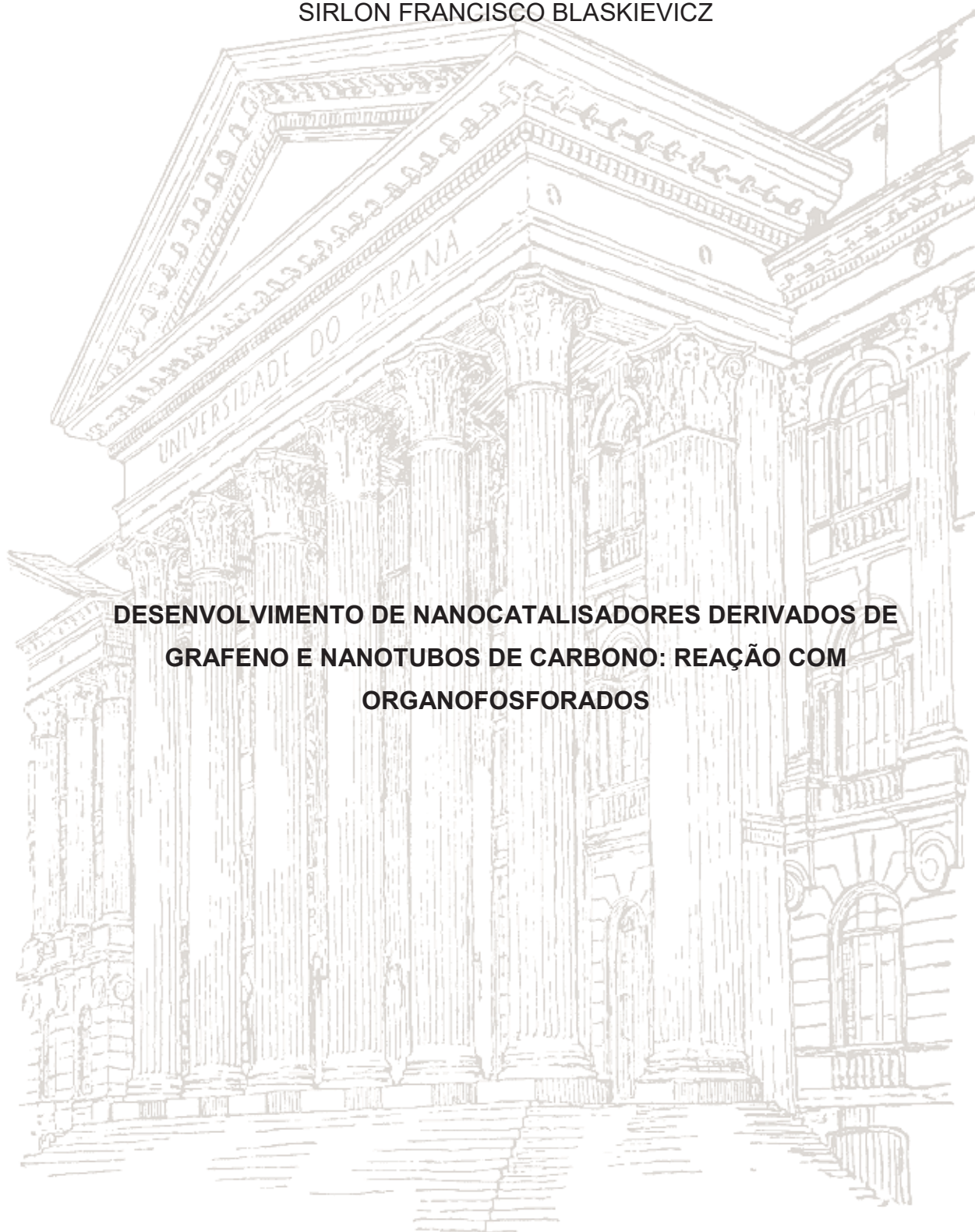


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SIRLON FRANCISCO BLASKIEVICZ



**DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES DERIVADOS DE  
GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO: REAÇÃO COM  
ORGANOFOSFORADOS**

CURITIBA

2017

**SIRLON FRANCISCO BLASKIEVICZ**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES DERIVADOS DE  
GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO: REAÇÃO COM  
ORGANOFOSFORADOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre em Química, no Curso  
de Pós-Graduação em Química, Setor de ciências  
exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Elisa Souza Orth

Coorientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

CURITIBA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

---

B644d Blaskiewicz, Sirlon Francisco  
Desenvolvimento de nanocatalisadores derivados de grafeno e nanotubos de carbono: reação com organofosforados / Sirlon Francisco Blaskiewicz. – Curitiba, 2017.  
115 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientadora: Elisa Souza Orth.  
Coorientador: Aldo José Gorgatti Zarbin.

1. Nanomateriais de carbono. 2. Imidazol. 3. Organofosforados. I. Universidade Federal do Paraná. II. Orth, Elisa Souza. III. Zarbin, Aldo José Gorgatti. IV. Título.

CDD: 546

---

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



TERMO DE APROVAÇÃO

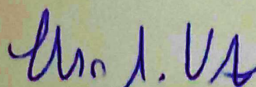
**DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES DERIVADOS DE  
GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO: REAÇÃO COM  
ORGANOFOSFORADOS**

por

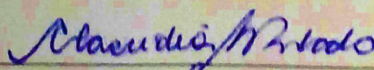
SIRLON FRANCISCO BLASKIEVICZ

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

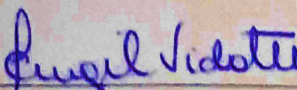
Orientador:



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisa Souza Orth  
Dep. de Química – UFPR



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Aparecida Furtado  
SENAN – CDTN/CNEN



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 16 de agosto de 2017.



A você mãe, por ter aberto as portas que me trouxeram até aqui.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha orientadora e amiga, professora Elisa Orth, por me permitir entrar em seu grupo de pesquisa em 2013. Por confiar que eu e outro maluco (Valmir) pudéssemos abrir banhos termostáticos, construir agitadores a partir de sucata e transformar um armário velho em prateleiras. Por toda a paciência e palavras de incentivo em momentos cruciais, contribuindo para minha evolução profissional e pessoal ao longo desses anos.

Ao meu coorientador, professor Aldo Zarbin, pelas contribuições no desenvolvimento deste projeto e por abrir as portas do GQM, sem as quais este projeto não aconteceria da mesma maneira.

Aos professores Marcio e Izabel Vidotti pelas contribuições no exame de qualificação e pela amizade dispensada nestes anos de convivência.

Às professoras Izabel Vidotti e Clascídia Furtado, pelas contribuições na defesa da presente dissertação.

À minha família, em especial minha mãe (*in memoriam*) por ter sido um pilar fundamental na minha vida e me incentivar principalmente quando eu achava que meu destino estava decidido. Ao meu pai Francisco, por ter sido um exemplo na minha infância e agora um companheiro na vida adulta e sempre ter frases sábias à serem ditas. Às minhas irmãs, as mulheres da minha vida pelo carinho dispensado, especialmente a Sheila, que mais brigava comigo na infância, mas isso se inverteu hoje. Ao meu sobrinho Vinicius, que nunca perca o brilho nos olhos que eu vejo nas nossas conversas.

Aos amigos do GQM, GPMIN e GCC por todo o auxílio prestado em sínteses, medidas, discussões científicas e não científicas. Renan o imitador de vozes e trejeitos, José o ladrão de peixinhos (obrigado por me colocar no 8balls), Naiane sempre correndo, obrigado pelas análises de MEV, Raman e DRX. A Fran por todas as conversas e pelo chimarrão, Ana Luiza, a tranquilidade em pessoa, Ana Letícia... (são muitos nomes para citar todos).

Às inúmeras amizades feitas no departamento de química durante esses anos, entre as quais o sempre calmo Rafael (Nou), Thiagão, o cara que sabe muito de história do rock, Maurício Portioli, Maurício Sana, Kelvin, Bruno, Christian e ao camarada sempre sorridente Valmir (sócio na SV manutenções), que me acompanha nessa trajetória desde o começo da graduação e agora vai voltar a ser um só, e não a entidade Sirlon&Valmir que todos confundem.



Aos professores Herbert, Hindi e Patrício que além de contribuírem à minha formação acadêmica, posso chamar de amigos. E a todos os professores e técnicos que fazem a UFPR ser o que é.

À minha primeira família científica (o LABAT), pelas lições no início da minha jornada acadêmica, Juliano um grande irmão e conselheiro, Raquel, Plank e em especial a Priscila, por literalmente ter adotado o papel de minha mãe, dando puxões de orelha e amor maternal sempre que necessário.

À CELU por ter sido uma universidade da vida e pelo suporte essencial durante o período de graduação, as histórias que lá vivi e em especial as amizades que lá fiz e me supriram o fato de não ter irmãos homens: Cladilson, Thadeu, Jean, Miguel, Avatar, Akio, Sueiro, Marlon e tantos outros.

À equipe de judô da UFPR, pelas amizades lá feitas (Allan o uke e os senseis Celso e Yuri) e por ser uma “válvula de escape” do cotidiano da pós-graduação.

A todos que por um lapso de memória esqueci de agradecer.

Aos órgãos de fomento CNPq, à CAPES e à Fundação Araucária, pelas bolsas de auxílio e projetos necessários para o desenvolvimento científico brasileiro.

“O destino quis que a gente se achasse, na mesma estrofe e na mesma classe, no mesmo verso e na mesma frase.”

(Paulo Leminski)

“Niczego w życiu nie należy się bać, należy to tylko zrozumieć. Teraz nadszedł czas na więcej zrozumienia, abyśmy się mniej boją.”

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

(Marie Skłodowska Curie.)



