



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE
PERNAMBUCO**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA



EDINÁLIA BLEILLA BATISTA

**ADSORÇÃO DE CORANTES ORIUNDOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS EM
ÓXIDO DE GRAFENO: MODELAGEM COMPUTACIONAL**

RECIFE

2022

EDINÁLIA BLEILLA BATISTA

**ADSORÇÃO DE CORANTES ORIUNDOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS EM
ÓXIDO DE GRAFENO: MODELAGEM COMPUTACIONAL**

Monografia apresentada à Coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientador: Prof^o. Dr. Cristiano Bastos

RECIFE

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B333a

Batista , Edinália Bleilla

ADSORÇÃO DE CORANTES ORIUNDOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS EM ÓXIDO DE GRAFENO:
MODELAGEM COMPUTACIONAL: MODELAGEM COMPUTACIONAL / Edinália Bleilla Batista . - 2022.
34 f. : il.

Orientador: Cristiano Bastos.
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química,
Recife, 2023.

1. Semiempírico. 2. Docking. 3. Corantes. 4. Modelagem. 5. Óxido de grafeno. I. Bastos, Cristiano, orient. II. Título

CDD 540

EDINÁLIA BLEILLA BATISTA

**ADSORÇÃO DE CORANTES ORIUNDOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS EM
ÓXIDO DE GRAFENO: MODELAGEM COMPUTACIONAL**

Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção do grau de licenciada em Química pela banca examinadora representada pelos membros:

Aprovada em: 11/10/2022.

Orientador

Prof. Dr. Cristiano Bastos (DQ - UFRPE)

Examinador

Prof. Dr. Alex de Souza Morais

Examinador

Prof. Me. Aldo Bueno dos Santos.

Dedico este trabalho à minha amada vó Maria José da Silva (in memorian), por sempre acreditar em meus sonhos, dedico também à minha querida tia Evandy Maria da Silva (in memorian) com muito amor e saudades.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a Deus por ter me dado força para acreditar no meu sonho e lutar por alcançar aquilo que acredito.

Agradeço em especial a meu orientador Prof. Dr. Cristiano Bastos pela oportunidade e confiança para desenvolver este trabalho, agradeço ao colega de curso Natanael Alencar pelo apoio.

Não esqueço o papel que a Universidade teve ao longo de todo meu percurso e por isso agradeço os recursos e o apoio que sempre me ofereceu em especial a toda equipe da PROGESTI pelo suporte que me deram desde o início, destaco e agradeço imensamente o apoio do psicólogo Pedro Xavier e da pedagoga Juliana Macedo por todas as vezes que não me deixaram desistir.

RESUMO

Os corantes são uma fonte de cores para diversas aplicações desde tempos remotos. Com o desenvolvimento das sociedades a demanda por esses produtos cresceu junto com o desenvolvimento da indústria do mesmo setor. A produção industrial de corantes tem grande importância no mercado, porém os resíduos gerados nas etapas finais de produção podem ser contaminantes dos efluentes onde são despejados. Para tentar contornar este problema existem opções de interesse ambiental, uma dessas opções é o uso de adsorventes para captura das moléculas de corantes. O óxido de grafeno é um recente agente adsorvente e promissor. O objetivo deste trabalho é investigar os modos de interação que ocorrem entre o agente adsorvente óxido de grafeno e a molécula de corante azul de metileno. Como metodologia foi empregada modelagem molecular através de otimização da geometria do óxido de grafeno e azul de metileno por método semiempírico RM1 e PM7. De acordo com os parâmetros físico-químicos obtidos, o RM1 foi o que melhor otimizou as moléculas estudadas (óxido de grafeno e azul de metileno), o melhor método para o violeta genciana foi o PM7. A segunda etapa foi realizado cálculo de *docking* molecular com o AutoDock Vina, o resultado obtido foi uma energia de acoplamento entre o azul de metileno e óxido de grafeno de $-10,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-14,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para o violeta genciana. Tal resultado foi observado por interação quase que planar entre as duas moléculas e apresentou interações intermoleculares do tipo empilhamento $\pi - \pi$. Com o exposto é possível concluir que a modelagem molecular pode ser uma ferramenta poderosa para o estudo de materiais que apresentam propriedades de importâncias diversas, nesse caso de importância industrial e ambiental.

Palavras-chave: Semiempírico. Docking. Corantes. Ambiental. Modelagem. Óxido de grafeno. Azul de metileno. Violeta de Genciana.

Abstract

Dyes have been a source of colors for many applications since ancient times. With societies developing, the industries in this sector increased the demand for these products. The industrial production of dyes has great importance in the market, but the residues generated in the final stages of production can be contaminants of the effluents where they are dumped. To try to circumvent this problem there are options of environmental interest, one of these options is the use of adsorbents to capture the dye molecules. Graphene oxide is a recent and promising adsorbent agent. This work aims to investigate the interaction modes that occur between the graphene oxide adsorbent and the methylene blue dye molecule. As a methodology, molecular modeling was used by optimizing the geometry of graphene oxide and methylene blue by the semi-empirical method RM1 and PM7. According to the physical-chemical parameters obtained, RM1 was the one that best optimized the molecules studied. The second step was the molecular docking calculation with AutoDock Vina, the result obtained was coupling energy between methylene blue and graphene oxide of $-10.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. This result observation was made by an almost planar interaction between the two molecules and showed intermolecular interactions of the $\pi - \pi$ stacking type. With the above, it is possible to conclude that molecular modeling can be a powerful tool for the study of materials that have properties of different importance, in this case, industrial and environmental importance.

Keywords: Semi-Empirical. fit. dyes. Environmental. Modeling. Graphene Oxide. methylene blue. Violet gentian.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	GERAL.....	11
2.2	ESPECÍFICOS.....	11
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1	CORANTES	12
3.1.1	Classificação dos corantes	12
3.2	ÓXIDO DE GRAFENO	13
3.3	MODELAGEM MOLECULAR	15
4	METODOLOGIA	17
4.1	DESENHO E OTIMIZAÇÃO	17
4.2	SIMULAÇÃO DE DOCKING	18
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1	DESENHO E OTIMIZAÇÃO	20
5.2	DOCKING MOLECULAR	26
6	CONCLUSÃO.....	30
7	REFERÊNCIAS.....	31

1 INTRODUÇÃO

Os corantes desempenham papel de grande relevância para a sociedade humana a milênios. Inicialmente eram utilizadas fontes naturais para obtenção de diferentes cores, as fontes naturais eram materiais inorgânicos, como argilas, solos, rochas e minerais, além de fontes orgânicas como plantas e animais. Com o desenvolvimento das tecnologias e da ciência e o crescimento da demanda por corantes, foi necessário ter produções cada vez maiores desses produtos (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Corantes são compostos químicos que apresentam a característica de absorver ou emitir luz na faixa do visível nos comprimentos de onda de 400 nm a 700 nm aproximadamente. Em 1856 a descoberta da mauveína marcou o início da indústria dos corantes sintéticos. Depois desse evento milhares de corantes diferentes foram sintetizados. Quimicamente os corantes são moléculas de origem inorgânica ou orgânica, a química sintética produz tanto corantes orgânicos como inorgânicos, o que gera uma grande variedade (ZOLLINGER, 2003).

O setor têxtil é um dos principais demandantes por corantes, sendo assim, a indústria têxtil é um dos principais setores a usar essas substâncias. Esses fatores levam a indústria têxtil a ser uma das principais lançadoras de resíduos de corantes em efluentes, esses efluentes se não forem tratados adequadamente correm o risco de contaminar rios e bacias hidrográficas com corantes potencialmente tóxicos para os organismos aquáticos e demais que façam uso da água (IMMICH, 2006).

