribuição estendida de Hückel, desempenhando um papel essencial na descrição de ligações covalentes em abordagens de ligação rígida (Bannwarth; Ehlert; Grimme, 2019; Caldeweyher *et al.*, 2019; Caldeweyher; Bannwarth; Grimme, 2017).

Com o intuito de aprimorar as versões GFN1/GFN2, tornando-as mais ágeis sem comprometer o nível de precisão, foi concebida uma variante de primeira ordem não iterativa denominada GFN0-xTB. Nesta versão, a abordagem clássica da eletrostática é adotada, impactando unicamente a estrutura eletrônica de forma inicial. O conceito central consistiu em evitar iterações de carga autoconsistente, que envolvem a diagonalização repetida da matriz, um ponto crítico em praticamente todos os métodos semiempíricos da mecânica quântica. Nessa metodologia, a solução se resume a resolver apenas um único problema de autovalor da matriz hamiltoniana do tipo Hückel estendido, enquanto os termos eletrostáticos são abordados de forma semiclássica dentro do modelo de carga atômica do equilíbrio de eletronegatividade (Bannwarth *et al.*, 2021; Ghasemi *et al.*, 2015; Wilmer; Kim; Snurr, 2012;).

Os princípios fundamentais da abordagem GFN foram incorporados em uma iteração denominada GFN-FF. Esta nova versão, centrada exclusivamente em coordenadas, destaca-se por sua abrangência e demonstra aplicabilidade com precisão consistente e robusta a uma ampla gama de sistemas, incluindo elementos até $Z = 86$. Neste método, foi introduzido o modelo clássico de equilíbrio de eletronegatividade para descrever interações eletrostáticas interatômicas de pares. Essa adição possibilitou a simplificação da expansão fundamental da energia DFT e em termos de flutuações de densidade de elétrons após o termo de primeira ordem. Consequentemente, obtemos um método não autoconsistente que utiliza cargas atômicas clássicas. Além disso, o GFN-FF incorpora aproximações aos termos restantes da mecânica quântica presentes no GFN0-xTB, substituindo grande parte da teoria do tipo Hückel estendida para ligação covalente por termos clássicos de ligação, ângulo e torção. Essa adaptação torna o GFN-FF útil em cenários nos quais a implementação computacional do GFN0-xTB se tornaria excessivamente demandante (Spicher; Grimme, 2020).

3 JUSTIFICATIVA

Os impactos socioambientais do uso indiscriminado de agrotóxicos se tornam cada vez mais evidentes e podem ser verificados através da contaminação dos alimentos, águas subterrâneas, lençóis freáticos, intoxicação animal, empobrecimento do solo e principalmente ao prover risco à saúde humana (Mello; Silva, 2013; Reis; Rchetti; Lima, 2005). Tal fato, indica a necessidade de estudos mais aprofundados no desenvolvimento de materiais capazes de adsorver esses compostos do meio ambiente.

Devido a necessidade de otimizar recursos em experimentos e guiar de forma mais precisa estudos, torna-se essencial aplicar a modelagem quântica para uma avaliação inicial dos materiais. Isso permite uma triagem prévia da viabilidade de diferentes materiais, como os nanotubos de carbono funcionalizados com ligantes polares. No contexto deste estudo, essa estratégia torna-se essencial para entender a capacidade desses materiais na filtração de glifosato, ao considerar suas características químicas e os desafios associados à remoção desse composto.

Os nanotubos de carbono apresentam excelentes propriedades tanto físicas quanto químicas. A forte ligação covalente entre seus átomos, proporciona a este material uma notável resistência mecânica (Gojny, 2006; Moniruzzaman; Winey, 2006). Dessa forma, os nanotubos de carbono se mostram como uma opção promissora para atuarem como filtros de agrotóxicos, de forma específica, no caso do glifosato oferece a possibilidade de mitigar os efeitos prejudiciais dessas substâncias aos organismos e ao ambiente após o seu uso.

Feito tais considerações e identificada toda a problemática referente ao uso de agrotóxicos, verifica-se que são poucas ou até ausentes as investigações científicas a respeito de nanotubos de carbono utilizado como filtro para o glifosato, tendo vista a grande utilização na agricultura. Assim, os estudos teóricos computacionais têm grande utilidade, pois ajudam a compreender sistemas macroscópicos em escala atômica, descrevendo propriedades e estruturas e na maioria das vezes apresenta uma forma alternativa de avaliação. Além disso, os resultados teóricos podem dar suporte aos ensaios de bancada, mas também indicar tendências nos fenômenos analisados e afastar hipóteses antes de ocorrer a experimentação.

Combinado aos aspectos motivadores do presente estudo, o outro diz respeito em desenvolver uma pesquisa aplicada, permitindo que os recursos humanos e

tecnológicos disponíveis na UNIFAL contribuam no equacionamento de possíveis problemáticas existentes devido a presença do glifosato no meio ambiente.

4 OBJETIVOS

4.1 GERAL

Usar a simulação computacional baseada no método semiempírico (GFN2-xTB), para investigar as interações do glifosato ionizado com os nanotubos de carbono de paredes únicas (SWCNT), funcionalizado com o agrupamento hidroxila.

4.2 ESPECÍFICOS

- Otimizar as estruturas.
- Calcular as propriedades eletrônicas das estruturas.
- Realizar dinâmica molecular dos complexos estudados.
- Fazer análise topológica dos complexos.
- Verificar o efeito do pH e da concentração de OH nas propriedades de adsorção dos nanotubos puros e funcionalizados para remoção do glifosato no meio ambiente.

5 METODOLOGIA

5.1 PROCEDIMENTOS TEÓRICOS

Os nanotubos de carbono com quiralidade (10,0), configuração em ziguezague, caráter semicondutor e dimensões de 7,83 Å de diâmetro e 12,78 Å de comprimento puro e funcionalizados com OH nas concentrações (5, 10, 15, 20 e 25%) foram utilizados. A estrutura representativa escolhida para cada concentração foi a de maior entropia do conjunto, sendo que o critério de seleção empregado foi a quase-entropia do sistema (Ribeiro; Pascoini; Knupp, 2017).

A análise das interações entre o glifosato e os nanotubos de carbono funcionalizados foi realizada usando o método semiempírico *tight binding* implementado no pacote de software xTB (*extended tight binding*), que é autoconsistente, preciso e inclui contribuições eletrostática de multipolos e dispersão dependente da densidade (Bannwarth *et al.*, 2021). A escolha desse método computacional foi orientada pela complexidade estrutural dos sistemas investigados. Embora a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) seja utilizada para sistemas periódicos simples ou moléculas com poucos graus de liberdade, sua aplicação torna-se inviável à medida que se tem um aumento no número de átomos e na flexibilidade estrutural do sistema, o que compromete a convergência eletrônica e eleva o custo computacional de forma significativa, mesmo em cálculos de ponto único. Nesse contexto, métodos semiempíricos como o GFN2-xTB, apresentam uma alternativa robusta, pois permite o estudo de forma eficiente para sistemas grande sem perda de acurácia para propriedades estruturais, energéticas e interações não covalentes. Estudos de benchmark demonstram que o GFN2-xTB possui bom desempenho em comparação com métodos de DFT e até abordagens de maior nível teórico em sistemas supramoleculares e interações fracas, mantendo excelente relação entre custo computacional e precisão (Bannwarth *et al.*, 2019; Bannwarth *et al.*, 2021; Grimme *et al.*, 2017; Spicher; Grimme, 2020). Além disso, o método xTB permite a integração consistente de diferentes abordagens computacionais, como otimização geométrica, dinâmica molecular e análise de propriedades eletrônicas, dentro do mesmo nível teórico, o que o torna adequado para a investigação de sistemas complexos e com alto grau de funcionalização.

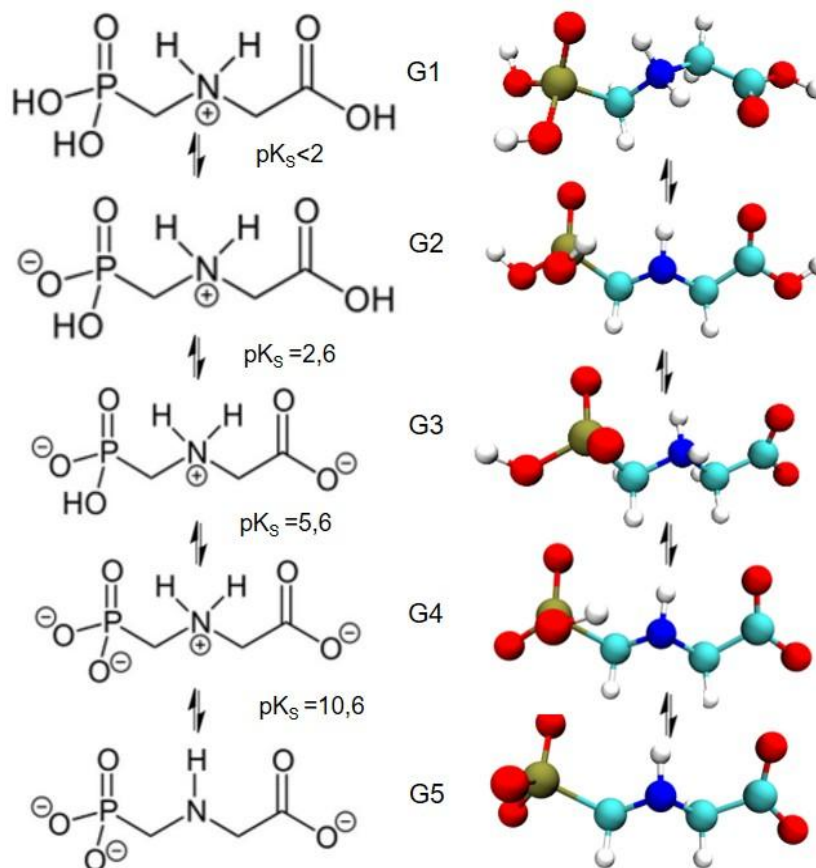
A temperatura eletrônica é um parâmetro ajustável nos métodos GFNn-xTB. Ela utiliza o alargamento de Fermi–Dirac para permitir ocupações orbitais fracionárias,

o que é especialmente útil para sistemas com níveis quase degenerados ou pequenas lacunas HOMO–LUMO. Alcançar ocupações inteiras 2/0 para HOMO/LUMO exige reduzir a temperatura a 0 K, transformando efetivamente a distribuição de Fermi em uma função degrau; contudo, isso geralmente não é recomendado para métodos GFN, pois frequentemente leva a falhas de convergência do campo autoconsistente, especialmente em casos com lacunas mínimas, nos quais múltiplos estados contribuem significativamente para a correlação estática. As ocupações fracionárias resultantes, portanto, representam uma característica deliberada que aproxima essa correlação de forma computacionalmente acessível, e não uma falha do método. Os resultados exibem sensibilidade modesta à temperatura eletrônica padrão de 300 K: para otimizações geométricas e propriedades próximas aos mínimos, as variações têm impacto desprezível; porém, em dinâmicas moleculares a altas temperaturas ou em análises de estrutura eletrônica, temperaturas mais elevadas podem influenciar médias como distâncias de ligação ou entropias, com benchmarks indicando efeitos dependentes da temperatura que escalam aproximadamente de forma linear até ~350 K, antes de se intensificarem (Bannwarth, Ehlert, Grimme, 2019; Mewes; Hansen; Grimme, 2021).

Assim, foi realizado a otimização da geometria das moléculas, pois este processo buscou encontrar a configuração de menor energia potencial ao ajustar as posições dos átomos. As coordenadas atômicas foram modificadas até que a energia calculada alcançou seu valor mais baixo e atingiu seu estado fundamental (Schlegel, 2011). Para a otimização das estruturas, utilizou-se um nível extremo com uma energia de convergência de $5 \times 10^{-5} E_h$ e convergência da norma do gradiente de $5 \times 10^{-5} E_h/a_0$ (em que a_0 é o raio de Bohr) (Aguiar; Camps, 2024).

Os complexos formados envolveram o grupo funcional hidroxila (OHx), em que x representa as concentrações de 0, 5, 10, 15, 20 e 25% e o glifosato em diferentes graus de ionização, que foram definidos com base nas constantes de dissociação ácida do glifosato (pKa: 2,0; 2,6; 5,6 e 10,6), isto é, que será definido pelo pH do meio onde a molécula se encontra, sendo G1 (pH < 2), G2 (pH ≈ 2–3), G3 (pH ≈ 4–6), G4 (pH ≈ 7–10) e G5 (pH > 10,6), conforme a Figura 10 (HERATH; POH; NG, 2019).. Dessa forma, a nomenclatura empregada para identificar os sistemas foi definida como CNT+OHx+GY, em que CNT refere-se aos nanotubos de carbono, OHx o grupo funcional hidroxila e GY representa a forma ionizada específica do glifosato considerada em cada complexo.

Figura 10 – Representações 2D e 3D das diferentes formas ionizadas do glifosato em função dos valores de pKa



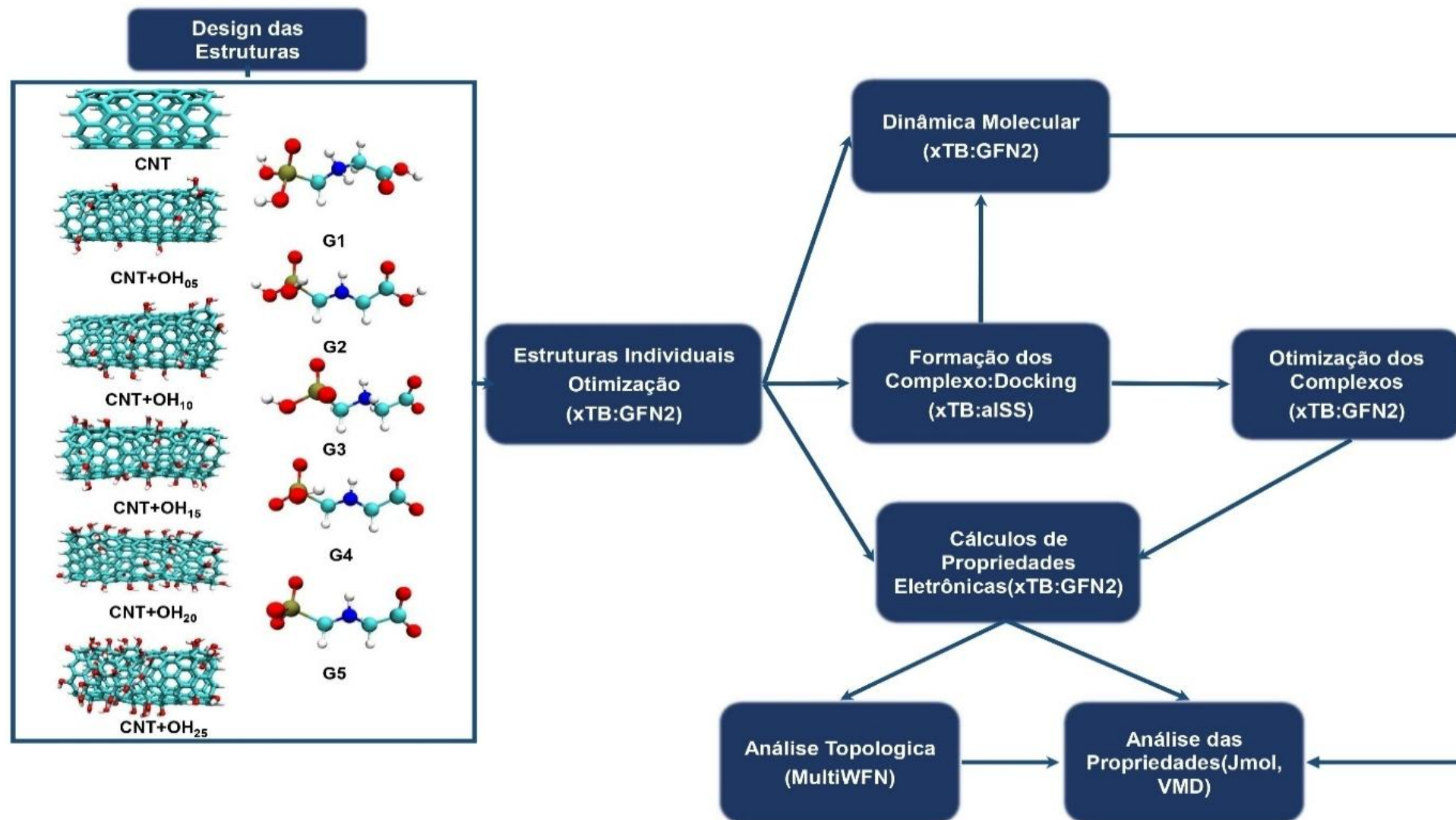
Fonte: Autor (2026).

Dessa forma, propriedade fundamental do glifosato a ser investigada neste estudo é sua constante de dissociação ácida (pKa). Dado que esse parâmetro físico-químico depende das condições do meio. Conseqüentemente, as variações de pH serão empregadas como a variável primária para caracterizar os diferentes sistemas, em detrimento da manipulação direta do valor de pKa. Adicionalmente, embora oscilações de pH possam alterar as propriedades superficiais dos nanotubos, tal efeito foi desconsiderado. Assumiu-se, portanto, que a estrutura e a composição dos nanomateriais permanecem equivalentes às observadas em fase gasosa, independentemente da acidez ou basicidade do meio aquoso.

Os cálculos foram realizados conforme a sequência de procedimentos apresentados no fluxograma da Figura 11, usando os scripts dos Anexo A, B, C. Inicialmente, as geometrias das estruturas isoladas dos nanotubos e do glifosato foram otimizadas (estrutura com menos energia total). Em seguida, foi realizado o docking utilizando o mapeamento automatizado de sítios de interação (aISS). Para isso, buscou identificar regiões de acessibilidade na superfície dos nanotubos

(molécula A), seguida por uma triagem tridimensional (3D) para identificar interações do tipo π - π em várias direções. Posteriormente, foram feitos ajustes para identificar as orientações mais favoráveis da molécula B (glifosato) em torno da molécula A (nanotubos) (Aguiar; Camps, 2024). Para classificar as estruturas geradas foi utilizada a energia de interação, que por padrão é adotado um protocolo de refinamento em duas etapas baseado em algoritmos genéticos, em que cem estruturas com as menores energias de interação são selecionadas, afim de garantir que conformações não detectadas na triagem inicial sejam incluídas. Durante esse procedimento de otimização genética em duas etapas, cada par de posições da molécula glifosato foi combinado aleatoriamente ao redor dos nanotubos de carbono. Em seguida, 50% das estruturas passam por mutações aleatórias tanto na posição quanto no ângulo. Após dez iterações desse processo de busca, dez complexos com as menores energias de interação foram selecionados. Assim, a estrutura com a menor energia de interação foi então escolhida como entrada para a otimização do complexo (Aguiar; Camps, 2024).

Figura 11 – Fluxograma do procedimento computacional utilizado para análise das interações entre nanotubos de carbono e glifosato



Fonte: Autor (2026).

As propriedades eletrônicas foram determinadas usando o esquema de polarização de spin e os seguintes parâmetros foram calculados para os sistemas : HOMO (ε_H); LUMO (ε_L) ; lacuna de energia entre os orbitais HOMO e LUMO ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_H - \varepsilon_L$); J_{occ} (Energia de Interação dos Orbitais Ocupados); J_{unocc} (Energia de Interação dos Orbitais Desocupados); J_{trans} (Energia de Interação de Orbitais de Transição), energia total e energia de dispersão.

Os integrais de transferência eletrônica, utilizando o método de projeção de dímeros (DIPRO), foram calculados a partir da projeção dos orbitais do complexo (sobre os orbitais dos fragmentos isolados (abordagem de Orbitais Moleculares de Fragmentos – *Fragment Molecular Orbital*, FMO), o que permitiu estimar a intensidade da comunicação eletrônica entre os orbitais ocupados (J_{occ}), orbitais moleculares desocupados (J_{unocc}) e o acoplamento total (J_{trans}). Nessas análises, o J_{occ} denota o transporte de lacunas que quando possuem valores elevados indica um maior desacoplamento entre os dois fragmentos, isto é, mais forte é a repulsão ou o efeito de estabilização entre orbitais preenchidos. O J_{unocc} representa o transporte de elétrons e ao possuir valores elevados indica uma forte interação entre os orbitais, o que facilita transições eletrônicas; já J_{trans} representa a transferência total de carga, englobando tanto o transporte de lacunas quanto de elétrons entre os orbitais moleculares ocupados e desocupados, respectivamente. Valores maiores de J_{trans} indicam reatividade química e mudanças no estado eletrônico da molécula com um forte acoplamento entre os dois fragmentos (Albright; Bu1rdett; Whangbo, 2013; Rauk, 2004; Kohn *et al.*, 2023).

A transferência de carga entre o CNT isolado e o CNT dos complexos foi calculada usando a equação 2 abaixo:

$$\Delta Q = Q_{CNT}^{ads} - Q_{CNT}^{iso} \quad (2)$$

onde Q_{CNT}^{ads} representa a carga total do CNT após a adsorção, enquanto Q_{CNT}^{iso} representa a carga total do CNT isolado

A energia de adsorção E_{ads} , calculada como a diferença entre a energia do sistema final CNT+OH_x+GY ($E_{CNT+OHx+GY}$) e a soma das energias do CNT isolado inicial ($E_{CNT+OHx}$) e sistemas de glifosato (E_{GY}), é dada por:

$$E_{ads} = E_{CNT+OHx+GY} - (E_{CNT+OHx} + E_{GY}) \quad (3)$$

Para compreender e classificar os tipos e a força das interações formadas entre o glifosato e os nanotubos de carbono, realizou-se um estudo das propriedades topológicas, que utilizou a função de onda obtida no cálculo das propriedades eletrônicas (Aguiar; Camps, 2024). Isso permitiu identificar os pontos críticos de ligação (BCPs) e quantificar os descritores como a densidade eletrônica (ρ), o laplaciano ($\nabla^2\rho$), a função de localização eletrônica (ELF) e o localizador de orbitais localizados (LOL), que foram analisados utilizando o software MULTIWFN, que usa a função de onda gerada durante os cálculos das propriedades eletrônicas (Lu; Chen, 2012). Para avaliar a força e o tipo de ligação entre pares atrativos de átomos, analisou somente os pontos críticos de ligação do tipo (3, -1), pois esses são caracterizados por uma densidade eletrônica mínima ao longo do caminho de ligação entre dois núcleos na interface da molécula de glifosato e os nanotubos. Assim, obteve parâmetros baseados em um observável físico (a densidade eletrônica) que é livre de viés, complementando às técnicas de análise da função de onda ou orbitais moleculares. Isso evita atribuir significado físico a um conjunto específico de orbitais, que embora não sejam desprovidos de sentido físico, as análises baseadas somente neles podem perder detalhes importantes. Além disso, a densidade eletrônica tem a vantagem, pois pode ser analisada de forma teórica e experimental (Bader, 1994; Fedorov, 2025; Koch *et al.*, 2024).

Em contraste com a otimização geométrica, que busca identificar a estrutura de menor energia em uma superfície de energia potencial, as simulações de dinâmica molecular (MD) permitiram examinar o movimento das moléculas de glifosato, o que possibilita compreensão mais abrangente do comportamento dinâmico do sistema (Martínez; Martínez, 2003). As simulações de dinâmica molecular foram conduzidas em 300K com um tempo de execução de produção de 100 ps, utilizando um passo de tempo de 2 fs e um passo de dump de 50 fs, onde a configuração final foi registrada em um arquivo de trajetória. Esses cálculos empregaram o campo de força GFN-FF, projetado especificamente para equilibrar alta eficiência computacional com a precisão tipicamente associada aos métodos da mecânica quântica.

Para caracterizar a distribuição espacial das moléculas de glifosato, empregou-se a função de distribuição radial (RDF):

$$g(r) = \frac{n(r)}{4\pi\rho r^2\Delta r}$$

Onde $\langle r \rangle$ é o número médio de partículas em uma camada de largura Δr à distância r , e ρ é a densidade média de partículas.

Estatisticamente, $g(r)$ descreve a probabilidade de encontrar uma molécula de glifosato em uma posição r do nanotubo de carbono, normalizado pela densidade média. Essa análise é útil em sistemas heterogêneos como o analisado neste estudo, pois ajuda a prever como o glifosato se organiza em relação à superfície do nanotubo (Hansen; McDonald, 2013).

Cálculos realizados em fase gasosa utilizando xTB fornecem informações úteis sobre as interações entre nanotubos de carbono e glifosato sob diferentes condições de pH, no entanto a omissão dos efeitos de solvatação introduz uma incerteza potencial. Uma representação mais realista poderia ser alcançada por meio da incorporação de modelos de solvatação implícita, como a aproximação de superfície de Born generalizada (GBSA) ou o modelo de Poisson–Boltzmann linearizado analítico (ALPB) (disponíveis no xTB), para considerar influências essenciais do solvente, como blindagem e polarização. Dessa forma, deve-se ter cautela na interpretação de dados em fase gasosa, uma vez que o meio solvente frequentemente exerce um papel importante, embora dependente do sistema, no comportamento de complexos moleculares em solução.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Na Figura 12 são apresentadas as conformações dos complexos formados entre o glifosato e os nanotubos de carbono. A etapa de otimização geométrica é importante em estudos computacionais de adsorção, pois permite localizar a configuração estrutural de menor energia potencial, ou seja, a estrutura no seu estado fundamental, e assim compreender como a molécula irá interagir com o meio. Além de assegurar que a estrutura obtida corresponda a uma configuração energeticamente estável para que seja realizados os cálculos subsequentes de propriedades eletrônicas, termodinâmicas e cinéticas, que serão usadas nas análises de reatividade e interação molecular (Schlegel, 2011; Yang, Jiménez-Negrón, 2021).

Embora os estudos forneçam um modelo mecanístico para compreender a interação entre as estruturas, efeitos relacionados ao tamanho devem ser considerados na interpretação dos resultados. Em nanotubos tão curtos, a estrutura eletrônica e a distribuição de carga podem ser influenciadas pelas extremidades do tubo, de modo que a interação local com o glifosato pode não reproduzir completamente o comportamento esperado para CNT quando utilizados em materiais de remediação prática. Além disso, o comprimento limitado restringe a área de contato disponível e os possíveis modos de ligação, o que significa que efeitos cooperativos, contribuições de defeitos e a deslocalização de carga de longo alcance, típicos de CNT reais e mais longos, são apenas parcialmente representados. Ainda assim, esses modelos finitos são importantes para ampliar a compreensão fundamental das interações entre CNT e glifosato em nível molecular, fornecendo uma base teórica que pode apoiar e orientar estudos aplicados em nanomateriais mais complexos e tecnologicamente relevantes (Rochefort; Salahub; Avouris, 1999; Sajid *et al.*, 2022).

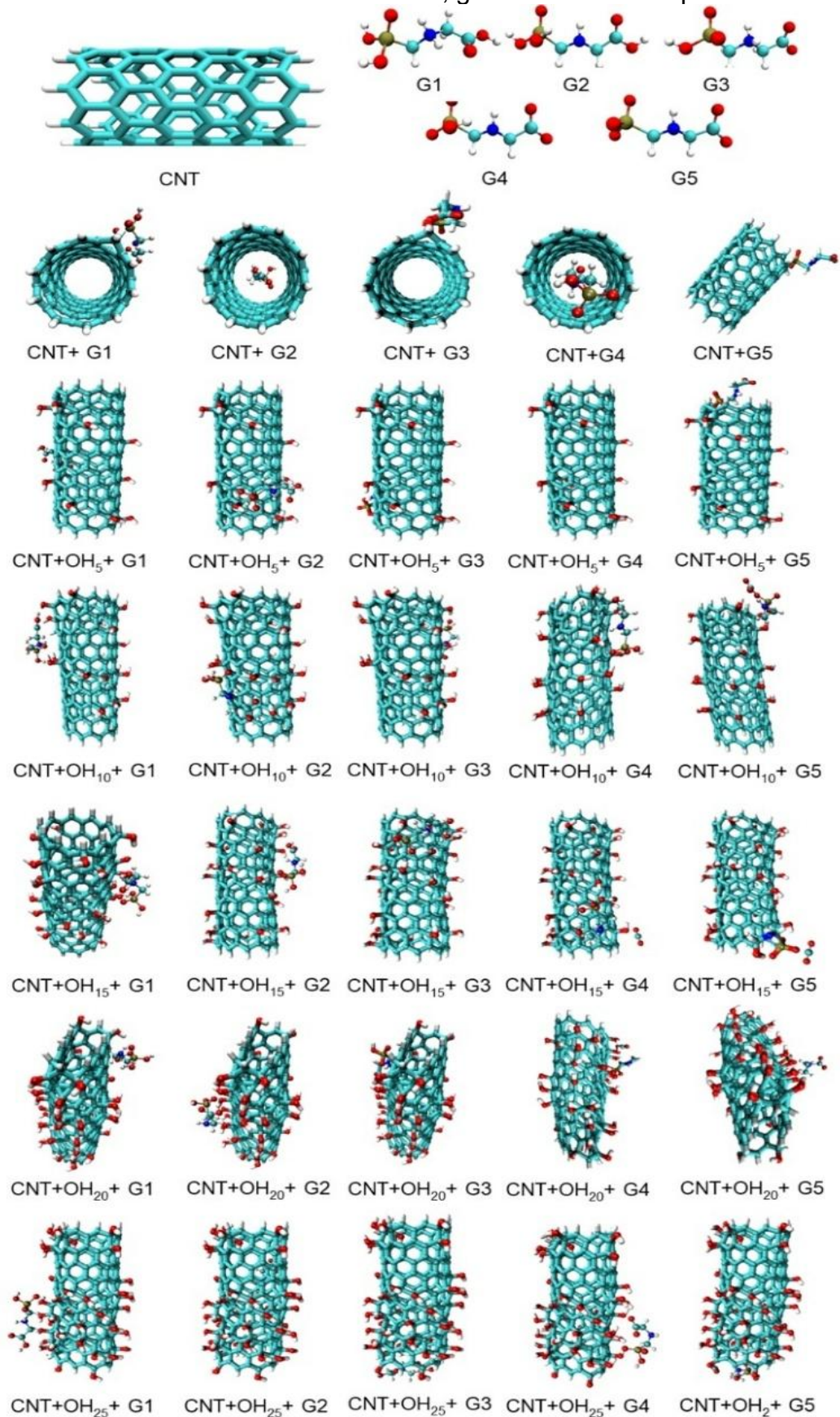
É possível notar algumas mudanças estruturais entre as geometrias obtidas após a interação entre os CNT e a do glifosato na Figura 12, que se tornam mais pronunciadas a depender da forma como se encontra a molécula do glifosato e da concentração dos grupos OH usados na funcionalização dos nanotubos. Para os sistemas sem funcionalização essas alterações podem ser atribuídas a presença do glifosato, que ao interagir com a superfície dos nanotubos de carbono, pode modificar suas propriedades eletrônicas e afetar a geometria do sistema. Os CNT possuem estrutura hexagonal com hibridização sp^2 , altamente sensível as perturbações na

superfície, assim, a presença do glifosato ionizado pode impactar propriedades como a condutividade elétrica, a densidade de estados e a afinidade eletrônica do sistema (Meunier *et al.*, 2016; Ribeiro *et al.*, 2017).

Nos CNT funcionalizados, tem-se um maior grau de distorção estrutural, principalmente em altas concentrações de OH (20–25%), isso deve-se a maior densidade de carga e alta capacidade de formar ligações de hidrogênio devido a presença dos grupos OH, que coexistindo próximos uns dos outros podem provocar um acúmulo de tensões e propagar curvaturas ou distorções para regiões adjacentes (Milowska; Majewski, 2013; Sandoval *et al.*, 2025). Além disso, os efeitos da funcionalização sobre a geometria se correlacionam com a natureza das espécies de glifosato, sendo que quando se tem as formas mais desprotonadas G4 e G5 observa-se rearranjos estruturais mais intensos e alterações na curvatura dos nanotubos; já em G1 e G2 que se tem maior protonação com carga global, densidade de carga negativa em que os grupamentos ativos são menores, o que pode promover interações mais próximas à borda dos nanotubos (Lara, Zanella; Fagan, 2014).

Neste sentido, Ribeiro *et al.*, 2017 afirma que essa resposta estrutural é compatível com a sensibilidade dos CNT, que possuem estrutura hexagonal com hibridização sp^2 , altamente sensível as perturbações na superfície que podem ocasionar uma mudança local do caráter eletrônico do átomo de carbono para sp^3 . Assim, a presença do glifosato ionizado e a funcionalização com grupo OH pode impactar propriedades como a condutividade elétrica, a densidade de estados e a afinidade eletrônica, afetando a geometria do sistema, pois pode ter uma quebra de forma parcial na simetria do anel de carbono, o que causa tensões estruturais (Milowska; Majewski, 2013; Meunier *et al.*, 2016; Vargas-Delgadillo; Giraldo; Moreno-Piraján, 2022).

