DOI: 10.31276/VJST.63(11DB).02-06

Nghiên cứu lý thuyết khả năng hấp phụ 2,4-dichlorophenoxylacetic acid trên carbon hoạt tính biến tính bởi Fe và Ag

Nguyễn Thúy Hằng[1], Phạm Thị Bé[1, 2], Nguyễn Thị Kim Giang[1], Nguyễn Hoàng Hào[3], Nguyễn Hồng Anh[4], Nguyễn Thị Thu Hà[1*]

[1]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
[2]Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Tây Nguyên
[3]Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh
[4]Viện Khoa học Năng lượng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 8/9/2021; ngày chuyển phản biện 13/9/2021; ngày nhận phản biện 13/10/2021; ngày chấp nhận đăng 21/10/2021

Tóm tắt:

Phương pháp phiếm hàm mật độ liên kết chặt (GFN2-xTB) được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ của 2,4-dichlorophenoxylacetic acid (2,4-D) trên carbon hoạt tính (AC) và AC được biến tính bởi Fe và Ag (AC-M). Các đặc tính electron của hệ nghiên cứu được khảo sát thông qua thế năng ion hóa, ái lực electron và chỉ số electrophin toàn phần. Năng lượng hấp phụ, mật độ điện tích và các thông số hình học đã được tính toán và phân tích để làm rõ khả năng hấp phụ của AC và AC-M. Kết quả cho thấy, việc đưa các nguyên tử kim loại vào AC đã nâng cao đáng kể khả năng hấp phụ đối với 2,4-D. Cơ chế hấp phụ thay đổi từ hấp phụ vật lý (trên AC) sang hấp phụ hóa học (trên AC-M). Ảnh hưởng của các dung môi khác nhau (nước, methanol, acetonitrile) đến quá trình hấp phụ cũng được nghiên cứu và phân tích thông qua thuật toán Poisson-Boltzmann.

Từ khóa: **carbon hoạt tính, doping kim loại, GFN2-xTB, hấp phụ, 2,4-D.**

Chỉ số phân loại: **1.4**

Đặt vấn đề

Sự tích tụ các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) trong môi trường gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và động vật [1]. Công ước Stockholm về xóa bỏ hoặc hạn chế sản xuất và sử dụng các hợp chất POPs ra đời năm 2001, đến năm 2019 đã thu hút sự tham gia của 184 quốc gia và vùng lãnh thổ, trong đó có Việt Nam [2].

2,4-D là một hợp chất POPs phổ biến, được biết đến như một trong những loại thuốc diệt cỏ và trừ sâu lâu đời và phổ biến nhất, nên hợp chất này thường được tìm thấy trong môi trường nước mặt và nước ngầm [3].

Gần đây, nhiều phương pháp và công nghệ khác nhau đã được phát triển để xử lý 2,4-D như: phân hủy sinh học [4], xử lý bằng quang xúc tác [5], ôxy hóa điện hóa [6]… Thách thức đối với xử lý 2,4-D là nó thường được tìm thấy trong môi trường với nồng độ thấp. Do đó, bước đầu tiên để xử lý hiệu quả 2,4-D là "thu gom", và hấp phụ là một phương pháp phù hợp để thực hiện điều này.

AC là một trong những chất hấp phụ được sử dụng rộng rãi nhất do diện tích bề mặt cao, cấu trúc xốp và chế tạo đơn giản [7]. Hơn nữa, đặc tính kỵ nước và cấu trúc hệ electron π của AC rất thích hợp để hấp phụ các hợp chất có độ phân cực thấp và chứa vòng thơm như các POPs [8]. Tuy nhiên, do tính hấp phụ linh hoạt và đa dạng, AC có khả năng hấp phụ nhiều hợp chất khác nhau trong dung dịch. Do đó, cần phải biến tính AC để thúc đẩy quá trình hấp phụ có chọn lọc các POPs. Biến tính AC bằng kim loại chuyển tiếp là một trong những phương pháp phổ biến có thể làm tăng khả năng hấp phụ của AC. Ví dụ: pha tạp các kim loại (Cu, Co, Fe, Ni, Zn và Mg) làm tăng đáng kể hiệu quả hấp phụ của AC đối với 2,4-D [9]. AC biến tính bởi các hạt nano magnetite Fe_3O_4 thể hiện khả năng hấp phụ tốt hơn 60% so với AC nguyên chất ban đầu [10].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu lý thuyết về sự hấp phụ của 2,4-D trên AC và AC-M. Trong đó, Fe đại diện cho kim loại chuyển tiếp được sử dụng tương đối rộng rãi trong xử lý POPs [5, 10] và Ag đại diện cho nhóm xúc tác kim loại quý, tương đối bền về mặt hóa học. Kết quả thu được cung cấp thông tin về khả năng tương tác giữa 2,4-D và AC, AC-M ở cấp độ phân tử, góp phần cung cấp những thông tin hữu ích cho việc thiết kế và tổng hợp các vật liệu được áp dụng trong xử lý POPs.