A contaminação dos ambientes aquáticos é um problema alarmante, os corantes são considerados contaminantes nesses ambientes em pequena concentração 1 mg.L^{-1} (SHARMA *et al.*, 20221). Como esses compostos são muito usados nas indústrias de papel, têxtil, impressão e couros, essas indústrias tem como característica uso de grandes volumes de água. É relatado na literatura que para na indústria têxtil para fabricação de 8000 kg de material são usados por volta de 1,6 milhões de litros de água (KHANDARE & GOVINDWAR, 2015).

Para tentar mitigar o problema do lançamento de efluentes contaminados com corantes, existem alternativas que podem auxiliar no processo de remoção dessas moléculas da água, como materiais adsorventes do tipo hidróxidos duplos lamelares e óxido de grafeno. O uso dos adsorventes tem como base que as moléculas dos corantes ficarão ligadas na superfície do material por interações

intermoleculares e assim será possível remover tais moléculas corantes da água (RAMOS *et al.*, 2020).

Uma das formas de estudar o modo de interação dessas moléculas no adsorvente é o uso de ferramentas computacionais para modelar o sistema. Sendo assim, se valer de teorias físico-químicas clássicas e quânticas para embasar os modos de interação da molécula com o adsorvente.

Uma definição de modelagem molecular bastante satisfatória é dada por Oliveira (2018):

“Modelagem molecular como um conjunto de métodos computacionais que se destina a simular sistemas físicos e químicos, tais como moléculas, átomos, sólidos, líquidos, gases e soluções. Usam-se programas de computador, em geral com interface gráfica, para aplicar modelos de estruturas químicas e extrair informações importantes destes.”

Como explicitado, a modelagem molecular é um método auxiliado por computador que nos ajuda a modelar um sistema de interesse. Se trata de um modelo, uma representação da realidade física. A modelagem molecular como área do conhecimento da química tem inúmeras aplicações que tiveram grande sucesso ao longo dos anos, bem como o desenvolvimento dos modernos computadores com maior poder computacional ajudaram a desvendar sistemas até então inalcançáveis.

A modelagem molecular é fortemente embasada nos conhecimentos da Mecânica Quântica e Química Quântica, essas áreas do conhecimento científico fornecem o embasamento teórico e matemático para o estudo de sistemas atômicos e moleculares. Dentre as metodologias utilizadas para realização dos cálculos computacionais estão os métodos clássicos como a mecânica molecular, que se baseia nas leis da física clássica e os métodos quânticos, tais como, métodos *ab initio*, semi-empíricos e DFT (Teoria do Funcional de Densidade) (BARREIRO & FRAGA, 2014).

Tendo em foco o problema apresentado a questão que é feita é:

Qual deve ser os modos de interação e quais interações intermoleculares se apresentam na interação entre o corante azul de metileno com o óxido de grafeno?

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Analisar os possíveis modos de interação que governam o processo de adsorção do azul de metileno e violeta genciana pelo óxido de grafeno.

2.2 ESPECÍFICOS

- Desenhar e otimizar as moléculas de azul de metileno e óxido de grafeno;
- Verificar quais interações intermoleculares e conformação o azul de metileno apresenta no óxido de grafeno por *docking* molecular;
- Verificar quais interações intermoleculares e conformação o violeta genciana apresenta no óxido de grafeno por *docking* molecular.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CORANTES

Os corantes desde os primórdios das sociedades humanas eram produtos desejáveis para inúmeras aplicações, desde arte e artesanato, até pintura de casas e roupas. Inicialmente os corantes eram obtidos de fontes naturais como flores, diferentes partes de plantas, madeiras, raízes, animais como insetos entre outros (JAMEE & SIDDIQUE, 2019).

Em pequenas comunidades as fontes naturais ainda são exploradas para estes fins, porém o padrão social moderno tem uma demanda grande de insumos, desta forma das fontes da natureza para a produção industrial foi um movimento inevitável. A produção industrial é da ordem de 800.000 toneladas por ano (JAMEE & SIDDIQUE, 2019).

A grande produção de corantes para finalidades têxteis e seu uso final gera grande impacto ambiental nos efluentes onde são despejados tais dejetos. Boa parte dos corantes despejados são compostos sintéticos nitrogenados e outras substâncias que podem causar desbalanço ambiental nos sistemas onde é dispensado. A poluição da água é o principal fator negativo do despejo desses efluentes industriais, pode ocasionar aumento da demanda química de oxigênio e demanda biológica de oxigênio, além de alterar o pH da água, bem como o padrão de entrada de luz do sol (JAMEE & SIDDIQUE, 2019; SARKAR *et al.*, 2017).

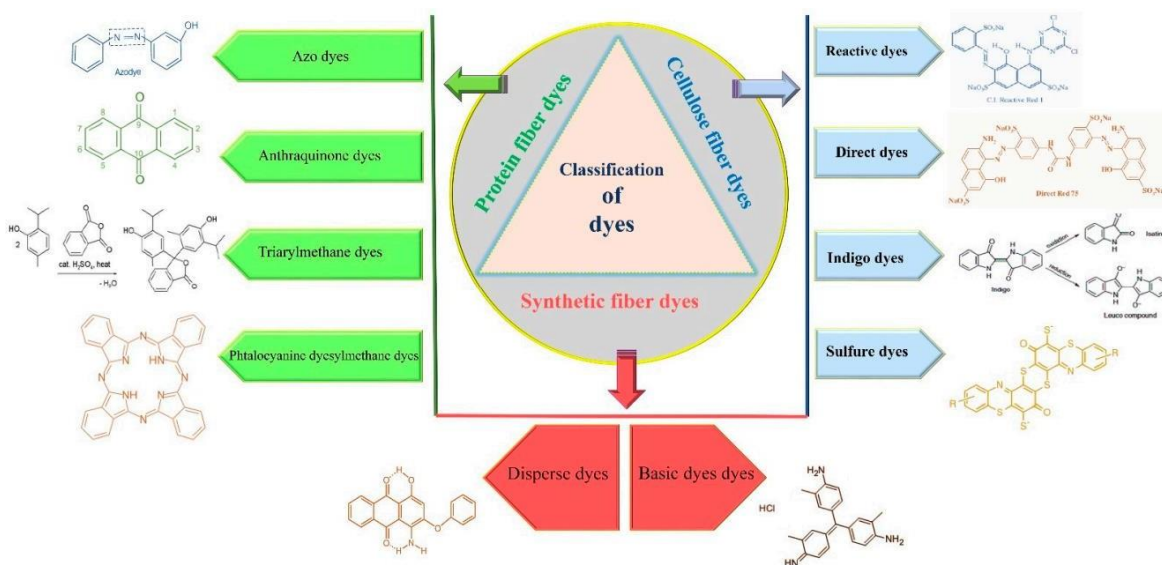
O aspecto importante que as moléculas precisam ter para ser um corante é quimicamente absorverem a luz, para isso precisam de um grupo cromóforo, sendo assim o este grupo absorve a luz e emite a cor observada. Outro importante aspecto é que devem ter grupos funcionais que auxiliam em sua ligação com o tecido desejado. (DURÁN *et al.*, 2000).

3.1.1 Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com o tipo de fibra que vai ser aplicado, como corantes para celulose, corantes para poliéster, corantes para náilon e etc. Também podem ser classificados com relação ao seu método de aplicação, como os corantes diretos, corantes dispersos entre outros (WARING, 1990).

Além dos modos de classificações citados, outra forma de classificar os corantes é com relação a sua estrutura química como as antraquinonas, corantes azo, etc. A **figura 1** mostra esquema de classificação dos corantes.

Figura 1: Classificação dos corantes sintéticos.