Figura 12 – Estruturas otimizadas de nanotubos de carbono puros e funcionalizados com OH, glifosato e dos complexos formados



Fonte: Autor (2026).

Na Tabela 01 são apresentados os dados eletrônicos e de reatividade (energia de ligação, energias dos orbitais HOMO e LUMO, lacuna eletrônica ($\Delta\epsilon$) e os parâmetros de acoplamento eletrônico (J_{occ} , J_{unocc} , J_{trans}) para os complexos formados entre nanotubos de carbono (CNT) e o glifosato. Estes indicadores foram analisados para compreender a estabilidade dos sistemas e o potencial de transferência de carga, o que irá influenciar diretamente a seletividade e eficiência da adsorção.

Tabela 01 – Propriedades eletrônicas de complexos formados entre nanotubos de carbono e glifosato em diferentes estados de ionização

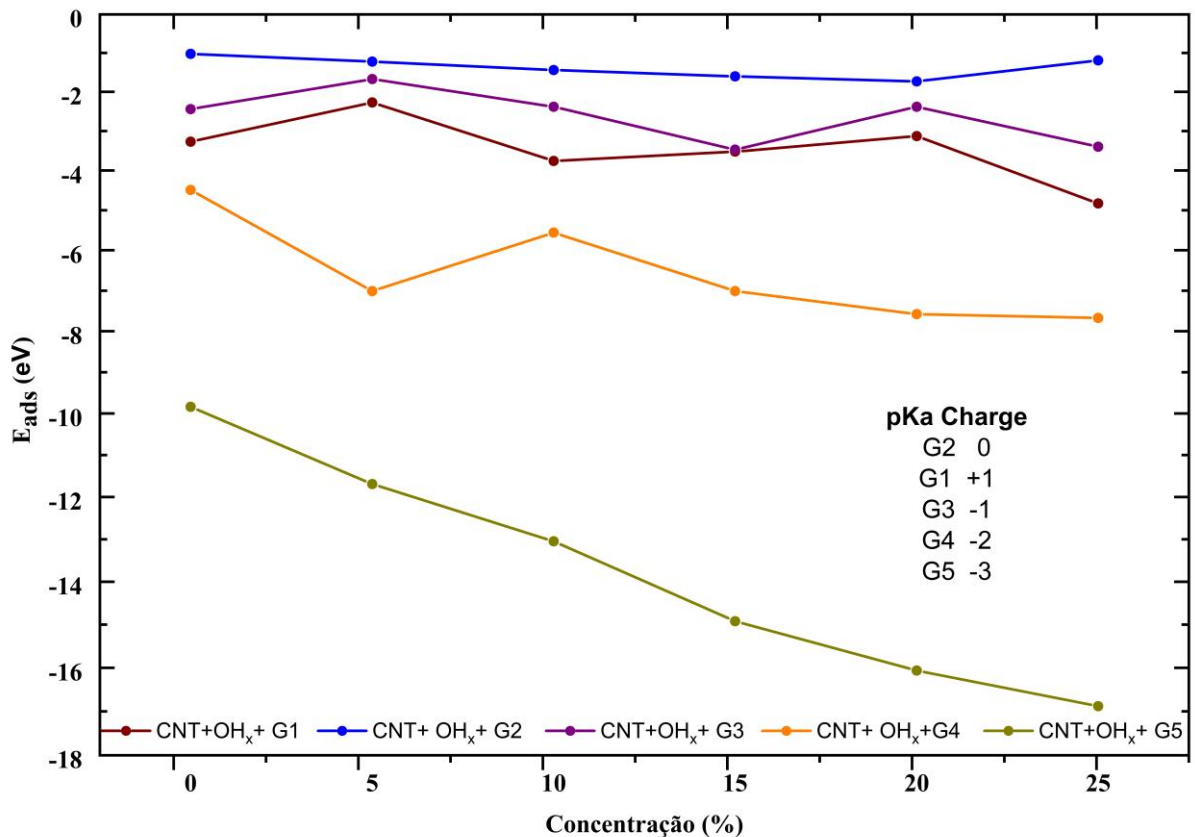
System	E_{lig}	ϵ_H	ϵ_L	$\Delta\epsilon$	ΔQ	J_{occ}	J_{unocc}	J_{trans}
CNT	0	-8.86	-8.86	0.00	0.000	-	-	-
CNT+G1	-3.27	-11.08	-11.04	0.04	0.891	0.01	0.01	0.01
CNT+G2	-1.02	-8.90	-8.90	0.00	0.058	0.02	0.01	0.018
CNT+G3	-2.44	-6.65	-6.60	0.05	-0.699	-	-	-
CNT+G4	-4.49	-5.12	-5.08	0.04	-0.783	-	-	-
CNT+G5	-9.84	-3.40	-3.36	0.04	-1.579	-	-	-
CNT+OH ₀₅ +G1	-2.27	-10.71	-10.71	0.00	0.261	0.07	0.00	0.02
CNT+OH ₀₅ +G2	-1.22	-9.22	-9.21	0.01	0.565	0.01	0.02	0.02
CNT+OH ₀₅ +G3	-1.67	-7.72	-7.72	0.01	-0.091	0.02	0.02	0.02
CNT+OH ₀₅ +G4	-7.01	-5.97	-5.96	0.01	-1.376	0.01	0.01	0.03
CNT+OH ₀₅ +G5	-11.69	-4.01	-3.97	0.04	-2.000	0.01	0.03	0.02
CNT+OH ₁₀ +G1	-3.76	-11.06	-11.02	0.05	0.909	0.03	0.02	0.02
CNT+OH ₁₀ +G2	-1.44	-9.20	-9.18	0.02	0.015	0.01	0.00	0.01
CNT+OH ₁₀ +G3	-2.38	-7.70	-7.67	0.03	-0.160	0.02	0.04	0.02
CNT+OH ₁₀ +G4	-5.56	-6.00	-5.98	0.02	-0.876	0.00	0.00	0.01
CNT+OH ₁₀ +G5	-13.05	-4.36	-4.35	0.01	-2.081	0.00	0.00	0.01
CNT+OH ₁₅ +G1	-3.52	-11.18	-11.16	0.02	0.820	0.00	0.00	0.01
CNT+OH ₁₅ +G2	-1.60	-9.44	-9.44	0.01	0.048	0.02	0.01	0.02
CNT+OH ₁₅ +G3	-3.47	-7.91	-7.88	0.03	-0.134	0.01	0.01	0.04
CNT+OH ₁₅ +G4	-7.01	-6.21	-6.20	0.02	-1.291	0.02	0.06	0.05
CNT+OH ₁₅ +G5	-14.92	-4.67	-4.64	0.03	-1.999	-	-	-
CNT+OH ₂₀ +G1	-3.13	-11.36	-11.33	0.03	0.855	0.00	0.01	0.01
CNT+OH ₂₀ +G2	-1.73	-9.57	-9.56	0.01	0.039	0.02	0.01	0.02
CNT+OH ₂₀ +G3	-2.38	-8.02	-8.02	0.01	-0.144	0.02	0.00	0.01
CNT+OH ₂₀ +G4	-7.58	-5.93	-5.90	0.03	-1.804	0.02	0.02	0.17
CNT+OH ₂₀ +G5	-16.06	-4.60	-4.59	0.01	-2.040	0.01	0.03	0.12
CNT+OH ₂₅ +G1	-4.83	-9.30	-10.76	0.02	0.105	0.00	0.00	0.01
CNT+OH ₂₅ +G2	-1.19	-9.30	-9.29	0.01	0.001	0.01	0.07	0.04
CNT+OH ₂₅ +G3	-3.40	-7.73	-7.72	0.01	-0.572	0.08	0.03	0.05
CNT+OH ₂₅ +G4	-7.67	-6.18	-6.16	0.02	-0.912	0.02	0.00	0.01
CNT+OH ₂₅ +G5	-16.88	-4.41	-4.38	0.03	-1.842	0.00	0.00	0.01

Fonte: Autor (2025).

Nos valores de energia de ligação apresentados na Tabela 01 e na Figura 13 mostram uma tendência de intensificação das interações entre os nanotubos de carbono e o glifosato à medida que se tem um aumento na concentração dos grupos hidroxila (OH) na superfície dos CNT, o que fica evidente em CNT+OH_x+G5 e CNT+OH_x+G4 que apresentaram valores mais negativos de energia de ligação, tendo, portanto, uma maior estabilidade dos complexos formados. Isso corre devido à maior densidade de carga negativa que favorece a formação de ligações de hidrogênio e

interações eletrostáticas com os sítios funcionais do adsorvente, pois os grupos hidroxila são altamente propensos a formar ligações de hidrogênio com contaminantes orgânicos. Assim, há uma modulação da carga superficial e capacidade de adsorção do adsorvato, promovendo maior estabilidade energética dos sistemas (Araújo *et al.*, 2024; Diel *et al.*, 2021; Dong *et al.*, 2024; Herath; Poh; Ng, 2019).

Figura 13 – Energia de adsorção (E_{ads}) dos complexos CNT+OH_x+GY em função da concentração de grupos hidroxila (%) e do estado de protonação do glifosato (G1–G5)



Fonte: Autor (2025).

Verifica-se que na Figura 13, a forma da molécula de glifosato tem influência nos valores de energia de ligação, que foram moderadas em CNT+OH_x+G1, CNT+OH_x+G2 e CNT+OH_x+G3, no entanto sem tendência linear. Para as formas protonadas ou neutras tem-se valores menos negativos, o que indica interações mais fracas e menos estáveis ou desfavorável de uma perspectiva energética, o que é coerente com a menor densidade de carga dessas espécies. Isso mostra que estado de protonação ($pK_a < 2.0$; 2.6; 5.6; 10.6), isto é, como a molécula de glifosato se apresenta em função do pH do meio, pode ser um fator determinante no processo de adsorção do poluente (Jayasumana; Gunatilake; Senanayake, 2014; Mendes; Sousa;

Laube, 2020). Assim, onde se tem o predomínio de moléculas desprotonadas do glifosato como G4 e G5, tem se valores mais negativos de energia de ligação indicando maior afinidade e estabilidade dos sistemas. Isso é coerente com os valores dos sistemas CNT+G4 e CNT+G5, que são formados pelas formas mais desprotonadas do glifosato, favorecendo as interações de hidrogênio, o que melhora sua afinidade com a superfície do nanotubo. Em CNT+G2 a molécula do glifosato se encontra no seu no estado neutro, tendo uma diminuição na sua capacidade de atração eletrostática, tendo como consequência valores de E_{lig} menos negativa (Feng; Soric; Boutin, 2020; Sen, Chatteraj, 2021).

Os resultados obtidos estão em conformidade com a análise apresentada no estudo de Ramrakhiani *et al.* (2019), que afirmam que o pH afeta a carga superficial do adsorvente, o estado dos grupos funcionais e o grau de ionização do adsorbato, sendo um dos principais fatores que influencia no processo de adsorção. Conforme mostrado na Tabela 01, os sistemas contendo glifosato nas formas mais desprotonadas (G4 e G5) apresentaram os valores mais negativos de energia de ligação, o que indica maior estabilidade e afinidade entre o adsorbato e a superfície funcionalizada. Esse comportamento semelhante foi relatado por Diel *et al.* (2021), onde a adsorção de glifosato em matriz aquosa na presença de MWCNT/MPNs-Fe também foi acentuada em condições ácidas. Além disso, os autores verificaram que a diminuição do pH da solução de 10 para 4 causou um aumento na porcentagem de remoção de herbicida, porém, uma diminuição no pH de 4 para 3 levou a uma pequena redução nesses parâmetros.

Além disso, as interações eletrostáticas de atração e repulsão entre os sítios de ligação dos nanotubos funcionalizados e as formas ionizadas do herbicida podem contribuir para os resultados da Tabela 01. O glifosato possui natureza anfotérica e estrutura zwitteriônica, apresentando de forma simultânea cargas positivas e negativas em diferentes regiões da molécula, conforme o pH da solução. Esse comportamento do glifosato reflete na estabilidade dos complexos formados com os nanotubos (Diel *et al.*, 2021; Herath; Poh; Ng, 2019; Ramrakhiani *et al.*, 2019;).

No contexto da dissociação, o glifosato possui constantes de equilíbrio associadas aos seus pKa: 0,78, 2,29, 5,96 e 10,98. Em condições extremamente ácidas (pH < 0,78), ele assume predominantemente uma carga positiva. Em pHs intermediários, entre 0,78 e 2,29, a molécula apresenta carga neutra, enquanto acima de 2,29 a carga global do glifosato torna-se cada vez mais negativa com o aumento

do pH. Essas variações na carga total da molécula de glifosato podem impactar nas interações eletrostáticas com os nanotubos funcionalizados e influenciar as energias de ligação observadas (Herath; Poh; Ng, 2019; Diel *et al.*, 2021). Em pH baixo, as cargas opostas entre o glifosato e os grupos funcionais dos nanotubos podem favorecer interações mais estáveis, o que reflete em energias de ligação mais negativas. Já em pH onde o glifosato possui carga neutra ou interage com sítios de mesma carga, as repulsões eletrostáticas tendem a predominar, o que resulta em valores de energias de ligação menos negativas e sistemas menos estáveis.

A viabilidade de reutilização do adsorvente está diretamente relacionada à sua capacidade de regeneração, um aspecto econômico e ambientalmente importante que permite o uso prolongado do material, reduzindo custos e impactos ambientais (Diel *et al.*, 2021; Krishnamoorthy *et al.*, 2019; Zavareh; Farrokhzad; Darvishi, 2018). De acordo com a teoria do tempo de recuperação, o tempo de dessorção aumenta com o valor absoluto da energia de adsorção; assim, sistemas com energias de adsorção mais negativas tendem a apresentar tempos de recuperação mais longos, dificultando a regeneração do material. Para faixas intermediárias de energia de adsorção (entre $-0,6$ e $-1,0$ eV), a adsorção/dessorção pode ocorrer de forma reversível em condições ambientes, enquanto valores mais negativos estão associados à quimissorção forte e à recuperação lenta (Cui *et al.*, 2023; Rahimi; Solimannejad; Horri, 2024).

Dessa forma, todos os sistemas CNT+OH_x+G1, CNT+OH_x+G3 e CNT+OH_x+G5 apresentam energias de ligação mais negativas que -1 eV, indicando um regime de adsorção forte ou quimissorção. Os sistemas CNT+OH₂₀+G5 e CNT+OH₂₅+G5, com energias de adsorção inferiores a -16 eV, apresentam elevada estabilidade energética, o que favorece a retenção do glifosato, mas torna a regeneração do adsorvente termodinamicamente desfavorável. Em contraste, sistemas com menores valores de energia de ligação, como CNT+G2 e CNT+OH_x+G2, ainda apresentam energias superiores a 1 eV, sugerindo que, embora a afinidade pelo glifosato seja menor, a dessorção completa também não é trivial.

Com base nos valores da transferência de carga (ΔQ) apresentados na Tabela 2, observa-se que o CNT pode atuar como um sítio redox anfotérico ou doador–receptor. Assim, ele é capaz tanto de aceitar quanto de doar carga eletrônica, sendo que sua carga líquida final depende do estado de carga da molécula de glifosato. Em particular, o CNT torna-se carregado de forma positiva ao interagir com a forma catiônica do glifosato (CNT+G1), o que indica a doação de elétrons do CNT para o glifosato e

resulta no maior valor positivo de transferência de carga (0,891e). Esse resultado indica que o CNT se comporta predominantemente como um doador de elétrons nesses casos, em consonância com o comportamento típico de sistemas doador-aceptor, nos quais uma adsorção mais forte costuma estar associada a uma maior transferência líquida de carga (Ma *et al.*, 2025; Hou; Xia; Yang, 2020).

A interação com as formas aniônicas do glifosato (CNT+G3, CNT+G4 e CNT+G5) faz com que o CNT adquira carga negativa, indicando a aceitação de elétrons provenientes do glifosato. Essa transferência negativa de carga aumenta em magnitude (de -0,699e para -1,579e) à medida que a carga líquida negativa do glifosato aumenta de -1e para -3e (Hou; Xia; Yang, 2020; Lei *et al.*, 2024). A transferência de carga elevada em CNT+G5 ($\Delta Q > 1e$), combinada com sua energia de adsorção, o que sugere um mecanismo de ligação fortemente assistido por carga, com caráter parcialmente covalente na interface. O sistema envolvendo o glifosato neutro (CNT+G2) apresenta a menor transferência de carga (0,058e), refletindo apenas uma pequena redistribuição de carga entre as duas espécies neutras (Ma; Agarwal, 2016; Ma *et al.*, 2025).

A introdução de grupos hidroxila na superfície dos CNT altera quantitativamente, mas não qualitativamente, esse comportamento. Para os sistemas CNT+OH_x+G1, a transferência de carga permanece positiva em todas as concentrações de OH, com valores elevados, o que indica que o CNT funcionalizado continua atuando como doador eletrônico frente à forma catiônica do glifosato. Além disso, verifica-se que a presença dos grupos OH intensifica esse efeito em alguns sistemas, o que pode ser atribuído ao aumento da polaridade superficial e à melhor interações eletrostáticas e de hidrogênio, que podem estabilizar estados carregados na interface (Soleymanabadi, Hamed; Kakemam, 2013; Lee *et al.*, 2018; Dubey *et al.*, 2021)

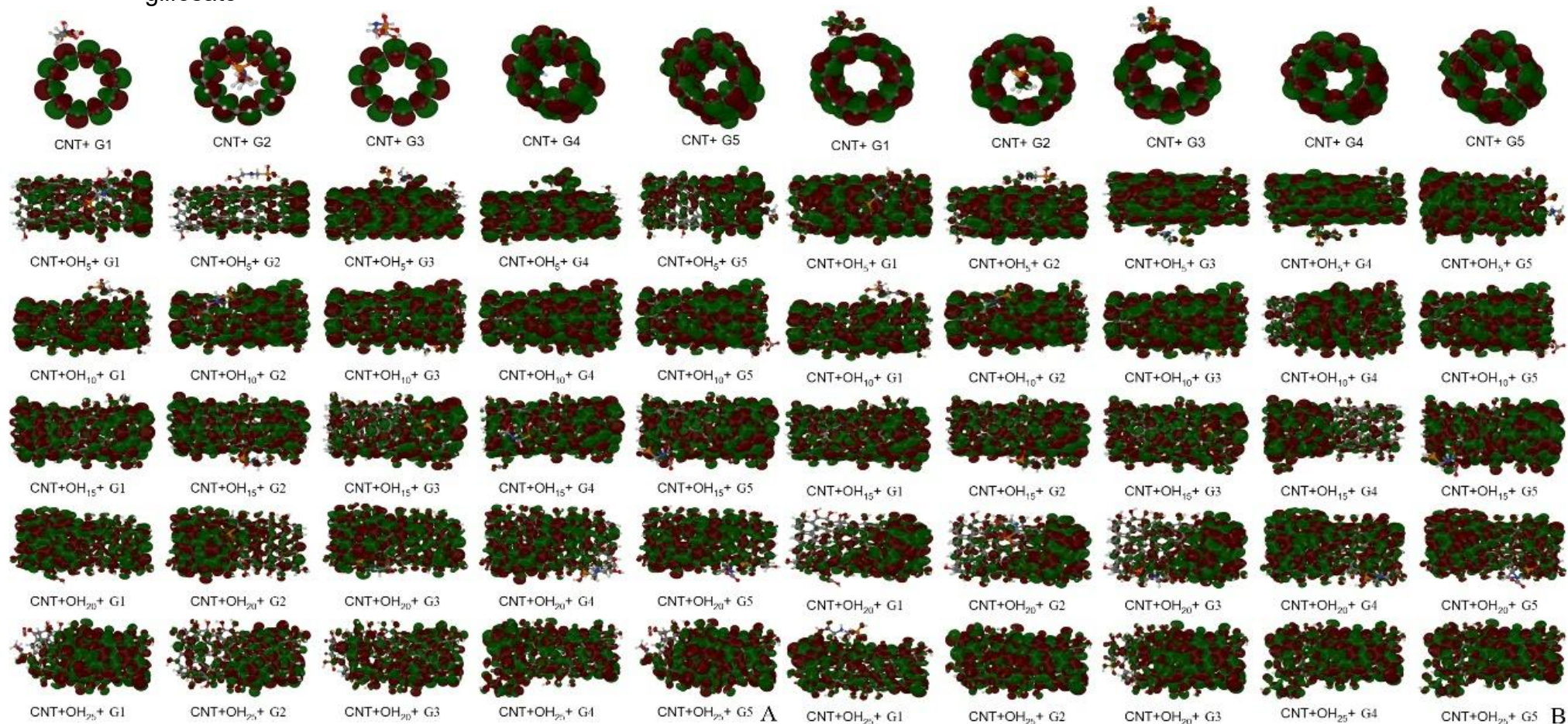
Para o glifosato neutro (G2), independente do grau de funcionalização, os valores de ΔQ permanecem próximos de zero ($\Delta Q < 0,06e$), o que mostra que não existe transferência eletrônica, mas redistribuições locais de densidade. Para os sistemas onde se tem as formas aniônicas do glifosato (G3, G4 e G5) o CNT funcionalizado atua como acceptor eletrônico. A magnitude da transferência negativa aumenta tanto com o grau de desprotonação do glifosato e com a concentração de grupos OH. Os sistemas CNT+OH_x+G5 possuem valores elevados de transferência de carga (-1,84e e -2,08e), superando os CNT puro. Isso indica que a funcionalização

amplia o caráter aniônico do glifosato, o que promove uma interação fortemente assistida por carga, dominada por efeitos eletrostáticos intensos e possível reorganização orbital local. De forma semelhante, os sistemas CNT+OH_x+G4 apresentam valores intermediários de ΔQ , isso mostra que as espécies mais desprotonadas são as principais responsáveis pelos processos de transferência eletrônica mais intensos. Em contraste, para G3 os valores de ΔQ , menores que 0,6e, permanecem moderados (Xia; Yang, 2020; Bibi *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2025; Hou)

As energias dos orbitais de fronteira LUMO (Figura 14 - A) e HOMO (Figura 14 - na Tabela 1 foram usados com as demais propriedades eletrônicas para saber o quanto cada estrutura é reativa, pois caracterizam a capacidade da molécula de doar e aceitar elétrons, respectivamente (Chandrasekaran; Kumar, 2015; Dalton; Sullivan; Bale, 2010; Guo; Guo, 2003; Reber e Khanna, 2017). Os sistemas possuem valores distintos conforme se tem mudança nos níveis de ionização do glifosato, mas com uma pequena variação de Gap. O sistema formado por CNT+G2, possui o menor valor de GAP e tende ser o mais instável, o que condiz com a forma parcialmente ionizada do glifosato, sendo capaz de modular a densidade eletrônica local. Já um o CNT+G4; CNT+G3; CNT+G1 e CNT+G5 possuem valores mais elevados para o GAP, o que indica maior estabilidade molecular respectivamente, ou seja, apresentam baixa reatividade nas reações.

Para os sistemas funcionalizados, a presença das diferentes formas do glifosato modifica os valores de HOMO e LUMO em comparação com os CNT, sendo que as formas mais desprotonadas do glifosato G4 e G5 promovem um aumento nos valores dessas propriedades, tornando-os menos negativos, com menor estabilização eletrônica e maior potencial de reatividade. Isso pode estar associada à introdução de centros doadores de elétrons via hibridização sp³ dos carbonos ligados ao grupo hidroxila, que pode criar estados eletrônicos intermediários devido a interação entre as cargas das moléculas de glifosato e os grupos hidroxila (Ghasemi *et al.*, 2022; Speranza, 2019). Para o G1 e G2 em concentrações mais baixas (5%, 10%) de OH tem-se valores dos orbitais HOMO e LUMO mais negativos, o que sugere estabilização eletrônica da estrutura. Um comportamento atípico é notado nos sistemas CNT+OH_x+G5 (5%) e CNT+OH_x+G1 (25%), o que pode estar associado a rearranjos conformacionais locais durante a otimização geométrica, influenciados pela distribuição assimétrica de cargas nas espécies mais protonadas (G1) ou altamente desprotonadas (G5), como sugerido por Dong *et al.* (2024) e Zhang *et al.* (2022).

Figura 14 – Estrutura dos orbitais HOMO (painel A) e LUMO (painel B) dos complexos formados entre o nanotubo de carbono e o glifosato



Fonte: Autor (2026).

Além disso, com a introdução dos grupos hidroxila na superfície dos nanotubos nota-se que há flutuação não linear nos valores do gap, com redução em alguns casos, o que sugere uma redistribuição da densidade eletrônica local ao invés de uma estabilização eletrônica. Isso ocorre devido a hidroxila ser um grupo funcional polar, assim, a sua presença na superfície dos CNT pode alterar a distribuição de carga eletrônica, o que pode induzir a formação de estados intermediários de energia e modificar o acoplamento entre os orbitais moleculares dos CNT e do glifosato, resultando na estabilização ou no aumento na reatividade conforme o glifosato apresenta no sistema (Deline *et al.*, 2020; Machado de Menezes, 2014).

Para formas G1 e G2 que são caracterizadas por maior protonação e menor densidade de carga negativa, os efeitos da funcionalização sobre o gap foram menos pronunciados, sugerindo uma interação orbital menos eficaz, que pode ser devido à menor densidade de carga disponível nessas espécies. Isso se deve a menor densidade de carga disponível para acoplamento orbital nessas espécies, tendo uma menor reorganização eletrônica na interface nanotubos–glifosato, pois a capacidade do sistema de doar elétrons varia com sua forma ionizada (Reber; Khanna, 2017).

A análise dos parâmetros de acoplamento na tabela 01 representa a eficiência na transferência de carga entre os orbitais ocupados (Jocc), desocupados (Junocc) e a contribuição total de transferência (Jtrans), o que pode ser usados para avaliar a capacidade de adsorção dos materiais (Coropceanu *et al.*, 2007; Troisi, 2011). Os sistemas funcionalizados, tem-se valores elevados quando comparados aos CNT puro, o que mostra que os grupos OH aumenta a deslocalização de carga e para a reatividade eletrônica. Neste contexto, Coropceanu et al. (2007) aponta que a capacidade de deslocalização da carga e a sobreposição orbital eficiente são determinantes para o transporte eletrônico em materiais orgânicos e híbridos. Assim, os valores de Jtrans elevados nos sistemas CNT+OH₂₀+G4 e CNT+OH₂₀+G5, sugere alta capacidade de transporte eletrônico para esses sistemas. Além disso, verificou-se que na ausência de funcionalização, a forma G2 do glifosato foi capaz de gerar valores expressivos de Jtrans, isso mostra que o grau de ionização do herbicida atua sobre a capacidade de acoplamento eletrônico.

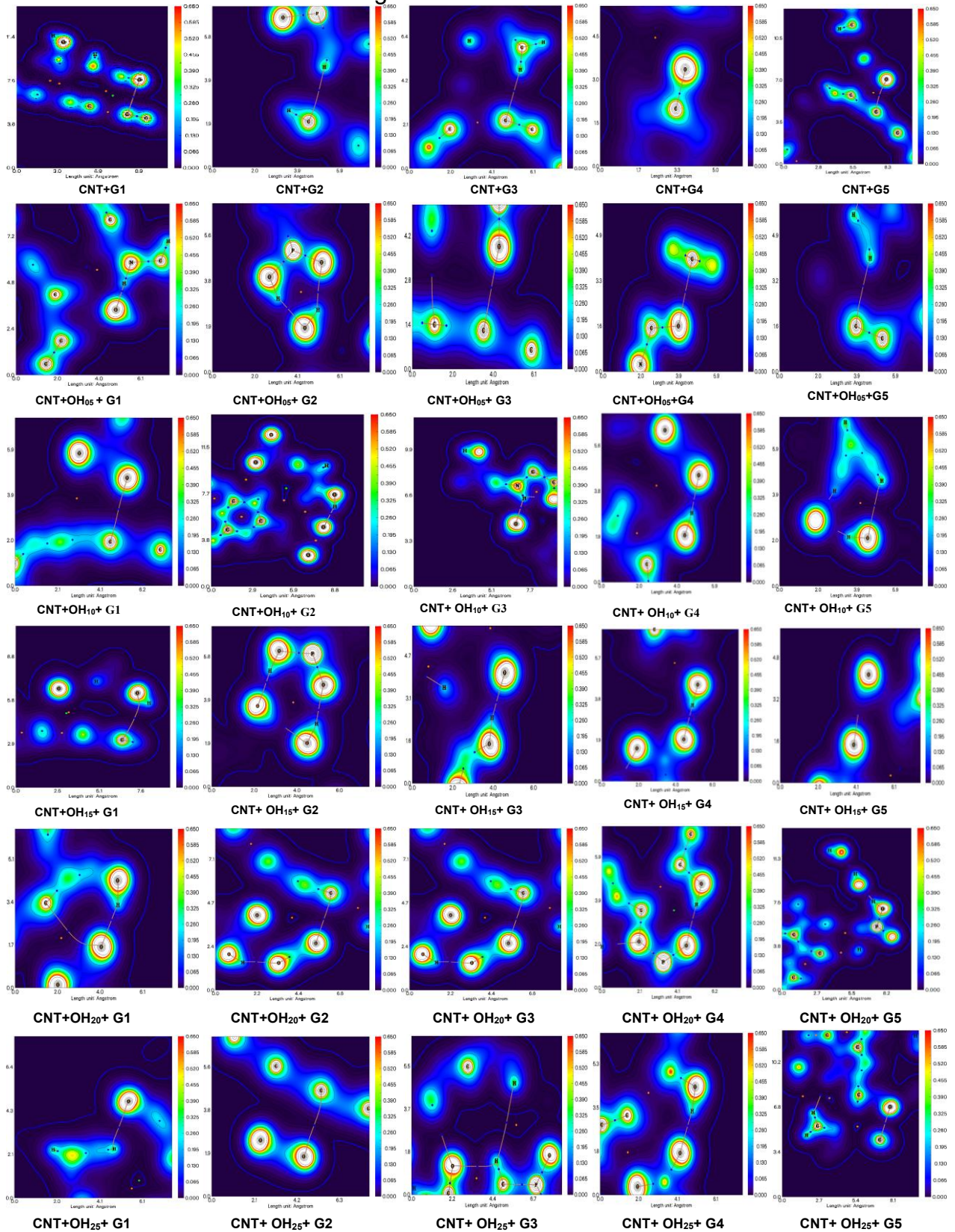
6.2 ANÁLISE TOPOLÓGICA

Para investigar os mecanismos de formação de ligações químicas e a natureza das interações intermoleculares entre o glifosato e os nanotubos, foi realizada a análise topológica conforme a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, onde se identificou os pontos críticos no campo de densidade eletrônica em que o gradiente se anula (Bader, 1990). Esses pontos são categorizados em quatro tipos distintos com base no número de autovalores negativos da matriz Hessiana. Assim, tem-se uma estrutura complementar às técnicas de análise baseadas em função de onda ou orbitais moleculares, sendo baseada em um observável físico (a densidade eletrônica) que é livre de viés, pois evita-se atribuir significado físico a um conjunto específico de orbitais. Embora os orbitais não sejam desprovidos de significado físico, as análises baseadas neles podem perder detalhes importantes. Além disso, a densidade eletrônica tem a vantagem, pois pode ser analisada de forma teórica e experimental (Bader, 1990; Fedorov, 2025)

Neste contexto, para avaliar a força e o tipo de ligação entre pares atrativos de átomos, analisou somente os pontos críticos de ligação do tipo $(3, -1)$, pois esses são caracterizados por uma densidade eletrônica mínima ao longo do caminho de ligação entre dois núcleos na interface da molécula de glifosato e os nanotubos. A partir dos cálculos identificou-se 477 pontos críticos do tipo $(3, -1)$, distribuídos entre os diferentes sistemas, conforme os traçados e os perfis de cada descritor topológico. Assim, o tipo de ligação (covalente ou não covalente) pode ser classificado com base na densidade eletrônica (ρ) e em seu laplaciano ($\nabla^2\rho$). Ligações com $\rho > 0,20$ a.u. e $\nabla^2\rho < 0$ são caracterizadas como covalentes, enquanto aquelas com $\rho < 0,10$ a.u. e $\nabla^2\rho > 0$ indicam interações não covalentes. As regiões não covalentes estão destacadas em laranja para cada descritor na Figura 15 (Matta; Boyd, 2007).