Mô hình và phương pháp tính toán

Mô hình AC được xây dựng dựa trên hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) [11]. Mô hình này chứa 134 nguyên tử, chủ yếu là các vòng carbon 6 cạnh, có một số vòng carbon 5 và 7 cạnh để biểu thị các khuyết tật trên bề mặt [12]. Các nguyên tử biên trên bề mặt AC được bão hòa hóa trị bằng các nguyên tử hydrogen.

[*]Tác giả liên hệ: Email: ntt.ha@hnue.edu.vn

Fe and Ag supported on activated carbon as an effective adsorbent for 2,4-dichlorophenoxylacetic acid treatment: a theoretical study

Thuy Hang Nguyen[1], Thi Be Pham[1, 2], Thi Kim Giang Nguyen[1], Hoang Hao Nguyen[3], Hong Anh Nguyen[4], Thi Thu Ha Nguyen[1*]

[1]Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education
[2]Faculty of Natural Sciences and Technology, Tay Nguyen University
[3]Institute of Natural Sciences Education, Vinh University
[4]Institute of Energy Science, VAST

Received 8 September 2021; accepted 21 October 2021

Abstract:

Extended tight-binding quantum chemical method (GFN2-xTB) was performed to investigate the adsorption of 2,4-dichlorophenoxylacetic acid (2,4-D) on activated carbon (AC) and AC modified by Fe or Ag (AC-M). Electronic properties of the studied systems were estimated via vertical ionisation potential, vertical electron affinity, and global electrophilicity index. Adsorption energy, population analysis, and geometrical parameters were calculated to clarify the adsorption ability of AC and AC-M. The results indicated that the introduction of metal atoms to AC substantially enhanced the adsorption ability for 2,4-D. The adsorption mechanism changed from physical adsorption (on AC) to chemisorption (on AC-M). The influence of different solvents (water, methanol, and acetonitrile) on the adsorption process was studied via an Analytical linearized Poisson-Boltzmann algorithm.

Keywords: **activated carbon, adsorption, GFN2-xTB, metal doping, 2,4-D.**

Classification number: **1.4**

Tất cả các tính toán tối ưu hóa và năng lượng được thực hiện bằng phương pháp phiếm hàm mật độ liên kết chặt mở rộng (GFN2-xTB) [13]. Năng lượng thu được từ GFN2-xTB bao gồm: năng lượng đẩy giữa các cặp nguyên tử (E_{rep}), phân tán phụ thuộc vào mật độ (E_{disp}), Huckel kiểu mở rộng (E_{EHT}), tĩnh điện đẳng hướng và trao đổi đẳng hướng ($E_{IES+IXC}$), tĩnh điện dị hướng (E_{AES}), trao đổi dị hướng E_{AXC} và thế năng hóa học của electron (G_{Fermi}).

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

Các phép toán được thực hiện ở nhiệt độ electron là 300 K, tiêu chuẩn về hội tụ năng lượng là $0{,}1x10^{-5}$ Hartree và hội tụ hàm sóng là $0{,}1x10^{-3}$ e. Các đặc tính electron của các hệ nghiên cứu được đánh giá thông qua năng lượng ion hóa (IP), ái lực electon (EA) và chỉ số electrophin toàn phần (GEI). GEI được tính theo công thức sau:

$$GEI = \frac{(IP+EA)^2}{8(IP-EA)} \quad (2)$$

Vấn đề xác định các cấu hình hấp phụ tối ưu, cũng như việc xác định cực tiểu toàn phần của một cấu trúc luôn là vấn đề được quan tâm đặc biệt trong nghiên cứu lý thuyết do mức độ phức tạp của nó. Trong nghiên cứu này, để xác định vị trí hấp phụ thuận lợi nhất khi đưa các kim loại Fe, Ag lên trên AC hoặc hấp phụ 2,4-D trên AC và AC-M, cũng như cấu trúc có năng lượng thấp nhất (cực tiểu toàn phần đối với 2-4 D), chúng tôi tiến hành như sau: trước tiên, mô phỏng siêu động lực học mở rộng (meta-dynamic - MTD) kết hợp với trường lực cổ điển và bổ sung bước chuyển giao ma trận z-GC (genetic z-matrix crossing) được sử dụng để "lấy mẫu" (sampling), tạo ra các cấu trúc có năng lượng thấp (khoảng 200 cấu trúc được tạo ra). Các cấu trúc có năng lượng thấp nhất sẽ được lựa chọn để tối ưu hoàn toàn sau đó bằng GFN2-xTB. Thuật toán MTD kết hợp ma trận z-GC (iMTD-GC) được tích hợp với phần mềm CREST (mã nguồn mở GFN-Xtb) đã được chứng minh là một công cụ hiệu quả trong xác định các vị trí hấp phụ tối ưu, cũng như các cực tiểu toàn phần, đặc biệt là đối với các phân tử hữu cơ [14, 15].

Năng lượng hấp phụ được tính theo công thức sau:

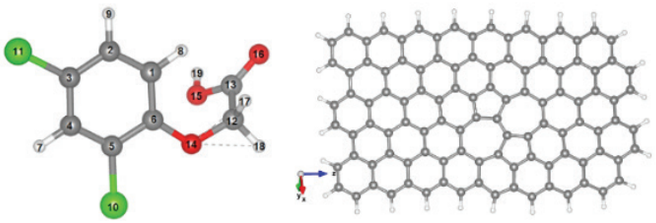
$$E_{ads} = E_{\text{cấu hình hấp phụ}} - E_{\text{chất hấp phụ}} - E_{\text{chất bị hấp phụ}} \quad (3)$$

Ảnh hưởng của dung môi đến quá trình hấp phụ được đánh giá bằng cách sử dụng thuật toán phân tích tuyến tính Poisson-Boltzmann [16].

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc hình học và tính chất electron của 2,4-D, AC, AC-M

Hình 1 trình bày cấu trúc tối ưu của 2,4-D và AC. Kết quả tính toán các thông số được thể hiện ở bảng 1.



(A) (B)

Hình 1. Cấu trúc tối ưu của 2,4-D (A) và AC (B).

Bảng 1. Các kết quả tính toán cấu trúc và đặc tính electron cho 2,4-D và AC bằng GFN2-xTB.

Thông số	GFN2-xTB	Tài liệu tham khảo
2,4-D		
d(C6-O14) (Å)	1,359	1,378* [17], 1,369** [18]
d(C12-O14) (Å)	1,401	1,421 [17], 1,413** [18]
<C12C13O15H19 (độ)	178,4	180** [18]
<O16C13O15H19 (độ)	0,4	0*** [19]
IP (eV)	8,544	-
EA (eV)	0,004	-
GEI (eV)	1,069	-
AC		
IP (eV)	5,384	
EA (eV)	3,372	
GEI (eV)	4,763	

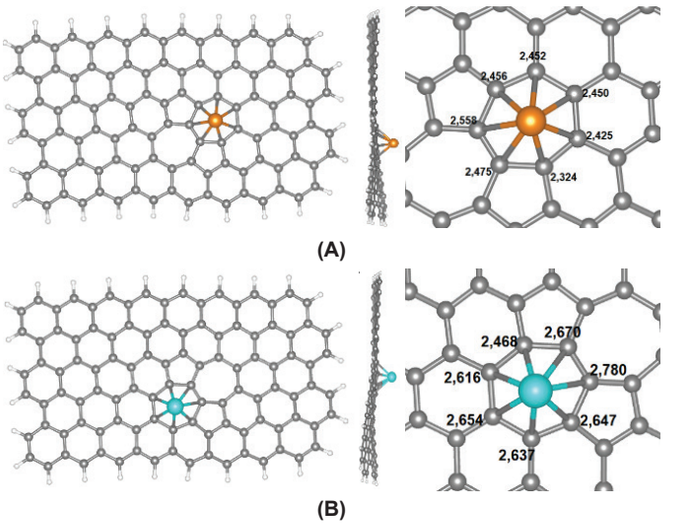
Ghi chú: *: tính cho phenoxyacetic acid; **: tính theo phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) với bộ hàm cơ sở aug-cc-pvqz/6-311++G(3df, 2p); ***: tính theo phương pháp DFT với bộ hàm cơ sở B3LYP/6-311G**; d: độ dài liên kết; <: góc liên kết.