## RESUMO

Ésteres de fosfato são compostos amplamente presentes no meio biológico, mas também utilizados como pesticidas e armas químicas. Apesar de pertencer a uma classe de compostos altamente estáveis, moléculas como imidazol conseguem acelerar sua clivagem de maneira bastante eficiente. Nanomateriais de carbono como grafeno e nanotubos de carbono, quando oxidados, tornam-se sítios propícios para funcionalização química. Isto permite que sejam funcionalizados com moléculas com funções específicas (como derivados de imidazol), e sejam empregados como nanocatalisadores para degradação de compostos organofosforados. O objetivo do presente trabalho foi obter nanocatalisadores derivados de nanotubos de carbono e grafeno funcionalizados com grupos imidazóis, visando a reação de clivagem de organofosforados. Para isso, foram sintetizados oito materiais diferentes, sendo que inicialmente nanotubos de carbono preenchidos com óxidos de ferro com propriedades magnéticas foram oxidados por duas rotas distintas (NTCO1 e NTCO2) e funcionalizados quimicamente nos sítios de ácido carboxílico com 1-(3-aminopropil)imidazol (API), obtendo as amostras NTCIMZ1 e NTCIMZ2. Ainda, a amostra NTCIMZ1 foi reduzida quimicamente a RNTCIMZ, devido à sua alta dispersão em meio aquoso. Por fim, obteve-se o óxido de grafeno (GO), que foi funcionalizado de forma análoga à anterior (GOIMZ), seguido da polimerização dos grupos imidazóis para se obter um nanocompósito polimérico (Poli-GOIMZ). Os materiais obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e no infravermelho, difração de raios X (DRX) e titulação potenciométrica. Esse conjunto de técnicas permitiu confirmar as funcionalizações covalentes e a polimerização, bem como as diferentes estruturas dos nanocatalisadores obtidos. O potencial catalítico dos nanocatalisadores foi avaliado com os triésteres de fosfato dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) e com o pesticida Paraoxon, destacando-se a fácil recuperação dos nanocatalisadores por se encontrarem na forma de pó (GOIMZ e Poli-GOIMZ) ou devido às suas propriedades magnéticas (RNTCIMZ e NTCIMZ2). Foi possível observar na reação com DEDNPP, incrementos catalíticos da ordem de  $10^5$  vezes para o NTCIMZ2 e de  $10^4$  vezes para GOIMZ, Poli-GOIMZ e RNTCIMZ em comparação a sua reação de hidrólise espontânea. Ainda, frente ao pesticida real Paraoxon, foram obtidos incrementos catalíticos chegando em até  $10^8$  vezes. Foi observado nos nanocompósitos obtidos, um desempenho catalítico melhor do que materiais análogos que contém o nanomaterial de carbono e API, mas sem estar funcionalizado covalentemente, indicando um efeito sinérgico proveniente da funcionalização. Com ambos organofosforados, foi possível reciclar os nanocatalisadores em até 3 ciclos de reação, sem perder a atividade catalítica. Em resumo, foram obtidos nanocatalisadores que são extremamente eficientes na degradação de organofosforados, o que é promissor para desenvolver metodologias de detoxificação de estoques tóxicos ou ainda para monitoramento desses agentes (sensores). Ainda, a funcionalização química dos nanomateriais se mostrou uma ferramenta inovadora e estratégica para desenvolver novos materiais com características que podem ser moduladas.

**Palavras-chave:** Nanomateriais de carbono. Imidazol. Organofosforados.

## ABSTRACT

Phosphate esters are compounds widely present in the biological systems, but are also used as pesticides and chemical weapons. Although they are a class of highly stable compounds, molecules such as imidazole can accelerate their cleavage very efficiently. Carbon nanomaterials such as graphene and carbon nanotubes, when oxidized, comprise sites suitable for chemical functionalization, which allows them to be functionalized with specific functional groups (such as imidazole derivatives), and are used as nanocatalysts for the degradation of organophosphorus compounds. The objective of this work was to obtain nanocatalysts derived from carbon nanotubes and graphene that were functionalized with imidazole groups, aiming the cleavage of organophosphates. For this, eight different materials were synthesized, initially carbon nanotubes filled with iron oxides with magnetic properties were oxidized by two different routes (NTCO1 and NTCO2) and chemically functionalized at the carboxylic acid sites with 1-(3-aminopropyl) imidazole (API), obtaining the samples NTCIMZ1 and NTCIMZ2. Further, the NTCIMZ1 sample was chemically reduced to RNTCIMZ, due to its high dispersion in aqueous medium. Graphene oxide (GO) was obtained, functionalized similarly with API (GOIMZ), followed by polymerization of the imidazole groups to obtain a polymeric nanocomposite (Poli-GOIMZ). The obtained materials were characterized by thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and infrared X-ray diffraction and potentiometric titration. These set of techniques confirmed the functionalization and polymerization steps, as well as different structures of nanocatalysts obtained. The catalytic potential of the nanocatalysts was evaluated with the triesters diethyl phosphate 2,4-dinitrophenyl phosphate (DEDNPP) and the pesticide Paraoxon, highlighting the easy recovery of the nanocatalysts because they are in the form of powder (GOIMZ and Poli-GOIMZ) or due to their magnetic properties (RNTCIMZ and NTCIMZ2). It was possible to observe in the reaction with DEDNPP, catalytic increments of  $10^5$  fold for NTCIMZ2 and of  $10^4$  fold for GOIMZ, Poli-GOIMZ and RNTCIMZ, when comparing to the analogous spontaneous reactions. In the case of the pesticide Paraoxon, catalytic increments of up to  $10^8$  fold were obtained. It was observed a synergism in the nanocomposites obtained, where the catalytic performance of the samples was better than analog materials containing the carbon nanomaterial and API, but without being covalently functionalized. With both organophosphates, it was possible to recycle the nanocatalysts for up to 3 reaction cycles, without losing the catalytic activity. In summary, nanocatalysts were obtained that are extremely efficient in the degradation of organophosphates, which is promising to develop methodologies for detoxification of toxic stocks or for the monitoring of agents (sensors). Furthermore, the chemical functionalization of nanomaterials is an innovative and strategic tool for the development of new materials with characteristics that can be modulated.

**Key-words:** Carbon nanomaterials. Imidazole. Organophosphates.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ALGUNS ALÓTROPOS DE CARBONO: GRAFITE, DIAMANTE, FULERENO, NTC E GRAFENO. ....	19
FIGURA 2 - EXEMPLO DE FORMAÇÃO DE OUTROS ALÓTROPOS DE CARBONO A PARTIR DE GRAFENO. ....	20
FIGURA 3 - EXEMPLO DE SÍNTESE DE GRAFENO A PARTIR DE BENZENO POR ROTA DE POLIMERIZAÇÃO EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO. ....	22
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DO VETOR QUIRAL DO ENROLAMENTO DE UMA FOLHA DE GRAFENO E DIFERENTES TIPOS DE NTC QUE PODEM SER FORMADOS ILUSTRADOS AO LADO. ....	25
FIGURA 5 - SÍNTESE DE NTC POR CVD DE FERROCENO EM UM FORNO DE DOIS ESTÁGIOS. ....	27
FIGURA 6 - FUNCIONALIZAÇÃO DE NTC A) ATRAVÉS DE LIGAÇÃO COVALENTE COM MOLÉCULA ORGANICA, B) ATRAVÉS DE INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS COM POLÍMERO. ....	28
FIGURA 7 - USO DE DERIVADO DE GO COMO NANOCATALISADOR PARA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO. ....	33
FIGURA 8 - ESTRUTURA BÁSICA DE MONO, DI E TRIESTERES DE FOSFATO, ONDE R É UM GRUPO ARILA OU ALQUILA. ....	35
FIGURA 9 - ALGUMAS MOLÉCULAS BASEADAS EM ÉSTERES DE FOSFATO UTILIZADAS COMO A) PESTICIDAS E B) ARMAS QUÍMICAS. ....	38
FIGURA 10 - MECANISMO DA ATUAÇÃO DO IMIDAZOL NA RNASE, NÃO CONSIDERANDO DEMAIS RESÍDUOS DE AMINOÁCIDOS. ....	44
FIGURA 11 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS DE GO, GOIMZ E POLI-GOIMZ, SOB AR SINTÉTICO. ....	55
FIGURA 12 - ESPECTROS DE FTIR DE GO, GOIMZ E POLI-GOIMZ. ....	56
FIGURA 13 - DRX DE GO, GOIMZ E POLI-GOIMZ SOBRE ALUMÍNIO. ....	58
FIGURA 14 - ESPECTROS RAMAN DE GO, GOIMZ E POLI-GOIMZ UTILIZANDO LASER VERMELHO (632,8 NM). ....	59
FIGURA 15 - IMAGENS DE MEV OBTIDAS DAS AMOSTRAS. ....	60
FIGURA 16 - CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA PARA A) GO, B) GOIMZ, C) POLI-GOIMZ E D) API, ONDE A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO AJUSTE OBTIDO NO SOFTWARE BEST7. ....	61