Os valores de densidade eletrônica no ponto crítico (ρ) variam entre os sistemas, o que reflete na intensidade das interações. Nos complexos CNT+OH₂₀+G5 e CNT+OH₂₅+G5, por exemplo, os valores de ρ superam 0,35 a.u., indicando interações fortes de caráter covalente, possivelmente associadas à formação de ligações de hidrogênio altamente direcionais e estáveis. Em contraste, sistemas como CNT+G2 ou CNT+OH₀₅+G1 exibem valores de ρ abaixo de 0,015 a.u., o que caracteriza interações mais fracas, dominadas por forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio do tipo dispersivo, o que está em conformidade com os critérios estabelecidos por Bader (1990).

Figura 15 – Representação 2D da densidade eletrônica dos complexos formados entre o nanotubo e o glifosato ionizado

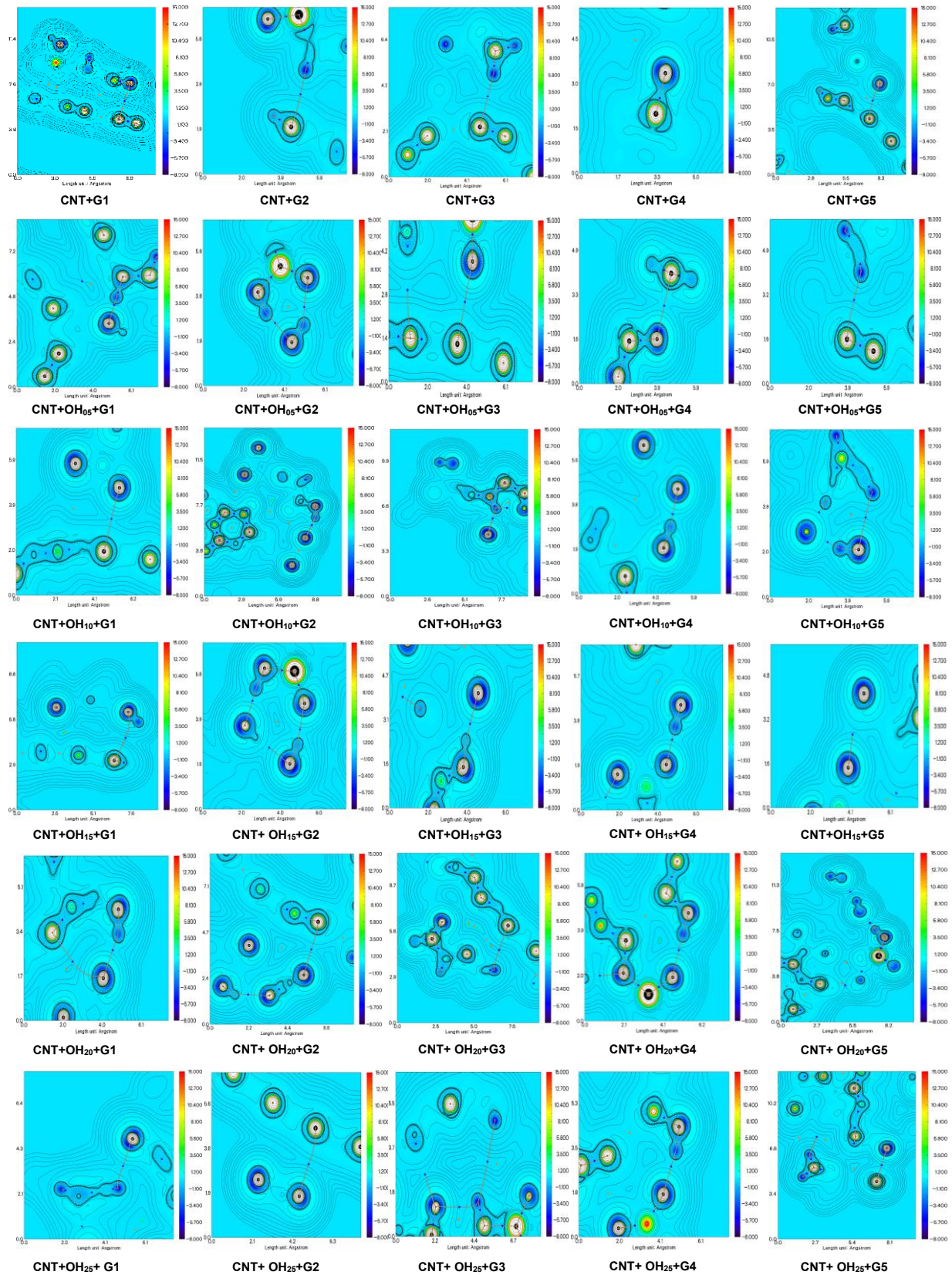


Fonte: Autor (2026).

Nos sistemas analisados, observou-se que os complexos com maior grau de funcionalização como em CNT+OH₂₀+G4/G5 e CNT+OH₂₅+G5 os valores do laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r)$ mantêm-se positivos, porém mais baixos que nos demais sistemas, o que indica que embora a densidade eletrônica total seja significativa ($\rho > 0.10$ a.u.) existe uma depleção local, compatível com ligações de hidrogênio, conforme apresentado na Figura 16. Nesse contexto, Espinosa, Molins e Lecomte afirmam que sistemas com $\nabla^2\rho > 0$ e valores médios de ρ de moderados a elevados ainda podem exibir ligações de hidrogênio com características parcialmente covalentes, dependendo dos valores locais da energia potencial e da densidade de energia cinética. Além disso, nota-se que os sistemas com glifosato nas formas G1 e G2, menos desprotonadas, exibem $\nabla^2\rho(r)$ mais elevados e positivos com densidade eletrônica mais baixa, o que é típico de interações puramente eletrostáticas e não direcionais, coerente com a menor polaridade desses sistemas. Além disso, os valores reduzidos de $\nabla^2\rho(r)$ nos sistemas altamente funcionalizados com OH e glifosato mais desprotonado sugerem um aumento na polarização local e na reorganização orbital, o que está de acordo com o estudo de Bouhara e Hammoutène (2021) que associa esse comportamento a adsorção eficiente e seletiva.

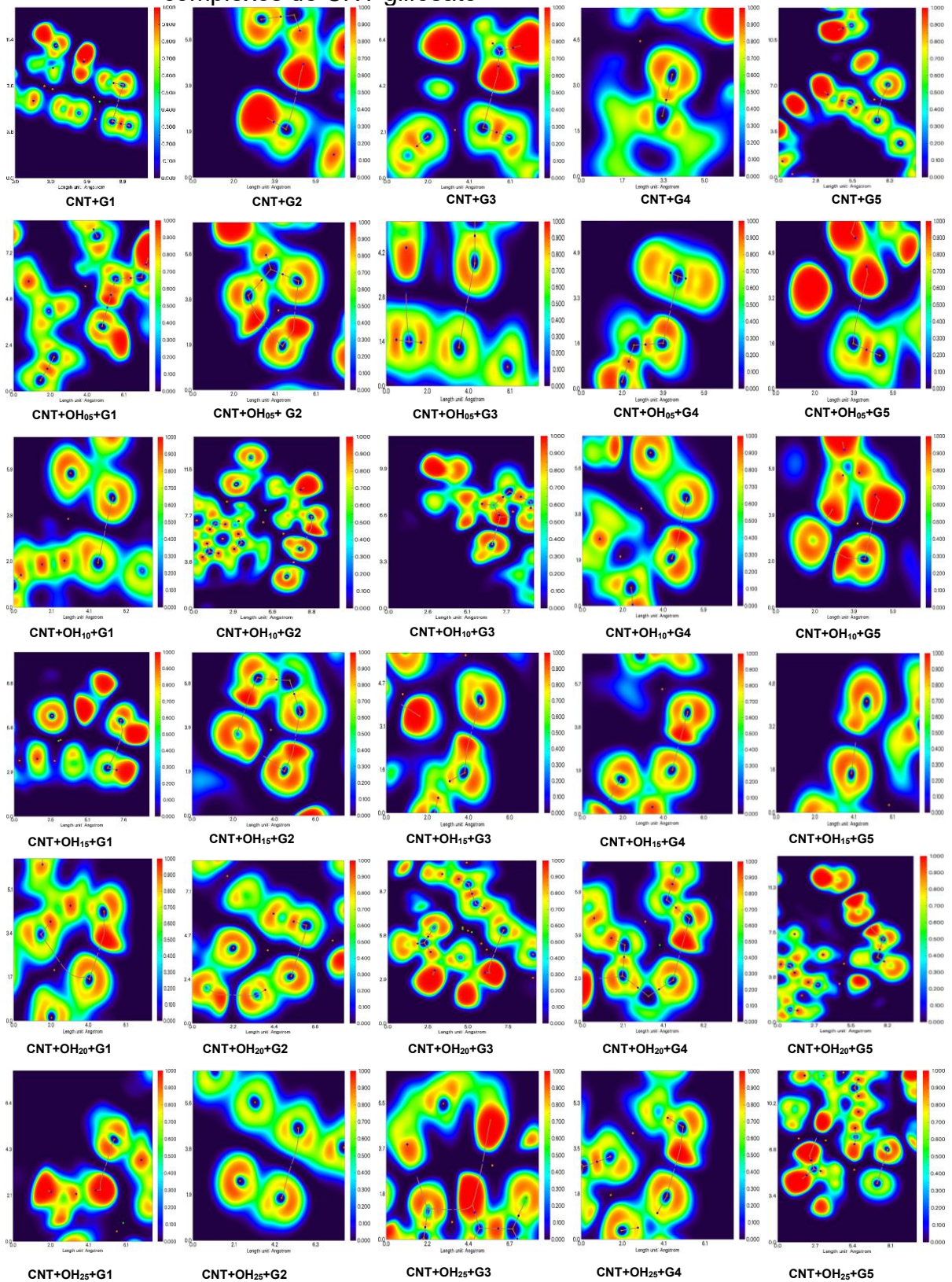
A Função de Localização Eletrônica (ELF) na Figura 17, reforça as inferências sobre a natureza da ligação entre as moléculas do agrotóxico e a superfície dos nanotubos, pois fornece uma medida de localização dos elétrons. Valores de ELF superiores a 0,65, observados nos sistemas CNT+OH₂₀+G5 e CNT+OH₂₅+G5, apontam para regiões de alta concentração de pares de elétrons fortemente localizados, típicos de ligações de caráter covalente ou de interações do tipo doador-aceitador fortemente direcionais. Assim, Becke & Edgecombe (1990) afirma que um valor mais alto de ELF sugere elétrons mais localizados, indicativos de ligações de caráter covalente mais fortes, que promovem maior retenção estável de poluentes. Por outro lado, sistemas como CNT+OH₀₅+G2 e CNT+G3 com ELF inferior a 0,50 possui uma menor probabilidade de compartilhamento eletrônico localizado, o que sugere a predominância de interações eletrostáticas e dispersivas.

Figura 16 – Representação 2D do Laplaciano de densidade eletrônica para complexos de CNT-Glifosato



Fonte: Autor (2026).

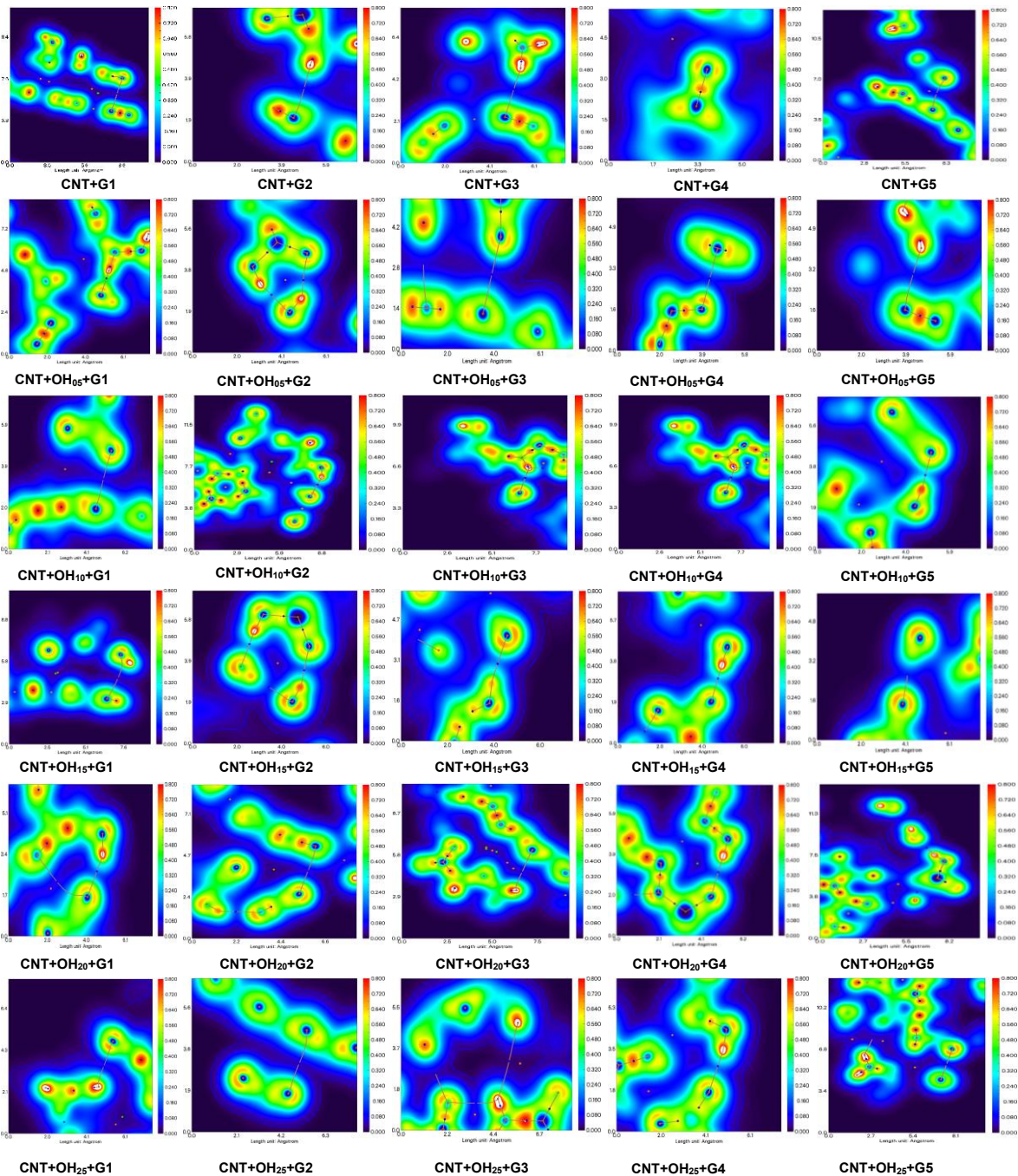
Figura 17 – Representação 2D da função de localização eletrônica (ELF) para complexos de CNT-glicosato



Fonte: Autor (2026).

Esta diferença é reforçada pelos valores de LOL (Local Orbital Locator) na Figura 18, pois permitiu identificar regiões de acúmulo de densidade orbital entre os fragmentos. Os sistemas com valores de LOL superiores a 0,60 apresentam interações com maior conteúdo de compartilhamento eletrônico, o que contribui para maior estabilidade dos complexos e menor propensão à dessorção do glifosato da superfície adsorvente (Dong *et al.*, 2024).

Figura 18 – Representação 2D do localizador orbital localizado (LOL) para complexos de CNT-Glifosato

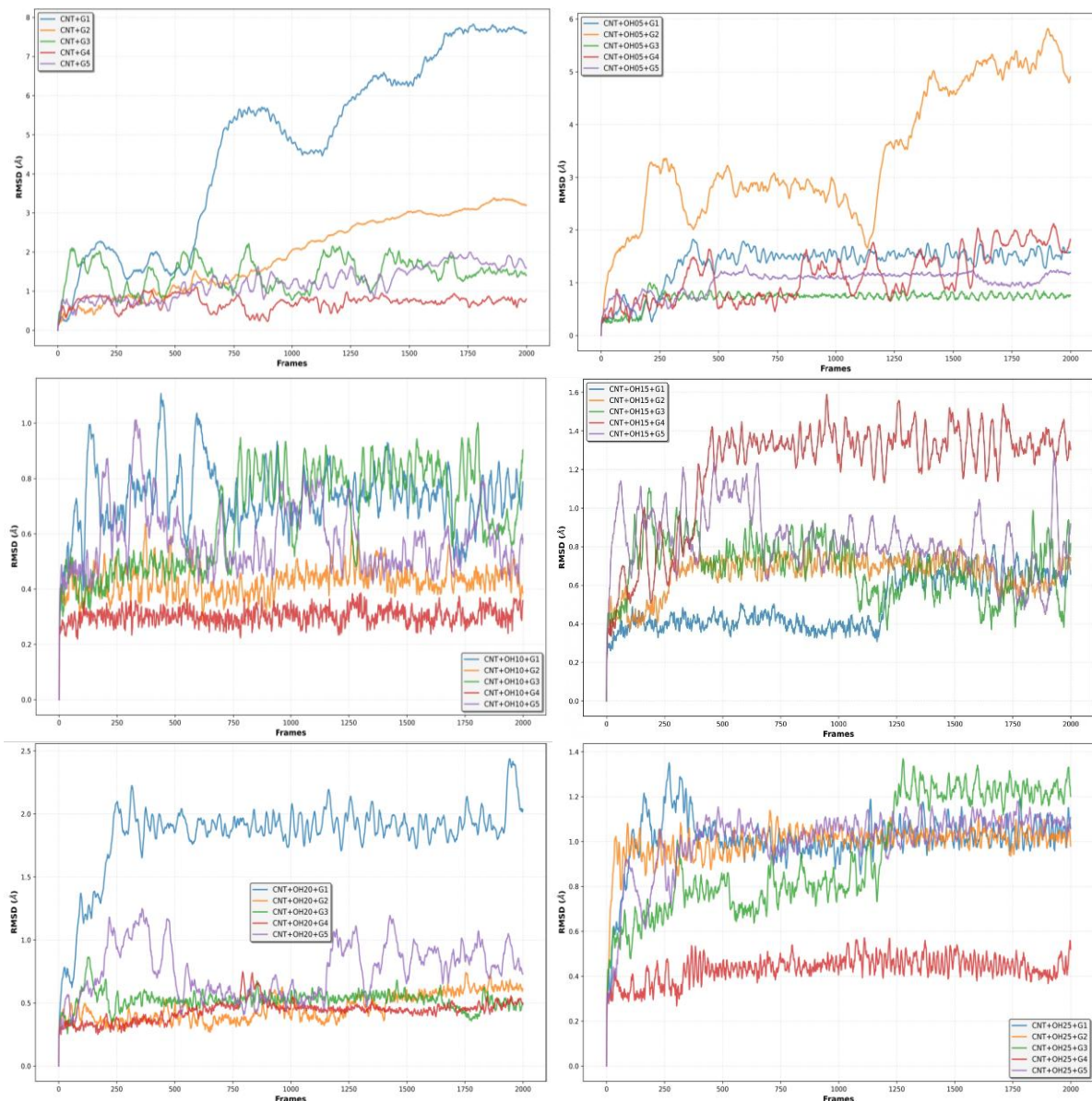


Fonte: Autor (2026).

6.3 DINÂMICA MOLECULAR

A Figura 19 ilustra a estabilidade conformacional dos complexos simulados, especificamente do sistema CNT+OH_x+G5, conforme determinada pelo desvio quadrático médio (RMSD) das posições atômicas. A análise de RMSD foi realizada utilizando o software VMD (Humphrey; Dalke; Schulten, 1996). O cálculo do RMSD é um métrico padrão em simulações de dinâmica molecular para quantificar a distância média entre os átomos de uma determinada seleção ao longo do tempo de simulação, em comparação com uma estrutura de referência (estrutura otimizada).

Figura 19 – Desvio quadrático médio calculado com o software VMD para os complexos



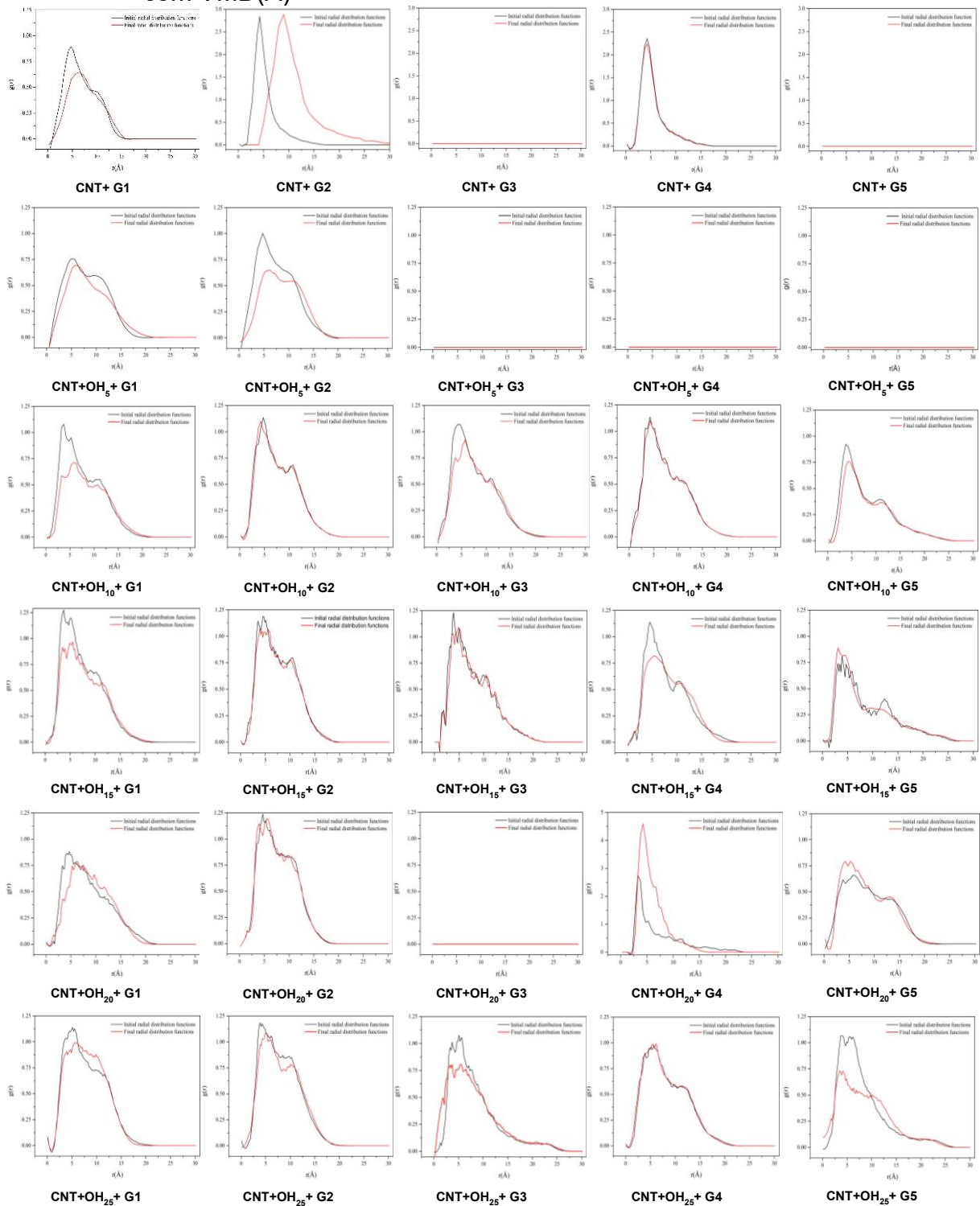
Fonte: Autor (2026).

Os dados apresentados na Figura 20 mostram que os valores de RMSD permanecem consistentemente abaixo de 2,0 Å durante todo o período da simulação. Esse intervalo é amplamente aceito na área de biofísica computacional e ciência dos materiais como um forte indicativo de elevada estabilidade estrutural do complexo. Apesar de pequenas flutuações observadas ao longo da trajetória da simulação, os valores persistentemente baixos de RMSD confirmam que a organização espacial global dos complexos CNT+OH_x+G5 é mantida. Essas pequenas oscilações são típicas de simulações de dinâmica molecular e geralmente representam movimentos térmicos normais e ajustes conformacionais sutis dentro de uma estrutura energeticamente estável, e não sinais de degradação estrutural significativa.

De modo geral, a estabilidade dos complexos foi elevada, sendo que apenas os sistemas CNT+Gy apresentaram valores de RMSD mais altos. No entanto, os sistemas CNT+G2 e CNT+OH₀₅+G2 constituem exceções, pois seus valores de RMSD não atingiram um platô ao longo da simulação. Esse comportamento é esperado, uma vez que o CNT e o CNT+OH₀₅ são eletricamente neutros e apresentam apenas modificações superficiais limitadas. Em concordância com isso, os sistemas CNT+G2 e CNT+OH₀₅+G2 exibiram as menores energias de interação entre todos os complexos avaliados.

O cálculo das distâncias entre átomos ou grupos funcionais pode auxiliar na identificação dos tipos de interação presentes, assim após as simulações de dinâmica molecular (MD) nas geometrias otimizadas calculou-se distribuição radial (RDF) do glifosato em relação aos nanotubos, o que permitiu avaliar a organização espacial entre os átomos da molécula de glifosato e a superfície dos nanotubos de carbono (Mousavi *et al.*, 2023). A Figura 20 apresenta as análises de RDF e a Figura 21 as configurações iniciais e finais calculadas usando o software com VMD. Essas distribuições iniciais exibem perfis gaussianos, refletindo o algoritmo estocástico de posicionamento molecular empregado (Humphrey; Dalke; Schulten, 1996; Martínez; Martínez, 2003)

Figura 20 – Funções de distribuição radial inicial e final para os complexos calculados com VMD(A)



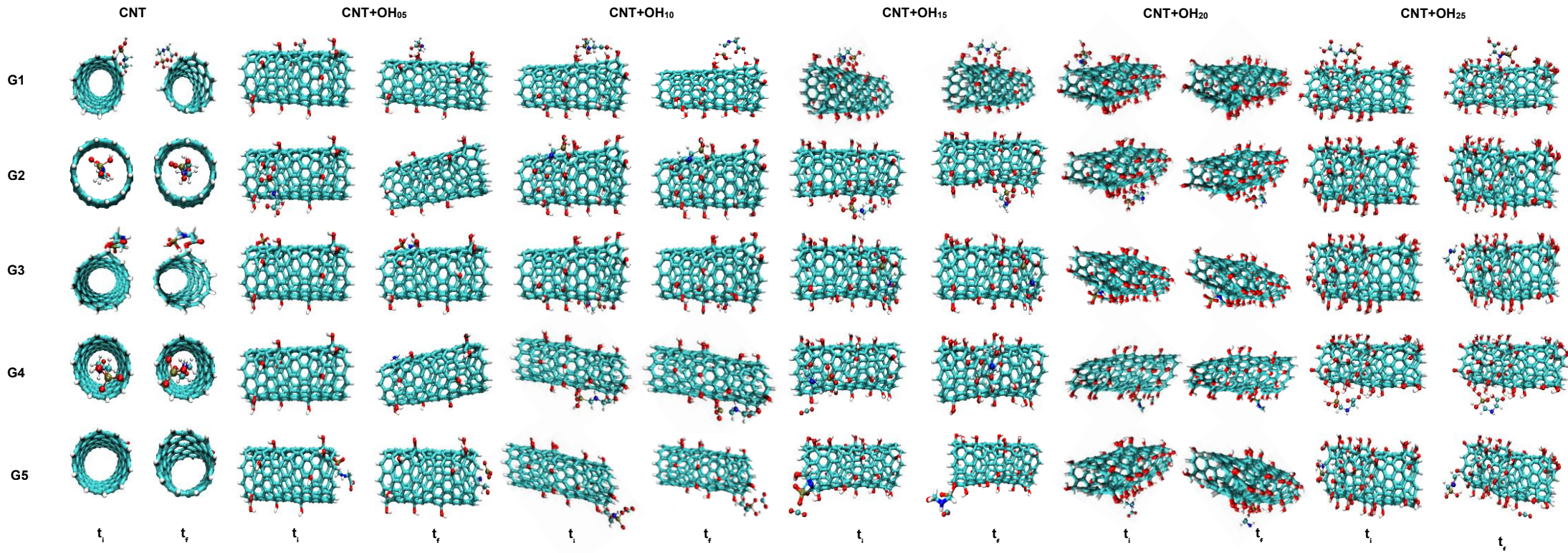
Fonte: Autor (2026).

Para os sistemas com CNT puros, observou-se que os complexos CNT+G1 tem um pico inicial entre 4 e 7 Å, com uma atenuação na curva final, o que sugere que houve um rearranjo das moléculas de glifosato. Já os sistemas CNT+G3 e CNT+G4 mantiveram interações de ligações estáveis, com caráter covalente ou parcialmente

covalente, conforme confirmado nos dados da densidade eletrônica, ELF, LOL e no Laplaciano da densidade, já para o CNT+G2 verifica-se uma maior mobilidade do glifosato em torno da estrutura do nanotubo sem estabelecimento de uma interação, o que indica interações fracas ou ausência de adsorção localizada, confirmando o que foi observado análise topológica. O sistema CNT+G5 não apresentou evidências de interação significativa nos dados topológicos e na análise RDF, indicando uma ausência de adsorção.

Com a introdução de grupos hidroxila na superfície dos nanotubos, observou-se um aumento na densidade e intensidade dos picos das curvas RDF, o que pode ser atribuído a maior afinidade entre os grupos polares do glifosato e os sítios funcionais dos nanotubos, que favorece as interações do tipo ponte de hidrogênio e eletrostáticas. Neste contexto, Mousavi *et al.* (2022) afirma, que à medida que a intensidade dos picos da RDF aumenta, a probabilidade da existência do adsorvente aumenta e que o contato entre o adsorvente e o adsorbato se torna mais forte. Além disso, os autores ressaltam que a menor faixa de distância atômica é atribuída à interação mais substancial e que as interações não ligadas, incluindo coulomb e vdW, podem causar picos fora de 3,5 Å, e as ligações de hidrogênio e químicas podem induzir um pico abaixo de 3,5 Å.

Para as concentrações de 15, 20 e 25 de OH, observou uma maior quantidade nas RDFs, isso indica uma organização estável entre o glifosato e os nanotubos. Para os sistemas CNT+OH_x+G3, G4 e G5 verificou-se um padrão de múltiplos picos, reforçando que a funcionalização promove interações sinérgicas entre cargas localizadas, resultando em maior imobilização e adsorção eficaz do herbicida (Arabian, Amjad-Iranagh, Halladj, 2021; Poorsargol; Razmara; Amiri; 2020). Além disso, à medida que se tem maiores concentrações de grupos hidroxila há um aumento na amplitude das regiões de contato entre glifosato e CNT com formação de interação mais distribuída, sugerindo que a funcionalização promove maior eficiência na adsorção seletiva de espécies carregadas, pois os grupos OH elevam a polaridade superficial dos nanotubos.

Figura 21 – Configurações inicial e final para os sistemas CNT+OH_x+GY (t_i = 0 ps, t_f = 100 ps)

Fonte: Autor (2026).

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstram o impacto significativo da funcionalização dos nanotubos de carbono com grupos hidroxila (OH) e da ionização do glifosato nas propriedades eletrônicas, energéticas e de interação dos complexos analisados. A otimização da geométrica de cada molécula resultou em estruturas com energia mínima total. Na otimização das geometrias, verificou mudanças estruturais, que foram relacionadas com a concentração de OH para funcionalização e com alterações da ionização das moléculas de glifosato. Isso resultou nas estruturas com energia mínima total.

Em relação à análise das energias de ligação, observou-se que a estabilidade dos complexos varia de acordo com a concentração de hidroxilas e com o grau de ionização do glifosato. Concentrações mais elevadas de OH e a presença de formas mais desprotonadas (G4 e G5) exibem maior estabilidade com interações mais fortes, potencialmente aumentando a eficiência do processo de adsorção, embora simultaneamente reduzindo a regeneração do adsorvente e as possibilidades de reutilização dos nanotubos. Por outro lado, interações moderadas foram observadas em sistemas como CNT+OH_x+G1 e CNT+OH_x+G3, sugerindo equilíbrio e estabilidade do sistema que são ambiental e economicamente viáveis e permitem a reutilização dos nanotubos.

A análise dos orbitais de fronteira e dos integrais de acoplamento eletrônico (J_{occ} , J_{unocc} , J_{trans}) confirmou que a reatividade eletrônica e o transporte de carga são otimizados em sistemas contendo 20–25% de grupos OH na presença das formas G4 e G5 do glifosato. Além disso, os estudos de caracterização topológica evidenciaram interações do tipo doador–aceptor com forte contribuição covalente, conforme indicado pelos valores de densidade eletrônica e de seus laplacianos. As análises de função de distribuição radial (RDF) demonstraram que a funcionalização e o estado molecular do glifosato favorecem a organização espacial sobre a superfície dos nanotubos, aumentando as regiões de contato e reduzindo a mobilidade molecular.