So sánh kết quả tính toán bằng GFN2-xTB với các tài liệu tham khảo cho thấy, tính chính xác và phù hợp của phương pháp này đối với các hệ được nghiên cứu.

Mối tương quan giữa khả năng nhận electron của 2,4-D và AC có thể được đánh giá dựa trên các giá trị IP, EA và GEI. Do AC có giá trị GEI cao hơn, nên AC có xu hướng nhận electron dễ dàng hơn 2,4-D. Tuy nhiên, do năng lượng ion hóa của 2,4-D cao hơn đáng kể so với AC, nên sự chuyển electron từ 2,4-D sang AC thông qua tương tác vật lý là không thuận lợi.

Việc đưa các nguyên tử kim loại lên bề mặt AC có thể gây ra những thay đổi đáng kể trong cấu trúc và tính chất electron của vật liệu. Vị trí thuận lợi khi pha tạp nguyên tử Fe/Ag vào AC được xác định bằng thuật toán MTD-GC kết hợp với GFN2-xTB như đã trình bày ở trên. Các cấu trúc được tối ưu hóa và các thông số được tính toán cho AC-M được trình bày ở hình 2 và bảng 2. Tương tác giữa kim loại và AC được đặc trưng bởi năng lượng tương tác (E_f) của AC-M và được tính theo công thức sau:

$$E_f = E_{AC\text{-}M} - E_{AC} - E_M \quad (4)$$



(A)

(B)

Hình 2. Cấu trúc tối ưu của AC-M. (A) AC-Fe, **(B)** AC-Ag.

Bảng 2. Các thông số tính toán cho AC-M (M = Fe, Ag).

Thông số	AC-Fe	AC-Ag
E_f (kJ mol^{-1})	-384,87	-131,85
d_{min}*(M-AC) (Å)	2,324	2,468
BO **(M-AC)	1,803	1,238
q(M)*** (e)	+0,425	+0,314
IP (eV)	5,415	5,272
EA (eV)	3,465	3,362
GEI (eV)	5,052	4,878

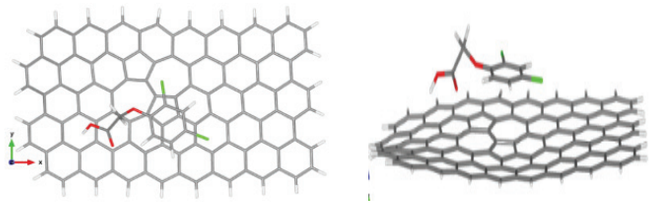
Ghi chú: *: khoảng cách nhỏ nhất từ M đến AC; **: BO là tổng bậc liên kết Wiberg giữa M và AC; ***: điện tích theo thang Mulliken trên nguyên tử M.

Rõ ràng, sự tương tác giữa M và AC là thuận lợi về mặt năng lượng do các giá trị E_f đều âm. Cả Fe và Ag đều có vị trí hấp phụ thuận lợi nhất trên vòng 7 cạnh trên bề mặt AC. Cần lưu ý rằng, sự tồn tại của các vòng 5 và 7 cạnh mô tả các khuyết tật trên bề mặt AC [12]. Các vị trí khuyết tật này đều hoạt động mạnh hơn các nguyên tử carbon trong vòng 6 cạnh [11]. Phân tích các giá trị bậc liên kết cho thấy có sự hình thành liên kết hóa học giữa các nguyên tử Fe/Ag và C của AC. Ngoài ra, có sự chuyển dịch điện tích đáng kể từ các nguyên tử kim loại sang cấu trúc AC. Do đó, có thể kết luận tương tác giữa Fe/Ag với AC là tương tác hóa học. Hơn nữa, so sánh các giá trị E_f, BO và q (M) của AC-Fe và AC-Ag dễ dàng nhận thấy tương tác giữa Fe với AC mạnh hơn tương tác giữa Ag với AC.