FIGURA 17 - ANÁLISE DE TGA COMPARATIVO ENTRE NTC E SUAS MODIFICAÇÕES DERIVADAS DO TRATAMENTO A) PELO MÉTODO DE HUMMERS E B) HNO <sub>3</sub> .....	64
FIGURA 18. ESPECTROS DE ESPALHAMENTO RAMAN EXCITADOS EM LASER VERMELHO (632,8 NM) DE A) NTCIMZ2 CONTENDO AS BANDAS TÍPICAS DE MATERIAIS DERIVADOS DE NTC. B) NTC E MODIFICAÇÕES DERIVADAS DO TRATAMENTO PELO MÉTODO DE HUMMERS. C) ESPECTROS OBTIDOS DO NTC E MODIFICAÇÕES DERIVADAS DO TRATAMENTO COM HNO <sub>3</sub> .....	66
FIGURA 19 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS. ....	67
FIGURA 20. DRX OBTIDOS EM SUORTE DE ALUMÍNIO DE: A) NTC COM OS PICOS ATRIBUÍDOS. B) NTC E AMOSTRAS DERIVADAS DO TRATAMENTO PELO MÉTODO DE HUMMERS. C) NTC E AMOSTRAS DERIVADAS DO TRATAMENTO COM HNO <sub>3</sub> .....	69
FIGURA 21 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS: A) DERIVADAS DO TRATAMENTO PELO MÉTODO DE HUMMERS E B) DERIVADAS DO TRATAMENTO COM HNO <sub>3</sub> .....	70
FIGURA 22 - CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA PARA A) NTCO1, B) NTCIMZ1, C) RNTCIMZ, D) NTCO2 E E) NTCIMZ2 ONDE A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO AJUSTE OBTIDO NO SOFTWARE BEST7.....	71
FIGURA 23 - PERFIL DA REAÇÃO DE GOIMZ COM DEDNPP EM PH 8 ONDE OS PONTOS VERMELHOS CORRESPONDEM AO AUMENTO DO PRODUTO 2,4 DINITROFENOLATO (ABSORBÂNCIA EM 400 NM) E A LINHA SÓLIDA O AJUSTE OBTIDO A PARTIR DA EQUAÇÃO 1.....	74
FIGURA 24 - DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES EM FUNÇÃO DO pH PARA: A) API, ONDE O API DUPLAMENTE PROTONADO NÃO TEM PARES DE ELÉTRONS DISPONÍVEIS PARA ATUAR COMO NUCLEÓFILO E B) GOIMZ, ONDE O ANEL IMIDAZOL PROTONADO TAMBÉM NÃO ATUA COMO NUCLEÓFILO.....	76
FIGURA 25. PERFIS DE pH DA REAÇÃO DE GOIMZ, POLI-GOIMZ, API, POLI-API E POLI-API GO COM DEDNPP À 25 °C. AS LINHAS SÓLIDAS CORRESPONDEM AO AJUSTE COM AS EQUAÇÕES 2-3.....	77
FIGURA 26 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA A REAÇÃO DE DEDNPP COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GO. ....	79



FIGURA 27 - PROCESSO DE RECICLAGEM E INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA GOIMZ E POLI-GOIMZ. ....	80
FIGURA 28 - ESPECTROS FTIR PÓS-REAÇÃO PARA GOIMZ E POLI-GOIMZ. ....	81
FIGURA 29 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA A REAÇÃO DE PARAOXON COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GO.....	83
FIGURA 30 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO MAGNÉTICA DOS DERIVADOS DE NTC.....	85
FIGURA 31 - PERFIL DE pH PARA A REAÇÃO DO RNTCIMZ E NTCIMZ2 COM DEDNPP E COMPARATIVO COM API. AS LINHAS SÓLIDAS CORRESPONDEM AO AJUSTE PELA EQUAÇÃO 2. ....	86
FIGURA 32 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA A REAÇÃO DE DEDNPP COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE NTC. ....	87
FIGURA 33 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA A REAÇÃO DE PARAOXON COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE NTC.....	90
FIGURA 34 - INCREMENTOS CATALÍTICOS DA REAÇÃO DO API E DOS NANOCATALISADORES DESTE TRABALHO COM O SUBSTRATO DEDNPP. ....	92
FIGURA 35 - INCREMENTOS CATALÍTICOS DA REAÇÃO DO API E DOS NANOCATALISADORES DESTE TRABALHO COM O SUBSTRATO PARAOXON. ....	93
FIGURA 36 - RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO.....	95

## LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 - ROTA DE ESFOLIAÇÃO MECÂNICA E QUÍMICA PARA OBTENÇÃO DE GRAFENO, GO E RGO.....	23
ESQUEMA 2 - ROTA DE FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA POR LIGAÇÃO TIPO AMIDA ATRAVÉS DE ACOPLAMENTO EDC/NHS.....	31
ESQUEMA 3 - CLIVAGEM DO 4-NITROFENOL FOSFATO CONDUZINDO AO PRODUTO DETECTÁVEL EM UV-VIS (4-NITROFENOLATO).....	34
ESQUEMA 4 - EXEMPLO DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA EM UM MONÉSTER DE FOSFATO ILUSTRANDO OS PRODUTOS DE ATAQUE NO ÁTOMO DE FÓSFORO E DE CARBONO. ....	39
ESQUEMA 5 - POSSÍVEIS MECANISMOS DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA EM ESTERES DE FOSFATO: (i) DISSOCIATIVO; (ii) ASSOCIATIVO; (iii) CONCERTADO.....	40
ESQUEMA 6 - POSIÇÃO DOS GRUPOS ESPECTADORES (OR) E DO GRUPO DE SAÍDA (OR*) DURANTE UMA SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA ENVOLVENDO A FORMAÇÃO DE INTERMEDIÁRIO FOSFORANO .....	41
ESQUEMA 7 - A) ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA E B) EQUILÍBRIO DE PROTONAÇÃO DO IMIDAZOL.....	43
ESQUEMA 8 - MECANISMO DE DESFOSFORILAÇÃO POR CLIVAGEM DE LIGAÇÃO P-O CATALISADA POR IMIDAZOL. ....	46
ESQUEMA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE A) OXIDAÇÃO DO NTC B) FUNCIONALIZAÇÃO DE GO E NTCO E C) POLIMERIZAÇÃO DO GOIMZ.....	51
ESQUEMA 10 - ESTRUTURA PROPOSTA PARA O POLI-GOIMZ.....	57
ESQUEMA 11 - EQUILÍBRIOS DE PROTONAÇÃO OBSERVADOS NOS MATERIAIS DERIVADOS DE GO. ....	62
ESQUEMA 12 - REAÇÃO DE CLIVAGEM DO DEDNPP EVIDENCIANDO OS PRODUTOS FORMADOS. ....	73
ESQUEMA 13 - DIFERENTES PARAMETROS QUE COMPÕEM O VALOR DE K <sub>OBS</sub> . ....	74
ESQUEMA 14 - REAÇÃO DE CLIVAGEM DO PARAOXON EVIDENCIANDO OS PRODUTOS FORMADOS. ....	81

ESQUEMA 15 - MECANISMO PROPOSTO PARA REAÇÃO DOS NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GO COM DEDNPP E PARAOXON..84

ESQUEMA 16 - RESUMO DO ESTUDO E MECANISMO DOS NANOCATALISADORES DE NTC (RNTCIMZ E NTCIMZ2) COM DEDNPP. ....91

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - EXEMPLOS DE ROTAS POSSÍVEIS DE FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DE GO UTILIZANDO DIFERENTES COMPOSTOS. ....	29
TABELA 2 - ALGUNS EXEMPLOS DE ORGANOFOSFORADOS DE RELEVÂNCIA BIOLÓGICA. ....	36
TABELA 3 - EVENTOS DE PERDA DE MASSA OBSERVADOS NA ANÁLISE DE TGA. ....	55
TABELA 4 - CONSTANTES DE ACIDEZ ENCONTRADAS PARA GO E DERIVADOS. <sup>a</sup> ....	62
TABELA 5 - EVENTOS DE PERDA DE MASSA OBSERVADOS NA ANÁLISE DE TGA. ....	64
TABELA 6 - DADOS EXTRAÍDOS DAS ANÁLISES DE RAMAN. ....	66
TABELA 7 - CONSTANTES DE ACIDEZ ENCONTRADAS PARA DERIVADOS DE NTC. <sup>a</sup> ....	72
TABELA 8 - PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO COM DEDNPP COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GO. ....	78
TABELA 9 - PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS DAS REAÇÕES COM PARAOXON <sup>a</sup> ....	82
TABELA 10 - PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A REAÇÃO COM DEDNPP COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE NTC. ....	87
TABELA 11 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS NO TESTE DE RECICLAGEM DOS NANOCATALISADORES DERIVADOS DE NTC. ....	88
TABELA 12 - PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS DAS REAÇÕES COM PARAOXON <sup>a</sup> ....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AChE	- Acetilcolinesterase
API	- 1-(3-Aminopropil)imidazol
CVD	- Deposição química de vapor
DEDNPP	- Dietil 2,4-nitrofenil fosfato
DNA	- Ácido desoxirribonucleico
DNP	- 2,4-dinitrofenolato
DRX	- Difração de raios X
DTA	- Derivada da análise termogravimétrica
EDC	- 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida
FTIR	- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.
GO	- Óxido de grafeno
GOIMZ	- Óxido de grafeno funcionalizado com imidazol
Gr-O	- Óxido de grafite
$k_N$	- Constante de velocidade do nucleófilo
$k_{cat}$	- Constante de velocidade da reação catalisada
$k_{n\grave{a}o}$	- Constante de velocidade da reação não catalisada
$k_{obs}$	- Constante de velocidade observada
$k_{OH}$	- Constante de velocidade de hidrólise alcalina
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
NHS	- N-hidróxi-succinimida
NTC	- Nanotubos de carbono
NTCIMZ1	- Nanotubo de carbono oxidado pelo método de Hummers modificado e funcionalizado com imidazol
NTCIMZ2	- Nanotubo de carbono oxidado por ácido nítrico e funcionalizado com imidazol
NTCO1	- Nanotubo de carbono oxidado pelo método de Hummers modificado
NTCO2	- Nanotubo de carbono oxidado por ácido nítrico
Poli-API	- Poli-1-(3-Aminopropil)imidazol
Poli-API/GO	- 1-(3-Aminopropil)imidazol polimerizado em dispersão de GO
Poli-GOIMZ	- Óxido de grafeno funcionalizado com imidazol
$pK_a$	- Cologaritmo da constante de ionização
rGO	- Óxido de grafeno reduzido
RNA	- Ácido ribonucléico

RNTCIMZ - Nanotubo de carbono oxidado pelo método de Hummers modificado, funcionalizado com imidazol e reduzido com borohidreto de sódio