Dessa forma, os nanotubos de carbono funcionalizados mostraram-se promissores no desenvolvimento de materiais para detecção e captura de moléculas de glifosato independente da forma que se encontram ionizados no meio ambiente, podendo ser aplicado no monitoramento e remediação ambiental. Assim, em estudos

futuros recomenda-se uma análise da viabilidade econômica e aplicação prática pra produção desse nanomaterial em larga escala.

PARTE II – ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM MATERIAIS CARBONÁCEOS MODIFICADOS: INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS OXIDATIVOS E TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES ADSORVENTES

Resumo

O glifosato é um herbicida de amplo espectro, sendo o mais utilizado globalmente para eliminar ervas daninhas em áreas agrícolas, no entanto, representa um desafio ambiental devido à sua alta mobilidade e persistência. Além disso, a exposição a esse agrotóxico causa efeitos adversos em diferentes organismos, incluindo seres humanos. Assim, torna-se imperativo o desenvolvimento de tecnologias eficazes e sustentáveis para sua eliminação e tratamento adequado. Este estudo investiga o desempenho adsorptivo de diferentes materiais à base de carbono: Carvão Ativado (AC), Nanotubos de Carbono (CNT) e Xerogéis de Carbono (XC) que foram submetidos à oxidação ácida com HNO_3 e a subsequentes tratamentos térmicos a 400, 600 e 900 °C. As amostras foram caracterizadas através do pH_{pzc} e da determinação de isotérmicas de adsorção de N_2 a -196 °C. Os ensaios de adsorção foram realizados com soluções aquosas de glifosato, e avaliados através da determinação das concentrações por cromatografia iônica. Foram realizados estudos cinéticos e avaliação do efeito do pH. De forma complementar, foi realizado um ensaio de ozonização em reator semifechado para investigar a degradação do glifosato por um processo oxidativo. Neste ensaio para além da concentração do glifosato, também foi avaliado a o carbono orgânico total ao longo do tempo da reação. Os resultados mostram que oxidação com HNO_3 reduziu os valores de pH_{pzc} dos materiais de carbono e, em alguns casos, levou a uma diminuição da área superficial, enquanto os tratamentos térmicos favoreceram a remoção parcial de grupos oxigenados e conferiram um caráter básico. Nos ensaios de adsorção, os carvões ativados AC-O e AC-900 atingiram capacidades de adsorção de aproximadamente 58,2 mg g^{-1} e 84,2 mg g^{-1} , respectivamente. Entre os nanotubos, o CNT-900 apresentou melhores resultados, enquanto os xerogéis mostraram desempenho inferior, independente da arquitetura porosa e da estabilidade estrutural após os tratamentos. Verificou-se ainda influência do pH na adsorção, sendo que o melhor desempenho foi em meio levemente alcalino. No processo de ozonização, observou-se degradação completa do glifosato após 120 min de tratamento, apesar da redução do carbono orgânico total ser apenas parcial, indicando a formação de subprodutos intermediários. Assim,

confirma-se que a remoção do glifosato depende das propriedades texturais e da química superficial dos materiais. Os materiais com pH_{pzc} mais elevado, possuem menor quantidade de grupos oxigenados ácidos, o que favoreceu a adsorção do herbicida. Embora a ozonização tenha se mostrado eficiente na degradação da molécula de glifosato, sua mineralização incompleta indica a necessidade de otimização do processo, como a adição de um catalisador adequado, como é o caso dos materiais de carbono.

8 INTRODUÇÃO

Diversas estratégias têm sido empregadas no controle de plantas daninhas, abrangendo métodos manuais, mecânicos e químicos. Entre elas, o controle químico consolidou-se, devido à sua elevada eficiência, rapidez de ação e menor demanda de mão de obra, fatores que contribuem para o aumento da produtividade agrícola e a redução de custos operacionais. Nesse cenário, os herbicidas tornaram-se componentes base da agricultura moderna, exercendo papel estratégico na manutenção de áreas cultivadas livres de infestações e na elevação da produção de alimentos (Parven *et al.*, 2025).

Apesar desses benefícios, o uso intensivo de herbicidas tem despertado preocupação global devido aos potenciais impactos ambientais e riscos à saúde humana, em função de sua persistência, mobilidade e acúmulo em ecossistemas aquáticos e terrestres (Zhou; Achal, 2025). Dentre esses compostos, o glifosato destaca-se como o mais amplamente aplicado no mundo, devido à sua eficácia no controle de ampla gama de espécies vegetais e compatibilidade com culturas geneticamente modificadas (Martins-Gomes *et al.*, 2022). Entretanto, suas propriedades físico-químicas como alta solubilidade em água e estabilidade molecular, favorecem sua mobilidade no ambiente e a lixiviação para corpos hídricos superficiais e subterrâneos (Bento *et al.*, 2016; Bento *et al.*, 2017).

A presença recorrente de glifosato e de seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), tem sido reportada em diferentes matrizes ambientais, incluindo águas superficiais, sedimentos e sistemas de abastecimento (De Araujo *et al.*, 2023). Embora apresente afinidade por partículas do solo, sua adsorção depende de fatores como pH, teor de fósforo, matéria orgânica e composição mineralógica. Em solos com baixa capacidade de adsorção, o composto pode alcançar corpos d'água e promover a contaminação persistente, uma vez que o AMPA apresenta meia-vida superior à do próprio glifosato, variando de 23 a 958 dias (Ojelade *et al.*, 2022; Petit; Lucotte; tremblay, 2025).

Concentrações de glifosato da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ até centenas de $\mu\text{g L}^{-1}$ já foram detectadas em rios e drenagens agrícolas de diferentes regiões, o que confirma a ampla dispersão ambiental do composto e seu reconhecimento como uma das principais classes de contaminantes emergentes em sistemas aquáticos (Ojelade *et al.*, 2022). Nesse contexto, torna-se imperativo o desenvolvimento de tecnologias

eficazes e sustentáveis para a remoção do glifosato de matrizes aquosas. Assim, a adsorção destaca-se como uma alternativa para a remoção de agrotóxicos, desde que sejam empregados adsorventes adequados, com rápida cinética de adsorção e fácil regeneração, pois apresenta simplicidade operacional, elevada eficiência e ausência de subprodutos tóxicos (Diel *et al.*, 2021; Isaeva *et al.*, 2021).

O uso de materiais carbonáceos em processos de adsorção tem se mostrado eficiente devido à sua alta área superficial específica, elevada porosidade, geometria de poros favorável, estabilidade química e térmica, além de boa disponibilidade e possibilidade de funcionalização superficial. Assim, materiais como carvão ativado, nanotubos de carbono e xerogéis de carbono apresentam propriedades que favorecem interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e complexação com os grupos fosfonato presentes no glifosato (Diel *et al.*, 2021; Isaeva *et al.*, 2021).

Além disso, podem ser aplicados a esses materiais modificações químicas e tratamentos térmicos que permitem ajustar propriedades como área superficial, estrutura de poros e densidade de grupos funcionais na superfície, modulando a química superficial e direcionando a adsorção de contaminantes, pois estes procedimentos permitem alterações de suas propriedades eletrônicas e mecânicas, ocasionando maior reatividade do material (Cardenas-Benitez *et al.*, 2018; Fiyadh *et al.*, 2019; Salah *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2026). Isso facilita a interação dos materiais com fármacos, moléculas orgânicas e biológicas ou tóxicas (Oliveira *et al.*, 2011). Essas características tornam os materiais carbonáceos eficientes na adsorção de agrotóxicos, como o glifosato, e seus produtos de degradação, ampliando a aplicação no desenvolvimento de sistemas de tratamento e filtros para a remoção de diversos poluentes ambientais, incluindo compostos orgânicos e metais pesados (Arora; Attri, 2020; Jampílek; Kráľová, 2020).

Dessa forma, a investigação comparativa de diferentes matrizes de base carbonácea como carvões ativados, nanotubos e xerogéis submetidos à oxidação e tratamentos térmicos permite compreender os mecanismos de interação adsorvente –adsorvato e otimizar o desempenho desses materiais na remoção de glifosato em sistemas aquosos.

9 REFERENCIAL TEÓRICO

9.1 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonáceo com alta quantidade de poros, sendo que a fração de carbono pode chegar a 90% em massa e área específica na faixa de centenas a mais de $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Essas características texturais fazem desse material um adsorvente versátil para remoção, recuperação e separação de compostos em fase líquida e gasosa (Heidarinejad *et al.*, 2020). Em comparação a outros materiais, como zeólitas ou polímeros porosos, apresenta vantagens devido a simplicidade de operação, estabilidade em meios corrosivos (ácidos e básicos) e elevada capacidade de adsorção em sistemas ambientais (Heidarinejad *et al.*, 2020).

Do ponto de vista estrutural, o carvão ativado apresenta de forma predominante uma rede de poros microporosos com diâmetros inferiores a 2 nm, que é acompanhada de fração mesoporosa, que contribui para o transporte de massa e para a adsorção de moléculas maiores. A distribuição entre micro e mesoporos sofre influência do precursor e pelas condições de ativação física ou química como tipo de agente ativante, razão de impregnação/precursor, temperatura e tempo de ativação (Heidarinejad *et al.*, 2020). Assim, o ajuste da textura permite otimizar o material para diferentes classes de poluentes, sendo que os microporos favorecem a adsorção de moléculas pequenas e polares, enquanto maior fração de mesoporos auxilia na remoção de corantes, agrotóxicos volumosos e outros micropoluentes de maior tamanho molecular (Foo; Hameed, 2010).

A superfície do carvão ativado é composta por planos basais grafiticos e grupos funcionais heterogêneos, principalmente grupos oxigenados (hidroxilas, carboxilas, fenólicos, lactonas, carbonílicos e quinonas), além de heteroátomos como nitrogênio e enxofre incorporados à matriz carbonácea (Heidarinejad *et al.*, 2020; Jeirani; Niu; Soltan, 2016). Esses grupos funcionais atuam como sítios ativos que governa as interações ácido-base, forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações π - π com poluentes. Modificações oxidativas, redutivas ou impregnações com espécies contendo grupos -SH ou -NH, podem intensificar a afinidade com diferentes classes de contaminantes como metais pesados e outros íons, aumentando a capacidade de adsorção (Mohammad-Khah; Ansari, 2009).

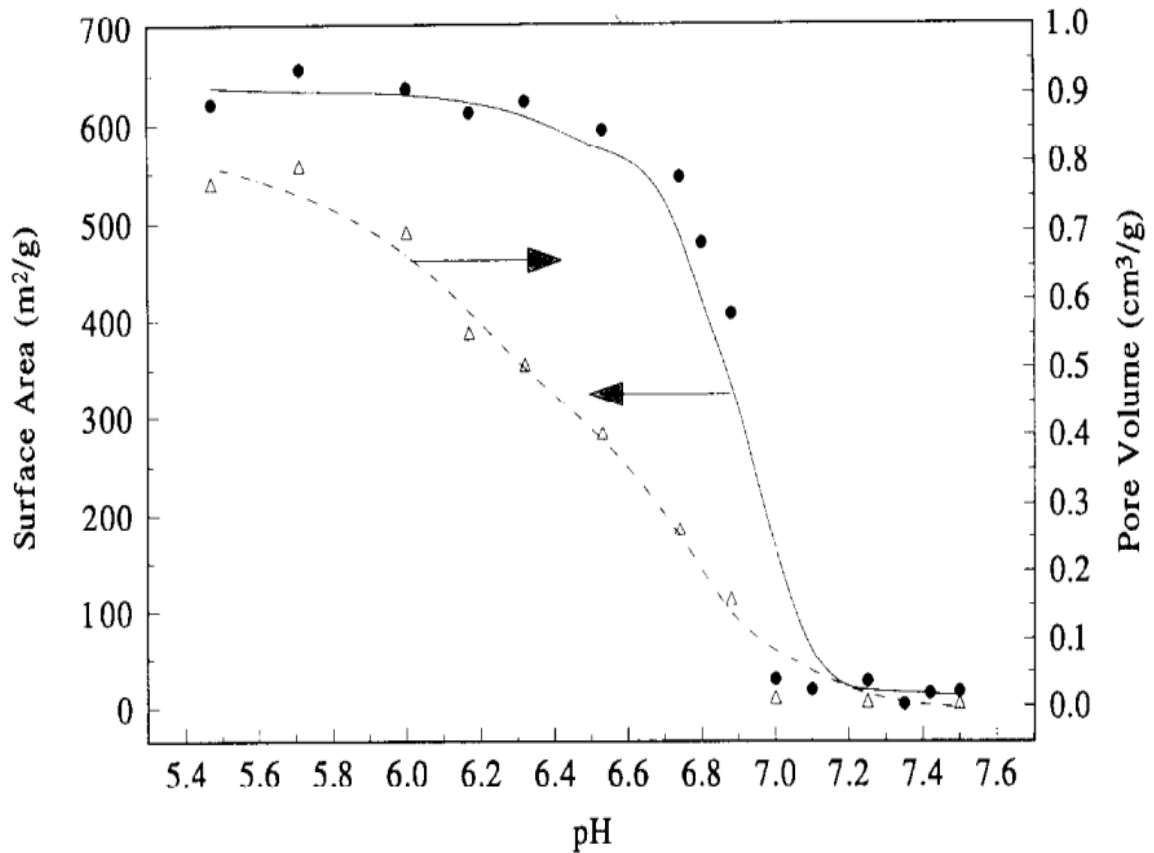
9.2 XEROGEL DE CARBONO

Os xerogéis de carbono pertencem à classe dos géis carbonáceos obtidos a partir da policondensação sol–gel de precursores orgânicos, sendo possível controlar a estrutura porosa e da química superficial do material. Esses materiais apresentam uma rede tridimensional contínua, cuja morfologia e propriedades texturais são influenciadas pelas condições adotadas durante a etapa sol–gel, principalmente pelo pH do meio (Islam *et al.*, 2025; Veselov; Vedyagin, 2023). Essa sensibilidade às condições de síntese, permite que xerogéis tenham microporos, mesoporos ou uma combinação hierárquica. Isso torna esse material atrativo para aplicações na remediação de contaminantes ambientais, nos quais a porosidade, a área superficial e a acessibilidade aos sítios ativos são importantes no processo de Adsorção (Islam *et al.*, 2025)

A versatilidade estrutural dos xerogéis favorece sua aplicação ambiental, pois a arquitetura interna contínua, associada à elevada área superficial e ao controle das características de superfície, permite que interajam de forma eficiente com diferentes classes de poluentes como agrotóxicos, corantes, fármacos e contaminantes orgânicos emergentes (Riley; Chong, 2020). Além disso, a presença de grupos oxigenados na superfície do carbono, formados durante a síntese ou introduzidos de forma intencional com tratamentos posteriores, contribui para a afinidade química com moléculas polares e espécies iônicas (Veselov; Vedyagin, 2023).

O pH do meio reacional exerce influência direta sobre a cinética de polimerização e policondensação durante o processo sol–gel, o que afeta a formação das partículas primárias e o grau de interconexão da rede do gel, conforme apresentado na Figura 22. Em sistemas clássicos baseados em resorcinol–formaldeído, valores de pH mais elevados tendem a favorecer reações de condensação mais rápidas, originando estruturas compostas por partículas menores e poros mais finos, enquanto valores de pH mais baixos conduzem à formação de agregados maiores e redes mais abertas (Veselov; Vedyagin, 2023).

Figura 22 – Efeito do pH sobre a área superficial e o volume de poros dos xerogéis de carbono



Fonte: Jin; Ritter, 1997.

Após a formação do gel, a técnica de secagem representa uma etapa crítica para a preservação da estrutura porosa. No caso dos xerogéis, a secagem ocorre sob condições ambiente, o que provoca a retração do gel devido às forças capilares associadas à evaporação do solvente. Quando o gel é previamente moído, essa retração ocorre de maneira mais homogênea, reduzindo gradientes internos de tensão e contribuindo para maior reprodutibilidade das propriedades texturais do material final. Além disso, a secagem do gel moído facilita etapas subsequentes de carbonização e ativação, sendo frequentemente adotada em estudos voltados à produção de adsorventes em pó para aplicações em tratamento de água e efluentes (Riley; Chong, 2020).

Dessa forma, a combinação do pH do processo sol-gel e a forma de secagem do gel permite uma modulação das propriedades texturais dos xerogéis de carbono, como área superficial específica, volume total de poros e distribuição de tamanhos de poros. Neste contexto, Islam et al. (2025) afirma que pequenas variações no pH inicial podem resultar em materiais com características texturais distintas, mesmo quando

submetidos às mesmas condições de secagem e carbonização. Assim, o pH atua como um parâmetro para ajustes na estrutura porosa, o que permite direcionar as propriedades do material para aplicações específicas, como a adsorção de moléculas pequenas ou poluentes de maior volume molecular (Islam *et al.*, 2025; Riley; Chong, 2020).

10 OBJETIVOS

10.1 GERAL

Analisar a eficiência adsorptiva de diferentes materiais carbonáceos (carvão ativado, nanotubos de carbono e xerogéis de carbono) submetidos à oxidação com HNO_3 e subsequentes tratamentos térmicos (400, 600 e 900 °C) na remoção do herbicida glifosato em meio aquoso.

10.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar xerogéis de carbono com diferentes porosidades.
- Funcionalizar o carvão ativado, xerogéis e nanotubos de carbono.
- Realizar tratamentos térmicos seletivos a diferentes temperaturas (400, 600 e 900 °C) para promover a decomposição controlada de grupos funcionais oxigenados.
- Fazer a caracterização físico-química dos materiais.
- Determinar a capacidade de adsorção dos materiais.
- Verificar a influência do pH na capacidade de adsorção dos materiais.

11 METODOLOGIA

11.1 NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS OXIGENADOS

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas comerciais (MWCNTs) da Nanocyl™ (modelo NC7000) foram empregados como material de partida, sendo identificados como CNT-O. Conforme especificações do fabricante, esses nanotubos possuem diâmetro de aproximadamente 9,5 nm, comprimento médio de 1,5 μm e pureza de carbono em torno de 90%. A partir desse material, foram obtidas diferentes amostras modificadas por meio de tratamentos físicos e químicos conforme a metodologia descrita por Rocha *et al.*, (2017).

Com o objetivo de investigar a influência de grupos superficiais contendo oxigênio na adsorção do glifosato, os CNTs comerciais foram submetidos a um processo de oxidação química. Para isso, 4 g de CNTs foram tratados com 300 mL de uma solução de ácido nítrico (HNO_3 , 65% m/m, Analar Normapur, VWR Chemicals, França) 7 mol L^{-1} , mantida à temperatura de ebulição por 5 h. No final do tratamento, o material oxidado foi lavado repetidamente com água destilada até obtenção de pH neutro. Em seguida, o sólido foi recuperado e seco em estufa a 110 °C por 24 h (Rocha *et al.*, 2017).

Para remover, de forma seletiva, os grupos oxigenados introduzidos, 1 g de amostra oxidada foi submetida a tratamento térmicos sob atmosfera inerte de nitrogênio (100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$). O aquecimento foi realizado a uma taxa de 10 °C min^{-1} até diferentes temperaturas finais (400, 600 e 900 °C), nas quais os materiais foram mantidos por 1 h. As amostras resultantes foram denominadas CNT-400, CNT-600 e CNT-900 (Rocha *et al.*, 2017).

11.2 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado foi adquirido comercialmente (Norit GAC 1240 Plus) e submetido à moagem e peneiramento, sendo selecionadas partículas com tamanho entre 0,1 e 0,3 mm denominadas AC-O, que foram usadas para os tratamentos subsequentes. A oxidação foi realizada num Soxhlet de 250 mL contendo 9 g de amostra. O sistema foi acoplado a um condensador e a um balão contendo 200 mL de solução de HNO_3 6 mol L^{-1} . A mistura foi aquecida até ebulição e mantida sob refluxo por 6 h. No final do processo, o material foi lavado com água destilada até pH

neutro e, em seguida, seco na estufa a 110 °C por 24 h, sendo assim, definido como AC-OXI (Graça *et al.*, 2024; Sampaio *et al.*, 2022).

O tratamento térmico foi realizado com 1 g do carvão ativado oxidado a temperaturas de 400, 600 e 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (vazão de 100 Ncm³ min⁻¹), em um reator tubular. O material foi mantido na temperatura final por 1 h sob fluxo contínuo de nitrogênio, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente (Graça *et al.*, 2024; Sampaio *et al.*, 2022). As amostras resultantes foram denominadas AC-400, AC-600 e AC-900.

11.3 XEROGEL DE CARBONO

Os xerogéis de carbono foram obtidos conforme o procedimento descrito por Figueiredo *et al.* (2011) e Orge *et al.* (2009), sendo que foram adicionados 40 mL de água destilada a 25 g de resorcinol (C₆H₆O₂, 98%, Sigma-Aldrich), seguido por 34 mL de formaldeído (formaldeído em solução (CH₂O, 37% m/m, Sigma-Aldrich), mantendo-se a agitação durante todo processo. O pH da solução foi ajustado para 5,5 e 6,0 com a adição de algumas gotas de hidróxido de sódio (NaOH, 98,6%, Analar Normapur, VWR Chemicals) 2 mol L⁻¹.

A formação do gel ocorreu num banho a 85 °C durante 3 dias. Posteriormente, o material obtido foi fragmentado e submetido à secagem em estufa por 4 dias, com a seguinte programação: 60 °C no primeiro dia, 80 °C no segundo, 100 °C no terceiro e 120 °C no quarto dia. Após a secagem, o gel foi carbonizado em atmosfera de nitrogênio (100 Ncm³ min⁻¹) a 800 °C, utilizando um forno tubular.

O processo de aquecimento foi realizado com taxa constante de 2 °C min⁻¹, em etapas: aquecimento até 150 °C com patamar de 2 h; elevação até 400 °C com manutenção por 1 h; aquecimento até 600 °C com permanência de 1 h; e, por fim, aquecimento até 800 °C com permanência de 6 h. Após esse tratamento térmico, o material foi resfriado até a temperatura ambiente, assim os sólidos obtidos foram denominados XC1-O (pH=5,5) e XC2-O (pH=6,0).

Para realizar o processo de oxidação, os sólidos foram moídos e peneirados, sendo selecionadas partículas com tamanho entre 0,1 e 0,3 mm. Em seguida, a oxidação foi realizada num Soxhlet de 250 mL contendo 10 g de amostra, conectado a um condensador e a um balão com 223 mL de solução de HNO₃ 5 mol L⁻¹. O ácido foi aquecido até ebulição, sob refluxo por 6 h. Ao término do processo, a amostra foi

lavada com água destilada até atingir pH neutro, sendo denominada XC1-OXI e XC2-OXI.

O tratamento térmico consistiu no aquecimento de 1 g do carbono oxidado com ácido nítrico a temperaturas de 400 °C, 600 °C e 900 °C (taxa de aquecimento: 10 °C/min), sob atmosfera de nitrogênio (vazão: 100 Ncm³ min⁻¹), em um reator tubular, mantendo-se essa temperatura por 1 h. As amostras resultantes foram XC1-400, XC1-600, XC1-900 e XC2-400, XC2-600 e XC2-900, de acordo com a temperatura final do tratamento térmico.

11.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

11.4.1 *Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C*

A caracterização textural das amostras foi realizada por meio das isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C, obtidas utilizando um analisador Quantachrome Instruments Nova 4200, conforme descrito por Órfão *et al.* (2006) e Figueiredo *et al.* (2011). Para cada análise, foram colocadas numa célula de vidro aproximadamente 100 mg de amostra, que passaram por um processo de desgaseificação a 150 °C durante 3 h, a fim de remover as impurezas adsorvidas na superfície.

Após esse procedimento, a célula contendo a amostra foi imersa em banho de nitrogênio líquido, dando início à obtenção das isotermas de adsorção. A partir dos dados experimentais foi determinada a área superficial associada aos mesoporos (S_{meso}) pelo método t , utilizando uma isotérmica padrão previamente definida no software do equipamento. A área superficial específica total (S_{BET}) foi calculada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), enquanto o diâmetro médio dos mesoporos (dP) foram obtidos por meio da Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory – DFT). O volume total específico de poros ($V_{p, P/P_0=0.95}$) foi determinado a partir da quantidade de N₂ adsorvida em $P/P_0 = 0,95$ a partir dos dados de adsorção de N₂ (Graça *et al.*, 2024; Sampaio *et al.*, 2022).

11.4.2 *Caracterização da química superficial das amostras*

A determinação do pH_{pzc} das amostras foi realizado conforme a metodologia descrita por Órfão *et al.* (2006) e Figueiredo *et al.* (2011). Inicialmente, volumes de 10 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl, ≥99%, Sigma-Aldrich) 0,01 mol L⁻¹ foram colocados em frascos e o pH foi ajustado de 2 a 10 por meio da adição controlada de

soluções de ácido clorídrico (HCl, 37% m/m, ACS reagent) 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Posteriormente, adicionou-se 0,01 g da amostra a cada frasco, permanecendo o sistema sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Ao final desse período, o pH das soluções foi aferido novamente. O pH_{pzc} foi determinado a partir do ponto de interseção entre a curva de pH final em função do pH inicial e a reta correspondente a pH final = pH inicial. O procedimento experimental foi aplicado a todos os materiais. Ensaios em branco, sem a adição do adsorvente, também foram realizados com o objetivo de aferir possíveis interferências decorrentes da dissolução de CO₂ atmosférico.

11.5 EXPERIMENTO DE OZONIZAÇÃO

Para o ensaio de ozonização foi preparada uma solução de glifosato (C₃H₈NO₅P, Apollo Scientific) 50 mg L⁻¹, em água ultrapura, sendo o experimento conduzidos sob condições controladas em um reator semi-fechado de 1 L com agitação, conforme descrito por Montenegro-Apraez *et al.*, (2025). As condições experimentais incluíram agitação a 400 rpm, concentração de ozônio na corrente gasosa de 50 g Nm⁻³, vazão de ozônio de 150 Ncm³ min⁻¹. O volume utilizado foi de 700 mL de solução, e o tempo total de reação foi de 180 min. Durante esse período alíquotas foram coletadas em intervalos (0, 2, 5, 30, 60, 120 e 180 min) para posterior determinação da concentração do glifosato por cromatografia iônica (IC), sendo o carbono orgânico total determinado em um analisador TOC-L (Shimadzu TOC-5000A) aos 0, 60, 120 e 180 min.

A geração de ozônio ocorreu através de oxigênio de alta pureza usando um gerador de ozônio modelo BMT 802X, e sua concentração no fluxo gasoso foi regulada ajustando-se a voltagem do gerador de O₃, sendo quantificada no analisador de ozônio BMT 964. O gás ozônio foi introduzido por meio de um difusor de vidro instalado na base do reator, o que permitiu sua dispersão na fase líquida. O ozônio remanescente que não foi transferido para a solução foi conduzido para um sistema de destruição contendo solução de iodeto de potássio (KI) a 2%, a fim de garantir a decomposição segura.

11.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES POR CROMATOGRAFIA IÔNICA.

Para a obtenção das curvas cinéticas de adsorção, aproximadamente 10 mg de cada material adsorvente foram colocados em contato com 10 mL de solução aquosa de glifosato na concentração inicial de 50 mg L⁻¹. As suspensões foram acondicionadas em frascos adequados e mantidas sob agitação constante a 25 °C.

Em tempos pré-determinados (1, 2, 4, 6, 8, 16 e 24 h), os frascos correspondentes foram retirados do agitador, e as fases sólida e líquida foram separadas por centrifugação a 4500 rpm por 10 min. Após a separação, o sobrenadante foi coletado para determinação da concentração residual de glifosato na solução. Para todas as amostras, mediram-se o pH inicial e o pH final.

A partir dos experimentos cinéticos, estabeleceu-se que o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio foi de 24 h. Em seguida, as isotermas de adsorção em equilíbrio, a 25 °C, foram obtidas pela mistura, em tubos tipo Falcon fechados, de 10 mL de soluções de glifosato em diferentes concentrações (10–100 mg L⁻¹) com 10 mg de material, seguida da determinação da concentração do poluente após 24 h. Adicionalmente, para o ACO, material que apresentou maior capacidade de adsorção, avaliou-se a influência do pH. Para isso, preparou-se uma solução de glifosato com concentração de 50 mg L⁻¹, posteriormente dividida em béqueres, sendo o pH ajustado para 2, 4, 6, 8 e 10 por meio da adição de soluções de HCl 0,3 mol L⁻¹ ou NaOH 0,3 mol L⁻¹.

A quantificação do glifosato foi realizada por cromatografia iônica (Metrohm 881 Compact IC Pro, Herisau, Suíça), utilizando uma coluna aniônica apropriada (Metrosep A Supp 7 250/4, Metrohm), com fase móvel composta por carbonato de sódio (Na₂CO₃, ≥99%, Sigma-Aldrich) 3,6 mmol L⁻¹, acoplada a um sistema de amostragem automática. O fluxo foi de 0,7 mL min⁻¹, a temperatura de 45 °C e a pressão de 10 MPa, com volume de injeção de 200 µL. As seguintes soluções foram preparadas: eluente A (Na₂CO₃, 3,6 mmol L⁻¹), eluente B (água ultrapura) e solução supressora de ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95–98%, Sigma-Aldrich), 102 mmol L⁻¹ em meio aquoso.

12 RESULTADOS E DISCURSÃO

12.1 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

Os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção de equilíbrio de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 23) são apresentados na Tabela 02. Assim, é possível verificar que tratamento químico com HNO_3 e térmico, realizado na faixa de 400 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, provocaram alterações na área superficial específica total, (S_{BET}) na área mesoporosa ($S_{\neq meso}$), no volume total de poros ($V_{p, P/P0=0.95}$) e no diâmetro de poros (dP).

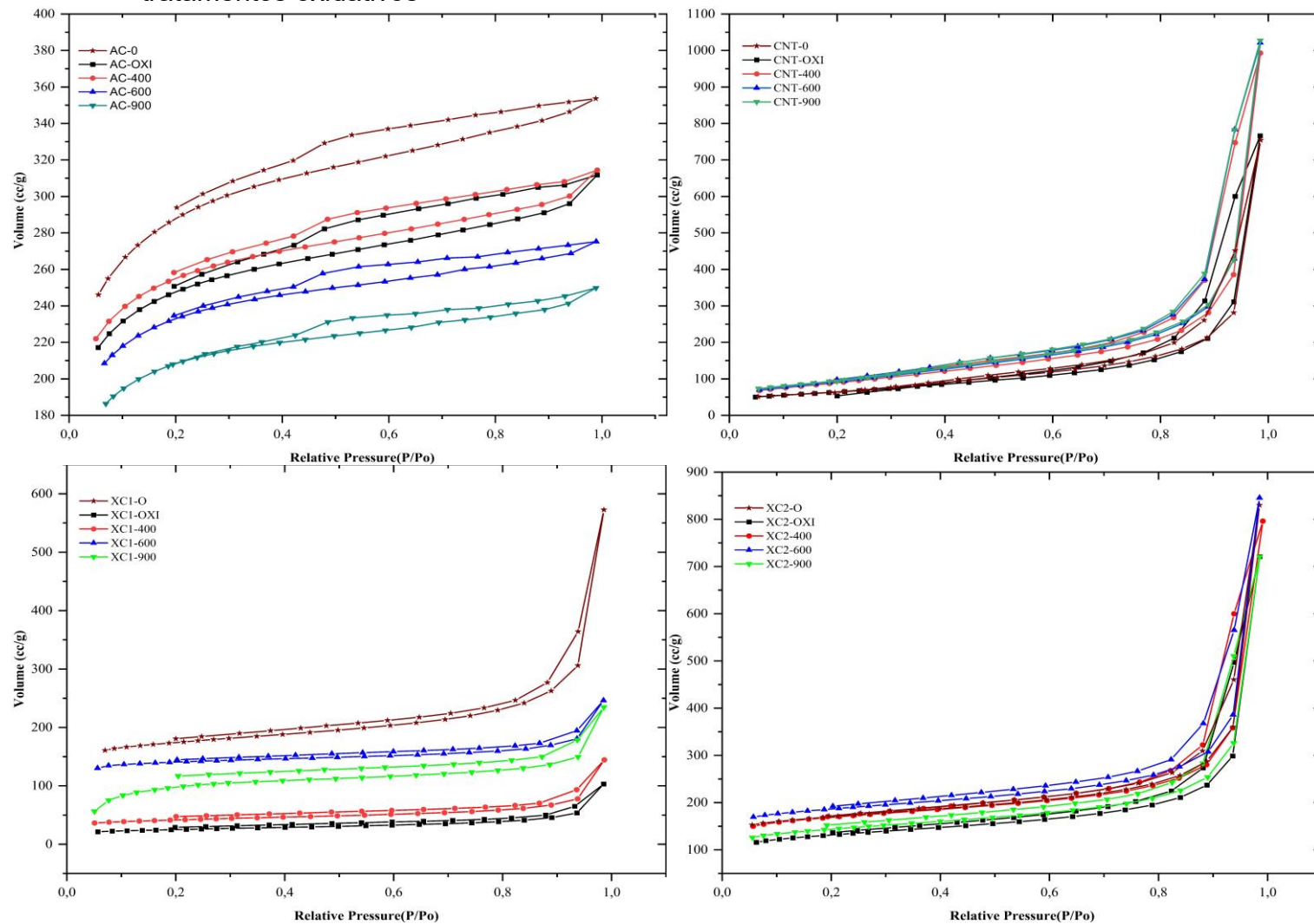
Tabela 02 – Propriedades texturais e químicas dos materiais carbonáceos utilizados no estudo de adsorção de glifosato

Sample	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$S_{\neq meso}$ ($m^2 g^{-1}$)	$V_{p, P/P0=0.95}$ ($cm^3 g^{-1}$)	dP (nm)	PHpzc	pH Final
AC-O	923	191,23	0,54	1,77	6,07	4,62±0,35
AC-OX	785	146,83	0,46	1,77	2,43	3,61±0,02
AC-400	807	140,38	0,46	1,69	2,46	3,61±0,02
AC-600	732	135,81	0,42	1,77	4,51	4,50±0,14
AC-900	653	105,71	0,37	1,77	6,09	4,29±0,10
CNT-O	234	-	0,44	4,90	6,05	3,59±0,06
CNT-OX	227	-	0,48	22,94	2,43	3,49±0,07
CNT-400	326	-	0,60	22,94	2,56	3,58±0,07
CNT-600	340	-	0,66	22,94	5,91	3,60±0,04
CNT-900	348	-	0,66	22,94	6,25	3,74±0,07
XC1-O	544	179,06	0,47	1,77	6,12	3,53±0,05
XC1-OXI	82	45,01	0,08	2,42	2,09	3,18±0,02
XC1-400	137	56,33	0,12	2,42	2,14	3,42±0,06
XC1-600	444	65,09	0,28	1,77	5,47	3,51±0,03
XC1-900	342	141,71	0,23	2,42	6,41	3,53±0,03
XC2-O	542	223,19	0,56	1,77	6,09	3,32±0,03
XC2-OXI	423	207,40	0,46	1,77	2,45	3,48±0,04
XC2-400	539	221,07	0,93	1,77	2,59	3,63±0,13
XC2-600	591	231,61	0,60	1,77	5,23	3,45±0,14
XC2-900	463	212,21	0,50	1,77	6,16	3,67±0,16

Fonte: Autor (2026).