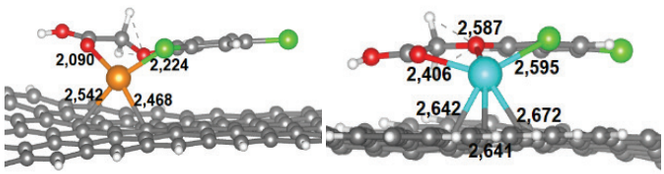
Do tương tác hóa học, các đặc tính của hệ AC-M được cho là sẽ khác với AC ban đầu. Thật vậy, sự có mặt của các nguyên tử kim loại đã làm tăng giá trị GEI của AC, do đó AC-M được dự đoán sẽ có khả năng nhận electron cao hơn so với AC ban đầu và khả năng hấp phụ của AC-M có thể sẽ được cải thiện đáng kể.

Hấp phụ của 2,4-D trên AC và AC-M

Các cấu hình hấp phụ tối ưu của 2,4-D trên AC và AC-M được trình bày ở hình 3 và 4. Các thông số tính toán cho các cấu hình hấp phụ này được trình bày ở bảng 3.



Hình 3. Hấp phụ 2,4-D trên AC.



(A) **(B)**

Hình 4. Hấp phụ 2,4-D trên AC-Fe và AC-Ag. (**A**) 2,4-D/AC-Fe; (**B**) 2,4-D/AC-Ag.

Bảng 3. Kết quả tính toán các thông số cho cấu hình hấp phụ 2,4-D trên AC và AC-M (M = Fe, Ag).

Thông số	2,4-D/AC	2,4-D/AC-Fe	2,4-D/AC-Ag
E_{ads} (kJ mol^{-1})	-82,7	-333,5	-267,6
d_{min}* (Å)	2,714	2,150 (Fe-O)	2,406 (Ag-O)
q(2,4-D)** (e)	-0,012	+0,213	+0,329
BO***	0,000	1,149	0,646

Ghi chú: *: khoảng cách nhỏ nhất từ 2,4-D đến chất hấp phụ; **: điện tích theo thang Mulliken trên 2,4-D; ***: tổng bậc liên kết theo Wiberg giữa 2,4-D và chất hấp phụ.

Đối với sự hấp phụ 2,4-D trên AC và AC-M, thông qua giá trị E_{ads}, có thể nhận thấy quá trình hấp phụ này là thuận lợi về mặt năng lượng. Khoảng cách ngắn nhất từ 2,4-D đến AC tương ứng với khoảng cách C-H là 2,714 Å, lớn hơn đáng kể so với tổng bán kính cộng hóa trị của các nguyên tử (bán kính cộng hóa trị của H là 0,32 Å, của C là 0,75 Å). Sự chuyển điện tích từ AC sang 2,4-D là không đáng kể (0,012 e). Hơn nữa, không có sự hình thành liên kết hóa học giữa AC và 2,4-D (BO=0). Do đó, sự hấp phụ 2,4-D trên AC được coi là sự hấp phụ vật lý.

Việc biến tính AC bằng Fe và Ag đã cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ 2,4-D. Năng lượng hấp phụ và giá trị d_{min} đối với hấp phụ 2,4-D trên AC-M về cơ bản thấp hơn đáng kể so với AC. Ngoài ra, có sự chuyển dịch điện tích đáng kể từ 2,4-D sang AC-Fe và AC-Ag. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính chỉ số GEI đã trình bày ở trên. Tương tác mạnh giữa AC-M và 2,4-D được giải thích là do sự hình thành các liên kết hóa học giữa kim loại hoạt động M được gắn trên AC và phân tử 2,4-D. Tổng bậc liên kết được hình thành giữa 2,4-D và AC-Fe, AC-Ag lần lượt là 1,149 và 0,646. Do đó, sự hấp phụ 2,4-D trên AC-M là hấp phụ hóa học.