$t_{1/2}$  - Tempo de meia vida

TGA - Análise termogravimétrica

u.a. - Unidades arbitrárias

UV-Vis - Espectroscopia na região do ultravioleta e visível



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
1.1 NANOMATERIAIS DE CARBONO.....	19
1.1.1 Grafeno .....	19
1.1.2 Nanotubos de carbono .....	24
1.1.3 Funcionalização de nanomateriais de carbono .....	27
1.1.4 Nanocatalisadores de carbono .....	31
1.2 ORGANOFOSFORADOS .....	34
1.2.1 Reações com organofosforados.....	38
1.4 IMIDAZOL .....	43
<b>1.5 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>46</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>48</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	48
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	48
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
3.1 REAGENTES .....	48
3.2 SÍNTESES DOS PRECURSORES DE CARBONO .....	49
3.3 OBTENÇÃO DOS NANOCATALISADORES .....	50
3.4 ESTUDOS CATALÍTICOS.....	52
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	53
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>54</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCATALISADORES .....	54
4.1.1 Derivados de GO.....	54
4.1.2 Derivados de NTC.....	63
4.2 ESTUDOS CATALÍTICOS.....	73
4.2.1 Nanocatalisadores derivados de GO.....	73
4.2.2 Estudos catalíticos dos nanocatalisadores derivados de NTC .....	84
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>96</b>
<b>APÊNDICE I – DTA E TGA DAS AMOSTRAS DERIVADAS DE GO E NTC. ...</b>	<b>108</b>
<b>APÊNDICE II – RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN EM LAZER VERMELHO (632,8 NM).....</b>	<b>109</b>
<b>APÊNDICE III – ESPECTROS DE DRIFT PARA NTC E DERIVADOS .....</b>	<b>112</b>

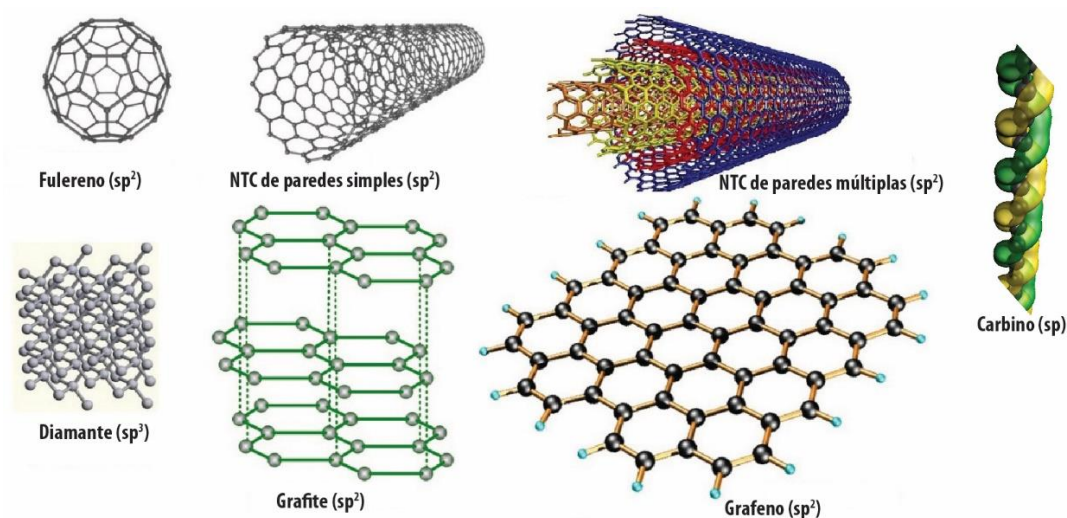
<b>APÊNDICE IV – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X EM VIDRO DAS AMOSTRAS DERIVADAS DE NTC.....</b>	<b>113</b>
<b>APÊNDICE V – DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA OS AJUSTES CINÉTICOS.....</b>	<b>114</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 NANOMATERIAIS DE CARBONO

Do ponto de vista químico, o carbono é um dos mais versáteis elementos presentes na tabela periódica. Sua capacidade de formar diferentes tipos de ligações químicas leva a uma variedade de alótropos distintos e com propriedades peculiares. Átomos de carbono ligados com hibridização  $sp^3$  podem formar alótropos como diamante, enquanto o carbino por sua vez é formado por ligações  $sp$ .<sup>1</sup> Já as ligações  $sp^2$ , levam a alótropos como o grafite, ou ainda, nanomateriais como fulereno, nanotubos de carbono (NTC) e grafeno. A Figura 1 mostra alguns exemplos das principais formas alotrópicas de acordo com a diferente hibridização do carbono.

FIGURA 1 - ALGUNS ALÓTROPOS DE CARBONO: GRAFITE, DIAMANTE, FULERENO, NTC E GRAFENO.



FONTE: SINGH, K. et al (2012).<sup>2</sup>

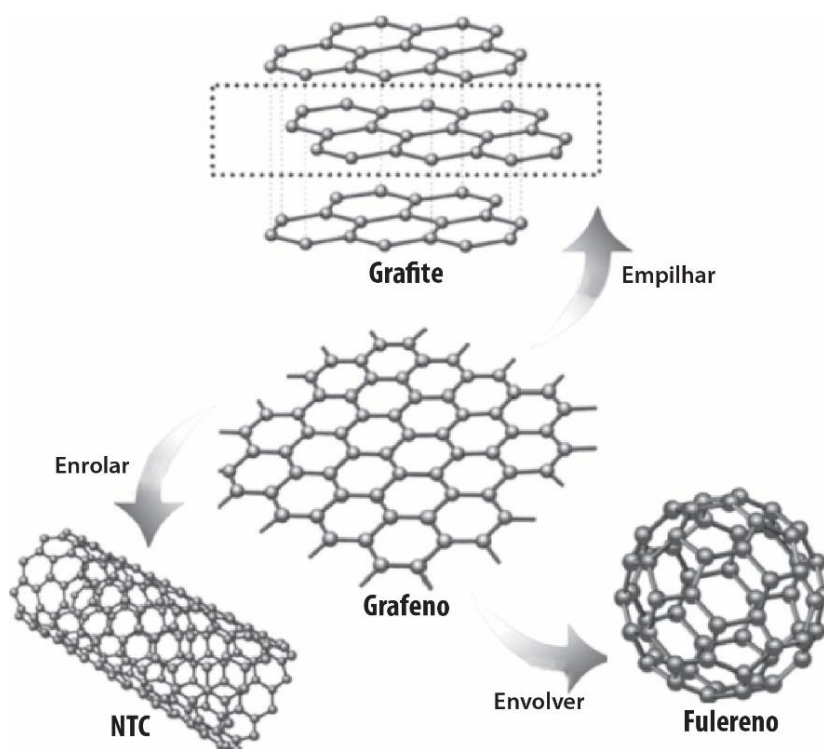
Os nanomateriais de carbono fascinam a comunidade acadêmica há anos, e esse fascínio ganhou um novo impulso a partir da descoberta dos novos alótropos do carbono, como os fulerenos em 1985,<sup>3</sup> os NTC em 1991 e o grafeno em 2004.

#### 1.1.1 Grafeno

O grafeno é um material cristalino bidimensional (2D), composto por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  arranjados da forma de uma colméia de abelhas. Por possuir a espessura de uma única camada de átomos de carbono e

não necessitar de nenhum agente passivante para tanto, foi o primeiro material cristalino bidimensional estável nas condições ambiente.<sup>4</sup> Sua estrutura pode ainda ser visualizada como “bloco construtor” de outros alótropos de carbono. Ele pode ser empilhado para formar grafite (3D), enrolado para formar NTC (1D), e envolvido para formar fullerenos (0D),<sup>5</sup> como mostra a Figura 2.

FIGURA 2 - EXEMPLO DE FORMAÇÃO DE OUTROS ALÓTROPOS DE CARBONO A PARTIR DE GRAFENO.



FONTE: o autor, adaptado de Wan, et al<sup>5</sup> (2012).

O grafeno é um material considerado um semicondutor de *bandgap* nulo, cuja estrutura de bandas já havia sido proposta em 1947 por Wallace,<sup>6</sup> mas somente em 2004, dois cientistas da universidade de Manchester, André Geim e Konstantin Novoselov, conseguiram publicar a obtenção efetiva de camadas individuais de grafite.<sup>7</sup> Isso lhes rendeu em 2010 o prêmio Nobel de física, por “*Experiências inovadoras com relação ao material bidimensional grafeno*”. O grafeno é um exemplo perfeito de um sistema eletrônico bidimensional para um físico; uma elegante forma de macromolécula orgânica 2D formada por anéis benzenicos para um químico; e um material com imensas possibilidades de aplicação para um engenheiro devido à suas excelentes propriedades elétricas, magnéticas, térmicas, ópticas e mecânicas.<sup>8</sup>

As propriedades físicas e químicas do grafeno são singulares: possui uma área superficial teórica de  $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; a ligação  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-C}_{\text{sp}2}$  presente neste material é uma das mais resistentes encontradas na natureza, o que lhe confere elevada resistência mecânica,<sup>9</sup> sendo que a ruptura do grafeno ocorre em uma tensão intrínseca de  $130 \text{ Gpa}$ ,<sup>10</sup> um valor aproximadamente 100 vezes maior que o encontrado para o aço mais forte já obtido;<sup>11</sup> os pares de elétrons  $\pi$  conjugados ao longo da superfície do grafeno também permitem uma alta mobilidade eletrônica (em torno de  $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), comparado com um semicondutor ou isolante. O *band gap* no grafeno é infinitesimal o bastante para que elétrons se movam livremente, tornando-o um substituinte em potencial para o silício em componentes eletrônicos. Outras propriedades do grafeno que ainda merecem destaque são a alta transmitância óptica deste material, onde uma monocamada de grafeno absorve aproximadamente 2,3% de luz visível, tornando-o viável para aplicação em fibras ópticas e dispositivos eletrônicos semi-transparentes,<sup>12</sup> e a sua condutividade térmica, cujo valor chega a  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , (enquanto para o cobre, por exemplo, é  $401 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

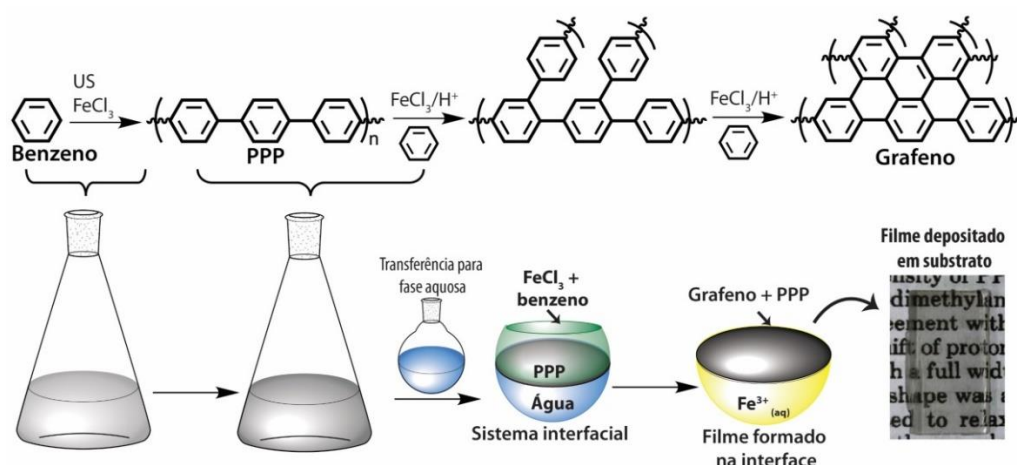
As propriedades do grafeno são altamente dependentes de sua qualidade estrutural e da presença de defeitos no retículo cristalino, que afetam significativamente propriedades como sua deformação plástica e resistência mecânica. Defeitos estruturais tipicamente observados no grafeno são do tipo Stone Wales<sup>13</sup> (onde os hexágonos se alternam entre pentágonos e heptágonos), vacâncias (ausência de um átomo de carbono na estrutura) e presença de grupos funcionais. De fato, a presença e a quantidade, desses defeitos estão intrinsecamente relacionados com os diferentes métodos de produção do grafeno.