Os resultados da Tabela 02 mostram que o carvão ativado original (AC-O) apresenta a maior área superficial específica (S_{BET}) entre os materiais, característica típica de carvões ativados altamente microporosos. No entanto, após oxidação com HNO_3 (AC-OXI), há uma redução da S_{BET} e do volume total de poros ($V_{p, P/P0=0.95}$). Um comportamento semelhante foi observado para os xerogéis de carbono originais (XC1-O e XC2-O) que apresentaram áreas BET intermediárias com contribuições mesoporosas ($S_{\neq meso} = 179$ e $223\text{ }m^2\text{ }g^{-1}$), caracterizando estruturas hierarquicamente mais abertas que carvões ativados convencionais. Esta porosidade controlável decorre do pH de síntese (5,5 e 6,0), que permite modular a densidade reticular durante a policondensação resorcinol-formaldeído e, consequentemente, o desenvolvimento da rede porosa.

Figura 23 – Isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C dos materiais de carbono antes e depois de diferentes tratamentos oxidativos



Fonte: Autor (2026).

A oxidação com HNO_3 sob condições severas pode provocar colapso parcial das paredes dos poros, levando à redução do volume de microporos e da área superficial específica, conforme descrito por Sampaio *et al.* (2022). Esse efeito é atribuído à formação de grupos oxigenados ácidos, como ácidos carboxílicos e anidridos, que podem bloquear entradas porosas e induzir rearranjos estruturais locais durante a hidrólise ácida (Pereira *et al.*, 2003). Para os xerogéis, a oxidação com HNO_3 teve impacto distinto nas propriedades texturais, pois XC1-OXI sofreu maior redução de S_{BET} , o que indica colapso parcial da rede e/ou bloqueio severo de entradas porosas, já XC2-OXI preservou a textura original, apresentando poucas variações em S_{BET} .

Os tratamentos térmicos subsequentes a 400, 600, 900 °C indicam que, embora AC-400 seja ligeiramente maior que AC-OX, observa-se uma tendência progressiva de redução da S_{BET} com o aumento da temperatura, que é acompanhada pela redução de $V_p, P/P_0=0.95$ para o AC, o que mostra que tratamento térmico pós-oxidação não reconstitui a área do material original. As diferenças observadas nas áreas superficiais, em especial entre as amostras de AC podem ser explicadas por erros analíticos, visto que, para esses materiais, o equipamento apresentou um erro de $\pm 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, conforme descrito por Sampaio *et al.* (2022). Neste contexto, Orge *et al.* (2009), reporta que os tratamentos térmicos em atmosfera inerte removem grupos oxigenados da superfície, mas não restauram completamente a textura microporosa colapsada durante a oxidação inicial. Além disso, embora a decomposição térmica de grupos funcionais na faixa de 400–700 °C possa liberar parcialmente espaço poroso anteriormente bloqueado, em temperaturas mais elevadas (900 °C) ocorre rearranjo estrutural dos planos grafiticos, favorecendo contração térmica e maior ordenamento dos domínios cristalinos. Esse processo reduz a acessibilidade porosa detectada por adsorção de N_2 a -196 °C, conforme observado por Figueiredo *et al.* (2011).

Para os nanotubos de carbono (CNT), observa-se que a S_{BET} é inferior à dos carvões ativados; entretanto, há aumento progressivo da área superficial após os tratamentos térmicos, e do volume de poros $V_p, P/P_0=0.95$. Esse comportamento sugere a abertura dos tubos, desbloqueando regiões anteriormente obstruídas. O tratamento térmico promove a remoção de grupos oxigenados superficiais e reduz a aglomeração entre feixes de nanotubos, aumentando a acessibilidade estrutural (Pal *et al.*, 2026; Pereira *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2021).

Nos xerogéis de carbono, observa-se que as modificações químicas e térmicas produziram efeitos distintos na área superficial específica (S_{BET}), o que pode ser justificado pelas condições de síntese e oxidação, pois Veselov *et al.*, (2023) esclarecem que a textura e a porosidade desses materiais são influenciadas pelas condições do processo sol–gel, principalmente pelo pH e pela relação entre os precursores orgânicos. Após a oxidação com HNO_3 , verificou-se comportamento distinto, sendo que em XC1-OXI houve uma redução significativa da área superficial ($82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o que pode estar associado à introdução de grupos oxigenados superficiais, tais como carboxílicos e fenólicos, que modificam a química da superfície e podem bloquear parcialmente a acessibilidade porosa (Sousa *et al.*, 2012). No caso do XC2-OXI tem S_{BET} bem mais elevada ($423 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o que sugere maior estabilidade estrutural. Os tratamentos térmicos subsequentes promoveram recuperação parcial da área superficial, sendo atribuído à decomposição térmica dos grupos oxigenados (Figueiredo *et al.*, 2012). Entretanto, em temperaturas mais elevadas ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) observa-se nova redução da S_{BET} , o que pode ser relacionado com o rearranjo estrutural da matriz carbonácea e possível contração térmica da rede porosa (Orge *et al.*, 2009).

O diâmetro médio dos poros dos carvões ativados permaneceu constante, cerca de $1,7 \text{ nm}$, mesmo após os tratamentos, o que indica que a escala estrutural dos poros não foi afetada, apesar das variações na área superficial e no volume poroso. Por outro lado, os xerogéis de carbono, tem valores distintos devido às condições de síntese, sendo que os XC1 apresentaram maiores diâmetros, situando-se na faixa mesoporosa, enquanto os XC2 exibiram dP mais próximos de $1,7 \text{ nm}$, compatíveis com uma estrutura micro–mesoporosa mais compacta. Adicionalmente, os valores de dP obtidos para os CNT indicam predominância de meso/macroporos associados a espaços intertubos e regiões interpartículas, o que é característico de materiais nanotubulares nos quais a maior parte do volume de poros decorre do espaço livre nos feixes de nanotubos, isto é, porosidade majoritariamente externa/interestrutural, e não de microporosa intrínsecos na parede do tubo (Rocha *et al.*, 2017).

Neste contexto, Zang *et al.*, (2025) afirmam que o dP é importante para a adsorção de moléculas em solução, pois o tamanho ajustável de poros, a grande área superficial e o volume de poros influenciam as aplicações de adsorção e separação em carbonos mesoporosos. Além disso, a capacidade de adsorção se

correlaciona com a área superficial e o volume de microporos, mostrando que tais propriedades estruturais afetam diretamente o desempenho adsorptivo (Mochizuki *et al.*, 2025). Essas mudanças de diâmetro de poro observadas entre os materiais e após os respectivos tratamentos, quando combinadas com as variações de outras propriedades texturais pode favorecer a acessibilidade de moléculas como o glifosato.

Em contraste com as pequenas alterações nas propriedades texturais, os valores de pH_{PZC} da Tabela 1 mostram uma mudança drástica na química superficial após a oxidação. Os materiais originais (CNT-O, AC-O, XC1-O e XC2-O) apresentam superfícies próximas do neutro ($\text{pH} \sim 6$), com valores próximos entre si. Com a oxidação, observa-se acidificação em todos os materiais, com diminuição do pH_{PZC} para valores entre 2 e 3. Isso ocorre devido à introdução de grupos oxigenados de caráter ácido (principalmente ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos), que aumentam a densidade de sítios doadores de prótons e deslocam o equilíbrio de carga superficial para pHs mais baixos, reduzindo o pH_{PZC} . Com os tratamentos térmicos pós-oxidação, observa-se uma tendência de reversão parcial da acidificação, porém dependente da temperatura (Figueiredo *et al.*, 1999; Rocha *et al.*, 2017). A 400 °C, todas as amostras são altamente ácidas ($\text{pH} \sim 2$), o que sugere a presença de uma grande quantidade de grupos oxigenados. Já a 600 °C, ocorre um aumento do pH_{PZC} , indicando que há uma remoção substancial de grupos mais lábeis termicamente. A 900 °C, os valores retornam a uma condição próxima à dos materiais originais com pH acima de 6, o que é coerente com a decomposição progressiva de espécies oxigenadas e com o aumento relativo de caráter básico superficial (Rocha *et al.*, 2011; Szymański *et al.*, 2002).

No contexto da adsorção de glifosato, o ponto de carga zero (pH_{PZC}) dos materiais adsorventes torna-se ainda mais importante. Isso decorre do fato de o glifosato ser um composto anfotérico, cuja estrutura molecular apresenta caráter zwitteriônico, composta por um grupo amina localizado na região central da molécula, além de sítios ácidos associados ao grupo fosfônico e a grupos carboxílicos posicionados nas extremidades. Em função dessa configuração, a molécula pode exibir simultaneamente cargas positivas e negativas, cuja distribuição espacial e intensidade dependem do pH do meio. As cargas de natureza positiva estão associadas principalmente ao grupo amina protonado, enquanto as cargas negativas

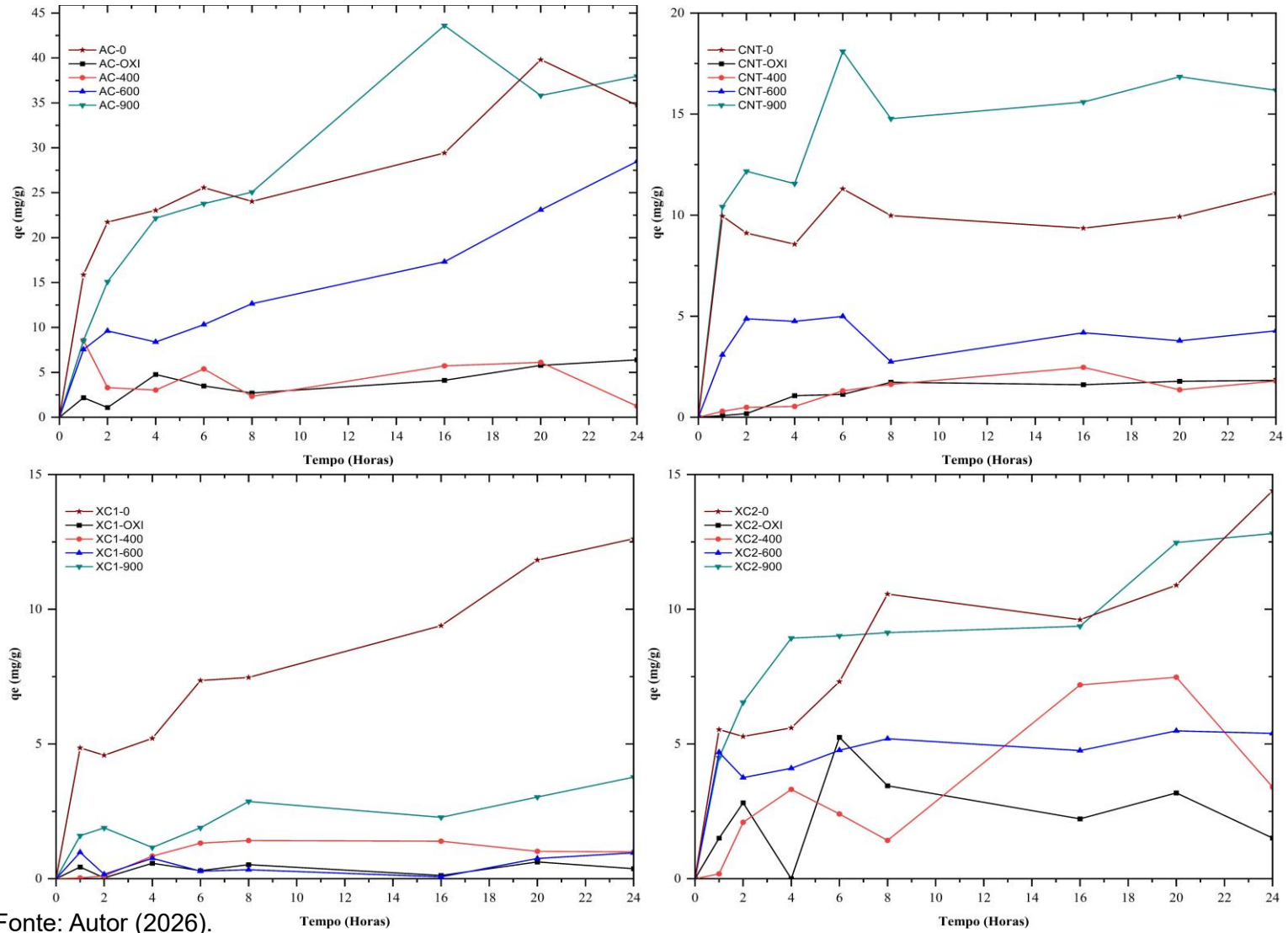
estão associadas aos grupos fosfonato e carboxilato (Diel *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2018; Marin *et al.*, 2019; Ramrakhiani *et al.*, 2019).

O glifosato apresenta um conjunto de constantes de dissociação ácido–base bem definidas ($pK_a = 0,78; 2,29; 5,96$ e $10,98$), refletindo sua complexa especiação em função do pH. Em condições extremamente ácidas ($pH < 0,78$), a molécula encontra-se positivamente carregada devido à protonação do grupo amina. No intervalo de pH entre 0,78 e 2,29, predomina uma condição de carga global próxima da neutralidade, resultante do equilíbrio entre a protonação do grupo amina e a dissociação parcial dos grupos fosfônicos. Acima de pH 2,29, ocorre um aumento progressivo das espécies aniônicas, tornando a carga global do glifosato predominantemente negativa em toda a faixa de pH mais elevada (Diel *et al.*, 2021; Herath *et al.*, 2019; Marin *et al.*, 2019).

12.2 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A REMOÇÃO DO GLIFOSATO

A Figura 24 mostra perfis cinéticos de adsorção de glifosato para os carvões ativados (AC), nanotubos de carbono (CNT) e xerogéis de carbono (XC1 e XC2). Para todos os materiais, observa-se regime transiente rápido nas primeiras horas seguido de aumento mais lento. Isso indica que a adsorção é inicialmente controlada pela ocupação de sítios mais acessíveis, com posterior contribuição de difusão intrapartícula e preenchimento de poros menos acessíveis, comportamento típico de adsorção em materiais carbonáceos meso/microporosos (Benjelloun *et al.*, 2021; Bocça *et al.*, 2023).

Figura 24 – Perfis cinéticos de remoção de glifosato de adsorção de glifosato em materiais de carbono



Fonte: Autor (2026).

Para os carvões ativados, observa-se que as amostras AC-O e AC-900 apresentam os maiores valores de capacidade de adsorção (q_e), com crescimento contínuo ao longo do tempo e máximos entre 16 e 24 h, enquanto AC-OXI e AC-400 têm valores inferiores, sendo que o AC-600 apresentou desempenho intermédio. Essa tendência é coerente com a interação entre o pH final das suspensões (3,6–4,6) e o pH_{PZC} dos materiais, pois em condições em que $pH < pH_{PZC}$, a superfície tende a ser positivamente carregada, o que favorece a adsorção de espécies aniônicas por contribuição eletrostática; já para $pH > pH_{PZC}$, predomina carga superficial negativa, o que pode ser desfavorável para ânions (Órfão *et al.*, 2006). Assim, AC-O e AC-900 ($pH_{PZC} \sim 6$) permanecem majoritariamente positivos no pH do ensaio, favorecendo a adsorção do glifosato que se apresenta na forma aniônico/zwitteriônico, enquanto a oxidação com HNO_3 desloca o pH_{PZC} para $\sim 2,4$, tornando AC-OXI e AC-400 negativamente carregados no pH experimental, o que resulta em repulsão eletrostática e redução do desempenho adsorptivo, pois, conforme demonstrado por Hena *et al.*, (2025) existe uma forte dependência da remoção de glifosato em carvão ativado com o pH e o estado de carga superficial. Além disso, a oxidação introduz grupos oxigenados ácidos e simultaneamente causa redução de microporosidade, o que limita o acesso a sítios internos e prejudica a capacidade Adsorptiva (Jaramillo *et al.*, 2010).

Para os nanotubos de carbono, verifica-se que o CNT-900 apresentou a maior capacidade de adsorção, enquanto os CNT-OXI e CNT-400 exibiram valores baixos. O CNT-O mostrou desempenho intermédio, enquanto para o CNT-600 tem adsorção moderada. Considerando que o pH final das suspensões com CNT variou entre aproximadamente 3,3 e 3,7, materiais com pH_{PZC} próximo de 6 (CNT-O e CNT-900) tendem a apresentar superfície positivamente carregada, favorecendo a captura do glifosato. Já os CNTs oxidados, com pH_{PZC} em torno de 2,4–2,6, permanecem carregados negativamente nessas condições, o que justifica a baixa adsorção observada. Neste contexto, o estudo de Diel *et al.*, (2021) que usa CNT para a remoção de glifosato corrobora que a química superficial e o ponto de carga zero são determinantes para o desempenho adsorptivo em meios aquosos ácidos.

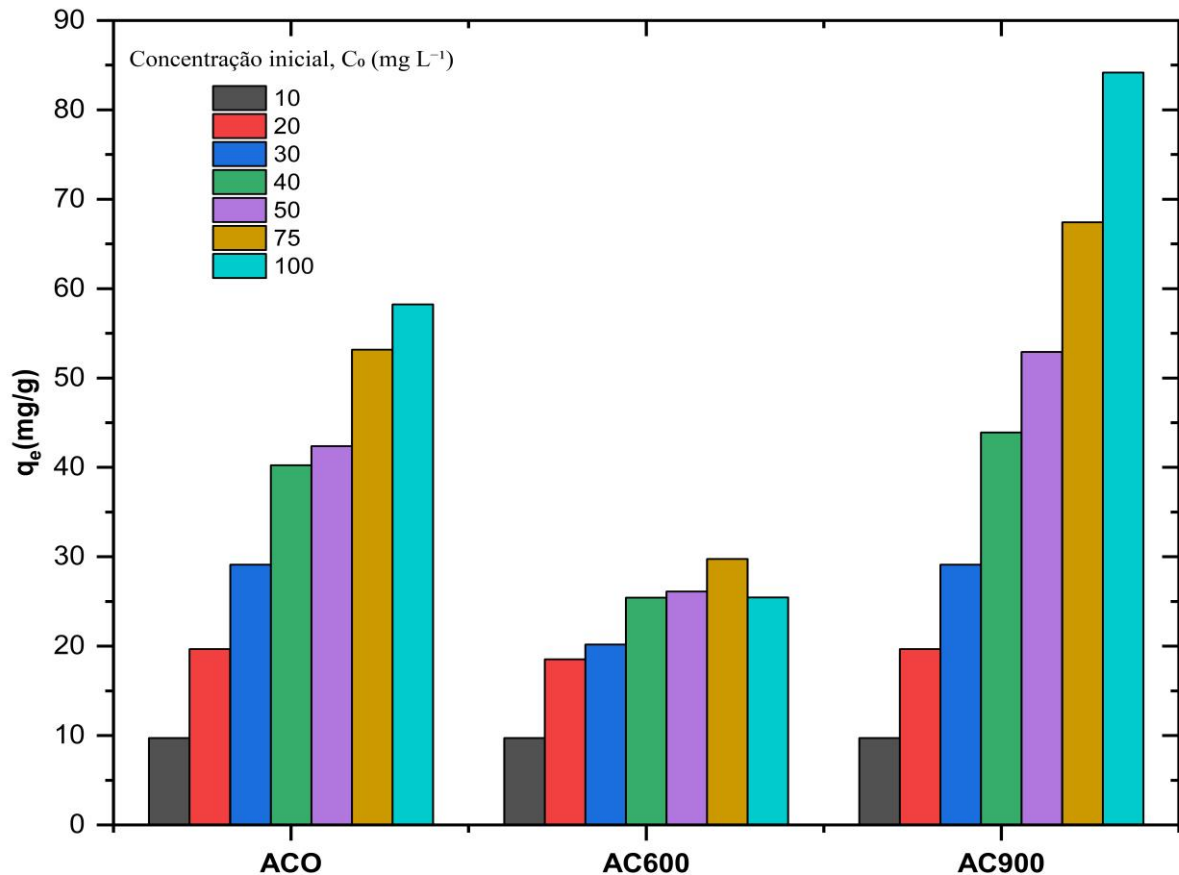
Os xerogéis de carbono, apresentam uma capacidade de adsorção inferior àquela registrada para os carvões ativados e nanotubos de carbono; entretanto, o

desempenho mostrou-se fortemente dependente da arquitetura estrutural e da estabilidade da rede carbonácea após os processos de oxidação e tratamento térmico. O XC1-O apresentou aumento contínuo de q_e ao longo do tempo, atingindo o maior valor da série XC1, com q_e próximo de 12 mg g^{-1} , enquanto que os restantes XC1 exibiram valores inferiores a $1,5 \text{ mg g}^{-1}$. Embora se verifique que em XC1-900 há uma melhoria ($q_e \sim 3 \text{ mg g}^{-1}$), o seu desempenho permanece inferior ao do material original. Esse comportamento pode ser atribuído à combinação entre acidificação superficial ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 2,1$) e perda expressiva de acessibilidade porosa, conforme indicado pela caracterização textural, fatores que tendem a limitar tanto a cinética quanto a capacidade de adsorção em materiais carbonáceos oxidados. Resultados semelhantes foram descritos para biochars e xerogéis oxidados, nos quais o aumento excessivo de grupos oxigenados ácidos leva à redução da adsorção de agrotóxicos aniônicos por repulsão eletrostática e bloqueio de poros (Demiral *et al.*, 2021; Wolak, Orzechowska-Zięba, 2024).

Para a série XC2, observa-se que XC2-O e XC2-900 apresentaram as maiores capacidades de adsorção ao final de 24 h, com valores de q_e entre 12 e 15 mg g^{-1} , enquanto as restantes exibiram q_e inferiores a 7 mg g^{-1} . Assim como observado para as demais famílias de materiais, o melhor desempenho dos xerogéis originais e tratados a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ está associado a um equilíbrio favorável entre pH_{PZC} próximo do neutro, manutenção da acessibilidade porosa e menor densidade de grupos oxigenados ácidos, condição considerada ideal para a adsorção de agrotóxicos aniônicos em meio aquoso ácido (De Souza; Dias Ferreira, 2024).

Considerando que os materiais AC-O, AC-600 e AC-900 apresentaram os melhores desempenhos no ensaio inicial de adsorção, foi avaliado o efeito da concentração inicial de glifosato na capacidade Adsorptiva desses materiais. Para isso, foram conduzidos ensaios de adsorção com tempo de contato de 24 h, utilizando diferentes concentrações iniciais do contaminante. Esse procedimento permitiu avaliar como a disponibilidade de moléculas de adsorbato na solução influencia a ocupação dos sítios ativos e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção em equilíbrio. Os valores de q_e obtidos para as diferentes concentrações iniciais de glifosato são apresentados na Figura 25.

Figura 25 – capacidade de adsorção (q_e) obtida após 24 h de contato em função da concentração inicial de glifosato.



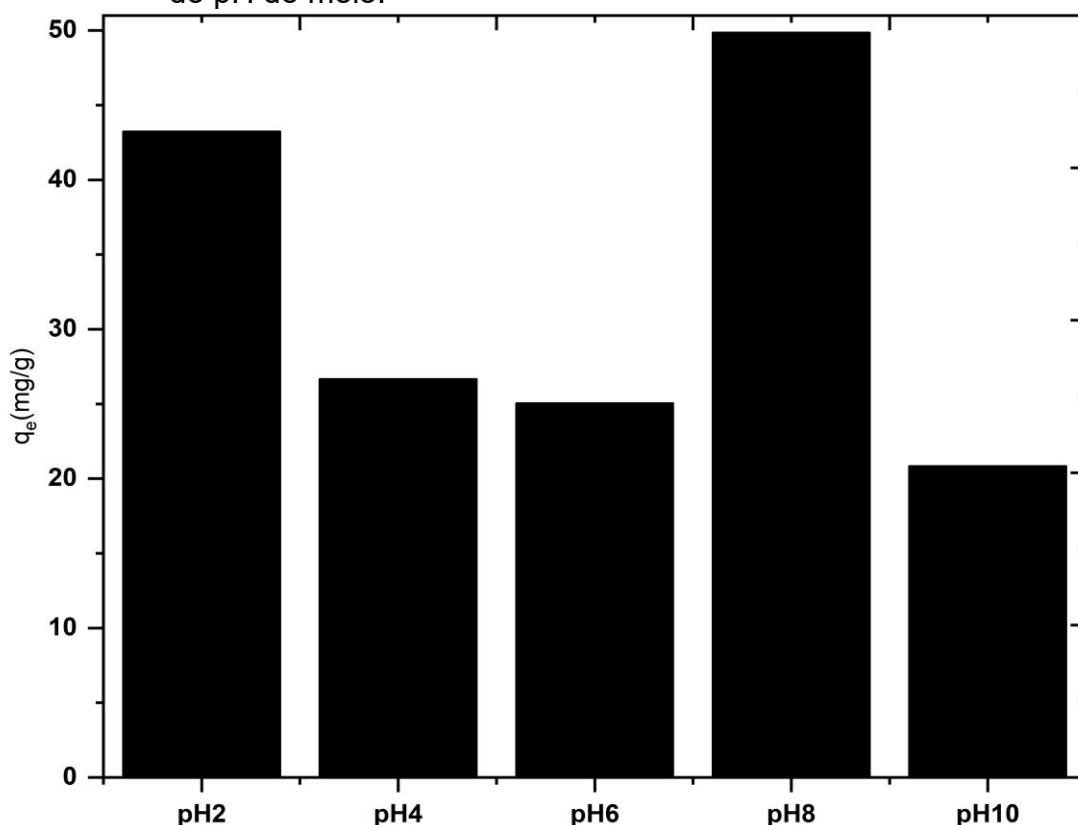
Fonte: Autor (2026).

Observa-se na Figura 24 que a capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) aumentou com o aumento da concentração inicial de glifosato. O AC900 apresentou remoção de ~100% para concentrações iniciais de até 50 mg L⁻¹, enquanto que com o ACO foi com uma concentração de 40 mg L⁻¹. À medida que se aumenta a concentração, existe um incremento progressivo dos valores de q_e , sendo que ACO e AC900 atingiram capacidades máximas de aproximadamente 58,2 mg g⁻¹ e 84,2 mg g⁻¹, respectivamente. Esse comportamento é típico em sistemas de adsorção em fase líquida, pois as concentrações iniciais mais elevadas aumentam o gradiente de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, favorecendo o transporte de massa e a ocupação dos sítios ativos disponíveis (Foo, Hameed, 2010). Em contraste, o material AC600 apresentou incremento mais discreto da capacidade adsorptiva, com valores máximos de q_e próximos de 29,7 mg g⁻¹, o que pode indicar limitação de sítios ativos ou menor acessibilidade da estrutura porosa. Nesse sentido, Rouquerol *et al.* (2013) afirma que a capacidade de adsorção em materiais carbonáceos está diretamente relacionada ao desenvolvimento da microporosidade e

à acessibilidade da rede porosa, fatores que são influenciados pelos tratamentos térmicos aplicados, o que justifica os melhores resultados para o tratamento térmico de 900 °C, que favoreceu o desempenho adsorptivo, possivelmente devido à reorganização estrutural e maior disponibilidade de sítios de adsorção.

A fim de avaliar a influência do pH da solução na capacidade de adsorção, realizou-se ensaios utilizando o carvão ativado original (ACO), com concentração inicial do contaminante de 50 mg L⁻¹ e tempo de contato de 24 h. Os valores de capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) obtidos em diferentes condições de pH são apresentados na Figura 25.

Figura 26 – capacidade de adsorção (q_e) obtida após 24 h de contato em função do pH do meio.



Fonte: Autor (2026).

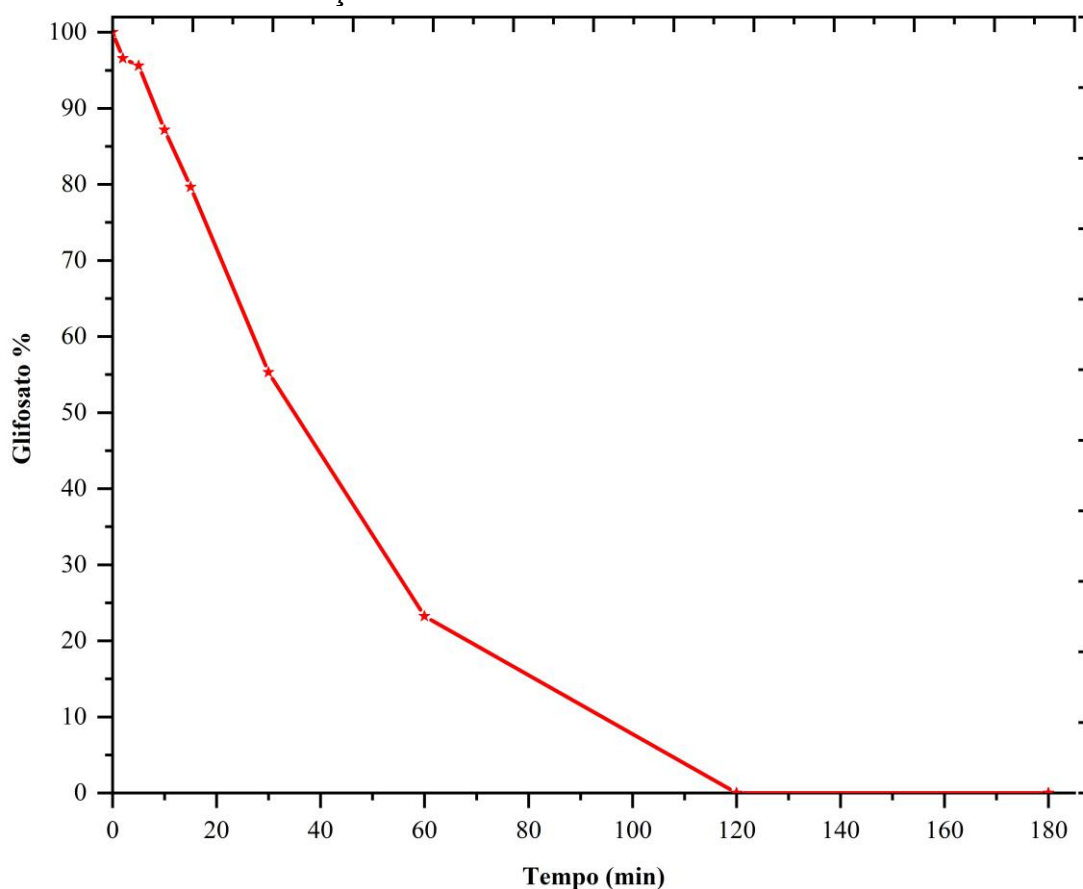
Observa-se que a capacidade de adsorção do glifosato sofreu influência do pH da solução, com valores de aproximadamente 43 mg g⁻¹ em pH 2, diminuindo para cerca de 25–27 mg g⁻¹ em pH 4–6, atingindo o valor máximo próximo de 50 mg g⁻¹ em pH 8, e reduzindo novamente para aproximadamente 21 mg g⁻¹ em pH 10. O glifosato apresenta diferentes estados de ionização dependendo do pH da solução, podendo existir em formas catiônicas, zwitteriônicas ou aniônicas. Neste contexto, Silva *et al.*, (2026) afirmam que a especiação do glifosato depende do pH da solução,

o qual determina as interações eletrostáticas entre as moléculas do herbicida e a superfície do adsorvente. Em condições próximas à neutralidade ou ligeiramente alcalinas, podem ocorrer interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais do glifosato e os grupos superficiais do carvão ativado, favorecendo o processo adsorptivo. Esse comportamento é consistente com os resultados obtidos, nos quais o maior valor de capacidade de adsorção foi observado em pH 8, enquanto em pH 10 ocorreu redução da adsorção, o que pode ser devido ao aumento da repulsão eletrostática entre as espécies aniônicas do glifosato e a superfície negativamente carregada do adsorvente (Silva *et al.*, 2026).