Khi nghiên cứu vị trí hấp phụ ưu tiên của 2,4-D trên AC-M, một điều cần lưu ý là sự hấp phụ phân tử 2,4-D được ưu tiên định hướng song song với bề mặt AC chứa các vòng 6 cạnh. Sự định hướng này thuận lợi, bởi ngoài tương tác hóa học được hình thành với các vị trí hoạt động của kim loại (nếu có), còn có thêm tương tác xếp chồng π-π, đặc trưng cho tương tác giữa các vòng thơm [20].

Ảnh hưởng của dung môi

Kết quả tính toán trên đã minh họa rõ khả năng hấp phụ mạnh của hệ AC-Fe và AC-Ag. Tuy nhiên, trong thực tế, các quá trình hấp phụ thường diễn ra trong dung dịch. Vì vậy, cần khảo sát ảnh hưởng của dung môi đến quá trình hấp phụ.

Bảng 4 trình bày các kết quả tính toán đối với sự hấp phụ 2,4-D trên AC-Fe và AC-Ag trong các dung môi nước, methanol và acetonitrile. Các tính toán trong sự có mặt của dung môi cũng được thực hiện bằng phần mềm GFN-xTB.

Bảng 4. Ảnh hưởng của dung môi đến quá trình hấp phụ 2,4-D trên AC-Fe và AC-Ag.

	2,4-D/AC-Fe	2,4-D/AC-Ag
Trong nước		
E_{ads} (kJ mol^{-1})	-199,5	-257,3
d_{min} (Å)	2,062 (Fe-Cl)	2,408 (Ag-O)
BO	0,707	0,723
q(2,4-D) (e)	+0,232	+0,413
Trong methanol		
E_{ads} (kJ mol^{-1})	-314,9	-237,9
d_{min} (Å)	1,927 (Fe-O)	2,411 (Ag-O)
BO	1,212	0,710
q(2,4-D) (e)	+0,345	+0,402
Trong acetonitrile		
E_{ads} (kJ mol^{-1})	-333,4	-236,7
d_{min} (Å)	1,865 (Fe-O)	2,410 (Ag-O)
BO	1,245	0,697
q(2,4-D) (e)	+0,301	+0,392

Kết quả bảng 4 cho thấy, khả năng hấp phụ của phụ 2,4-D trên AC-Fe và AC-Ag giảm khi có mặt của dung môi. Sự giảm đáng kể được quan sát thấy trong dung môi nước. Điều này được giải thích là do 2,4-D tan tốt trong nước và các dung môi hữu cơ [3]. Hơn nữa, tính kỵ nước của bề mặt AC cũng làm giảm đáng kể khả năng hấp phụ 2,4-D trong

nước. Một điểm cần lưu ý là, khi có mặt của dung môi nước, giá trị năng lượng hấp phụ 2,4-D trên AC-Ag lại thấp hơn đáng kể so với trên AC-Fe, tức là ngược với xu hướng trong pha khí. Điều này chưa được giải thích và làm rõ trong các tài liệu tham khảo, đòi hỏi các nghiên cứu sâu hơn về ảnh hưởng của dung môi tới cấu trúc electron cũng như tính chất của vật liệu.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, GFN2-xTB được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ 2,4-D của AC và AC-M (M = Fe, Ag). Kết quả tính toán cho thấy, việc pha tạp các nguyên tử kim loại trên bề mặt AC đã gây ảnh hưởng đáng kể đến tính chất electron của vật liệu, từ đó cải thiện khả năng hấp phụ. Sự hấp phụ 2,4-D trên AC nguyên chất là hấp phụ vật lý. Trong khi đó, quá trình hấp phụ trên AC-M được coi là quá trình hấp phụ hóa học, là kết quả của sự hình thành các liên kết cộng hóa trị giữa các tâm kim loại và 2,4-D. Sự có mặt của các dung môi như nước, methanol và acetonitrile làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu. Trong số các vật liệu được nghiên cứu, AC-Fe được coi là ứng cử viên tiềm năng nhất để hấp phụ 2,4-D hiệu quả. Nghiên cứu này có thể cung cấp thông tin hữu ích cho việc phát triển và thiết kế các hệ vật liệu hiệu quả để xử lý 2,4-D.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài mã số ĐTĐL.CN-66/19 và Tập đoàn Vingroup, và hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo thạc sỹ, tiến sỹ trong nước thông qua Quỹ đổi mới sáng tạo Vingroup (VinIF), Viện Nghiên cứu dữ liệu lớn Vingroup (VINBigdata), mã số VINIF.2020.ThS.54. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] L. Ritter, K.R. Solomon, J. Forget, M. Stemeroff, C. O'Leary (2007), *Persistent Organic Pollutants*, United Nations Environment.