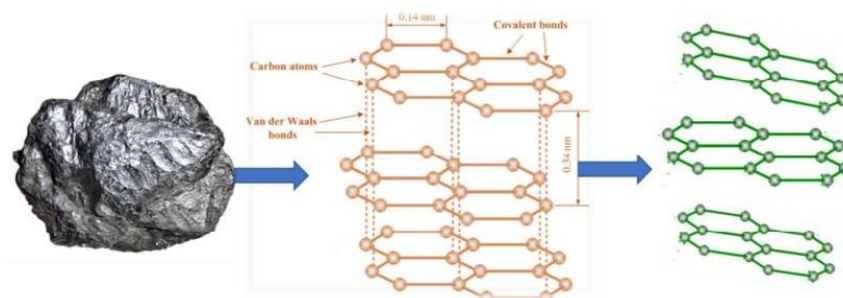
Fonte: Adaptado de SLAMA *et al.* 2021.

3.2 ÓXIDO DE GRAFENO

Na última década houve um crescente interesse pelo grafeno e seus derivados. A atenção especial foi dada pelas ótimas propriedades óticas, eletrônicas, mecânicas e químicas que esses compostos apresentam. As aplicações do grafeno e seus derivados compreendem campos bem distintos, desde saúde até o campo aeroespacial.

O grafeno é um material bidimensional obtido por diferentes métodos de esfoliação do grafite, sendo assim, o grafeno se configura como uma folha de átomos de carbonos ligados uns aos outros por ligações σ e ligações π , tendo hibridização sp^2 como mostrado na **figura 2** (YU *et al.* 2020; TIWARI *et al.* 2020).

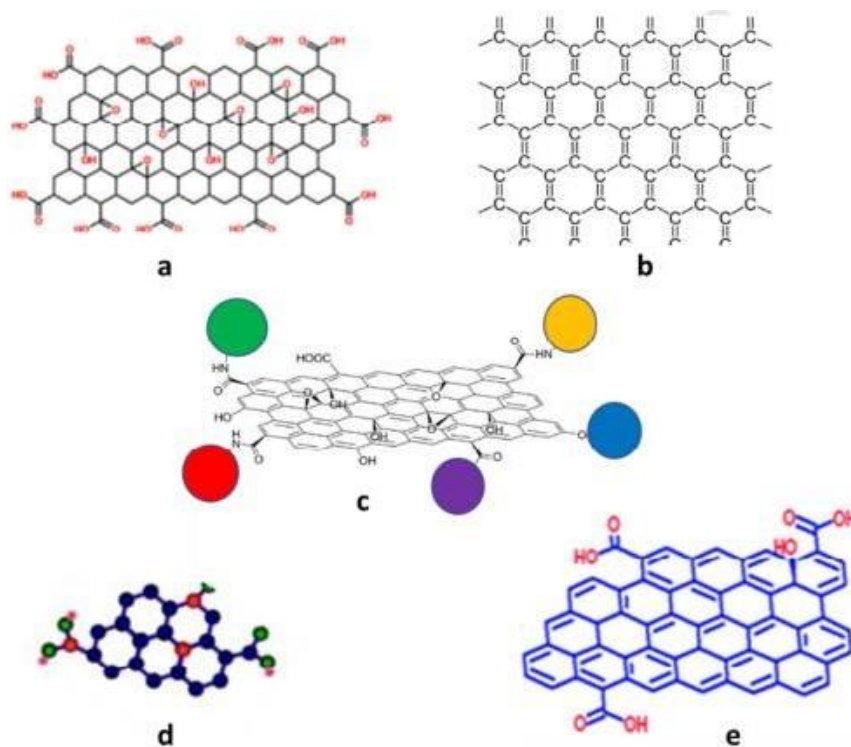
Figura 2: Processo de obtenção do grafeno.



Fonte: TIWARI *et al.* 2020.

Além do grafeno comum é comum realizar modificações na estrutura básica do grafeno para se obter derivados com propriedades diferentes, desta forma possibilitar as mais diversas aplicações. São conhecidos OS óxidos de grafeno (GO), grafeno quantum dots (GQD), óxido reduzido de grafeno (rGO) entre outros como ilustrado na **figura 3** (TIWARI *et al.*, 2020).

Figura 3: Derivados do grafeno.



Fonte: TiWARI *et al.*, 2020.

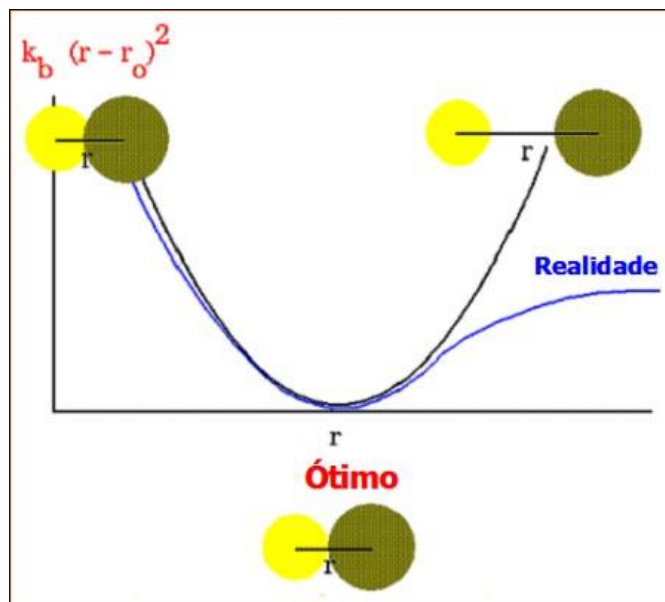
O óxido de grafeno (GO) é a forma oxidada do grafeno, foi inicialmente sintetizado por Brodie em 1859, o método mais convencional de obtenção foi proposto por Hummers em 1958, que consistia numa reação com KMnO_4 e NaNO_3 em H_2SO_4 concentrado (YU *et al.*, 2012).

3.3 MODELAGEM MOLECULAR

A área da modelagem molecular é uma importante subárea da ciência, que usam os métodos matemáticos e computacionais investigar propriedades atômicas e moleculares de sistemas físicos e químicos (RODRIGUES, 2001; SANTOS, 2001). Para poder estudar tais fenômenos são aplicadas aproximações que clássicas como a mecânica molecular e quânticas como os métodos semi-empíricos e *ab initio*.

Na mecânica molecular as moléculas são entendidas como um sistema clássico, onde os átomos são como bolas ligadas por molas. Os processos são modelados por campos de forças que contém as propriedades do sistema (SANT'ANNA, 2009). A **figura 4** exemplifica modelo clássico usado pela mecânica molecular.

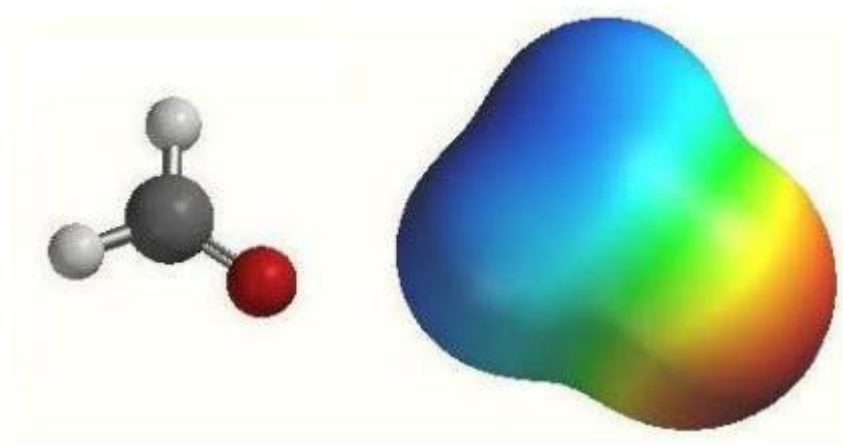
Figura 4: Gráfico da relação energia x distância usado no modelo da mecânica molecular.



Fonte: SAN'TANNA, 2009.