12.3 TESTE DE OZONIZAÇÃO

Os resultados obtidos no ensaio de ozonização simples indicam uma rápida degradação do glifosato ao longo do tempo de reação, conforme apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Degradação do glifosato (%) em função do tempo durante o processo de ozonização



Fonte: Autor (2026).

Observa-se que a fração relativa do herbicida diminuiu 55,29% em 30 min, 23,24% em 60 min e desapareceu após 120 min de tratamento. Isso mostra que o ozônio é eficaz na decomposição da molécula de glifosato. Neste sentido, Castrejón-Godínez *et al.*, (2021) afirmam que a oxidação por ozonização pode tratar de forma eficiente águas residuais contendo baixas concentrações de glifosato no menor tempo possível, com taxa de remoção de glifosato (>99) com o uso simultâneo de O_3 e H_2O_2 (Jönsson *et al.*, 2013). A degradação pode ocorrer por oxidação direta ou indireta mediada por radicais hidroxila formados durante a decomposição do O_3 em solução aquosa, os quais apresentam elevado potencial oxidante (Castrejón-Godínez *et al.*, 2021; Feng, Soric, Boutin, 2020).

A análise do carbono orgânico pelo método NPOC mostrou uma redução gradual da carga orgânica ao longo do processo, passando de $24,56 \text{ mg L}^{-1}$ no tempo inicial para $18,75 \text{ mg L}^{-1}$ em 60 min, $12,05 \text{ mg L}^{-1}$ em 120 min e $10,68 \text{ mg L}^{-1}$ em 180 min. Embora o glifosato tenha sido completamente degradado após 120 min de ozonização, a mineralização da matéria orgânica ocorreu de forma mais lenta e incompleta. Assim, Jönsson *et al.*, (2013), relata que a oxidação por ozonização pode gerar subprodutos de desinfecção nocivos. Entre essas espécies intermediárias, o AMPA é o subproduto mais relevante, pois a sua persistência no ambiente é superior à do glifosato, com sua meia-vida variando entre 23 e 958 dias (Bento *et al.*, 2016; Feng *et al.*, 2020).

13 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que as modificações químicas e térmicas influenciam as propriedades texturais e a química superficial dos materiais, o que se refletiu no desempenho adsorptivo. A oxidação promoveu acidificação da superfície e redução do pH_{pzc} , além de que, em alguns casos, levar à diminuição da área superficial e da acessibilidade porosa. Já os tratamentos térmicos favoreceram a remoção parcial de grupos oxigenados e a recuperação do caráter básico superficial e assim, melhorou a interação glifosato e os materiais.

Os ensaios de adsorção indicaram que os carvões ativados possuem o melhor desempenho entre os materiais, sendo que as amostras AC-O e AC-900 se destacaram, pois têm os maiores q_e de glifosato, já entre os nanotubos de carbono, a amostra CNT-900 foi a mais eficiente. Os xerogéis de carbono apresentaram desempenho muito baixo, com grande dependência da estabilidade estrutural e da arquitetura porosa após os tratamentos. Os resultados também evidenciaram a influência do pH na adsorção do glifosato, com melhor desempenho observado em condições próximas de alcalinas, assim como em superfícies com maior acessibilidade porosa, pH_{pzc} mais elevado e menor densidade de grupos oxigenados ácidos, favorecendo a adsorção do herbicida.

Além da adsorção, o estudo também avaliou a degradação do glifosato por ozonização, sendo possível observar a degradação completa da molécula do herbicida após 120 min de tratamento. Entretanto, a redução parcial do carbono orgânico não foi completa, o que sugere a formação de subprodutos intermediários. Assim, para trabalhos futuros sugere-se a integração de processos de tratamento, combinando etapas oxidativas e processos de adsorção, podendo assim obter uma eficiência total na remoção desse contaminante.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Thamer Adnan *et al.* Functionalized multi-walled carbon nanotubes for oil spill cleanup from water. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 24, n. 2, p. 519-541, 2022.

AGROLINK. **Cenário atual do uso dos agrotóxicos**. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/tecnologia-de-aplicacao/aspectos-gerais/cenario-atual-do-uso-dos-agrotoxicos_479334.html. Acesso em: 13 jan. 2025.

AGUIAR, C.; CAMPS, I. Exploring the potential of boron-nitride nanobelts in environmental applications: Greenhouse gases capture. **Surfaces and Interfaces**, v. 52, p. 104874, 2024.

ALBRIGHT, Thomas A.; BURDETT, Jeremy K.; WHANGBO, Myung-Hwan. **Orbital interactions in chemistry**. John Wiley & Sons, 2013.

ALDER, Lutz *et al.* Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC–MS or LC–MS/MS? **Mass spectrometry reviews**, v. 25, n. 6, p. 838-865, 2006.

ALIGAYEV, Amil *et al.* Morphology and topography of nanotubes. *In: Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology*. Woodhead Publishingp. 355-420, 2022.

ALOTHMAN, Zeid Abdullah; WABAIDUR, Saikh Mohammad. Application of carbon nanotubes in extraction and chromatographic analysis: a review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 633-651, 2019.

ÁLVAREZ BAYONA, María Angélica *et al.* Occurrence of glyphosate in surface and drinking water sources in Cúcuta, Norte de Santander, and its removal using membrane technology. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, p. 941836, 2022.

ANDRADE SEGANTINE, Arieli Santos; SILVA GONÇALVES, Arlan. Estudo por métodos semi-empíricos e dinâmica molecular de polímeros carreadores de antibióticos. **Revista Ifes Ciência**, v. 6, n. 2, p. 262-278, 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Nota Técnica nº 23/2018**: Nota técnica preliminar sobre as conclusões da reavaliação do Glifosato, 2019.

ANVISA^a. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Nota Técnica no 12/2020**: Conclusões da Reavaliação do Glifosato, 2020.

ANVISA^b. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução- RDC nº 441, de 2 de dezembro de 2020**. Dispõe sobre a manutenção do ingrediente ativo Glifosato em produtos agrotóxicos no País, determina medidas de mitigação de riscos à saúde e alterações no registro decorrentes da sua reavaliação toxicológica, 2020.

ARABIAN, Tahereh; AMJAD-IRANAGH, Sepideh; HALLADJ, Rouein. Molecular dynamics simulation study of doxorubicin adsorption on functionalized carbon nanotubes with folic acid and tryptophan. **Scientific reports**, 2021, 11.1: 24210.

ARAÚJO, Wanderson, *et al.* Quantum simulations and experimental insights into glyphosate adsorption using graphene-based nanomaterials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 16.24: 31500-31512, 2024.

ARMSTRONG, Gregory SJ *et al.* Dialogue on analytical and ab initio methods in attoscience. **The European Physical Journal D**, v. 75, n. 7, p. 209, 2021.

ARORA, Bharti; ATTRI, Pankaj. Carbon nanotubes (CNTs): a potential nanomaterial for water purification. **Journal of Composites Science**, v. 4, n. 3, p. 135, 2020.

BADER. **Atoms in molecules: a quantum theory (international series of monographs on chemistry 22)**. Clarendon. 1994.

BANNWARTH, Christoph *et al.* Extended tight-binding quantum chemistry methods. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 11, n. 2, p. e1493, 2021.

BANNWARTH, Christoph; EHLERT, Sebastian; GRIMME, Stefan. GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. **Journal of chemical theory and computation**, v. 15, n. 3, p. 1652-1671, 2019.

BARREIRO, E. J. *et al.* Modelagem Molecular: Uma Ferramenta para o Planejamento Racional de Fármacos em Química Medicinal. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 300–310, 1997.

BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M.; MIRANDA, A. L. P.; RODRIGUES, C. R. A Química Medicinal de N-acilidrazonas: novos compostos-protótipos de fármacos analgésicos, anti-inflamatórios e anti-trombóticos. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 129–148, 2002.

BARREJÓN, Myriam *et al.* Cross-linked carbon nanotube adsorbents for water treatment: tuning the sorption capacity through chemical functionalization. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 13, p. 12920-12930, 2019.

BARRETO, Luiza Santos *et al.* Toxicity of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) to the early stages of development of *Steindachneridion melanoderdatum*, an endangered endemic species of Southern Brazil. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 102, p. 104234, 2023.

BAUGHMAN, Ray H.; ZAKHIDOV, Anvar A.; DE HEER, Walt A. Carbon nanotubes--the route toward applications. **science**, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.

BECKE, Axel D.; EDGECOMBE, Kenneth E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. **The Journal of chemical physics**, 1990, 92.9: 5397-5403.

BELCHIOR, Diana Cléssia Vieira *et al.* Impactos de agrotóxicos sobre o meio ambiente e a saúde humana. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 34, n. 1, p. 135-151, 2017

BELLO, Murilo Lamim. **Complexos formados por montmorilonita sódica / fármacos aminados: estudo do arranjo molecular de fármacos intercalados em material carreador lamelado aplicando modelagem e dinâmica molecular**. 2014. 155 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014

BENBROOK, C. M. How did the US EPA and IARC reach diametrically opposed conclusions on the genotoxicity of glyphosate-based herbicides?. **Environmental Sciences Europe**, v. 31, n. 1, p. 1-16, 2019.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 1-15, 2016.

BENJELLOUN, Mohammed et al. Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103031, 2021.

BENTO, C.P.M. *et al.* Glyphosate and AMPA distribution in wind-eroded sediment derived from loess soil. **Environmental Pollution**, v.220, p. 1079–1089, 2017.

BENTO, C.P.M. *et al.* Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. **Science of the Total Environment**, v.572, p.301–311, 2016.

BERNARDI, Arianna *et al.* Ecotoxicological effects of a synthetic and a natural insecticide on earthworms and soil bacterial community. **Environmental Advances**, v. 8, p. 100225, 2022.

BHATIA, Saurabh; BHATIA, Saurabh. Nanoparticles types, classification, characterization, fabrication methods and drug delivery applications. **Natural Polymer Drug Delivery Systems: Nanoparticles, Plants, and Algae**, p. 33-93, 2016.

BIBI, Sania, *et al.* Structure and electronic characterization of pristine and functionalized single wall carbon nanotube interacting with sulfide ion: A density functional theory approach. **Journal of Molecular Liquids**, 366: 120144, 2022.

BIELSKA, Dorota *et al.* Hybrid photosensitizer based on halloysite nanotubes for phenol-based pesticide photodegradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 125-132, 2015.

BOCÇA, Mariana et al. Biochar-based adsorbents for pesticides, drugs, phosphorus, and heavy metal removal from polluted water. **Separations**, v. 10, n. 10, p. 533, 2023.

BOUHARA, Safia; HAMMOUTÈNE, Dalila. Comparative Study of Glyphosate Adsorption on Armchair CNT (5.5) and BNNT (5.5): A DFT Study. **Physical Chemistry Research**, 2021, 9.3: 373-384

BROVINI, Emilia Marques et al. Glyphosate concentrations in global freshwaters: are aquatic organisms at risk?. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 43, p. 60635-60648, 2021.

BRUCKMANN, Franciele S. *et al.* Adsorption and Photocatalytic Degradation of Pesticides into Nanocomposites: A Review. **Molecules**, v. 27, n. 19, p. 6261, 2022.

BRÜHL, Carsten A.; ZALLER, Johann G. Indirect herbicide effects on biodiversity, ecosystem functions, and interactions with global changes. *In: Herbicides. Elsevier*, p. 231-272, 2021.

CALDEWEYHER, Eike et al. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *The Journal of chemical physics*, v. 150, n. 15, 2019.

CALDEWEYHER, Eike et al. Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, n. 16, p. 8499-8512, 2020.

CALDEWEYHER, Eike; BANNWARTH, Christoph; GRIMME, Stefan. Extension of the D3 dispersion coefficient model. *The Journal of chemical physics*, v. 147, n. 3, 2017.

CAMPOS-GARCIA, Janaína *et al.* Histopathological alterations in the gills of Nile tilapia exposed to carbofuran and multiwalled carbon nanotubes. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 133, p. 481-488, 2016.

CARDENAS-BENITEZ, Braulio *et al.* Covalent functionalization of carbon nanomaterials for biosensor applications: an update. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 165, n. 3, p. B103, 2018.

CARVALHO, Fernando P. Agrotóxicos, meio ambiente e segurança alimentar. *Segurança alimentar e energética*, v. 6, n. 2, pág. 48-60, 2017.

CASTREJÓN-GODÍNEZ, María Luisa et al. Glyphosate pollution treatment and microbial degradation alternatives, a review. *Microorganisms*, v. 9, n. 11, p. 2322, 2021.

CESARINO, Vivian *et al.* Carbon nanotubes modified with SnO₂ rods for levofloxacin detection. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, p. 502-508, 2014.

CHANDRASEKARAN, K.; KUMAR, R. Thilak. Análise estrutural, espectral, termodinâmica, NLO, HOMO, LUMO e NBO de fluconazol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 150, p. 974-991, 2015.

CHRISTENSEN, Anders S. *et al.* Semiempirical quantum mechanical methods for noncovalent interactions for chemical and biochemical applications. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 9, p. 5301-5337, 2016.

COELHO, Lilian Weitzel *et al.* Aplicação de mecânica molecular em química inorgânica. *Química Nova*, v. 22, n. 3, p. 396-404, 1999.

COHEN, Aron J.; MORI-SÁNCHEZ, Paula; YANG, Weitao. Insights into current limitations of density functional theory. *Science*, v. 321, n. 5890, p. 792-794, 2008.

CORAZZA, Marcela Z. *et al.* Assessment of functionalized carbon nanotubes aiming at the development of preconcentration methods of metallic ions and determination by spectrometric and electroanalytical techniques. *Química Nova*, v. 43, p. 1086-1103, 2020.

COROPCEANU, Veaceslav, *et al.* Charge transport in organic semiconductors. **Chemical reviews**, 2007, 107.4: 926-952.

COSTA, Lucio G. Toxic effects of pesticides. **Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons**, v. 8, p. 883-930, 2008.

CUI, Hongyuan, *et al.* DFT study of Zn-modified SnP3: a H₂S gas sensor with superior sensitivity, selectivity, and fast recovery time. **Nanomaterials**, 2023, 13.20: 2781.

D'ALESSANDRO, Antonella; UBERTINI, Filippo. Advanced Applications of Carbon Nanotubes in Engineering Technologies. *In: Handbook of Carbon Nanotubes*. Cham: Springer International Publishing, p. 2001-2038, 2022.

DAI, Hongjie. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. **Surface science**, v. 500, n. 1-3, p. 218-241, 2002.

DALTON, Larry R.; SULLIVAN, Philip A.; BALE, Denise H. Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects. **Chemical reviews**, v. 110, n. 1, p. 25-55, 2010.

DE ARAUJO, Leandro Goulart *et al.* Glyphosate uses, adverse effects and alternatives: focus on the current scenario in Brazil. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 45, n. 12, p. 9559-9582, 2023.

DE SOUZA, Thamiris Ferreira; DIAS FERREIRA, Guilherme Max. Biochars as adsorbents of pesticides: laboratory-scale performances and real-world contexts, challenges, and prospects. **ACS ES&T Water**, v. 4, n. 10, p. 4264-4282, 2024.

DEHGHANI, Mohammad Hadi *et al.* Optimizing the removal of organophosphorus pesticide malathion from water using multi-walled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 22-32, 2017.

DELINE, Alyssa R. *et al.* Influence of oxygen-containing functional groups on the environmental properties, transformations, and toxicity of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 20, p. 11651-11697, 2020.

DEMIRAL, İlknur; SAMDAN, Canan; DEMIRAL, Hakan. Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, p. 100873, 2021.

DEMONTÉ, L. D. *et al.* Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 34-43, 2018.

DHANANJAYAN, V.; JAYAKUMAR, S.; RAVICHANDRAN, B. Conventional methods of pesticide application in agricultural field and fate of the pesticides in the environment and human health. *In: Controlled release of pesticides for sustainable agriculture*. Springer, Cham, p. 1-39, 2020.

DHANANJAYAN, V.; RAVICHANDRAN, B. Occupational health risk of farmers exposed to pesticides in agricultural activities. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 4, p. 31-37, 2018.

DIEL, Júlia C. *et al.* Carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles and their application as an adsorbent for the glyphosate removal in an aqueous matrix. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105178, 2021.

DIEL, Júlia C. *et al.* Green synthesis of carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles: Characterization and application in glyphosate adsorption. **Chemosphere**, v. 283, p. 131193, 2021.

DONG, Wei *et al.* Hydrogen bonds between the oxygen-containing functional groups of biochar and organic contaminants significantly enhance sorption affinity. **Chemical Engineering Journal**, v. 499, p. 156654, 2024.

DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Unusual properties and structure of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, n. 1, p. 247-278, 2004.

DUBEY, Rama, *et al.* Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. **Nanoscale Advances**, 3.20: 5722-5744, 2021.

DUNG, N.T.; THAO, V. D.; HUY, N. N. Decomposition of glyphosate in water by peroxymonosulfate activated with CuCoFe-LDH material. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 813-822, 2021.

ESFAHANI, Milad Rabbani *et al.* Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. **Separation and Purification Technology**, v. 213, p. 465-499, 2019.

ESPINOSA, Enrique; MOLINS, Elies; LECOMTE, Claude. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. **Chemical physics letters**, 1998, 285.3-4: 170-173.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA). Peer review of the pesticide risk assessment of the potential endocrine disrupting properties of glyphosate. **EFSA Journal**, v. 15, n. 9, p. e04979, 2017.

FEDOROV, Igor. Topological Analysis of Electron Density in Graphene/Benzene and Graphene/hBN. **Materials**, 2025, 18.8: 1790.

FENG, D.; SORIC, A.; BOUTIN, O. Treatment technologies and degradation pathways of glyphosate: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 742, p. 140559, 2020.

FIGUEIREDO, J. L. Carbon xerogels for catalytic applications Xerogels de carbón para aplicaciones catalíticas. **Bol. Grupo Español Carbón**, p.12-17, 2012

FIGUEIREDO, J. L. *et al.* Adsorption of dyes on carbon xerogels and templated carbons: influence of surface chemistry. **Adsorption**, v. 17, n. 3, p. 431-441, 2011.

FIGUEIREDO, J. L. *et al.* Modification of the surface chemistry of activated carbons. **carbon**, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, 1999.

FILIPPI, Iohanna *et al.* Glyphosate and AMPA in saliva and other traditional human matrices. New findings for less invasive biomonitoring to the exposure to pesticides. **Environmental Advances**, v. 15, p. 100474, 2024

FIYADH, Seef Saadi *et al.* Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 783-793, 2019.

FLEEGER, John W. How do indirect effects of contaminants inform ecotoxicology? A review. **Processes**, v. 8, n. 12, p. 1659, 2020.

FOCK, Vladimir. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 1, p. 126-148, 1930.

FONSECA, E. C.M. *et al.* Investigation of the target-site resistance of EPSP synthase mutants P106T and T102I/P106S against glyphosate. **RSC Advances**, v. 10, n. 72, p. 44352-44360, 2020.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1-3, p. 1-11, 2010.

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FORBES, V. E.; PALMQVIST, A.; BACH, L. The use and misuse of biomarkers in ecotoxicology. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 25, n. 1, p. 272-280, 2006.

GABERELL, L.; HOINKES, C. Highly hazardous profits: How Syngenta makes billions by selling toxic pesticides. **Public Eye**, p. 1-56, 2019.

GANGEMI, S. *et al.* Occupational exposure to pesticides as a possible risk factor for the development of chronic diseases in humans. **Molecular medicine reports**, v. 14, n. 5, p. 4475-4488, 2016.

GAUS, Michael *et al.* DFTB3 Parametrization for Copper: The Importance of Orbital Angular Momentum Dependence of Hubbard Parameters. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 11, n. 9, p.4205–19, 2015.

GHASEMI, S. Alireza *et al.* Interatomic potentials for ionic systems with density functional accuracy based on charge densities obtained by a neural network. **Physical review B**, v. 92, n. 4, p. 045131, 2015.

GILL, Richard J.; RAMOS-RODRIGUEZ, Oscar; RAINE, Nigel E. Combined pesticide exposure severely affects individual-and colony-level traits in bees. **Nature**, v. 491, n. 7422, p. 105-108, 2012.

GONÇALVES, M. W. *et al.* Detecting genomic damages in the frog *Dendropsophus minutus*: preserved versus perturbed areas. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 3947-3954, 2015.

GRABKA, Danuta *et al.* Modified halloysite as an adsorbent for prometryn from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 321-329, 2015.

GRAÇA, Cátia Alexandra Leça *et al.* Peroxydisulfate activation by carbon materials for the degradation of the herbicide ametryn in waters. **ACS omega**, v. 9, n. 6, p. 6569-6577, 2024.

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

GROOT, M. J.; VAN'T HOOFT, K. E. The hidden effects of dairy farming on public and environmental health in the Netherlands, India, Ethiopia, and Uganda, considering the use of antibiotics and other agro-chemicals. **Frontiers in public health**, v. 4, p. 12, 2016.

GUO, Yufeng; GUO, Wanlin. Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes under tensile loading and electric field. **Journal of physics D: Applied physics**, v. 36, n. 7, p. 805, 2003.

GUPTA, Nikita; GUPTA, Shipra Mital; SHARMA, S. K. Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications. **Carbon Letters**, v. 29, p. 419-447, 2019.

HANSEN, Jean-Pierre; MCDONALD, Ian Randal. Theory of simple liquids: with applications to soft matter. **Academic press**, 2013.

HAQUE, Enamul; JUN, Jong Won; JHUNG, Sung Hwa. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). **Journal of Hazardous materials**, v. 185, n. 1, p. 507-511, 2011.

HARRISON, Judith A. *et al.* Review of force fields and intermolecular potentials used in atomistic computational materials research. **Applied Physics Reviews**, v. 5, n. 3, 2018.

HARTREE, Douglas R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *In: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge university press, p. 89-110, 1928.

HASSANI, Shokoufeh *et al.* Biosensors and their applications in detection of organophosphorus pesticides in the environment. **Archives of toxicology**, v. 91, p. 109-130, 2017.

HE, Xiao; MERZ JR, Kenneth M. Divide and conquer Hartree– Fock calculations on proteins. **Journal of chemical theory and computation**, 2010, 6.2: 405-411.

HEIDARINEJAD, Zoha *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393-415, 2020.

HENA, Sufia *et al.* Effect of algal organic matter on adsorption of glyphosate using coconut shell-activated carbon. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 22, p. 100754, 2025.

HERATH, Gayana Anjali Dissanayake; POH, Leong Soon; NG, Wun Jern. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. **Chemosphere**, v. 227, p. 533-540, 2019.

HESS, Sonia Corina; NODARI, Rubens O. Agrotóxicos no Brasil: Panorama dos produtos aprovados entre 2019 e 2022. **Ambientes em Movimento**, v. 2, n. 2, 2022.

HOU, Rui; XIA, Yang; YANG, Shenyan. A linear relationship between the charge transfer amount and level alignment in molecule/two-dimensional adsorption systems. **ACS omega**, 5.41: 26748-26754, 2020.

HU, Xuze; ZOU, Changjun; ZOU, Xuemei. The formation of supramolecular carbon nanofiber via amidation reaction on the surface of amino single walled carbon nanotubes for selective adsorption organic pollutants. **Journal of colloid and interface science**, v. 542, p. 112-122, 2019.

HUMPHREY, William; DALKE, Andrew; SCHULTEN, Klaus. VMD: visual molecular dynamics. **Journal of molecular graphics**, 1996, 14.1: 33-38.

HUNG, Nguyen; RT NUGRAHA, Ahmad; SAITO, Riichiro. Thermoelectric properties of carbon nanotubes. **Energies**, v. 12, n. 23, p. 4561, 2019.

HUZINAGA, Sigeru; MCWILLIAMS, Denis; CANTU, Antonio A. Projection operators in Hartree-Fock theory. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 7, p. 187-220, 1973.

ISAEVA, Vera I. *et al.* Modern carbon-based materials for adsorptive removal of organic and inorganic pollutants from water and wastewater. **Molecules**, v. 26, n. 21, p. 6628, 2021.

ISLAM, Md Shahidul; TANAKA, Masaru. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. **Marine pollution bulletin**, v. 48, n. 7-8, p. 624-649, 2004.

ISLAM, Md Shariful *et al.* Carbon gel materials: synthesis, structural design, and emerging applications in energy and environmental technologies. **Materials Advances**, v. 6, n. 20, p. 7153-7206, 2025.

ISMAEL, Mustafa K. **Mechanical properties of nanotubes**. *In: Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology*. Woodhead Publishing, 2022. p. 445-480.

JAMPÍLEK, Josef; KRÁĽOVÁ, Katarína. Potential of nanoscale carbon-based materials for remediation of pesticide-contaminated environment. *In: Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications*. Elsevier. p. 359-399, 2020.

JARAMILLO, Josefa; ÁLVAREZ, Pedro Modesto; GÓMEZ-SERRANO, Vicente. Oxidation of activated carbon by dry and wet methods: Surface chemistry and textural modifications. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1768-1775, 2010.

JAYARAJ, Ravindran; MEGHA, Pankajshan; SREEDEV, Puthur. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. **Interdisciplinary toxicology**, v. 9, n. 3-4, p. 90-100, 2016.

JAYASUMANA, C.; GUNATILAKE, S.; SENANAYAKE, P. Glyphosate, hard water and nephrotoxic metals: are they the culprits behind the epidemic of chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka? **International journal of environmental research and public health**, v. 11, n. 2, p. 2125-2147, 2014.

JEIRANI, Zahra; NIU, Catherine Hui; SOLTAN, Jafar. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, n. 5, p. 491-522, 2017.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. John Wiley & Sons, New York, 1999.

JIANG, Xianying *et al.* Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 547, p. 64-72, 2018.

JÖNSSON, J.; CAMM, R.; HALL, T. Removal and degradation of glyphosate in water treatment: a review. **Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA**, v. 62, n. 7, p. 395–408, 2013.

KANISSERY, R. *et al.* Glyphosate: Its environmental persistence and impact on crop health and nutrition. **Plants**, v. 8, n. 11, p. 499, 2019.

KHARLAMOVA, Marianna V. *et al.* Synthesis, Sorting, and Applications of Single-Chirality Single-Walled Carbon Nanotubes. **Materials**, v. 15, n. 17, p. 5898, 2022.

KHATRI, Nitasha; TYAGI, Sanjiv; RAWTANI, Deepak. Assessment of drinking water quality and its health effects in rural areas of Harij Taluka, Patan District of Northern Gujarat. **Environmental Claims Journal**, v. 28, n. 3, p. 223-246, 2016.

KHATRI, Nitasha; TYAGI, Sanjiv; RAWTANI, Deepak. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 291-304, 2017.

KIER, L. D.; KIRKLAND, D. J. Review of genotoxicity studies of glyphosate and glyphosate-based formulations. **Critical reviews in toxicology**, v. 43, n. 4, p. 283-315, 2013.

KIM, Dong Young *et al.* Controllable pore structures of pure and sub-millimeter-long carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, v. 566, p. 150751, 2021.

KOCH, Daniel, *et al.* The analysis of electron densities: From basics to emergent applications. **Chemical Reviews**, 124.22: 12661-12737, 2024.

KRISHNAMOORTHY, Rambabu *et al.* Date pits activated carbon for divalent lead ions removal. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 128, n. 1, p. 88-97, 2019.

KUBILLUS, MAXIMILIAN *et al.* Parameterization of the DFTB3 Method for Br, Ca, Cl, F, I, K, and Na in Organic and Biological Systems. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 11, n. 1, p.332–42, 2015.

KUKOVECZ, Ákos; KOZMA, Gábor; KÓNYA, Zoltán. Multi-walled carbon nanotubes. **Springer handbook of nanomaterials**, p. 147-188, 2013.

KUMAR, Ravindra; KAR, Kamal K.; DASGUPTA, Kinshuk. Enhanced electrical, mechanical, and viscoelastic properties of carbon-carbon composites using carbon nanotubes coated carbon textile as reinforcement. **Journal of Composite Materials**, v. 55, n. 13, p. 1733-1748, 2021.

LANER, Jean Nunes. **Mecanismo de transferência protônica em compostos benzotiazólicos: um estudo teórico-experimental**. 2020. 71 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pampa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2020.

LANGARO, A C. *et al.* Influence of Glyphosate Formulations on the Behavior of Sulfentrazone in Soil in Mixed Applications. **Toxics**, v. 8, n. 4, p. 123, 2020.

LARA, Ivi Valentini; ZANELLA, Ivana; FAGAN, Solange Binotto. Functionalization of carbon nanotube by carboxyl group under radial deformation. **Chemical Physics**, 428: 117-120, 2014.

LEBOV, J. F. *et al.* Pesticide use and risk of end-stage renal disease among licensed pesticide applicators in the Agricultural Health Study. **Occupational and environmental medicine**, v. 73, n. 1, p. 3-12, 2016.

LEE, Kian Mun, *et al.* Functionalized carbon nanotubes for adsorptive removal of water pollutants. **Materials Science and Engineering: B**, 236: 61-69, 2018.

LEI, Yao-Jie, *et al.* Understanding the charge transfer effects of single atoms for boosting the performance of Na-S batteries. **Nature Communications**, 15.1: 3325, 2024.

LEOCI, Raffaella; RUBERTI, Marcello. Glyphosate in agriculture: Environmental persistence and effects on animals. A review. **Journal of Agriculture and Environment for International Development (JAEID)**, v. 114, n. 1, p. 99-122, 2020.

LEVINE, Steven L. *et al.* Aminomethylphosphonic acid has low chronic toxicity to *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 34, n. 6, p. 1382-1389, 2015.

LI, Zhongwen, *et al.* Direct observation of inner-layer inward contractions of multiwalled boron nitride nanotubes upon in situ heating. **Nanomaterials**, 2018, 8.2: 86.

LIN, C.; RITTER, J. A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1271-1278, 1997.

LIU, Guangyang *et al.* Adsorption and removal of organophosphorus pesticides from environmental water and soil samples by using magnetic multi-walled carbon nanotubes@organic framework ZIF-8. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 10772-10783, 2018.

LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of computational chemistry**, 33.5: 580-592, 2012.

LYKOS, P.; PRATT, G. W. Discussion on the Hartree-Fock approximation. **Reviews of Modern Physics**, v. 35, n. 3, p. 496, 1963.

MA, Huifang, et al. Interlayer interactions and electron transfer effects on sodium adsorption on 2D heterostructures surfaces. **Chinese Chemical Letters**, 36.8: 110219, 2025.

MA, Xingmao; AGARWAL, Sarang. Adsorption of emerging ionizable contaminants on carbon nanotubes: advancements and challenges. **Molecules**, 2016, 21.5: 628.

MACHADO DE MENEZES, Vivian *et al.* Pristine and functionalized capped carbon nanotubes under electric fields. **physica status solidi (b)**, v. 251, n. 3, p. 649-654, 2014.

MAGALHÃES, D.R.B. **Cálculos quânticos, modelo SAR e modelo estatístico aplicados à investigação de relações entre fragrância almiscarada e frequências vibracionais no infravermelho**. Tese (Doutorado Química) Universidade de Brasília. 241p. Brasília, 2014.

MANJUNATHA, Jamballi G.; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. **Carbon Nanomaterials-Based Sensors: Emerging Research Trends in Devices and Applications**. Londres: Elsevier, 2022.