[2] http://data.europa.eu/eli/reg/2019/1021/oj.

[3] https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK507418/

[4] S. Cardona, E. Suarez (2010), "Biodegradation pathway prediction of POPs (persistent organic pollutants) and biobarrier treatment", *Dyna Rev. Fac. Nac. Minas*, **77(163)**, pp.115-123.

[5] N.V. Huy, S.M. Smith, K. Wantala, P. Kajitvichyanukul (2020), "Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): a review", *Arabian Journal of Chemistry*, **13(11)**, pp.8309-8337.

[6] S.J. Chung, S. Balaji, M. Matheswaran, T. Ramesh, I.S. Moon (2007), "Preliminary studies using hybrid mediated electrochemical oxidation (HMEO) for the removal of persistent organic pollutants (POPs)", *Water Science & Technology*, **55(1-2),** pp.261-266.

[7] S.D. Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola (2016), "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review", *Sustainable Materials and Technologies*, **9**, pp.10-40.

[8] H.N. Catherine, M.H. Ou, B. Manu, Y. Shih (2018), "Adsorption mechanism of emerging and conventional phenolic compounds on graphene oxide nanoflakes in water", *Science of the Total Environment*, **635**, pp.629-638.

[9] K.M. Ponvel, D. Kavitha, K.M. Kim, C.H. Lee (2009), "Adsorption of 2,4-dichlorophenol on metal-nitrate modified activated carbon", *Korean Journal Chemical Engineering*, **26(5)**, pp.1379-1382.

[10] U. Herrera-García, J. Castillo, D. Patiño-Ruiz, R. Solano, A. Herrera (2019), "Activated carbon from yam peels modified with Fe_3O_4 for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution", *Water*, **11(11)**, DOI: 10.3390/w11112342.

[11] R. Ishikawa, S.D. Findlay, T. Seki, G. Sánchez-Santolino, Y. Kohno, Y. Ikuhara, N. Shibata (2018), "Direct electric field imaging of graphene defects", *Nature Communications*, **9(1)**, DOI: 10.1038/s41467-018-06387-8.

[12] P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga (2008), "Imaging the atomic structure of activated carbon", *Journal of Physics*, **20(36)**, DOI: 10.1088/0953-8984/20/36/362201.

[13] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimmer (2019), "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*, **15(3)**, pp.1652-1671.

[14] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme (2020), "Automated exploration of the low - energy chemical space with fast quantum chemical methods", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, pp.7169-7192.

[15] S. Spicher, M. Bursch, S. Grimme (2020), "Efficient calculation of small molecule binding in metal - organic frameworks and porous organic cages", *The Journal of Physical Chemistry C*, **124 (50)**, pp.27529-27541.

[16] S. Ehlert, M. Stahn, S. Spicher, S. Grimme (2021), "A robust and efficient implicit solvation model for fast semiempirical methods", *Journal of Chemical Theory and Computation*, **17(7)**, pp.4250-4261.

[17] A. Srivastav, R. Subha, S.M. Saxena, Y. Singh (2012), "Molecular structure, experimental and theoretical spectroscopic studies and quantum chemical calculation of phenoxyacetic acid and its p-chloro derivative", *Orient Journal of Chem.*, **28(3)**, pp.1517-1529.

[18] J.M. Romero, N.L. Jorge, A. Grand, A. Hernández-Laguna (2015), "Hydrolysis reaction of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid - a kinetic and computational study", *Chemical Physics Letters*, **639**, pp.57-62.

[19] H.M. Badawi (2010), "Molecular structure and vibrational assignments of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide", *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **77(1)**, DOI: 10.1016/j.saa.2010.04.010.

[20] E.M. Pérez, N. Martín (2015), "π-π interactions in carbon nanostructures", *Chemical Society Reviews*, **44(18)**, pp.6425-6433.