Dentre os principais métodos encontrados para a obtenção do grafeno estão os métodos de esfoliação do grafite *bulk*, como a esfoliação micromecânica ou *peeling*,<sup>7</sup> *i.e.* remoção mecânica das camadas de grafeno através de fita adesiva (que foi o método utilizado por Geim e Novoselov); a esfoliação com solventes orgânicos partindo de grafite utilizando ultrassom, que permite a obtenção de dispersões de grafeno por dispersão;<sup>14</sup> e a reação do grafite com metais alcalinos, permitindo a esfoliação, dispersão e obtenção de soluções aquosas dos sais de grafeno, denominadas grafeneto.<sup>15</sup> Estes três métodos supracitados de esfoliação do grafite *bulk* tem como produto final um grafeno de alta qualidade em termos de defeitos estruturais.

O grafeno pode ser crescido na superfície de um substrato, utilizando carbeto de silício (SiC) como precursor.<sup>16</sup> Sob alto vácuo, em temperaturas de aproximadamente 1550 °C, átomos de silício na superfície sublimam, enquanto os átomos de carbono restantes se reorganizam em camadas de grafeno sob o carbeto restante. O crescimento de grafeno sob um substrato também pode ser de maneira epitaxial por deposição química de vapor (CVD),<sup>17,18</sup> onde uma fonte de carbono no estado gasoso ou vapor é pirolisada, depositando-se sobre um substrato metálico.

O grafeno pode ser visualizado ainda como uma grande cadeia polimérica, onde o monômero desta é o benzeno, o que inspira rotas de obtenção de grafeno por métodos químicos. No entanto, a síntese química de grandes folhas de grafeno, e fabricação de polímeros bidimensionais em geral, apresenta alguns percaussos como a precipitação de moléculas de grafeno à medida que seu tamanho aumenta, e a falta de seletividade na forma e estruturas de borda. No trabalho de Salvatierra e colaboradores,<sup>19</sup> desenvolvido no GQM-UFPR (Figura 3), o benzeno foi inicialmente polimerizado à poli-parafenileno (PPP) e, posteriormente, transferido para um meio interfacial (benzeno/água) e a polimerização continuou onde a interface dos dois líquidos facilitou a estabilização do produto, obtendo então folhas grandes de grafeno (aproximadamente 800 nm<sup>2</sup>) na forma de um filme fino.

FIGURA 3 - EXEMPLO DE SÍNTESE DE GRAFENO A PARTIR DE BENZENO POR ROTA DE POLIMERIZAÇÃO EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO.



FONTE: o autor, adaptado de Salvatierra, R. V., et al<sup>19</sup> (2015)

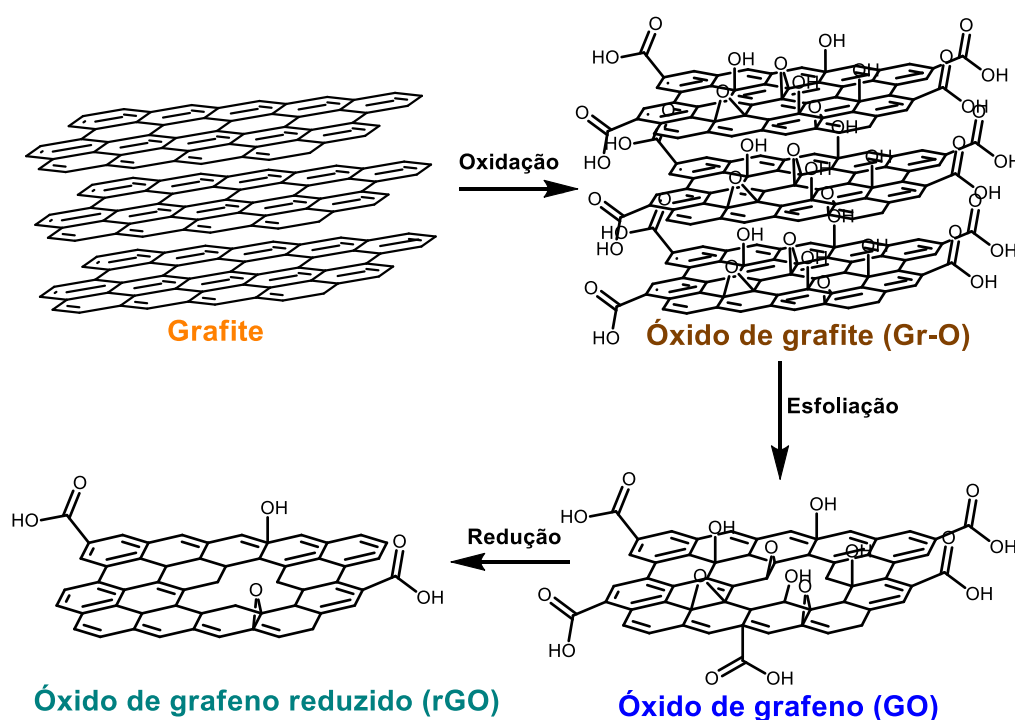
O grafite *bulk* pode ainda ser oxidado a óxido de grafite (Gr-O) por ação de temperatura ou agentes oxidantes. O método mais comumente utilizado para a



obtenção de Gr-O é o método de Hummers,<sup>20</sup> onde há a ação do oxidante  $Mn_2O_7$  gerado *in situ* pela reação entre  $H_2SO_4$  e  $KMnO_4$ . É possível encontrar diversas variações do método de Hummers na literatura, na natureza dos oxidantes, proporções dos mesmos e também condições do meio reacional, levando a produtos com diferentes graus de oxidação.<sup>21,22</sup>

No método de Hummers e suas modificações, uma parcela dos átomos de carbono é oxidada com a inserção de grupos funcionais oxigenados (carboxilas, epóxidos, carbonilas e epóxidos), aumentando o espaçamento basal das folhas de grafite, além de diminuir as interações de van der Waals. Com o auxílio de técnicas sonoquímicas é possível, então obter dispersões de óxido de grafeno (GO). O GO por sua vez, pode ser reduzido quimicamente levando ao óxido de grafeno reduzido (rGO), com estrutura similar à do grafeno, mas com uma maior proporção de defeitos estruturais, e ainda contando com presença de grupos oxigenados (em uma proporção menor que o GO). Essa rota de esfoliação do GO e posterior redução à rGO apresenta um alto rendimento do material, porém, a elevada quantidade de defeitos estruturais faz do rGO um grafeno de menor qualidade para aplicações em eletrônica. As estruturas obtidas pelo método de esfoliação química estão ilustradas no Esquema 1.

ESQUEMA 1 - ROTA DE ESFOLIAÇÃO MECÂNICA E QUÍMICA PARA OBTENÇÃO DE GRAFENO, GO E RGO.



FONTE: o autor (2017).

A principal vantagem da esfoliação química em comparação aos demais métodos aqui citados, é o alto rendimento do material final obtido, bem como sua fácil manipulação. Por exemplo, estudos mostram que utilizando as dispersões de GO em um sistema bifásico, é possível obter filme fino de GO.<sup>23</sup> Outra vantagem de obter GO ou rGO é que os grupos funcionais presentes em suas estruturas são possíveis sítios para modificação química, ampliando suas aplicações e otimizando suas propriedades.

### 1.1.2 Nanotubos de carbono

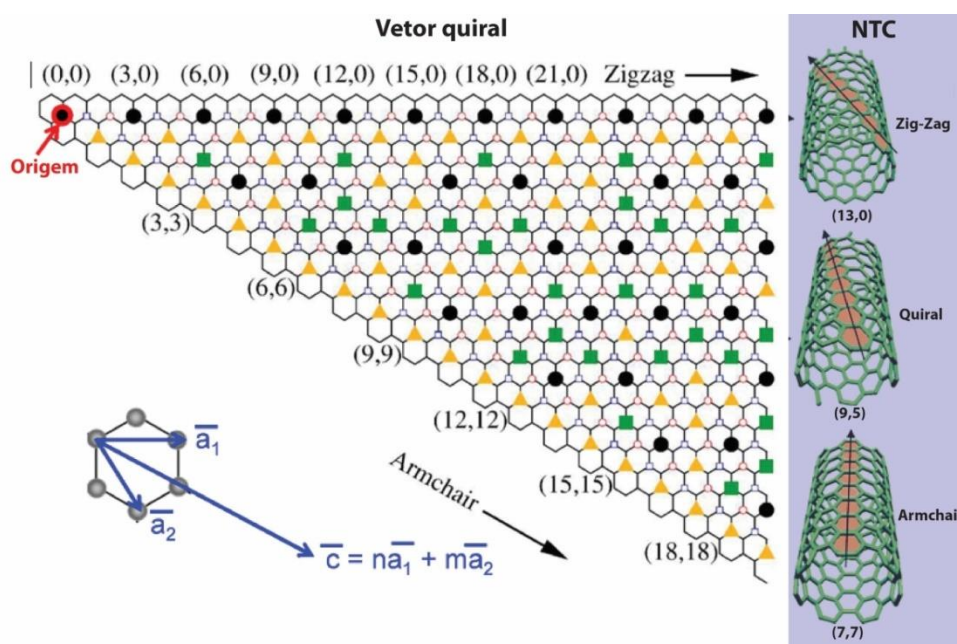
Em 1985, Kroto e colaboradores buscavam entender o mecanismo de formação de cadeias carbônicas no espaço e arredores de estrelas, quando observaram um composto puramente constituído de carbono, o fulereno.<sup>3</sup> Já em 1991, Sumio Iijima estudava a obtenção de fulerenos por arco voltaico em uma fonte de grafite, quando observou por análise de microscopia eletrônica de transmissão, que como produto minoritário, haviam se formado estruturas tubulares de carbono,<sup>24,25</sup> um marco para pesquisas envolvendo NTC.