Outra aproximação muito usada na modelagem molecular são os chamados métodos quânticos, principalmente os métodos semi-empíricos e os *ab initio*. O método *ab initio* usa o sistema como um todo para calcular a equação de Schrodinger do sistema. Sendo assim é um método mais robusto e de maior custo computacional. Por outro lado, os métodos semi-empíricos usam aproximações com dados experimentais implementados em seu código para calcular menos integrais (SANT'ANNA, 2009). Estes métodos são usados para calcular diversas propriedades estruturais e eletrônicas, como energia do sistema, propriedades termodinâmicas, espectroscópicas, superfície de potencial eletrostático como exemplificado na **figura 5**.

Figura 5: Superfície de potencial eletrostático do formaldeído, calculado com nível HF/3-21*.



Fonte: SANT'ANNA, 2009.

4 METODOLOGIA

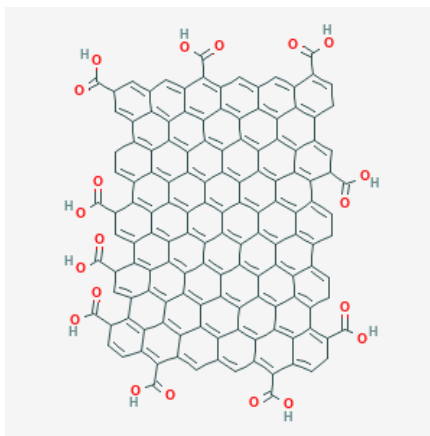
A metodologia será um estudo de modelagem molecular computacional, baseado nos experimentos e resultados publicados por Liu *et al.* (2012) e Assis Filho *et al.* (2019). A modelagem molecular seguirá etapas de desenho e otimização do azul de metileno e do óxido de grafeno, obtenção de informações da otimização da geometria das moléculas, simulação do *docking* molecular e análise dos resultados. A modelagem molecular seguiu a metodologia de Wang *et al.* (2021), modificada para usar apenas softwares livres.

4.1 DESENHO E OTIMIZAÇÃO

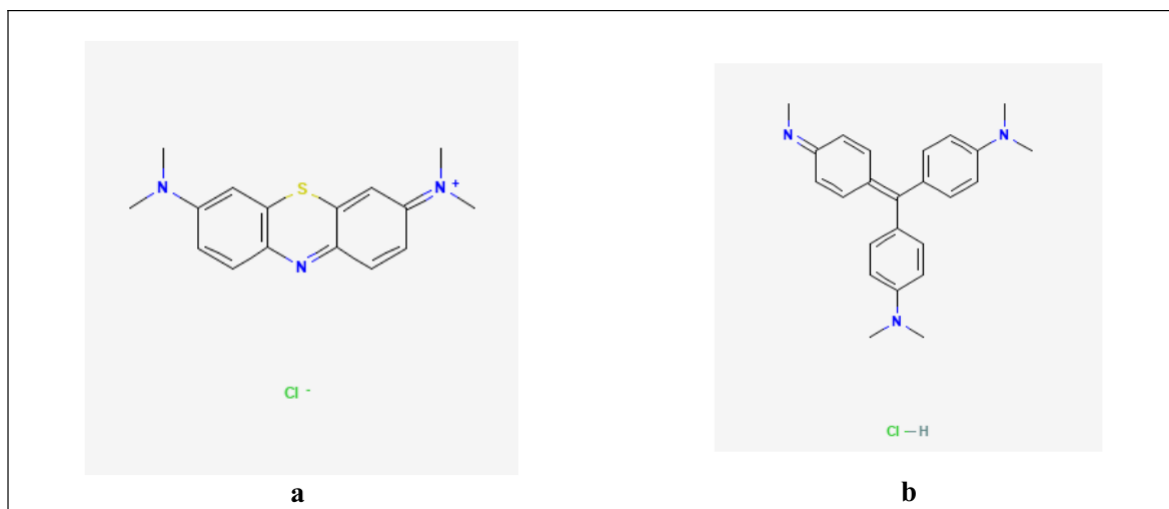
A molécula do azul de metileno (PubChem CID 6099), violeta genciana (PubChem CID 196986) e óxido de grafeno (PubChem CID 124202900) foram obtidas no repositório PubChem, foram baixadas em 2D e transformada em 3D com auxílio do software Avogadro 1.2.0 (HANELL *et al.* 2012), onde foi feita uma pré-otimização por mecânica molecular usando campo de força MMFF94 (Merck Molecular Force Field) (HALGREN, 1996).

Ainda no Avogadro foi feita o *input* para otimização molecular usando o MOPAC2016 (STEWART, 2016), as *flags* usadas foram **RM1 e PM7 PDBOUT GNORM=0.01 GRAPHF** e foi salvo os arquivos em formato *.mop* que é o formato do MOPAC2016. Para o nível de cálculo semi-empírico com hamiltoniano RM1 (Recife Model 1). A estrutura das duas moléculas está representada na **figura 6** para o óxido de grafeno e **figura 7** para o azul de metileno e violeta genciana.

Figura 6: Estrutura do óxido de grafeno.



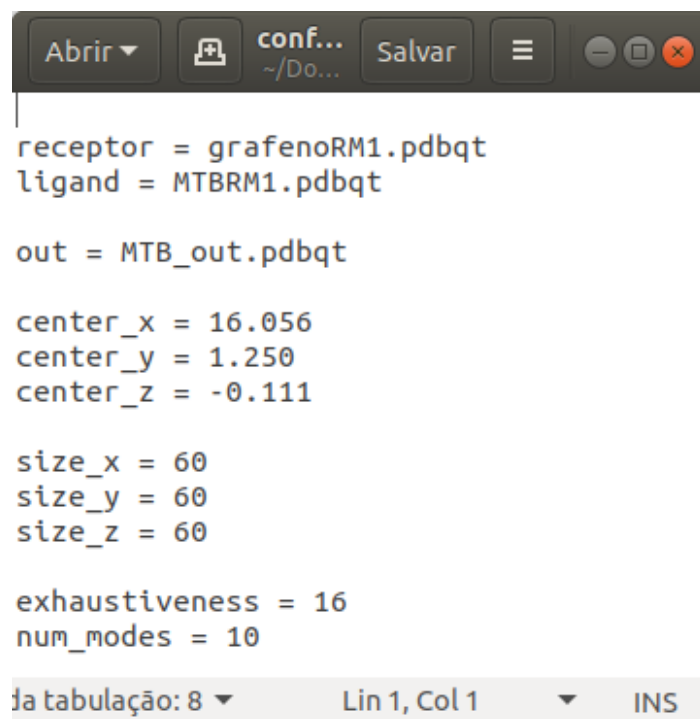
Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/124202900#section=Structures>

Figura 7: Estrutura do azul de metileno **a** e violeta genciana **b**.Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

4.2 SIMULAÇÃO DE DOCKING

A estrutura em formato *.pdb* obtida da otimização feita no MOPAC2016 foi aberta usando o software AutoDockTools (ADT) versão 1.5.6 (MORRIS *et al.*, 2009). O óxido de grafeno foi aberto como receptor e adicionado as cargas de Gasteiger (GASTEIGER & MARSILI, 1978). O azul de metileno e violeta genciana foi aberto como ligante e foi adicionado cargas adicionada e as duas moléculas foram salvas no formato *.pdbqt* que é o formato do AutoDock Vina, software usado para simulação do *docking*. O docking foi realizado com o arquivo *.txt* (**figura 8**) de execução do AutoDock Vina, no arquivo estavam as informações do ligante e receptor. A caixa grid box teve as coordenadas de centro e tamanho respectivamente center_x = 16.056, center_y = 1.250, center_z = -0.111, size_x = 60, size_y = 60, size_z = 60, exhaustiveness = 16, num_modes = 10.