MARIN, Pricila *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with MnFe₂O₄ and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 123, p. 59-71, 2019.

MARONI, M.; FAIT, A.; COLOSIO, C. Risk assessment and management of occupational exposure to pesticides. **Toxicology letters**, v. 107, n. 1-3, p. 145-153, 1999.

MARONI, Marco; FANETTI, Anna Clara; METRUCCIO, Francesca. Risk assessment and management of occupational exposure to pesticides in agriculture. **La Medicina del lavoro**, v. 97, n. 2, p. 430-437, 2006.

MARTÍNEZ, José Mario; MARTÍNEZ, Leandro. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. **Journal of computational chemistry**, 24.7: 819-825, 2003.

MARTINS, Caio Daflon. **Modelagem molecular aplicada à vulcanização**. 2021. 144 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, 2021.

MARTINS-GOMES, Carlos *et al.* Glyphosate vs. glyphosate-based herbicides exposure: A review on their toxicity. **Journal of Xenobiotics**, v. 12, n. 1, p. 21-40, 2022.

MATTA, R. J. BOYD. **The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design**, John Wiley & Sons, 2007.

MEFTAUL, Islam Md et al. Controversies over human health and ecological impacts of glyphosate: Is it to be banned in modern agriculture?. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114372, 2020.

MELLO, C. M.; SILVA, L. F. Fatores associados à intoxicação por agrotóxicos: estudo transversal com trabalhadores da cafeicultura no sul de Minas Gerais. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 22, n. 4, p. 609-620, 2013.

MENDES, K. F.; SOUSA, R. N.; LAUBE, A. F. S. Current approaches to pesticide use and glyphosate-resistant weeds in Brazilian agriculture. *In: Multifunctionality and Impacts of Organic and Conventional Agriculture*. IntechOpen, 2020.

MESNAGE, R. Coformulants in commercial herbicides. *In: Herbicides*. Elsevier. p. 87-111, 2021.

MESNAGE, R.; BENBROOK, C.; ANTONIOU, M. N. Insight into the confusion over surfactant co-formulants in glyphosate-based herbicides. **Food and Chemical Toxicology**, v. 128, p. 137-145, 2019.

MEUNIER *et al.* Physical properties of low-dimensional sp²-based carbon nanostructures. **Reviews of Modern Physics**, 2016, 88.2: 025005.

MEWES, Jan-Michael; HANSEN, Andreas; GRIMME, Stefan. Comment on “The Nature of Chalcogen-Bonding-Type Tellurium–Nitrogen Interactions”: Fixing the Description of Finite-Temperature Effects Restores the Agreement Between Experiment and Theory. **Angewandte Chemie International Edition**, 60.24: 13144-13149, 2021.

MILOWSKA, Karolina Z.; MAJEWSKI, Jacek A. Functionalization of carbon nanotubes with–CH_n,–NH_n fragments,–COOH and–OH groups. **The Journal of chemical physics**, 138.19, 2013.

MOCHIZUKI, Yuuki *et al.* Pore properties and CO₂ adsorption performance of activated carbon prepared from various carbonaceous materials. **Carbon Resources Conversion**, v. 8, n. 1, p. 100237, 2025.

MOHAMMAD-KHAH, A.; ANSARI, R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. **International Journal of ChemTech Research**, v. 1, n. 4, p. 859-864, 2009.

MOHD NURAZZI, Norizan *et al.* Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: An overview. **Polymers**, v. 13, n. 7, p. 1047, 2021.

MOJIRI, Amin *et al.* Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, v. 253, p. 126646, 2020.

MONTENEGRO-APRAEZ, Diego *et al.* Catalytic ozonation of lamotrigine with modified activated carbon: degradation, mineralization and by-products analysis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 77, p. 108434, 2025.

MOREIRA, J. C *et al.* Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 7, n. 2, p. 299-31, 2002

MORGON, Nelson H.; CUSTODIO, Rogério. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.

MOUSAVI, Seyedeh Zahra, *et al.* Elucidating the sorption mechanisms of environmental pollutants using molecular simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2023, 62.8: 3373-3393.

NAGY, K. *et al.* Comparative cyto-and genotoxicity assessment of glyphosate and glyphosate-based herbicides in human peripheral white blood cells. **Environmental research**, v. 179, p. 108851, 2019.

NAGY, K. *et al.* Micronucleus formation induced by glyphosate and glyphosate-based herbicides in human peripheral white blood cells. **Frontiers in public health**, p. 588, 2021.

NEDELKOSKA, T. V.; LOW, GK-C. High-performance liquid chromatographic determination of glyphosate in water and plant material after pre-column derivatisation with 9-fluorenylmethyl chloroformate. **Analytica Chimica Acta**, v. 511, n. 1, p. 145-153, 2004.

NETO, Lourival Rodrigues Sousa. **Utilização de métodos computacionais para descrever a interação da quitosana com contaminantes**. 2022. 136 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

NEUGEBAUER, Hagen *et al.* Benchmark study of electrochemical redox potentials calculated with semiempirical and DFT methods. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 35, p. 7166-7176, 2020.

OJELADE, Babatunde Solomon *et al.* Review of glyphosate-based herbicide and aminomethylphosphonic acid (AMPA): environmental and health impacts. **Applied sciences**, v. 12, n. 17, p. 8789, 2022.

OKPALA, Charles Chikwendu. The benefits and applications of nanocomposites. **Int. J. Adv. Eng. Tech**, v. 12, p. 18, 2014.

OLIVEIRA, Virginia *et al.* Nanotubos de carbono aplicados às neurociências: perspectivas e desafios. **Archives of Clinical Psychiatry (São Paulo)**, v. 38, p. 201-206, 2011.

ÓRFÃO, J. J. M. *et al.* Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—influence of pH. **Journal of colloid and interface science**, v. 296, n. 2, p. 480-489, 2006.

ORGE, C. A. *et al.* Development of novel mesoporous carbon materials for the catalytic ozonation of organic pollutants. **Catalysis letters**, v. 132, n. 1, p. 1-9, 2009.

ORIO, Maylis; PANTAZIS, Dimitrios A.; NEESE, Frank. Density functional theory. **Photosynthesis research**, v. 102, p. 443-453, 2009.

PAL, Amit Kumar *et al.* Single-step thermal treatment of single-walled carbon nanotubes for enhanced CO₂ adsorption capacity. **Carbon Research**, v. 5, n. 1, p. 2, 2026.

PALANI, Geetha *et al.* Current trends in the application of nanomaterials for the removal of pollutants from industrial wastewater treatment—a review. **Molecules**, v. 26, n. 9, p. 2799, 2021.

PANDEY, Gaurav; RAWTANI, Deepak; AGRAWAL, Yadvendra Kumar. Aspects of nanoelectronics in materials development. *In: Nanoelectronics and Materials Development*. IntechOpen, 2016.

PAQUET, Eric; VIKTOR, Herna L. Computational methods for ab initio molecular dynamics. **Advances in Chemistry**, v. 2018, n. 1, p. 9839641, 2018.

PARK, Jinhyung *et al.* Ab initio potential energy surfaces calculation via restricted Hartree–Fock for molecular dynamics simulation: a comprehensive review. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 84, n. 7, p. 550-565, 2024.

PARVEN, Aney *et al.* Herbicides in modern sustainable agriculture: environmental fate, ecological implications, and human health concerns. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 2, p. 1181-1202, 2025.

PEÑA, A.; DELGADO-MORENO, L.; RODRÍGUEZ-LIÉBANA, J. A. A review of the impact of wastewater on the fate of pesticides in soils: Effect of some soil and solution properties. **Science of the Total Environment**, v. 718, p. 134468, 2020.

PEREIRA, Manuel Fernando R. *et al.* Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. **Carbon**, v. 41, n. 4, p. 811-821, 2003.

PEROTTI, V. E. *et al.* Herbicide resistant weeds: A call to integrate conventional agricultural practices, molecular biology knowledge and new technologies. **Plant Science**, v. 290, p. 110255, 2020.

PESSÔA, Kelly Fernandes *et al.* **Revisão de alguns dos principais métodos utilizados em modelagem molecular – Parte II – Métodos quânticos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, p. 51, 2018.

PETIT, Stéphane; LUCOTTE, Marc; TREMBLAY, Gilles. Multi-year pseudo-persistence, mobility, and degradation of glyphosate and its degradation product (AMPA) in a gleysol in Quebec (Canada). **Agriculture**, v. 15, n. 1, p. 110, 2025.

PLETT, Christoph *et al.* ONIOM meets xtb: efficient, accurate, and robust multi-layer simulations across the periodic table. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 27, p. 17860-17868, 2023.

POIGER, T. *et al.* Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1588-1596, 2017.

POKLUDA, J. *et al.* Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications. **Progress in Materials Science**, v. 73, p. 127-158, 2015.

POORSARGOL, Mahdiye; RAZMARA, Zohreh; AMIRI, Mir Masumeh. The role of hydroxyl and carboxyl functional groups in adsorption of copper by carbon nanotube and hybrid graphene–carbon nanotube: insights from molecular dynamic simulation. **Adsorption**, 26.3: 397-405, 2020.

PORTIER, C. J. *et al.* Differences in the carcinogenic evaluation of glyphosate between the International Agency for Research on Cancer (IARC) and the European Food Safety Authority (EFSA). **J Epidemiol Community Health**, v. 70, n. 8, p. 741-745, 2016.

RAGHAVAN, Devanathan. **Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by plasma enhanced microwave CVD using colloidal form of iron oxide as a catalyst**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Oklahoma State University, Stillwater, 2005.

RAHIMI, Rezvan; SOLIMANNEJAD, Mohammad; HORRI, Ashkan. DFT study of the adsorption properties and sensitivity of a B2N monolayer toward harmful gases. **Scientific Reports**, 14.1: 29282, 2024.

RAHMAN, Gul *et al.* An overview of the recent progress in the synthesis and applications of carbon nanotubes. **C**, v. 5, n. 1, p. 3, 2019.

RAMAR, Venkadeshkumar; BALRAJ, Ambedkar. Critical Review on Carbon-Based Nanomaterial for Carbon Capture: **Technical Challenges, Opportunities, and Future Perspectives**. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 22, p. 13479-13505, 2022.

RAMOS, Adriana de Farias. **Estudo do processo de internalização de conceitos de química usando software de modelagem molecular**. 2015. 207 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática, Área de Concentração em Tecnologias de Informação e Comunicação, Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2015.

RAMRAKHIANI, Lata *et al.* Utilization of multi-metal laden spent biosorbent for removal of glyphosate herbicide from aqueous solution and its mechanism elucidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 1063-1077, 2019.

RANE, Ajay Vasudeo *et al.* Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. *In*: **Synthesis of inorganic nanomaterials**. Woodhead publishing, p. 121-139, 2018.

RANI, M.; SHANKER, U. Degradation of traditional and new emerging pesticides in water by nanomaterials: recent trends and future recommendations. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, p. 1347-1380, 2018.

RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, Dhananjaya. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering: B**, v. 268, p. 115095, 2021.

RAUK, Arvi. **Orbital interaction theory of organic chemistry**. John Wiley & Sons, 2004.

RAVELO-PÉREZ, Lidia M. *et al.* Carbon nanotubes: solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2618-2641, 2010.

RAWTANI, Deepak *et al.* Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 749-762, 2018

REBER, Arthur C.; KHANNA, Shiv N. Superatoms: electronic and geometric effects on reactivity. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 2, p. 255-263, 2017.

REIS, R. P.; RICHETTI, A.; LIMA, A. L. R. Eficiência econômica na cultura do café: um estudo no sul de Minas Gerais. **Organizações Rurais e Agroindustriais/Rural and Agro-Industrial Organizations**, v. 7, n. 1511-2016-131268, p. 50-59, 2005.

RIBEIRO, M. S. *et al.* Effects of surface functionalization on the electronic and structural properties of carbon nanotubes: A computational approach. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 781-787, 2017.

RILEY, Brian J.; CHONG, Saehwa. Environmental remediation with functional aerogels and xerogels. **Global Challenges**, v. 4, n. 10, p. 2000013, 2020.

RIVAS-GARCIA, Tomas *et al.* Overview of environmental and health effects related to glyphosate usage. **Sustainability**, v. 14, n. 11, p. 6868, 2022.

ROBSON, M. HAMILTON. G. C. **Control de Plagas y Pesticidas**. Salud Ambiental de lo global a lo Local. Washington DC: Organización Panamericana de la Salud, p. 593-632, 2010.

ROCHA, Raquel P. *et al.* Catalytic activity and stability of multiwalled carbon nanotubes in catalytic wet air oxidation of oxalic acid: The role of the basic nature induced by the surface chemistry. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 3-4, p. 330-336, 2011.

ROCHA, Raquel P. *et al.* Different methodologies for synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes and their use in catalytic wet air oxidation. *Applied catalysis a: general*, v. 548, p. 62-70, 2017.

ROCHEFORT, Alain; SALAHUB, Dennis R.; AVOURIS, Phaedon. Effects of finite length on the electronic structure of carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, 103.4: 641-646, 1999.

RODRIGUES, C. R. Modelagem Molecular. *In: Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 2001.

ROUQUEROL, Jean *et al.* **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Academic press, 2013.

ROY, Arpita *et al.* Role of microbes and nanomaterials in the removal of pesticides from wastewater. **International Journal of Photoenergy**, v. 2022, n. 1, p. 2131583, 2022.

RUSZKOWSKI, M.; FORLANI, G. Deciphering the Structure of Arabidopsis thaliana 5-enol-Pyruvyl-Shikimate-3-Phosphate Synthase: an Essential Step toward the Discovery of Novel Inhibitors to Supersede Glyphosate. **Computational and Structural Biotechnology Journal**, 2022.

SAJID, Muhammad, *et al.* Carbon nanotubes-based adsorbents: Properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification. **Journal of Water Process Engineering**, 2022, 47: 102815.

SALAH, Lakhdar Sidi *et al.* Carbon nanotubes (CNTs) from synthesis to functionalized (CNTs) using conventional and new chemical approaches. **Journal of Nanomaterials**, v. 2021, p. 1-31, 2021.

SAMPAIO, Emanuel FS *et al.* Degradation of toluene from gas streams by heterogeneous Fenton oxidation in a slurry bubble reactor with activated carbon-based catalysts. **Nanomaterials**, v. 12, n. 19, p. 3274, 2022.

SANDOVAL, Gaddiel, *et al.* Engineering Hydroxyl Functionalization Enables Atomically Precise ZnO Nucleation on Defective Graphene. **ACS Materials Au**, 2025, 5.6: 978-990.

SANT, Carlos Mauricio R. *et al.* Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. **Revista Virtual de Química**, v. 1, n. 1, p. 49-57, 2009.

SANT'ANNA, C.M.R. Glossário de termos usados no planejamento de fármacos (Recomendações da IUPAC para 1997). **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 505-512, 2002.

SANTOS, Cleydson BR *et al.* Application of Hartree-Fock method for modeling of bioactive molecules using SAR and QSPR. **Computational Molecular Bioscience**, v. 4, n. 1, p. 1-24, 2014.

SCHAEFER, Henry F. **Methods of electronic structure theory**. Springer Science & Business Media, 2013.

SCHAUMBURG, L. G. *et al.* Genotoxicity induced by Roundup®(Glyphosate) in tegu lizard (*Salvator merianae*) embryos. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 130, p. 71-78, 2016.

SCHLEGEL, H. Bernhard. Geometry optimization. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 5, p. 790-809, 2011.

SEGANTINE, Arieli Santos de Andrade; GONÇALVES, Arlan da Silva. Estudo por métodos semi-empíricos e dinâmica molecular de polímeros carreadores de antibióticos. **Revista Ifes Ciência**, v. 6, n. 2, p. 262-278, 2020.

SEN, Kamallesh; CHATTORAJ, Soumya. A comprehensive review of glyphosate adsorption with factors influencing mechanism: Kinetics, isotherms, thermodynamics

study. **Intelligent environmental data monitoring for pollution management**, 2021, 93-125.

SHAO, Han *et al.* Carbon nanotube multilayered nanocomposites as multifunctional substrates for actuating neuronal differentiation and functions of neural stem cells. **Biomaterials**, v. 175, p. 93-109, 2018.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4^a ed. Bookman, 2008.

SILVA, H. T. *et al.* pH-Responsive glyphosate adsorption on hydroxylated carbon nanotubes: From electronic structure to molecular dynamics. **Applied Surface Science**, p. 166060, 2026.

SILVA, Vera *et al.* Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 1352-1359, 2018.

SINGH, S *et al.* Glyphosate uptake, translocation, resistance emergence in crops, analytical monitoring, toxicity and degradation: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 663-702, 2020.

SOBAMOWO, M. G. *et al.* Coupled effects of magnetic field, number of walls, geometric imperfection, temperature change, and boundary conditions on nonlocal nonlinear vibration of carbon nanotubes resting on elastic foundations. **Forces in Mechanics**, v. 3, p. 100010, 2021.

SOLEYMANABADI, Hamed; KAKEMAM, Jamal. A DFT study of H₂ adsorption on functionalized carbon nanotubes. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, 54: 115-117, 2013.

SOUSA, Juliana PS; PEREIRA, Manuel FR; FIGUEIREDO, José L. Carbon xerogel catalyst for NO oxidation. **Catalysts**, v. 2, n. 4, p. 447-465, 2012.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.

SPERANZA, Giorgio. The role of functionalization in the applications of carbon materials: An overview. **C**, 2019, 5.4: 84.

SPICHER, Sebastian; GRIMME, Stefan. Robust atomistic modeling of materials, organometallic, and biochemical systems. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 36, p. 15665-15673, 2020.

SZYMAŃSKI, Grzegorz S. *et al.* The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. **Carbon**, v. 40, n. 14, p. 2627-2639, 2002.

TAGHIZADE FIROZJAEI, T. *et al.* Application of nanotechnology in pesticides removal from aqueous solutions-a review. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 1, p. 43-56, 2018.

TAJKHORSHID, Emad *et al.* Control of the selectivity of the aquaporin water channel family by global orientational tuning. **Science**, v. 296, n. 5567, p. 525-530, 2002.

TARBOUSH, N. A. *et al.* Genotoxicity of Glyphosate on Cultured Human Lymphocytes. **International Journal of Toxicology**, p. 10915818211073514, 2022.

TETYANA, Phumlani; SHUMBULA, Poslet Morgan; NJENGELE-TETYANA, Zikhona. Biosensors: design, development and applications. *In*: **Nanopores**. IntechOpen, 2021.

THIEL, Walter. Semiempirical quantum–chemical methods. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, 4.2: 145-157, 2014.

THOMINE, E. *et al.* Using crop diversity to lower pesticide use: Socio-ecological approaches. **Science of the Total Environment**, v. 804, p. 150156, 2022.

TROISI, Alessandro. Charge transport in high mobility molecular semiconductors: classical models and new theories. **Chemical Society Reviews**, 40.5: 2347-2358, 2011.

VAGI, Maria C.; PETSAS, Andreas S.; KOSTOPOULOU, Maria N. Potential effects of persistent organic contaminants on marine biota: a review on recent research. **Water**, v. 13, n. 18, p. 2488, 2021.

VARGAS-DELGADILLO, Diana P.; GIRALDO, Liliana; MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Nanostructured materials for glyphosate capture—A mini-review. **Frontiers in Sustainability**, 2022, 3: 888422.

VESELOV, Grigory B.; VEDYAGIN, Aleksey A. Resorcinol–Formaldehyde-Derived carbon xerogels: Preparation, Functionalization, and application aspects. **Materials**, v. 16, n. 19, p. 6566, 2023.

VUJOVIĆ, Milena *et al.* “Exploring the Applicability of Density Functional Tight Binding to Transition Metal Ions. Parameterization for Nickel with the Spin-Polarized DFTB3 Model. **Journal of Computational Chemistry** 40(2): 400–413, 2019.

WANG, L. *et al.* Chlorpyrifos exposure in farmers and urban adults: metabolic characteristic, exposure estimation, and potential effect of oxidative damage. **Environmental research**, v. 149, p. 164-170, 2016.

WANG, X. *et al.* Oxidative Stress and Metabolism: A Mechanistic Insight for Glyphosate Toxicology. **Annual review of pharmacology and toxicology**, v. 62, p. 617-639, 2022.

WANI, Taha U. *et al.* Green synthesis, spectroscopic characterization and biomedical applications of carbon nanotubes. **Current Pharmaceutical Biotechnology**, v. 22, n. 6, p. 793-807, 2021.

WEI, Xin *et al.* Biomonitoring of glyphosate and aminomethylphosphonic acid: Current insights and future perspectives. **Journal of Hazardous Materials**, p. 132814, 2023.

WEISMAN, R. Bruce. Fluorimetric characterization of single-walled carbon nanotubes. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 396, n. 3, p. 1015-1023, 2010.

WEPASNICK, Kevin A. *et al.* Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 396, p. 1003-1014, 2010.

WILMER, Christopher E.; KIM, Ki Chul; SNURR, Randall Q. An extended charge equilibration method. **The journal of physical chemistry letters**, v. 3, n. 17, p. 2506-2511, 2012.

WOLAK, Eliza; ORZECZOWSKA-ZIĘBA, Agnieszka. Change of the surface and structure of activated carbon as a result of HNO₃ modification. **Adsorption**, v. 30, n. 2, p. 121-128, 2024.

XTB-DOCS. **User Guide to Semiempirical Tight Binding**. Disponível em: <https://xtb-docs.readthedocs.io/en/latest/optimization.html>. Acesso em: 10 ago. 2024.

YADAV, ISHWAR CHANDRA *et al.* Pesticides classification and its impact on human and environment. **Environmental science and engineering**, v. 6, p. 140-158, 2017.

YAKOBSON, Boris I.; AVOURIS, Phaedon. Mechanical properties of carbon nanotubes. *In*: **Carbon nanotubes**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 287-327, 2001.

YAKOBSON, Boris I.; SMALLEY, Richard E. Fullerene nanotubes: C 1,000,000 and beyond: Some unusual new molecules—long, hollow fibers with tantalizing electronic and mechanical properties—have joined diamonds and graphite in the carbon family. **American Scientist**, v. 85, n. 4, p. 324-337, 1997.

YANG, Qingfeng *et al.* The simultaneous detection and removal of organophosphorus pesticides by a novel Zr-MOF based smart adsorbent. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 5, p. 2184-2192, 2018.

YANG, Wenrong *et al.* Carbon nanotubes for biological and biomedical applications. **Nanotechnology**, v. 18, n. 41, p. 412001, 2007.

YANG, Yilin; JIMÉNEZ-NEGRÓN, Omar A.; KITCHIN, John R. Machine-learning accelerated geometry optimization in molecular simulation. **The Journal of Chemical Physics**, 2021, 154.23.

ZANG, Zhihuan *et al.* A review of the production and application of mesoporous carbon and its potential as an excellent carrier for the adsorptive delivery of compounds. **Biochar**, v. 7, n. 1, p. 44, 2025.

ZAVAREH, Siamak; FARROKHZAD, Zahra; DARVISHI, Farshad. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 155, p. 1-8, 2018.

ZHANG, Shu Ping *et al.* Study of enzyme biosensor based on carbon nanotubes modified electrode for detection of pesticides residue. **Chinese Chemical Letters**, v. 19, n. 5, p. 592-594, 2008.

ZHANG, Zhiwang *et al.* Structured sonic tube with carbon nanotube-like topological edge states. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 5096, 2022.

ZHOU, Wei; LI, Mengmeng; ACHAL, Vareniam. A comprehensive review on environmental and human health impacts of chemical pesticide usage. **Emerging Contaminants**, v. 11, n. 1, p. 100410, 2025.

ANEXO A – SCRIPT EM BASH PARA OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA, DOCKING, DINÂMICA MOLECULAR E ANÁLISE ELETRÔNICA VIA XTB

```
#!/bin/bash
#level Econv/Eh Gconv/Eh· $\alpha^{-1}$  Accuracy
#crude 5 × 10-4 1 × 10-2 3.00
#sloppy 1 × 10-4 6 × 10-3 3.00
#loose 5 × 10-5 4 × 10-3 2.00
#lax 2 × 10-5 2 × 10-3 2.00
#normal 5 × 10-6 1 × 10-3 1.00
#tight 1 × 10-6 8 × 10-4 0.20
#vtight 1 × 10-7 2 × 10-4 0.05
#extreme 5 × 10-8 5 × 10-5 0.01
# Hamiltonian
# --gfn 0
# --gfn 1
# --gfn 2
# --gfnff
# In the SDF folder add the files with the charges
# Look example folder in script folder
T="298.15"
nOpt="extreme" # "normal"
hamilton="--gfn 2"
nIter="5000" # "5000"
nCPU=${OMP_NUM_THREADS}
#dock_hamilton="gfnff"
filename_BAS="CNTpuro"
for filename in in_PDB/*.pdb; do
extension="${filename##*}"
filenamem1=$(basename "$filename")
filenameem="${filenamem1%.*}"
filenameem2=$(basename "$filenameem")
filenameem3="${filenameem2%.*}"
filename_SOL=$filenameem
echo " "
echo "Molecule: " $filename_SOL
echo " "
mkdir out_${filename_BAS}_${filename_SOL}
cd out_${filename_BAS}_${filename_SOL}
#0) Setting up files
Opt_BAS=on
Opt_SOL=on
Docking=on
Opt_Complex=on
Dipro=on
MD_BAS=on
MD_SOL=on
MD_Complex=on
MD_BAS_HT=on
MD_SOL_HT=on
MD_Complex_HT=on
cat > in_geo-opt.inp <<!
\${scc
    temp=${T}
\${write
    output file=_out
    esp=true
    density=true
    spin population=true
    spin density=true
    mos=true
    wiberg=true
```

```

    charges=true
    mulliken=false
\${opt}
    engine=rf!
#1) Optimizing BAS
if [[ $Opt_BAS = on ]]
then
echo "          "
echo "Optimizing molecule BAS..." $filename_BAS
echo "          "
# Single molecule geometry optimization
mkdir out_opt
cd out_opt
mkdir opt_${filename_BAS}
cd opt_${filename_BAS}
cp ../../in_PDB/charge_${filename_BAS}_opt.CHRG .CHRG
xtb ${hamilton} ../../in_PDB/${filename_BAS}.pdb --input ../../in_geo-opt.inp
--molden --iterations ${nIter} --opt ${nOpt} -P ${nCPU} --namespace
${filename_BAS} > log_opt_${filename_BAS}.log
cp ${filename_BAS}.xtbopt.pdb opt_${filename_BAS}.pdb
cd ..
fi
#2) Optimizing SOL
if [[ $Opt_SOL = on ]]
then
echo "          "
echo "Optimizing molecule SOL..." $filename_SOL
echo "          "
mkdir opt_${filename_SOL}
cd opt_${filename_SOL}
cp ../../in_PDB/charge_${filename_SOL}_opt.CHRG .CHRG
xtb ${hamilton} ../../in_PDB/${filename_SOL}.pdb --input ../../in_geo-
opt.inp --molden --iterations ${nIter} --opt ${nOpt} -P ${nCPU} --
namespace ${filename_SOL} > log_opt_${filename_SOL}.log
cp ${filename_SOL}.xtbopt.pdb opt_${filename_SOL}.pdb
cd ../../
fi
#3) Docking BAS+SOL
if [[ $Docking = on ]]
then
echo "          "
echo "Docking..." $Complex
echo "          "
mkdir out_dock
cd out_dock
cp ../../in_PDB/charge_${filename_SOL}_docking.CHRG .CHRG
cat > in_dock.inp <<!
\${dock}
    pocket
    stack
    maxparent = 100
    nfinal = 10
    atm
\${end}
!
Complex=${filename_BAS}+${filename_SOL}
dock_filename=dock_${Complex}
xtb dock ../out_opt/opt_${filename_BAS}/${filename_BAS}.xtbopt.pdb
../out_opt/opt_${filename_SOL}/${filename_SOL}.xtbopt.pdb --input
in_dock.inp --opt ${nOpt} --etemp ${T} > log_${dock_filename}.log
#obabel -iPDB best.pdb -oSDF -O best.pdb
sed -i '/M CHG/d' best.pdb
cp best.pdb ${dock_filename}.pdb
mv pocket.pdb pocket_${dock_filename}.pdb

```

```

mv final_structures.pdb final_structures_${dock_filename}.pdb
cd ..
fi
#4) Optimizing Complex
if [[ $Opt_Complex = on ]]
then
echo " "
echo "Optimizing Complex..." $Complex
echo " "
mkdir out_opt-complex
cd out_opt-complex
cp ../../in_PDB/charge_complex_${filename_SOL}_opt.CHRG .CHRG
opt_filename=opt_${Complex}
cp ../out_dock/${dock_filename}.pdb .
xtb ${hamilton} ${dock_filename}.pdb --input ../in_geo-opt.inp --molden --
iterations ${nIter} --opt ${nOpt} -P ${nCPU} --namespace ${opt_filename} >
log_opt_${Complex}.log
cp ${opt_filename}.xtbopt.pdb ${opt_filename}.pdb
cd ..
fi
#5) Dipro
if [[ $Dipro = on ]]
then
echo " "
echo "DIPRO..." $opt_filename
echo " "
mkdir out_DIPRO
cd out_DIPRO
cp ../out_opt-complex/${opt_filename}.pdb .
cp ../../in_PDB/charge_${filename_SOL}_dipro.CHRG .CHRGfrag
xtb ${hamilton} ${opt_filename}.pdb --dipro > log_dipro-${Complex}.log
cd ..
fi
#6) Molecular Dynamics BAS
# https://xtb-docs.readthedocs.io/en/latest/md.html
mkdir out_md
cd out_md
par_time="100.0" # Simulation time in ps
par_dump="50.0" # Interval for trajectory printout in fs
par_step="2.0" # Time step for propagation in fs
par_velo="false" # Also write out velocities
par_nvt="true" # Perform simulation in NVT ensemble
par_hmass="4" # Mass of hydrogen atoms
par_shake="2" # Use SHAKE algorithm to constrain bonds 0 = off, 1 = X-H
only, 2 = all bonds
par_sccacc="1.0" # Accuracy of xTB calculation in dynamics
if [[ $MD_BAS = on ]]
then
echo " "
echo "Molecular Dynamics BAS..." ${filename_BAS}
echo " "
mkdir out_md_${filename_BAS}
cd out_md_${filename_BAS}
cp ../../in_PDB/charge_${filename_BAS}_opt.CHRG .CHRG
md_filename=md_${filename_BAS}
cp ../out_opt/opt_${filename_BAS}/${filename_BAS}.xtbopt.pdb
opt_${filename_BAS}.pdb
cat > in_md.inp <<!
\${md}
# restart=true
forcewrrestart=true
temp=${T} # in K
time=${par_time}
dump=${par_dump}

```

```

    step=${par_step}
    velo=${par_velo}
    nvt=${par_nvt}
    hmass=${par_hmass}
    shake=${par_shake}
    sccacc=${par_sccacc}
\send
!
xtb $hamilton opt_${filename_BAS}.pdb --input in_md.inp --md --namespace
${md_filename} -P ${nCPU} --iterations ${nIter} > log_${md_filename}.log
mkdir scoord
mv *.scoord* scoord
cd ../
fi
#7) Molecular Dynamics SOL
if [[ $MD_SOL = on ]]
then
echo "
echo "Molecular Dynamics SOL..." ${filename_SOL}
echo "
mkdir out_md ${filename_SOL}
cd out_md_${filename_SOL}
cp ../../../../in_PDB/charge_${filename_SOL}_opt.CHRG .CHRG
md_filename=md_${filename_SOL}
cp ../../../../out_opt/opt_${filename_SOL}/${filename_SOL}.xtbopt.pdb
opt_${filename_SOL}.pdb
cat > in_md.inp <<!
\${md}
    # restart=true
    forcewrrestart=true
    temp=${T} # in K
    time=${par_time}
    dump=${par_dump}
    step=${par_step}
    velo=${par_velo}
    nvt=${par_nvt}
    hmass=${par_hmass}
    shake=${par_shake}
    sccacc=${par_sccacc}
\send
!
xtb $hamilton opt_${filename_SOL}.pdb --input in_md.inp --md --namespace
${md_filename} -P ${nCPU} --iterations ${nIter} > log_${md_filename}.log
mkdir scoord
mv *.scoord* scoord
cd ../
fi
#8) Molecular Dynamics Complex
if [[ $MD_Complex = on ]]
then
echo "
echo "Molecular Dynamics Complex..." $Complex
echo "
md_filename=md_$Complex
mkdir out_md_$Complex
cd out_md_$Complex
cp ../../../../in_PDB/charge_net_${filename_SOL}_md.CHRG .CHRG
cp ../../../../out_opt-complex/opt_$Complex.pdb .
cat > in_md.inp <<!
\${md}
    # restart=true
    forcewrrestart=true
    temp=${T} # in K
    time=${par_time}