Os NTC podem ser imaginados como uma folha de grafeno enrolada, e são divididos entre os constituídos de parede simples (ou formados por uma única folha de grafeno), e os de paredes múltiplas (que contém múltiplas camadas de grafeno concêntricas), Figura 1. O espaçamento entre camadas para os NTC de paredes múltiplas observado por Iijima foi de aproximadamente 3,4 Å, levemente superior ao existente no grafite (3,35 Å), o que foi atribuído à curvatura das folhas de grafeno.

Desde seu advento, os NTC têm despertado grande interesse científico e tecnológico, por exibirem propriedades elétricas de semicondutores ou de condutores metálicos. A propriedade de condutor metálico ou de semicondutor depende da direção na qual a folha de grafeno se “enrola” para formar um NTC de paredes simples. A ponta e a extremidade desta folha enrolada caracterizam um vetor quiral (Figura 4), que conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do nanotubo. O vetor quiral é definido pelo par de índices  $(n, m)$ , onde  $n$  e  $m$  são números inteiros e  $0 \leq m \leq n$ . Cada par  $n, m$  corresponde a uma quiralidade ou simetria do NTC, identificando o tipo e o diâmetro de cada nanotubo de carbono. Se os valores de  $m$  e  $n$  são iguais, o NTC formado será denominado *armchair*, quando o valor de  $m$  é igual a zero, o nanotubo formado é do tipo *zig-zag*. Ambos os NTC *armchair* e *zig-zag* possuem simetria de reflexão,

ou seja, são aquirais. Quando o valor de  $m$  é diferente de 0 e distinto também de  $n$ , o nanotubo é denominado quiral. O vetor quiral influencia nas propriedades eletrônicas de um NTC de paredes simples, pois o efeito da curvatura na folha do grafeno faz com que haja distorções na direção dos orbitais do carbono, resultando em uma hibridização  $sp^{2+\alpha}$  ( $0 < \alpha < 1$ ), onde  $\alpha$  está relacionado ao grau da curvatura de um tubo.<sup>26</sup> Assim sendo, NTC do tipo *armchair* tem comportamento de condutor metálico, enquanto os tipos *zig-zag* e quiral de semicondutores.<sup>27</sup> No caso de NTC de paredes múltiplas, a tendência é apresentarem propriedades de condutores metálicos, pois a presença de uma camada condutora sobrepõe o perfil semicondutor das outras. A Figura 4 ilustra o vetor quiral e os diferentes tipos de NTC quanto à sua quiralidade.

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DO VETOR QUIRAL DO ENROLAMENTO DE UMA FOLHA DE GRAFENO E DIFERENTES TIPOS DE NTC QUE PODEM SER FORMADOS ILUSTRADOS AO LADO.



FONTE: o autor, adaptado de Ehteshamul, I. A. (2013).<sup>28</sup>

No que tange os métodos de produção de NTC, o método de arco voltaico inicialmente reportado por Iijima para a obtenção de NTC apresentava baixo rendimento, dificultando pesquisas sobre a estrutura e propriedades deste material.<sup>29</sup> Isto levou pesquisadores a buscarem métodos mais efetivos de síntese de NTC, como a técnica de ablação a laser, que consiste em utilizar pulsos de laser de alta intensidade para vaporização de um alvo de carbono contendo uma

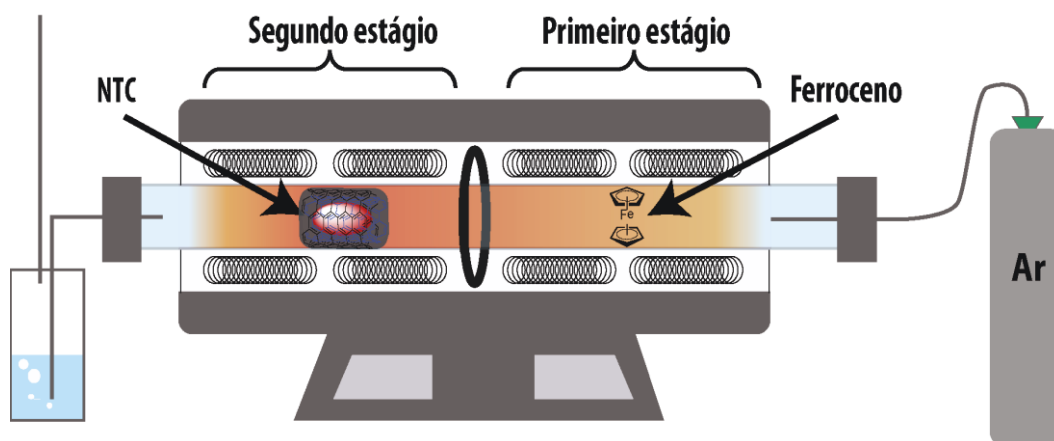
pequena porcentagem de metal de transição (normalmente níquel e/ou cobalto), sob temperatura de aproximadamente 1200 °C. O carbono vaporizado deposita-se na forma de NTC, num dedo frio do sistema, necessitando etapas posteriores de remoção do catalisador metálico dependendo da aplicação desejada para o material.<sup>30</sup>

O método de CVD para a obtenção de NTC (que assim como apontado anteriormente para a produção de grafeno, consiste na pirólise de uma fonte de carbono no estado gasoso ou vapor, seguido de deposição sobre substrato metálico) foi reportado por Ebbesen e Ajayan no ano seguinte à publicação de Iijima.<sup>29</sup> Este método mostrou-se uma boa alternativa em termos de síntese de NTC, devido à menor temperatura de crescimento do alótropo (abaixo de 1000 °C) em comparação ao arco voltaico e ablação a laser, e da possibilidade de controlar o diâmetro interno e o comprimento dos tubos. O mecanismo geral de crescimento de nanotubos num processo CVD envolve uma etapa de decomposição do hidrocarboneto precursor, e adsorção (quimissorção ou fisissorção) em um metal de transição, que atua como sítio de nucleação e crescimento epitaxial.

Existem alguns parâmetros que, se variados numa síntese por CVD levam a alótropos distintos (grafeno, fulereno), e NTC de paredes simples ou múltiplas como: (i) a natureza do precursor de carbono, podendo ser um hidrocarboneto puro ou mistura destes, (ii) temperatura de pirólise e (iii) natureza do metal, ou liga metálica utilizada como catalisador.<sup>31</sup> O diâmetro da partícula de catalisador metálico utilizada pode influenciar ainda no tipo de NTC formado (paredes simples ou múltiplas) e no diâmetro do tubo formado.<sup>32</sup>

Uma metodologia interessante para a síntese de NTC de camadas múltiplas foi desenvolvida por Schnitzler e colaboradores,<sup>33</sup> no GQM-UFPR, utilizando um composto organometálico como o ferroceno, onde o catalisador (Fe) e a fonte de carbono (anéis C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) estão presentes na mesma molécula. O ferro do centro metálico forma nanopartículas metálicas de ferro alfa (Fe- $\alpha$ ) e óxidos como magnetita, servem de núcleo para o crescimento do NTC. O material obtido mantém os compostos de ferro encapsulados em seu interior, e pode ser facilmente manipulado valendo-se de suas propriedades magnéticas.<sup>33,34</sup> A Figura 5 ilustra o processo de síntese de NTC a partir da pirólise do ferroceno.

FIGURA 5 - SÍNTESE DE NTC POR CVD DE FERROCENO EM UM FORNO DE DOIS ESTÁGIOS.



FONTE: o autor (2017).

Os métodos de CVD, arco voltaico e ablação a laser são as principais técnicas empregadas na produção em larga escala de NTC. Devido às suas propriedades superlativas, NTC tornaram-se materiais importantes nas áreas de ciência dos materiais, eletrônica e indústria de semicondutores. A demanda por NTC tem aumentado progressivamente, onde o lucro no mercado de produção de NTC foi de US\$ 700 milhões em 2015, com uma estimativa de alcançar US\$ 2.070,5 milhões até 2022.<sup>35</sup> As amplas aplicações desses materiais como aditivos em polímeros, eletroeletrônicos e indústrias de energia provavelmente impulsionarão o crescimento do mercado durante o período de previsão. Atualmente, os NTCs de paredes múltiplas estão dominando o mercado devido a preços baixos e seu uso em aplicações variadas. A região Ásia-Pacífico representou a maior quota de mercado de 41,8% em 2015 e esta tendência deverá continuar no período de previsão.<sup>35</sup>

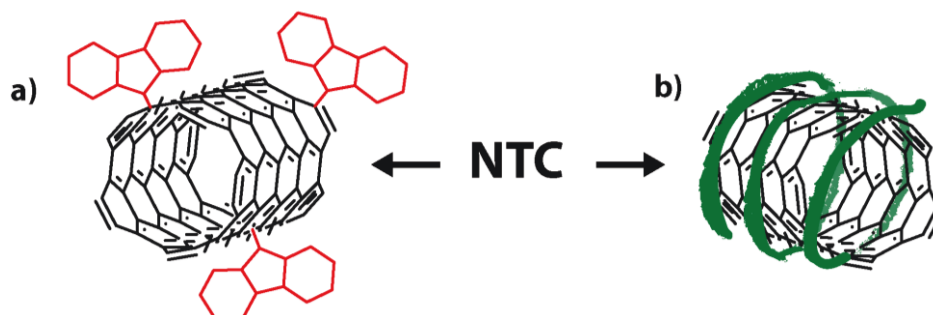
### 1.1.3 Funcionalização de nanomateriais de carbono

Materiais como o grafeno que possuem uma elevada energia superficial tendem a se aglomerar, ou até mesmo a se empilhar formando grafite devido a interações  $\pi$ - $\pi$  e de van der Waals, se não houver uma boa separação das folhas.<sup>36,37</sup> A agregação das folhas de grafeno pode ser diminuída pela ligação com outras moléculas, o que melhora por sua vez a manipulação destes materiais. A funcionalização de nanomateriais para gerar materiais nanocompósitos vem apresentando alguns avanços<sup>38-42</sup> e tem dado um impulso adicional para otimizar, potencializar e ampliar suas aplicações, principalmente em se tratando de grafeno.