Figura 8: Arquivo txt de configuração de input no Autodock Vina.



```
receptor = grafenoRM1.pdbqt
ligand = MTBRM1.pdbqt

out = MTB_out.pdbqt

center_x = 16.056
center_y = 1.250
center_z = -0.111

size_x = 60
size_y = 60
size_z = 60

exhaustiveness = 16
num_modes = 10
```

Ja tabulação: 8 ▾ Lin 1, Col 1 ▾ INS

Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DESENHO E OTIMIZAÇÃO

As etapas de desenho e otimização foram de extrema importância para serem obtidas estruturas com uma estrutura melhor otimizada, para isso foram feitos cálculos no nível semiempírico com dois Hamiltonianos **RM1** (Recife Model 1) e **PM7** (Parametric Method 7) implementados no código do pacote computacional MOPAC2016.

Os parâmetros físico-químicos calculados estão ordenados na **tabela 1**.

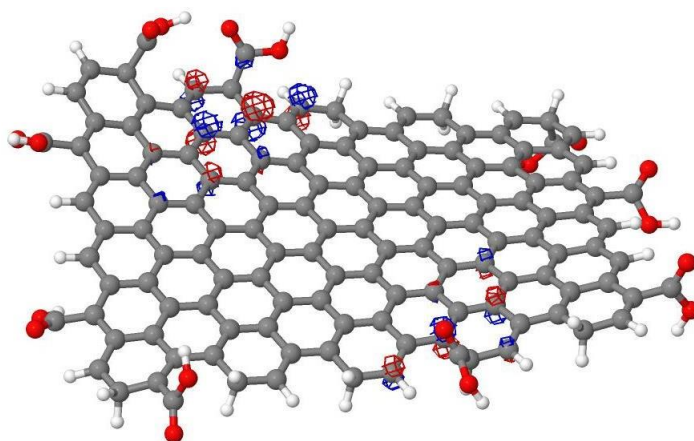
Tabela 1: Resultados do óxido de grafeno obtidos a partir dos cálculos semiempíricos.

Propriedades Físico-Químicas	RM1	PM7
Calor de formação (kJ.mol ⁻¹)	-869.40708	-392.47989
Energia total (eV)	-23683.08773	-22952.61333
Dipolo (Debye)	9.86669	11.40295
Energia HOMO (eV)	-6.416	-6.840
Energia LUMO (eV)	-3.416	-3.689
Área molecular (angstron ²)	1317.51	1314.71
Volume molecular (angstron ³)	1882.85	1873.62

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados obtidos no MOPAC2016.

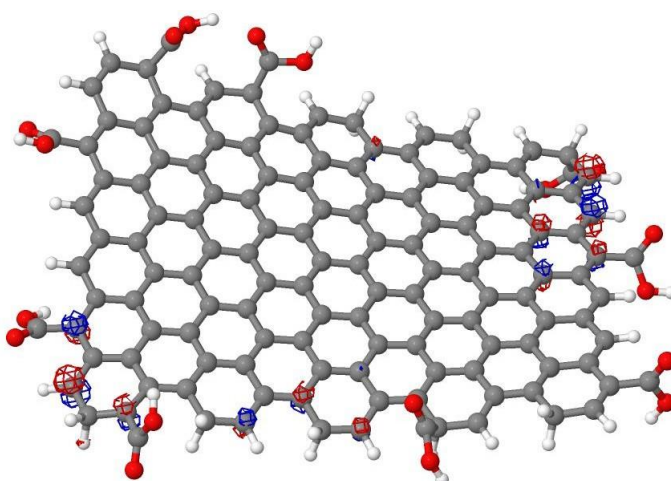
Como pode ser observado na tabela 1, os resultados foram mais favoráveis a partir do método semiempírico RM1, por esse motivo, a estrutura otimizada com este método foi utilizada para dar prosseguimento as próximas etapas de modelagem. Para ilustrar os resultados, foram plotadas imagens dos orbitais HOMO e LUMO **figura 9** e **figura 10**, bem como superfície de potencial eletrostático **figura 11**.

Figura 9: Estrutura otimizada em RM1 do óxido de grafeno (GO), exibindo os orbitais HOMO.



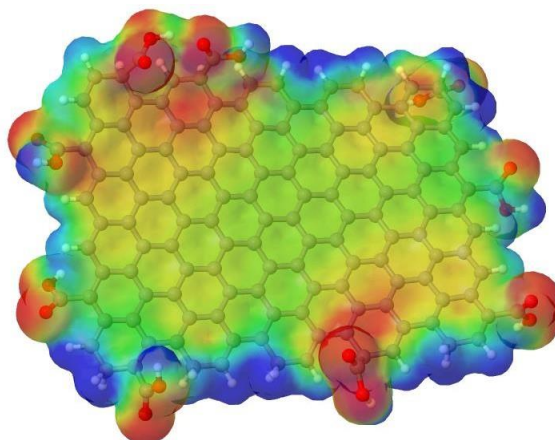
Fonte: Autoria própria, a partir do software Jmol.

Figura 10: Estrutura otimizada em RM1 do óxido de grafeno (GO), exibindo os orbitais LUMO.



Fonte: Autoria própria, a partir do software Jmol.

Figura 11: Estrutura do óxido de grafeno calculado com RM1, exibindo a superfície de potencial eletrostático.



Fonte: Autoria própria, a partir do software Jmol.

Com as figuras 9 e 10 é possível notar que os orbitais de fronteira HOMO e LUMO estão localizados nas bordas da estrutura do óxido do grafeno. Nota-se também que na figura 11 as porções mais vermelhas são as regiões onde tem maior densidade de cargas negativas, enquanto as partes azuis apresentam tendências de cargas positivas. É possível observar também que no meio da molécula a tonalidade indicam as cargas das duplas ligações presentes nos anéis benzênicos. A superfície de potencial eletrostático é importante para investigar os possíveis tipos de interações intermoleculares que podem ocorrer entre o óxido de grafeno que é adsorvente e as outras moléculas que serão possivelmente adsorvidas.

A otimização da molécula de corante, neste estudo é o azul de metileno, foi otimizada também utilizando os métodos semiempíricos RM1 e PM7, os resultados estão na tabela 2.

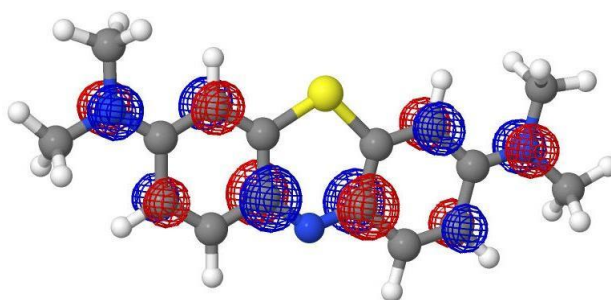
Tabela 2: Resultados do azul de metileno obtidos a partir dos cálculos semiempíricos.

Propriedades Físico-Químicas	RM1	PM7
Calor de formação (kJ.mol ⁻¹)	914.40711	902.39059
Energia total (eV)	-3069.15783	-2936.63086
Dipolo (Debye)	2.39010	2.73551
Energia HOMO (eV)	-10.941	-10.942
Energia LUMO (eV)	-4.996	-5.030
Área molecular (angstrom ²)	310.71	310.84
Volume molecular (angstrom ³)	338.65	338.88

Fonte: Autoria própria.

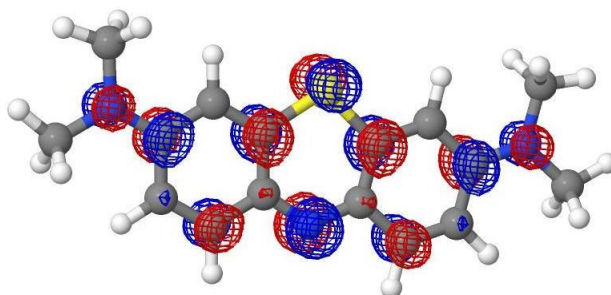
Assim como o óxido de grafeno, os resultados foram melhores usando o método semiempírico RM1, sendo assim, a estrutura otimizada com este método foi usada na simulação de docking molecular. As **figuras 12, 13 e 14** mostram respectivamente os orbitais HOMO, LUMO e superfície de potencial eletrostático.