```

```

    dump=${par_dump}
    step=${par_step}
    velo=${par_velo}
    nvt=${par_nvt}
    hmass=${par_hmass}
    shake=${par_shake}
    sccacc=${par_sccacc}
\send!
xtb $hamilton opt_ $Complex.pdb --input in_md.inp --md --namespace
${md_filename} -P ${nCPU} --iterations ${nIter} > log_${md_filename}.log
mkdir scoord
mv *.scoord* scoord
cd ../
fi
cd ../
T="600"
#9) Molecular Dynamics BAS hight temperature
# https://xtb-docs.readthedocs.io/en/latest/md.html
mkdir out_md_${T}
cd out_md_${T}
par_time="100.0" # Simulation time in ps
par_dump="50.0" # Interval for trajectory printout in fs
par_step="2.0" # Time step for propagation in fs
par_velo="false" # Also write out velocities
par_nvt="true" # Perform simulation in NVT ensemble
par_hmass="4" # Mass of hydrogen atoms
par_shake="2" # Use SHAKE algorithm to constrain bonds 0 = off, 1 = X-H
only, 2 = all bonds
par_sccacc="1.0" # Accuracy of xTB calculation in dynamics
if [[ $MD_BAS_HT = on ]]
then
echo " "
echo "Molecular Dynamics BAS..." ${filename_BAS}
echo " "
mkdir out_md_${filename_BAS}
cd out_md_${filename_BAS}
cp ../.././in_PDB/charge_${filename_BAS}_opt.CHRG .CHRG
md_filename=md_${filename_BAS}
cp ../.././out_opt/opt_${filename_BAS}/${filename_BAS}.xtbopt.pdb
opt_${filename_BAS}.pdb
cat > in_md.inp <<!
\${md}
# restart=true
forcewrrestart=true
temp=${T} # in K
time=${par_time}
dump=${par_dump}
step=${par_step}
velo=${par_velo}
nvt=${par_nvt}
hmass=${par_hmass}
shake=${par_shake}
sccacc=${par_sccacc}
\send
!
xtb $hamilton opt_${filename_BAS}.pdb --input in_md.inp --md --namespace
${md_filename} -P ${nCPU} --iterations ${nIter} > log_${md_filename}.log
mkdir scoord
mv *.scoord* scoord
cd ../
fi
#10) Molecular Dynamics SOL
if [[ $MD_SOL_HT = on ]]
then

```

```

echo "
echo "Molecular Dynamics SOL..." ${filename_SOL}
echo "
mkdir out_md_${filename_SOL}
cd out_md_${filename_SOL}
cp ../../../../in_PDB/charge_${filename_SOL}_opt.CHRG .CHRG
md_filename=md_${filename_SOL}
cp ../../../../out_opt/opt_${filename_SOL}/${filename_SOL}.xtbopt.pdb
opt_${filename_SOL}.pdb
cat > in_md.inp <<!
\${md}
  # restart=true
  forcewrrestart=true
  temp=${T} # in K
  time=${par_time}
  dump=${par_dump}
  step=${par_step}
  velo=${par_velo}
  nvt =${par_nvt}
  hmass=${par_hmass}
  shake=${par_shake}
  sccacc=${par_sccacc}
\${end}
!
xtb $hamilton opt_${filename_SOL}.pdb --input in_md.inp --md --namespace
${md_filename} -P ${nCPU} --iterations ${nIter} > log_${md_filename}.log
mkdir scoord
mv *.scoord* scoord
cd ../
fi
#8) Molecular Dynamics Complex
if [[ $MD_Complex_HT = on ]]
then
echo "
echo "Molecular Dynamics Complex..." $Complex
echo "
md_filename=md_$Complex
mkdir out_md_$Complex
cd out_md_$Complex
cp ../../../../in_PDB/charge_net_${filename_SOL}_md.CHRG .CHRG
cp ../../../../out_opt-complex/opt_${Complex}.pdb .
cat > in_md.inp <<!
\${md}
  # restart=true
  forcewrrestart=true
  temp=${T} # in K
  time=${par_time}
  dump=${par_dump}
  step=${par_step}
  velo=${par_velo}
  nvt =${par_nve}
  hmass=${par_hmass}
  shake=${par_shake}
  sccacc=${par_sccacc}
\${end}
!
xtb $hamilton opt_${Complex}.pdb --input in_md.inp --md --namespace
${md_filename} -P ${nCPU} --iterations ${nIter} > log_${md_filename}.log
mkdir scoord
mv *.scoord* scoord
cd ../
fi
cd ../
done

```

ANEXO B – SCRIPT COMPUTACIONAL UTILIZADOS NOS CÁLCULO DE ANÁLISE TOPOLOGICA USANDO O MULTIWFN

```
#!/bin/bash
#
# Script to calculate the topological properties for several system inbatch
mode.
# It is expected that the systems are names as some-string.molden.input
#
# The script should be run twice:
# (1) step1=on, step2=off -> To calculate the CPs. Inside each system
folder, look for out_topo. The files starting with BCP contain the CP for
bonds.
# (2) step1=off, step2=on + adding the max_index for fragments -> Will
calculate the CP and generate the graphs.
# At the end of this file, the systems to calculate the graphs together
with the corresponding set of point should be added MANUALLY
#
step1=on    #on/off
step2=on
# Max index for BAS atoms
BAS_maxAtomIndex=140
# step1
# All system critical point calculation

if [[ $step1 = on ]]
then
for filename in *.molden.input; do
        extension="${filename##*}"
        filename1=$(basename "$filename")
        filenamem="${filenamem%.*}"
        SysName=${filenamem%.*}
        Wavefunction=$filename
#echo "SysName:" $SysName
#echo "Wavefunction:" $Wavefunction
#exit
# Calculating only the CPs
rm step1.inp 2> /dev/null
cat > step1.inp <<!
2          <- Topological analysis
-1         <- Set CP searching parameters
1          <- Set maximal iterations: 2000
2000
2          <- Set scale factor of stepsize: 0.5
0.5
0          <- Return
2          <- Search CPs from nuclear positions
3          <- Search CPs from midpoint of atom pairs
8          <- Generate the path connected (3,-3) and (3,-1) #9
          <- Generate the path connected (3,+1) and (3,+3)
-5         <- Modify or print detail or export paths, or calculate
property along a path
1          <- Print summary of paths
4          <- Save points of all paths to paths.txt in current folder
6          <- Export paths as paths.pdb file in current folder
0          <- Return
0          <- Print and visualize all generated CPs, paths and
surfaces
-4         <- Modify or export CPs (critical points)
-1         <- Print summary of CPs (in Angstrom)
4          <- Save CPs to CPs.txt in current folder
6          <- Export CPs as CPs.pdb file in current folder
0          <- Return
```

```

7         <- Show real space function values at specific CP or all CPs
0         <- If input 0, then properties of all CPs will be outputted to
CPprop.txt in current folder
-10        <- Return
7         <- Population analysis and calculation of atomic charge
1         <- Hirshfeld atomic charge
1         <- Use build-in sphericalized atomic densities in free-states (more
convenient)
n
2         <- Voronoi deformation density (VDD) atom population
1         <- Use build-in sphericalized atomic densities in free-states (more
convenient)
n
11        <- Atomic dipole corrected Hirshfeld atomic charge (ADCH)
(recommended)
1         <- Use build-in sphericalized atomic densities in free-states (more
convenient)
n
0         <- Return
-10        <- Exit
!
Multiwfn ${Wavefunction} < step1.inp > log_${SysName}_Multiwfn.out

mkdir ${SysName} 2> /dev/null
mv CPprop.txt ${SysName}/${SysName}_CPprop.txt
mv CPs.pdb ${SysName}/${SysName}_CPs.pdb
mv CPs.txt ${SysName}/${SysName}_CPs.txt
mv paths.txt ${SysName}/${SysName}_paths.txt
mv paths.pdb ${SysName}/${SysName}_paths.pdb
mv log_${SysName}_Multiwfn.out ${SysName}
# Extract data from critical point file from MULTIWFN
# First, brake the CPprop.txt files in individual files, one for each CP:
# --> csplit --prefix=nCP -n 1 CPprop.txt /-----*/ {*}
# Then modify this file addin the number of the CP you want to extract data
from
# Run this script as: extract_topo.sh system_name
# A file topo_system_name will be created with the selected data for each
CP
cd ${SysName}
rm -fr out_topo 2> /dev/null
#   system_name=topo_$(ls)
mkdir out_topo
cd out_topo
csplit -s --prefix=nCP -n 1 ../${SysName}_CPprop.txt /-----*/
{*}
for filename in nCP*
do
    vAtom1=$(grep "Connected atoms:" $filename | grep ':' | awk '{printf
"%4i \n", $3}')
    vAtom2=$(grep "Connected atoms:" $filename | grep ':' | awk '{printf
"%4i \n", $6}')

    if [[ "$vAtom1" -gt "$BAS_maxAtomIndex" && "$vAtom2" -gt
"$BAS_maxAtomIndex" ]]; then
        continue
    elif [[ "$vAtom1" -gt "$BAS_maxAtomIndex" || "$vAtom2" -gt
"$BAS_maxAtomIndex" ]]; then
        cp $filename BCP_$filename
        vDoE=$(grep "Density of all electrons:" $filename | grep ':' |
awk '{printf "%20.10f \n", $5}')
        vLap=$(grep "Laplacian of electron density:" $filename | grep
':' | awk '{printf "%20.10f \n", $5}')
        vELF=$(grep "Electron localization function (ELF):" $filename
| grep ':' | awk '{printf "%20.10f \n", $5}')

```

```

vLOL=$(grep "Localized orbital locator (LOL):" $filename |
grep ':'| awk '{printf "%20.10f \n",$5}')
vALIE=$(grep "Average local ionization energy (ALIE):"
$filename | grep ':'| awk '{printf "%20.10f \n",$6}')
echo ${filename:3}, $vDoE, $vLap, $vELF, $vLOL, $vALIE >>
1.t379x24
    fi
done
echo 'CP', 'DoE', 'Laplacian', 'ELF', 'LOL', 'ALIE' >> t379x24
cat t379x24 1.t379x24 > ${SysName}.csv
rm -f t379x24 1.t379x24
cd ..
cd ..
done
fi
# step2
# All system critical point calculation AND properties in plot in planes for
each set of atoms.
if [[ $step2 = on ]]
then
cat > step2.sh <<!
#!/bin/bash
SysName=\$1
atoms=\$2
Wavefunction=\$SysName.molden.input
#atoms="48,142,143"
#####
cat > step2.inp <<!
2          <- Topological analysis
-1         <- Set CP searching parameters
1          <- Set maximal iterations: 2000
2000
2          <- Set scale factor of stepsize: 0.5
0.5
0          <- Return
2          <- Search CPs from nuclear positions
3          <- Search CPs from midpoint of atom pairs
8          <- Generate the path connected (3,-3) and (3,-1)          9
          <- Generate the path connected (3,+1) and (3,+3)
-5         <- Modify or print detail or export paths, or calculate
property along a path
1          <- Print summary of paths
4          <- Save points of all paths to paths.txt in current folder
6          <- Export paths as paths.pdb file in current folder
0          <- Return
0          <- Print and visualize all generated CPs, paths and
surfaces
-4         <- Modify or export CPs (critical points)
-1         <- Print summary of CPs (in Angstrom)
4          <- Save CPs to CPs.txt in current folder
6          <- Export CPs as CPs.pdb file in current folder
0          <- Return
7          <- Show real space function values at specific CP or all CPs
0          <- If input 0, then properties of all CPs will be outputted to
CPprop.txt in current folder
-10        <- Return
4          <- Output and plot specific property in a plane
1          <- Electron Density
6          <- Gradient lines map with/without contour lines
300,300   <- How many grids in the two dimensions respectively?
-1         <- Set translation and rotation of the map for plane types 4 and 5
0,0
-73.5

```

```

4             <- Define the plane to be plotted: Define by three
atoms
\${atoms}    <- Number of atoms
-8           <- Change length unit of the graph to Angstrom
-3          <- Change other plotting settings
1           <- Toggle reversing ticks, current: No
0           <- Return
6           <- Generate and show interbasin paths
15          <- Draw a contour line of vdW surface (electron
density=0.001)
0           <- Save the graph to a file    ! dislin.png
ElectronDensityGradientLines_AtomLabels_vdW
1           <- Disable showing atom labels and reference point
0           <- Save the graph to a file    ! dislin_1.png
ElectronDensityGradientLines_woAtomLabels_vdW
2           <- Enable showing isovalue on contour lines
35          <- Input label size   e.g. 30
0           <- Save the graph to a file    ! dislin_2.png
ElectronDensityGradientLines_woAtomLabels_vdW_Isovalues
-5          <- Return to main menu
4           <- Output and plot specific property in a plane
1           <- Electron Density
1           <- Color-filled map
300,300     <- How many grids in the two dimensions respectively?
-1          <- Set translation and rotation of the map for plane types 4 and 5
0,0
-73.5
4           <- Define the plane to be plotted: Define by three
atoms
\${atoms}    <- Number of atoms
4           <- Enable showing atom labels and reference point
5           <- Use which color for labelling atoms? (1/2/3/4/5 =
Red/Green/Blue/White/Black 6/7/8/9/10 = Gray/Cyan/Yellow/Orange/Magenta
11/12/13/14 = Crimson/Dark green/Purple/Brown)
0           <- Save the graph to a file    ! dislin_3.png
ElectronDensityColor_filledMap_AtomLabels
2           <- Enable showing contour lines
0           <- Save the graph to a file    ! dislin_4.png
ElectronDensityColor_filledMap_AtomLabels_CountorLines
15          <- Draw a contour line of vdW surface (electron density=0.001)
0           <- Save the graph to a file    ! dislin_5.png
ElectronDensityColor_filledMap_AtomLabels_CountorLines_vdW
2           <- Disable showing contour lines
0           <- Save the graph to a file ! dislin_6.png
ElectronDensityColor_filledMap_AtomLabels_vdW
-5          <- Return to main menu
4           <- Output and plot specific property in a plane
3           <- Laplacian of electron density
1           <- Color-filled map
300,300     <- How many grids in the two dimensions respectively?
-1          <- Set translation and rotation of the map for plane types 4 and 5
0,0
-73.5
4           <- Define the plane to be plotted: Define by three
atoms
\${atoms}    <- Number of atoms
4           <- Disable showing atom labels and reference point
0           <- Save the graph to a file ! dislin_7.png
LaplacianElectronDensityColor_filledMap
2           <- Enable showing contour lines
0           <- Save the graph to a file ! dislin_8.png
LaplacianElectronDensityColor_filledMap_CountorLines
15          <- Draw a contour line of vdW surface (electron density=0.001)

```

```

0          <- Save the graph to a file          ! dislin_9.png
LaplacianElectronDensityColor_filledMap_CountorLines_vdW
2  <- Disable showing contour lines
0          <- Save the graph to a file ! disli_10.png
LaplacianElectronDensityColor_filledMap_vdW
-5        <- Return to main menu
4          <- Output and plot specific property in a plane
9          <- Electron Localization Function (ELF)
1          <- Color-filled map
300,300   <- How many grids in the two dimensions respectively?
-1        <- Set translation and rotation of the map for plane types 4 and 5
0,0
-73.5
4          <- Define the plane to be plotted: Define by three
atoms
\${atoms} <- Number of atoms
0          <- Save the graph to a file ! disli_11.png
ELFColor_filledMap
2          <- Enable showing contour lines
0          <- Save the graph to a file ! disli_12.png
ELFColor_filledMap_CountorLines
15 <- Draw a contour line of vdW surface (electron density=0.001)
0          <- Save the graph to a file          ! disli_13.png
ELFColor_filledMap_CountorLines_vdW
2  <- Disable showing contour lines
0          <- Save the graph to a file ! disli_14.png
ELFColor_filledMap_vdW
-5 <- Return to main menu
4          <- Output and plot specific property in a plane
10         <- Localized orbital locator (LOL)
1          <- Color-filled map
300,300   <- How many grids in the two dimensions respectively?
-1        <- Set translation and rotation of the map for plane types 4 and 5
0,0
-73.5
4          <- Define the plane to be plotted: Define by three
atoms
\${atoms} <- Number of atoms
0          <- Save the graph to a file ! disli_15.png
LOLColor_filledMap
2  <- Enable showing contour lines
0          <- Save the graph to a file ! disli_16.png
LOLColor_filledMap_CountorLines
15 <- Draw a contour line of vdW surface (electron density=0.001)
0          <- Save the graph to a file          ! disli_17.png
LOLColor_filledMap_CountorLines_vdW
2  <- Disable showing contour lines
0          <- Save the graph to a file ! disli_18.png
LOLColor_filledMap_vdW
-5 <- Return to main menu    ! Extra graph
4          <- Output and plot specific property in a plane
1          <- Electron Density
6          <- Gradient lines map with/without contour lines
300,300   <- How many grids in the two dimensions respectively?
-1        <- Set translation and rotation of the map for plane types 4 and 5
0,0
-73.5
4          <- Define the plane to be plotted: Define by three
atoms
\${atoms} <- Number of atoms
-8        <- Change length unit of the graph to Angstrom
-3        <- Change other plotting settings
1          <- Toggle reversing ticks, current: Yes
0          <- Return

```

```

6             <- Generate and show interbasin paths
15            <- Draw a contour line of vdW surface (electron
density=0.001)
2             <- Enable showing isovalue on contour lines
35            <- Input label size e.g. 30
0             <- Save the graph to a file ! disli_19.png
ElectronDensityGradientLines_AtomLabels_vdW_Isovalues
-5 <- Return to main menu
7             <- Population analysis and calculation of atomic charge
1             <- Hirshfeld atomic charge
1             <- Use build-in sphericalized atomic densities in free-states (more
convenient)
n
2             <- Voronoi deformation density (VDD) atom population
1             <- Use build-in sphericalized atomic densities in free-states (more
convenient)
n
11            <- Atomic dipole corrected Hirshfeld atomic charge (ADCH)
(recommended)
1             <- Use build-in sphericalized atomic densities in free-states (more
convenient)
n
0             <- Return
-10 <- Exit
!
#####
sed -i 's/xxx/!/g' step2.sh
cat > temp <<!
Multiwfn \${Wavefunction} < step2.inp > log_\${SysName}_Multiwfn.out
mv dislin.png
\${SysName}_00_ElectronDensityGradientLines_AtomLabels_vdW.png
mv dislin_1.png
\${SysName}_01_ElectronDensityGradientLines_woAtomLabels_vdW.png
mv dislin_2.png
\${SysName}_02_ElectronDensityGradientLines_woAtomLabels_Isovalues.png
mv dislin_3.png
\${SysName}_03_ElectronDensityColor_filledMap_AtomLabels.png
mv dislin_4.png
\${SysName}_04_ElectronDensityColor_filledMap_AtomLabels_CounterLines.png
mv dislin_5.png
\${SysName}_05_ElectronDensityColor_filledMap_AtomLabels_CounterLines_vdW.p
ng
mv dislin_6.png
\${SysName}_06_ElectronDensityColor_filledMap_AtomLabels_vdW.png
mv dislin_7.png \${SysName}_07_LaplacianElectronDensityColor_filledMap.png
mv dislin_8.png
\${SysName}_08_LaplacianElectronDensityColor_filledMap_CounterLines.png
mv dislin_9.png
\${SysName}_09_LaplacianElectronDensityColor_filledMap_CounterLines_vdW.png
mv disli_10.png
\${SysName}_10_LaplacianElectronDensityColor_filledMap_vdW.png
mv disli_11.png \${SysName}_11_ELFCOLOR_filledMap.png
mv disli_12.png \${SysName}_12_ELFCOLOR_filledMap_CounterLines.png
mv disli_13.png \${SysName}_13_ELFCOLOR_filledMap_CounterLines_vdW.png
mv disli_14.png \${SysName}_14_ELFCOLOR_filledMap_vdW.png
mv disli_15.png \${SysName}_15_LOLColor_filledMap.png
mv disli_16.png \${SysName}_16_LOLColor_filledMap_CounterLines.png
mv disli_17.png \${SysName}_17_LOLColor_filledMap_CounterLines_vdW.png
mv disli_18.png \${SysName}_18_LOLColor_filledMap_vdW.png
mv disli_19.png
\${SysName}_19_ElectronDensityGradientLines_AtomLabels_vdW_Isovalues.png
mogrify -trim *.png
for file in *.png; do
    extension="\${file##*."}

```

```
filename="\${file%.*}"
img2pdf --output \${filename}.pdf --border 3mm:3mm --imgsize 600dpi \${file}
done
!
cat temp >> step2.sh
rm temp 2> /dev/null
chmod +x step2.sh
rm *.png *.pdf 2> /dev/null
./step2.sh CNB+COCl2 64,144,142
mv *.png *.pdf CNB+COCl2/
./step2.sh CNB+NO2 56,141,142
mv *.png *.pdf CNB+NO2/
rm step*
rm path*
rm CP*
rm log*
fi
```

ANEXO C – SCRIPT EM BASH PARA EXTRAÇÃO E ORGANIZAÇÃO DE PROPRIEDADES TOPOLÓGICAS (DENSIDADE ELETRÔNICA, LAPLACIANO, ELF E LOL) DE PONTOS CRÍTICOS DE LIGAÇÃO (BCPS) OBTIDOS VIA MULTIWFN

```
#!/bin/bash
#
# Extract data from critical point file from MULTIWFN
# First, brake the CPprop.txt files in individual files, one for each CP:
# --> csplit --prefix=nCP -n 1 CPprop.txt /-----*/ {*}
# Then modify this file addin the number of the CP you want to extract data
from
# Run this script as: extract_topo.sh system_name
# A file topo_system_name will be created with the selected data for each
CP
if [ -z $1 ] || [ -z $2 ]
then
echo "Add the arguments: extract_topo.sh system_name BAS_LastAtomIndex"
else
rm -fr out_topo 2> /dev/null
system_name=topo_$1
BAS_maxAtomIndex=$2
mkdir out_topo
cd out_topo
csplit -s --prefix=nCP -n 1 ../CPprop.txt /-----*/ {*}
for filename in nCP*
do
vAtom1=$(grep "Connected atoms:" $filename | grep ':' | awk '{printf
"%4i \n", $3}')
vAtom2=$(grep "Connected atoms:" $filename | grep ':' | awk '{printf
"%4i \n", $6}')

if [[ "$vAtom1" -gt "$BAS_maxAtomIndex" && "$vAtom2" -gt
"$BAS_maxAtomIndex" ]]; then
continue
elif [[ "$vAtom1" -gt "$BAS_maxAtomIndex" || "$vAtom2" -gt
"$BAS_maxAtomIndex" ]]; then
cp $filename BCP_$filename
vDoE=$(grep "Density of all electrons:" $filename | grep ':' |
awk '{printf "%20.10f \n", $5}')
vLap=$(grep "Laplacian of electron density:" $filename | grep
':' | awk '{printf "%20.10f \n", $5}')
vELF=$(grep "Electron localization function (ELF):" $filename
| grep ':' | awk '{printf "%20.10f \n", $5}')
vLOL=$(grep "Localized orbital locator (LOL):" $filename |
grep ':' | awk '{printf "%20.10f \n", $5}')
vALIE=$(grep "Average local ionization energy (ALIE):"
$filename | grep ':' | awk '{printf "%20.10f \n", $6}')
echo ${filename:3}, $vDoE, $vLap, $vELF, $vLOL, $vALIE >>
1.t379x24
fi
done
echo 'CP', 'DoE', 'Laplacian', 'ELF', 'LOL', 'ALIE' >> t379x24
cat t379x24 1.t379x24 > $system_name.csv
rm -f t379x24 1.t379x24
fi
```

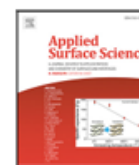
ANEXO D – PUBLICAÇÕES

Applied Surface Science 729 (2026) 166060



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Full length article

pH-Responsive glyphosate adsorption on hydroxylated carbon nanotubes: From electronic structure to molecular dynamics

H.T. Silva¹, L.C.S. Faria¹, T.A. Aversi-Ferreira¹, I. Camps^{1,*}

Laboratório de Modelagem Computacional - La-Model, Instituto de Ciências Exatas - ICEx, Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG, Alfenas, Minas Gerais, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Pesticides
Glyphosate
Functionalized carbon nanotube
Environmental impacts
Adsorption

ABSTRACT

This computational study investigates glyphosate adsorption mechanisms on hydroxyl-functionalized carbon nanotubes (CNTs) as an alternative approach for environmental remediation. Single-walled CNTs with (10,0) zigzag chirality were functionalized with hydroxyl groups at concentrations of 5%–25% and evaluated for interactions with glyphosate in five different ionization states (G1–G5) corresponding to pH-dependent protonation. Using semi-empirical tight-binding methods implemented in xTB software, molecular geometry optimization, electronic property calculations, topological analysis via Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), and molecular dynamics (MD) simulations at 300 K were performed. Results demonstrate that functionalization significantly enhances adsorption capacity, with binding energies becoming increasingly negative at higher OH concentrations and with more deprotonated glyphosate forms (G4 and G5). Electronic coupling analysis reveal optimized charge reactivity and transport in systems with 20%–25% OH functionalization. Topological characterization identified 477 bond critical points, confirming donor–acceptor interactions with strong covalent contributions, particularly in highly functionalized systems. Radial distribution function profiles from MD simulations demonstrate that functionalization promotes spatial organization on nanotube surfaces, increasing contact regions and reducing molecular mobility. Systems with moderate interactions (CNT+OH₂+G1 and CNT+OH₂+G3) present environmentally and economically viable solutions, enabling adsorbent regeneration and reuse. The findings indicate that OH-functionalized CNTs show significant promise for glyphosate detection and capture applications in environmental monitoring and remediation, regardless of the pesticide's ionization state.

1. Introduction

The use of agrochemicals in agriculture, focusing on large-scale production, began after World War II, when new compounds were synthesized for military purposes [1]. Glyphosate [N-(phosphonomethyl) glycine], a synthetic, non-selective compound widely commercialized for controlling weeds and invasive plantation species, became one of the most used active ingredients globally [2–4]. Its half-life can be long, with significant environmental persistence ranging from 0.8 to 151 days, presenting risks to fauna and flora. Moreover, exposure to glyphosate (GLY) and its byproducts, like aminomethylphosphonic acid (AMPA), even in small concentrations, affects human health and ecosystem stability [5,6].

The intensive and indiscriminate use of this agrochemical has caused its accumulation in various environmental compartments, compromising air, water, and soil quality. This leads to adverse consequences for biota and human health, contributing to the development

and aggravation of diseases such as cancer and diabetes, and exhibiting carcinogenic, mutagenic, genotoxic, neurological, reproductive, and teratogenic effects [7,8]. Numerous studies have documented impacts on fauna, including elimination of essential biotic system organisms, behavioral alterations in bees, aneurysms, epithelial cell hyperplasia, capillary changes in fish, and deoxyribonucleic acid (DNA) damage in amphibians [9,10].

It has become desirable not only to reduce applied glyphosate quantities for greater prevention but also to ensure its efficient environmental removal [11]. Various technologies like membrane separation methods, electrolysis, photocatalytic degradation, advanced oxidative processes, microwave radiation, ozonation, and ultraviolet irradiation have been applied to remove glyphosate from different sample types [5, 12,13]. However, these methods have proven insufficient, presenting limited flexibility, high costs, low efficiency, and potential secondary pollutant production [5,12,13].

* Corresponding author.

E-mail address: icamps@unifal-mg.edu.br (I. Camps).<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2026.166060>

Received 7 November 2025; Received in revised form 7 January 2026; Accepted 23 January 2026

Available online 5 February 2026

0169-4332/© 2026 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



Computational study of interactions between ionized glyphosate and carbon nanotube: An alternative for mitigating environmental contamination

H. T. Silva¹, L. C. S. Faria¹, T. A. Aversi-Ferreira² and I. Camps^{1,*}

¹Laboratório de Modelagem Computacional - LaModel, Instituto de Ciências Exatas - ICEx, Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG, Alfenas, Minas Gerais, Brazil

²Laboratory of Biomathematics, Institute of Science and Technology - ICT, Federal University of Alfenas - UNIFAL-MG, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil

*icamps@unifal-mg.edu.br

Abstract

The extensive use of glyphosate in agriculture has raised environmental concerns due to its adverse effects on plants, animals, microorganisms, and humans. This study investigates the interactions between ionized glyphosate and single-walled carbon nanotubes (CNT) using computational simulations through semi-empirical tight-binding methods (GFN2-xTB) implemented in the xTB software. The analysis focused on different glyphosate ionization states corresponding to various pH levels: G1 ($pH < 2$), G2 ($pH \approx 2 - 3$), G3 ($pH \approx 4 - 6$), G4 ($pH \approx 7 - 10$), and G5 ($pH > 10.6$). Results revealed that glyphosate in G1, G3, G4, and G5 forms exhibited stronger interactions with CNT, demonstrating higher adsorption energies and greater electronic coupling. The neutral state (G2) showed lower affinity, indicating that molecular protonation significantly influences adsorption. Topological analysis and molecular dynamics confirmed the presence of covalent, non-covalent, and partially covalent interactions, while the CNT+G5 system demonstrated moderate interactions suitable for material recycling. These findings suggest that carbon nanotubes, with their extraordinary properties such as nanocapillarity, porosity, and extensive surface area, show promise for environmental monitoring and remediation of glyphosate contamination.

Keywords: pesticides; glyphosate; carbon nanotube; environmental impacts; adsorption

INTRODUCTION

Pesticides comprise a group of substances used in agriculture, including insecticides, fungicides, herbicides, rodenticides, molluscicides, and nematocides. Among them, glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) stands out as one of the most widely used herbicides in agricultural, forestry, and urban environments worldwide due to its effectiveness in controlling weeds [1, 2]. However, residues from this pesticide have been associated with the contamination of terrestrial and aquatic ecosystems, causing serious environmental toxicity.

Among the effects observed on ecosystems are decreased reproduction, loss of biomass, and reduced soil surface activity. In addition, there is a potential risk of human exposure, which can cause epilepsy, act as an endocrine disruptor, damage placental cells, and reduce the enzyme aromatase [1, 3, 4]. Thus, efforts have been made to develop technologies capable of detecting, removing, and monitoring the presence of this compound in different environmental compartments [5]. Glyphosate belongs to the chemical group of phosphonate amino acids and has glycine as its precursor, exhibiting an amphoteric and zwitterionic behavior. At neutral pH , it can coexist with a positive charge in the amino group and a negative charge in the phosphonate group [6, 7]. In the presence of water and depending on the of the medium, glyphosate can exist in different states of ionization. When isolated or in a gaseous state, it has a sum of charges equal to zero; however, in the presence of water at any pH value, it will present different degrees of ionization. Thus, the ionic form of glyphosate directly influences its affinity for adsorbent surfaces, altering the interaction mechanisms involved, such as electrostatic forces, hydrogen bonds, and $\pi - \pi$ interactions. Ionized forms are important for obtaining an accurate and realistic description of molecular interactions in systems designed for the removal of this contaminant, as this impacts the efficiency and selectivity of the materials applied in removal or detection [1].

Traditional extraction methods, such as biodegradation, photocatalysis, electrochemical processes, membrane separation, oxidation, and adsorption, have not been sufficient in treating these compounds, as they do not promote the total degradation of this substance, which requires post-treatment steps for adsorbent materials or solid wastes, which are complex and economically unfeasible [5, 8–10]. On the other hand, biological processes can generate metabolites such as AMPA, with greater toxicity potential if the operating conditions are not controlled, and a post-treatment with other technologies is recommended to achieve a superior degradation performance [1]. Given these limitations, there is a need to develop more effective, selective, and environmentally safe alternatives for the treatment of this contaminant. Carbon nanotubes stand out for their physicochemical properties, which allow them to efficiently adsorb pesticides or their degradation products, in addition to their use in the production of filters for various pollutants [11, 12].

Carbon nanotubes are formed by rolling one or more sheets of graphene into a concentric shape, with a diameter in nanometric dimensions and a hollow internal cavity [13, 14]. The structure of CNTs gives them extraordinary physical and chemical properties, including a large specific surface area and superior thermal, mechanical, and electrical properties. Thus, CNT-based materials have been used to adsorb organic pollutants from wastewater based on their porous structure and large specific surface area [15].

Considering the limitations of traditional methods and the complexity associated with the glyphosate ion speciation, it is necessary to seek new approaches that take into account the chemical form of the glyphosate molecule and the properties of the adsorbent material [1, 16]. In this context, computational modeling is a tool that can anticipate the behavior of real systems and thus predict and describe the dynamics of molecular systems, as they are capable of quantifying interaction energies, mapping electronic distributions, and delineating molecular

arXiv:2508.21734v1 [cond-mat.mtrl-sci] 29 Aug 2025