Em particular, a funcionalização química permite alteração das propriedades intrínsecas de um composto, bem como a inserção de novas propriedades.

Funcionalização química pode ser dividida em modificação covalente<sup>38</sup> e não-covalente.<sup>43</sup> A diferença entre as duas é que na primeira, o composto é formado através de ligações covalentes, ou seja, é necessário quebrar uma ligação química para desfazer o composto,<sup>44,45</sup> enquanto na segunda as forças que mantêm a integridade do composto são puramente eletrostáticas. A interação de um nanomaterial de carbono com uma matriz de interesse é o que dita a transferência das propriedades inequívocas do nanomaterial de carbono para o composto final (não-covalente).<sup>46,47</sup> Um artifício encontrado na literatura para melhorar a interação nanomaterial/matriz baseia-se em uma modificação química do nanomaterial de carbono com um grupo específico, visando melhorar sua dispersão na matriz de interesse.<sup>46,48,49</sup> A Figura 6 mostra exemplos de funcionalização covalente e não covalente em um NTC.

FIGURA 6 - FUNCIONALIZAÇÃO DE NTC A) ATRAVÉS DE LIGAÇÃO COVALENTE COM MOLÉCULA ORGANICA, B) ATRAVÉS DE INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS COM POLÍMERO.



FONTE: o autor (2017).

A estrutura  $sp^2$  conjugada no grafeno e NTC torna estes nanomateriais de carbono propícios para diversas rotas de funcionalização, como reações de substituição nucleofílica, eletrofílica, adição e condensação (Tabela 1).<sup>50</sup> Entre algumas estratégias de modificação covalente que podem ser utilizadas em nanomateriais de carbono destacam-se reações de adição de sais de arildiazônio,<sup>51</sup> e adição 1,3 dipolar de ilidas de azometina.<sup>52</sup> Na Tabela 1 estão listados alguns exemplos de agentes utilizados para a funcionalização covalente de GO encontrados na literatura.



TABELA 1 - EXEMPLOS DE ROTAS POSSÍVEIS DE FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE DE GO UTILIZANDO DIFERENTES COMPOSTOS.

Rota de funcionalização	Agente utilizado
Substituição nucleofílica	Ácido 4-aminobenzeno sulfônico
	3-aminopropiltrietoxisilano (APTS)
	Dopamina
	Poliglicerol
Substituição eletrofílica	4-Bromo anilina
	Ácido sulfânico
	N-metilpirrolidona (NMP)
Condensação	Isocianatos e diisocianatos
	Poli(etilenoglicol) amino terminado
	Quitosana
	Poli(vinil álcool)
Adição	Poliacetileno
	Arino
	Aminas de Poli(oxialquileno)

FONTE: O autor, adaptado de Kuila, T., et al (2012).<sup>53</sup>

A funcionalização química ocorre preferencialmente em regiões de defeito estrutural e nas bordas de um nanomaterial de carbono, pois os átomos presentes na borda apresentam ligações incompletas, visto que a reatividade do material é maior nestas regiões.<sup>42</sup> Valendo-se deste conhecimento, técnicas como o método de Hummers (utilizado na preparação de GO) ou tratamento com ácido nítrico (muitas vezes empregado para remoção de resíduos metálicos em NTC), permitem o recobrimento da superfície de nanomateriais de carbono com grupos funcionais oxigenados, como epóxi, hidroxila e carboxila. A presença destes grupos funcionais aumenta o volume de aplicações em potencial de nanomateriais de carbono, pois melhoram a dispersão e interação com matrizes distintas (polímeros, cimento, etc). Esta interação por sua vez é o que favorece a transferência das propriedades inequívocas do nanomaterial de carbono para um compósito não-covalente.<sup>46,47</sup>

Em compósitos covalentes, entretanto, é comumente observado um sinergismo entre um nanomaterial de carbono e o substrato funcionalizado, onde as propriedades do compósito são melhores do que dos materiais isolados. Um exemplo claro disto é visto no trabalho de Wan e colaboradores,<sup>54</sup> onde a incorporação covalente de rGO em uma matriz de diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) resultou em melhoras na estabilidade térmica e nas propriedades dielétricas do compósito em comparação à DGEBA e rGO. A interação que favoreceu o aprimoramento das propriedades dielétricas pode ser explicada pela polimerização nas duas faces do material bidimensional (rGO) comportando-se como um capacitor.

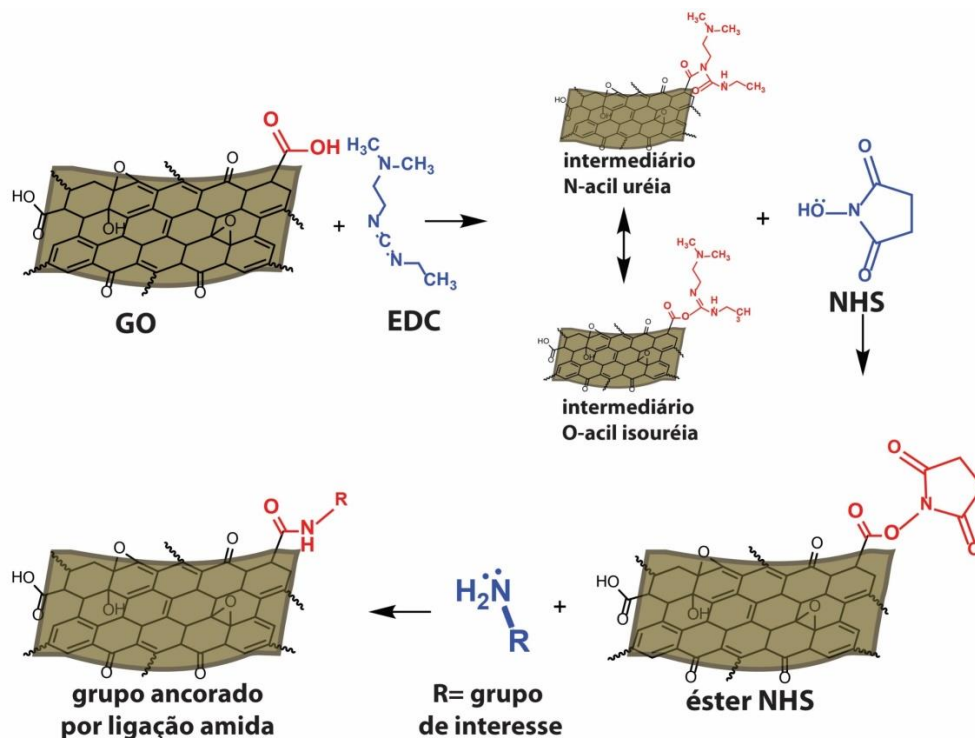
Ainda neste âmbito de inserção de grupos funcionais, a presença destes na superfície de um nanomaterial de carbono acresce o número de rotas sintéticas que podem ser empregadas para modificação do material, pois propiciam a obtenção de nanocompósitos formados por ligações tipo amida ou ésteres a partir dos grupos ácidos carboxílicos, ou ligações éter a partir da hidroxila ou abertura de um grupo epóxido.<sup>44,55,56</sup>

Uma interessante rota de funcionalização covalente em materiais que contém grupos oxigenados é através da formação de ligações amídicas nos sítios de ácido carboxílico, por ser uma ligação conhecidamente estável. Carbodiimidas como o 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC) frequentemente conseguem efetuar o acoplamento de uma amina a um ácido carboxílico levando a uma amida, pois o intermediário O-acil isouréia formado é bastante ativado para substituição nucleofílica de grupos como aminas. Contudo, o intermediário O-acil isouréia pode ser hidrolisado (regenerando o produto de partida), rearranjar-se em um equilíbrio, gerando um intermediário mais estável N-acil uréia (Esquema 2), ou ainda ser atacado por um sítio de ácido carboxílico levando à anidrido, que quando atacado por uma amina restaura um dos sítios carboxilato, consequentemente diminuindo o rendimento da reação.<sup>57</sup>

Estudos como o de Staros e colaboradores mostraram que, se ao sistema contendo EDC, for adicionado N-hidróxi-succinimida (NHS) ou N-hidróxi-sulfosuccinimida, o rendimento de reação de formação de ligações amídicas é bastante favorecida,<sup>55,57</sup> pois a velocidade da hidrólise de ésteres de NHS é muito mais baixa do que a velocidade de reação com aminas primárias.<sup>58</sup>

Utilizando um composto que contenha um grupo de interesse e uma amina primária, é possível ancorá-lo (funcionalizar) quimicamente por ligação amida em materiais como o GO, conforme ilustra o Esquema 2.

ESQUEMA 2 - ROTA DE FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA POR LIGAÇÃO TIPO AMIDA ATRAVÉS DE ACOPLAMENTO EDC/NHS.



FONTE: o autor (2017).