Figura 12: Estrutura otimizada em RM1 do azul de metileno, exibindo os orbitais HOMO.



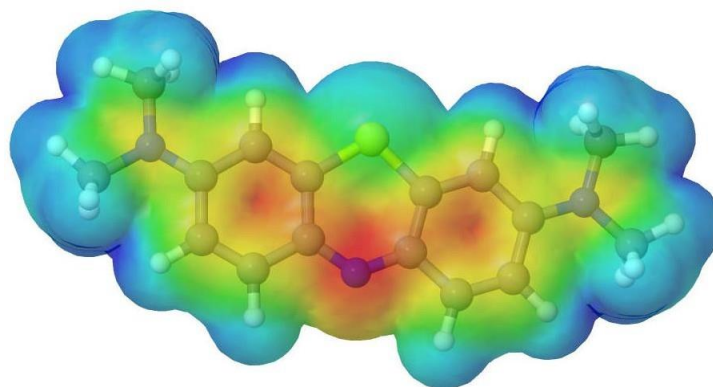
Fonte: Autoria própria, a partir do software Jmol.

Figura 13: Estrutura otimizada em RM1 do azul de metileno, exibindo os orbitais LUMO.



Fonte: Autoria própria, a partir do software Jmol.

Figura 14: Estrutura otimizada em RM1 do azul de metileno, exibindo a superfície de potencial eletrostático.



Fonte: Autoria própria, a partir do software Jmol.

A superfície de potencial eletrostático mostrado na figura 14, dá indícios de como o azul de metileno poderia interagir com a superfície do óxido de grafeno, em sua estrutura existe aromaticidade, assim como na superfície do óxido de grafeno, moléculas com tais propriedades tendem a interagir por interações do tipo empilhamento $\pi - \pi$ (CLASSENS & STODDART, 1998).

A otimização da molécula corante violeta genciana foi feita também sob os princípios semiempíricos RM1 e PM7. Os resultados estão mostrados na tabela 3.

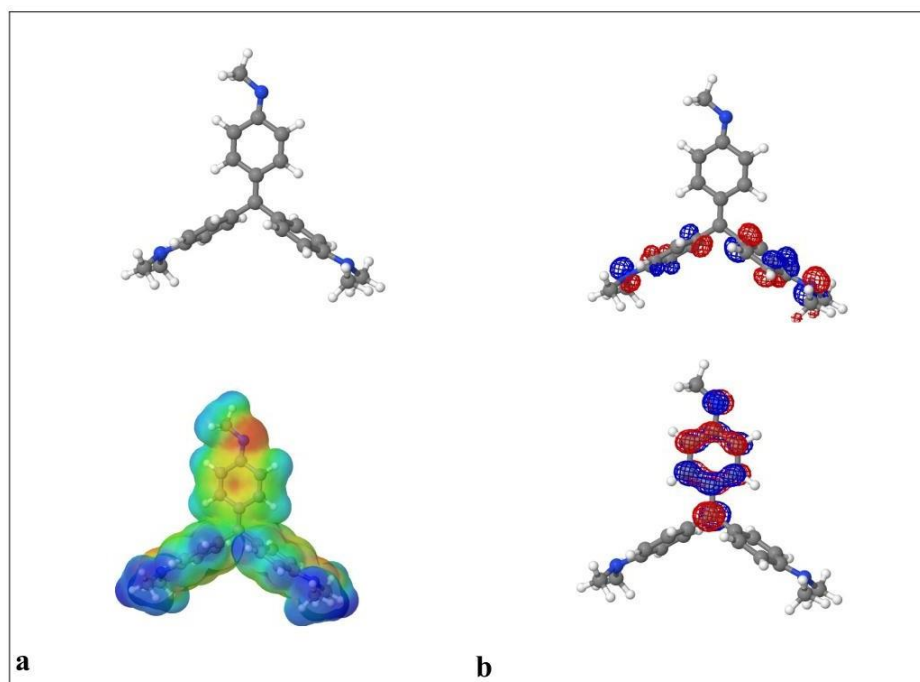
Tabela 3: Resultados do violeta genciana obtidos a partir dos cálculos semiempíricos RM1 e PM7.

Propriedades Físico-Químicas	RM1	PM7
Calor de formação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	450.27123	433.15534
Energia total (eV)	-	-
Dipolo (Debye)	6.02566	7.32468
Energia HOMO (eV)	-8.026	-8.086
Energia LUMO (eV)	-0.460	-0.690
Área molecular (angstron^2)	405.51	408.17
Volume molecular (angstron^3)	460.79	463.93

Fonte: Autoria própria.

A figura 15 mostra os resultados obtidos de estrutura, superfície de potencial eletrostático e orbitais HOMO e LUMO.

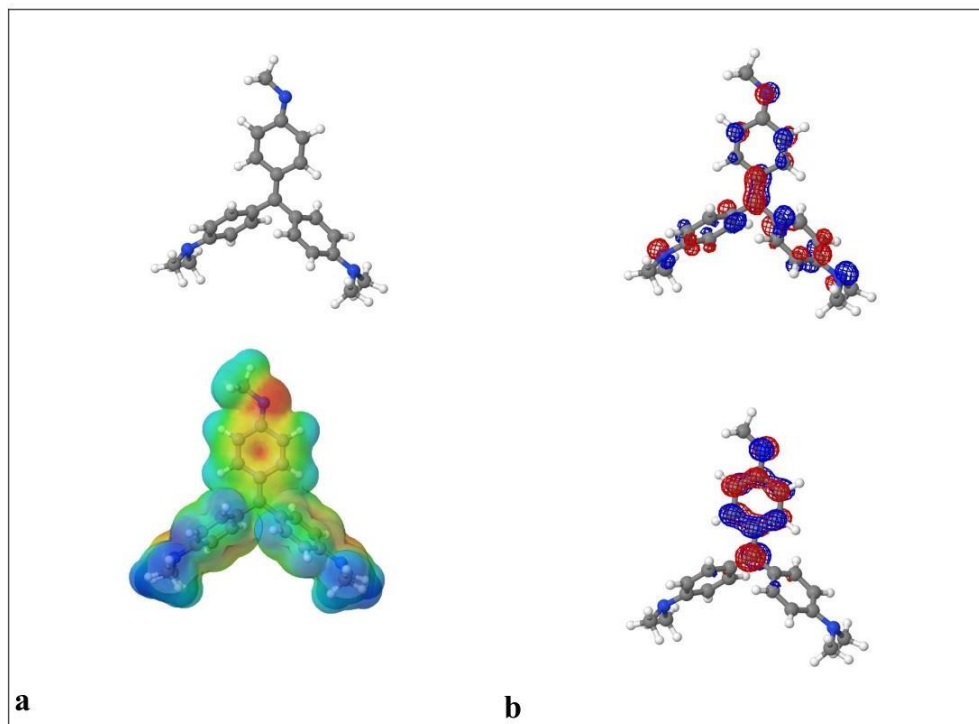
Figura 15: **a** estrutura da violeta genciana obtida depois da otimização e superfície de potencial eletrostático. Em **b** orbitais HOMO em cima e LUMO imagem de baixo, obtidos com PM7.



Fonte: Autoria própria.

A **figura 16** podemos observar o resultado gráfico obtido a partir do método semiempírico RM1, pode se observar que os orbitais LUMO foram idênticos ao obtido com o método PM7, por outro lado, os orbitais HOMO tiveram um padrão de distribuição diferente entre os métodos.

Figura 16: **a** estrutura da violeta genciana obtida depois da otimização e superfície de potencial eletrostático. Em **b** orbitais HOMO em cima e LUMO imagem de baixo, obtidos com RM1.



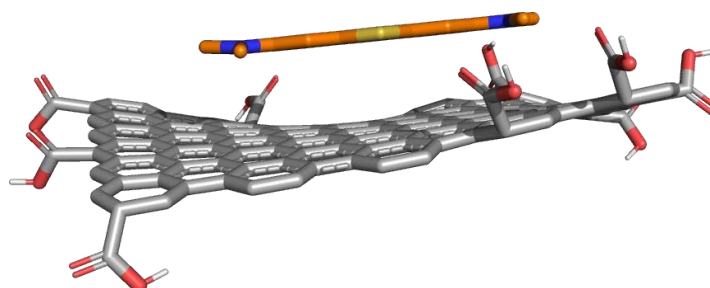
Fonte: Autoria própria.

5.2 DOCKING MOLECULAR

O docking molecular foi realizado no AutoDock Vina, por se tratar de um software livre, escrito em C/C++. O programa tem uma grande velocidade e acurácia na realização dos cálculos de *docking* molecular, usando uma nova função de pontuação e algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) para fazer otimização local, além de usar multithread (TROTT & OLSON, 2010).

O resultado obtido com o cálculo do *docking* molecular foi de **-10,4 kcal.mol⁻¹** para a melhor pose das 10 poses obtidas. O resultado pode ser visualizado na **figura 17, 18 e 19**.

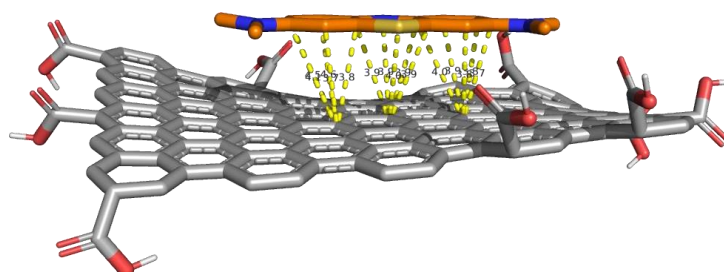
Figura 17: Conformação do azul de metileno interagindo com o óxido de grafeno obtido da simulação de *docking* molecular (visão lateral).



Fonte: Autoria própria, a partir do software PyMOL.

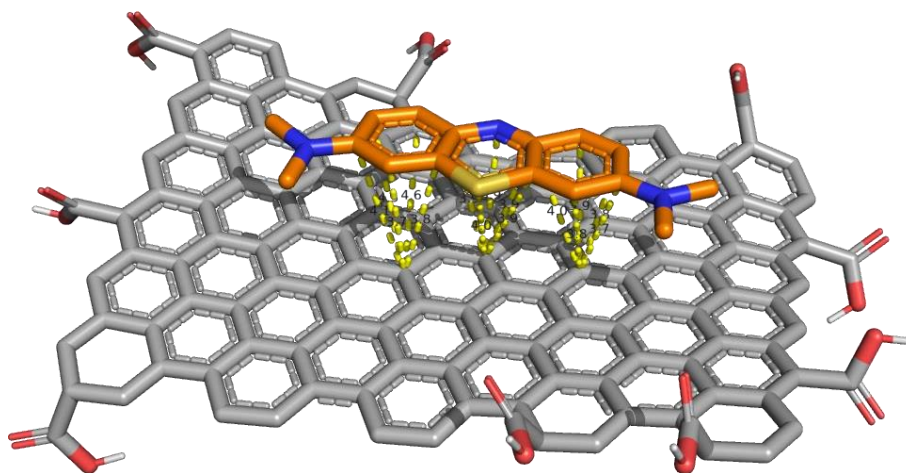
A interação como está evidenciada na figura 15 é quase uma interação planar entre as duas moléculas, as interações que ocorrem entre as moléculas supracitadas são interações fracas, principalmente do tipo Van der Waals e empilhamento $\pi - \pi$, no estudo de Wang *et al.* (2021) foi feito uma pesquisa semelhante, porém com o óxido de grafeno adsorvendo pesticidas, as interações intermoleculares encontradas também foram deste tipo.

Figura 18: Conformação do azul de metileno interagindo com o óxido de grafeno obtido da simulação de *docking* molecular (visão lateral) e possível interação de empilhamento $\pi - \pi$.



Fonte: Autoria própria, a partir do software PyMOL.

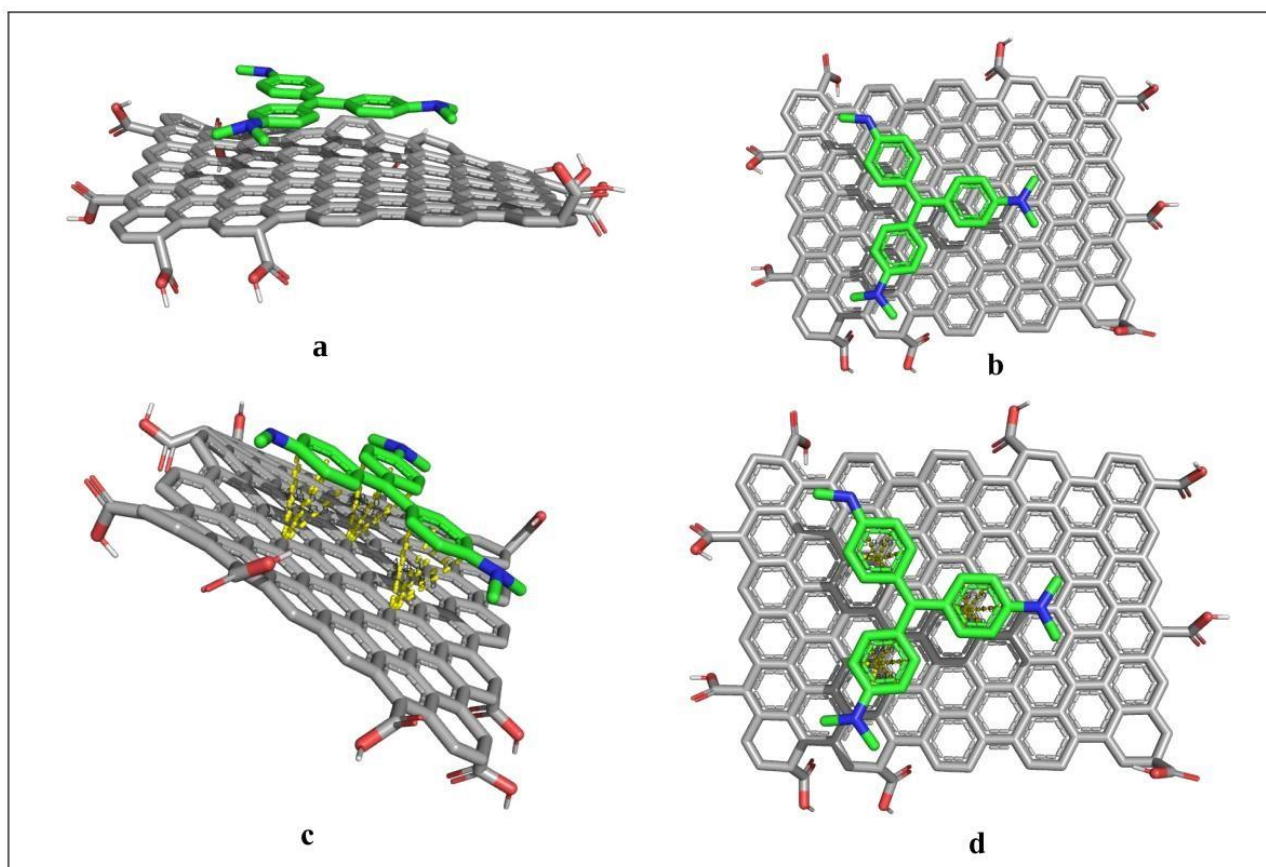
Figura 19: Conformação do azul de metileno interagindo com o óxido de grafeno obtido da simulação de *docking* molecular (vista superior) e possível interação de empilhamento $\pi - \pi$.



Fonte: Autoria própria, a partir do software PyMOL.

Para o violeta genciana os resultados obtidos foram superiores aos obtidos para o azul de metileno **figura 20**. De acordo com os resultados experimentais de Liu *et al.* (2012), o óxido de grafeno teve maior capacidade de adsorver o azul de metileno (98,8%) em comparação ao violeta genciana (99,1%). Este fato se deve ao fato da molécula do azul de metileno ser plana e possibilitar melhores interações do tipo $\pi - \pi$, o cálculo de docking molecular encontrou a conformação de menor energia plana para a molécula de violeta genciana. O experimental difere por ser um sistema real (solução), onde os efeitos de solvente e temperatura provavelmente faz com que as ligações rotacionáveis girem e cause impedimento estérico.

Figura 20: Conformação do violeta genciana interagindo com o óxido de grafeno obtido da simulação de *docking* molecular (vista superior **a**) e possível interação de empilhamento $\pi - \pi$ em **c**. **b** vista superior e **d** vista superior das interações.



Fonte: Autoria própria.

Para a molécula de violeta genciana o resultado obtido para a melhor pose foi $-14,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

6 CONCLUSÃO

De acordo com o presente estudo é possível concluir que o método semiempírico RM1 (Recife Model 1) foi satisfatório em comparação com o PM7 que é o mais moderno pacote semiempírico implementado no MOPAC2016.

Com o método RM1 foi possível otimizar a geometria das estruturas do azul de metileno e do óxido de grafeno.

Para a molécula de violeta genciana (violeta de metila) o método PM7 foi mais adequado, porém as diferenças foram pequenas.

A simulação de *docking* molecular é um método rápido e de baixo custo computacional que auxilia no entendimento do modo de interação que ocorre em materiais adsorventes.

O *docking* corroborou o que outros autores encontraram por metodologias semelhantes, como dinâmica molecular que o óxido de grafeno realiza interação do tipo empilhamento $\pi - \pi$ com o azul de metileno e outros tipos de moléculas orgânicas.

Este é um estudo preliminar que abre um leque para futuros testes mais robustos de Química computacional e experimental.

7 REFERÊNCIAS

ASSIS FILHO, R. B.; ARAÚJO, C. M. B.; BAPTISTELLA, A. M. S.; BATISTA, E. B.; BARATA, R. A.; GHISLANDI, M. G.; SOBRINHO, M. A. M. Environmentally friendly route for graphene oxide production via electrochemical synthesis focused on the adsorptive removal of dyes from water. **Environmental Technology**, v. 41, n. 21, p. 2771-2782, 2019.

BARREIRO, E.; FRAGA, C. A. M. **Química Medicinal: As bases moleculares da ação dos fármacos**. Artimed, 2014.

CLASSENS, C. G.; STODDART, J. F. π - π INTERACTIONS IN SELF-ASSEMBLY. **Journal of Physical Organic Chemistry**. v. 10, p. 254-272, 1998.

DALLAGO, R. S.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. **Quim. Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**. v. 40, p. 369-373, 2000.

GASTEIGER, J.; MARSILI, M. A new model for calculating atomic charges in molecules. **Tetrahedron Letters**. v. 19, p. 3181-3184, 1978.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

JAMEE, R.; SIDDIQUE, R. Biodegradation of Synthetic Dyes of Textile Effluent by Microorganisms: An Environmentally and Economically Sustainable Approach. **European Journal of Microbiology and Immunology**. v. 9, p. 114-118, 2019.

HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMERRSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **J. Of Cheminformatics**. v. 4, p. 1-17, 2012.

HALGREN, T. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parametrization, and

performance of MMFF94. **J. Of Computational Chemistry**. v. 17, p. 490-519, 1996.

KHANDARE, H.; GOVINDWAR, S.P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. **Biotechnol. Adv.** v. 33, p. 1697 – 1714, 2015.

MORRIS, G. M.; HUEY, R.; LINDSTROM, W.; SANNER, M. F.; BELEW, R. K.; GOODSELL, D. S.; OLSON, A. J. Autodock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility. **J. Computational Chemistry**. v. 16, p. 2785-91, 2009.

LIU, F.; CHUNG, S.; OH, G.; SEO, T. S. Three-Dimensional Graphene Oxide Nanostructure for Fast and Efficient Water-Soluble Dye Removal. **ACS App. Mater. Interfaces**. v.4, p. 922–927, 2012.

OLIVEIRA, A. M. **Introdução à modelagem molecular para química, engenharia e biomédicas: fundamentos e exercícios**. Curitiba. Appris, 2018.

RAMOS, M. D. N.; CLAUDIO, C.C.; REZENDE, P. H. V.; CABRAL, L. P.; SANTOS, L. A.; COSTA, G. G.; MESQUITA, P. L.; AGUIAR, A. Análise Crítica das Características de Efluentes Industriais do Setor Têxtil no Brasil. **Rev. Virtual Quim.**, v. 12, n. 4, p. 913-929, 2020.

RODRIGUES, C. R. Processos Modernos no Desenvolvimento de Fármacos: Modelagem Molecular. **Qui. Nova na Escola**. v. 3, p. 43-49, 2001.

SARKAR, S.; BANERJEE, A.; HELDER, U.; BISWAS, R.; BANDOPADHAYAY, R. Degradation of Synthetic Azo Dyes of Textile Industry: a Sustainable Approach Using Microbial Enzymes. **Water Conserv Sci Eng**. v. 2, p. 121-132, 2017.

SANTOS, H. O conceito de modelagem molecular. **Quim. Nova na Escola**. v. 4, p. 4-5, 2001.

SANT'ANNA, C. R. Métodos de Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: Uma Introdução. **Rev. Virtual Quim**. v. 1, p. 49-57, 2009.

SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Stud. In Marine Sci.**v. 45, 2021.

SLAMA, H. B.; BOUKET, A. C.; POURHASSAN, Z.; ALENEZI, F. N.; SILINI, A.; CHERIF-SILINI, H.; OSZAKO, T.; LUPTAKOVA, L.; GOLINSKA, P.; BELBAHRI, L. Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods. **Appl. Sci.** v. 11, p. 6255, 2021.

STEWART, J. J. P. MOPAC2016. **Stewart Computational Chemistry**,
HTTP://OpenMOPAC.net, 2016.

TIWARI, S. K.; SAHOO, S.; WANG, N.; HUCZKO, A. Graphene Research and their Outputs: Status and Prospect. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices.** v. 5, p. 10-29, 2020.

TROTT, O.; OLSON, A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading. **J. Comput. Chem.** v. 31, p. 455-461, 2010.

WARING, D. R.; GEOFFREY, H.; **Classification of Dyes by Chemical Structure. In: Waring D.R., Hallas G. (eds) The Chemistry and Application of Dyes. Topics in Applied Chemistry.** Springer, Boston, MA. 1990.

YU, W.; SISI, L.; HAIYAN, Y.; JIE, L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. **RSC Adv.** v. 10, p. 15328–15345, 2020.

YU, Z.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. New Routes to Graphene, Graphene Oxide and Their Related Applications. **Adv. Mater.** v. 36, p. 1-32, 2012.

WANG, H.; HU, B.; GAO, Z.; ZHANG, F.; WANG, J. Emerging role of graphene oxide as sorbent for pesticides adsorption: Experimental observations analyzed by molecular modeling. **Journal of Materials Science & Technology.** v. 63, p. 192 – 202, 2021.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments.** Wiley, 2003.