No trabalho de Orth e colaboradores,<sup>55</sup> desenvolvido no GCC-UFPR e GQM-UFPR, a cisteamina foi ancorada nos sítios de ácido carboxílico do GO através do acoplamento com EDC e NHS. O material obtido pôde então atuar como passivante de nanopartículas de prata.<sup>44</sup> Nesse estudo, observou-se que a funcionalização covalente foi importante para obter nanocompósitos metálicos com forma e tamanho controlados, se comparado com nanocompósitos análogos que se beneficiam apenas de interações não-covalentes.

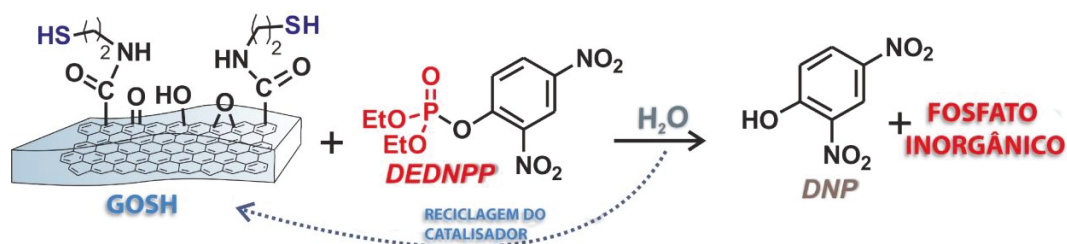
#### 1.1.4 Nanocatalisadores de carbono

Na busca por catalisadores ideais, enzimas sempre foram um modelo recorrente. Em 1970, Ronald Breslow cunhou o termo enzimas artificiais, para designar compostos supramoleculares que conseguissem imitar os princípios gerais e essenciais de enzimas naturais.<sup>59</sup> Logo no ano seguinte, o trabalho de Klotz e colaboradores apresentou um composto polimérico contendo grupos

imidazol com atividade catalítica comparável à magnitude alcançada por enzimas. A este tipo de composto foi dado o título de *synzyme* (junção das palavras em inglês *synthetic enzyme*).<sup>60</sup> Comumente, compostos que mimetizam a atividade de enzimas naturais eram estruturas macromoleculares, até que em 2004 foi observado que nanopartículas de ouro conseguiam mimetizar a atividade da enzima RNase, donde surgiu então o termo *nanozyme* ou nanoenzimas<sup>61</sup> e, após isso, começou-se a explorar o uso de nanocatalisadores visando atividade similar à de enzimas. Foi observado que nanomateriais de carbono poderiam ser empregados como nanocatalisadores para se comportar como nanoenzimas. Tokuyama e colaboradores utilizaram fulereno para realizar a clivagem oxidativa fotoinduzida do RNA, conseguindo mimetizar a atividade da nuclease natural.<sup>62</sup>

Nanomateriais de carbono, como NTC e grafeno, possuem uma peculiar e interessante aplicação na área de nanocatalisadores, pois como já foi mencionado anteriormente, estes compostos permitem modificações na sua estrutura como dopagem, criação de defeitos de estrutura e inserção de variados grupos funcionais, com atividade catalítica para reações de desfosforilação, por exemplo. O uso de nanomateriais de carbono como suporte sólido para reações de desfosforilação é algo bastante recente. Um exemplo a ser citado, é estudo de funcionalização do GO com cisteamina (GOSH, Figura 7) desenvolvido pelo GCC e GQM da UFPR,<sup>63</sup> que valeu-se dos átomos de enxofre da cisteamina para obter um compósito aplicável à passivação de nanopartículas metálicas,<sup>44</sup> mas também obteve incrementos catalíticos da ordem de  $10^5$  vezes na clivagem de DEDNPP. A cisteamina sozinha (sem estar funcionalizada no GO) foi estudada sob as mesmas condições, porém não alcançou o mesmo incremento catalítico que o compósito, indicando um efeito sinérgico do GO na atração do substrato. Ainda, o GOSH pode ser separado por filtração e reutilizado na clivagem do mesmo substrato sem perda de atividade catalítica. A Figura 7 ilustra a reação entre o GOSH e o DEDNPP, com a regeneração do derivado de GO.

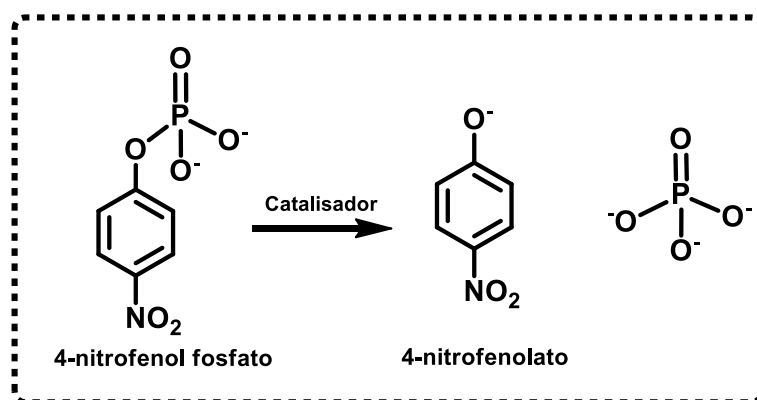
FIGURA 7 - USO DE DERIVADO DE GO COMO NANOCATALISADOR PARA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO.



FONTE: o autor, adaptado de Orth, E. S., et al (2014).<sup>63</sup>

NTC também podem ser modificados e funcionalizados para aplicação como nanocatalisadores, onde merece destaque o trabalho de Bailey e colaboradores, no qual um polímero com propriedades quelantes foi funcionalizado em NTC de paredes simples, posteriormente formando um complexo com cobre.<sup>64</sup> O material obtido dessa síntese foi aplicado na desfosforilação do sal dissódico 4-nitrofenol fosfato. Neste estudo, foi detectado que a desfosforilação do substrato foi tratada como seguindo uma cinética de ordem zero, enquanto se conhece da literatura que a clivagem de compostos organofosforados comumente segue cinética de primeira ou segunda ordem. O que pode explicar dessa interpretação cinética são os seguintes fatores: (i) havia uma alta concentração do 4-nitrofenol fosfato no meio e (ii) o progresso da reação estudada foi acompanhada por espectroscopia de UV-vis verificando a formação 4-nitrofenolato (Esquema 3) (produto de clivagem), porém, o substrato 4-Nitrofenol Fosfato é um monoéster de fosfato, cuja degradação é extremamente lenta (a hidrólise espontânea de monoésteres de fosfato é estimada em grandeza da ordem de 10<sup>12</sup> anos).<sup>65</sup> Assim, o acompanhamento da reação por somente 40 horas como no trabalho em questão, acabaria por verificar uma pequena variação linear na concentração de produto, e por consequência a interpretação de reação em ordem zero. Para solucionar problemas como este, deveria-se então, acompanhar a reação por maiores períodos de tempo, até a verificação de um patamar de concentração do produto, e então por ajustes matemáticos obter os parâmetros cinéticos condizentes com a ordem da reação.

ESQUEMA 3 - CLIVAGEM DO 4-NITROFENOL FOSFATO CONDUZINDO AO PRODUTO DETECTÁVEL EM UV-VIS (4-NITROFENOLATO).



FONTE: o autor, adaptado de Bailey, M. M., et al (2014).<sup>64</sup>

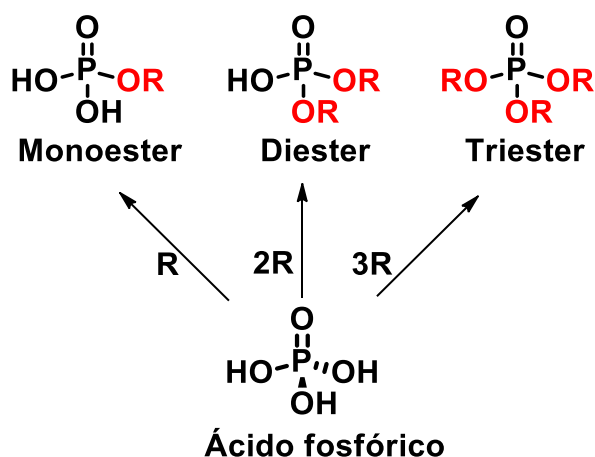
A principal vantagem que se pode obter ao modificar um nanomaterial de carbono com compostos de atividade catalítica, é a facilidade de recuperação do material após seu emprego. Há ainda a possibilidade de grupos funcionais presentes auxiliarem o composto com atividade catalítica, em um sinergismo similar ao visto no sítio ativo de enzimas. Entretanto, para a obtenção de um nanocatalisador, um fato que se deve levar em consideração é o tipo de ligação pela qual o composto com atividade catalítica será ancorado ao material, dando preferência a ligações mais estáveis como a do tipo amida são em comparação às outras possíveis como éter e éster carboxílico.

## 1.2 ORGANOFOSFORADOS

O fósforo é um elemento que constitui aproximadamente 1% em massa nos seres vivos, mas apesar dessa pequena quantidade, é de vital importância em processos biológicos.<sup>66</sup> O fósforo encontra-se na forma de fosfatos em metabólitos (como na adenosina trifosfato, ATP), ou na forma de ésteres de fosfato, os quais podem ser visualizados como estruturas derivadas do ácido fosfórico (Figura 8), ocorrendo naturalmente nas formas de mono e diésteres. Os triésteres, por sua vez, não são encontrados na natureza. Os diferentes ésteres de fosfato possuem propriedades químicas e reatividades diferentes.



FIGURA 8 - ESTRUTURA BÁSICA DE MONO, DI E TRIESTERES DE FOSFATO, ONDE R É UM GRUPO ARILA OU ALQUILA.



FONTE: o autor, (2017).

Reações envolvendo a clivagem ou formação de ligação P-O são um pilar essencial nos sistemas biológicos, como a hidrólise da ATP gerando ADP, que é uma das principais fontes de energia bioquímica. Transferência de grupos fosforilados também possuem suma importância em biossíntese, regulação proteica e sinalização celular. A fosforilação, ou desfosforilação de uma determinada proteína, leva a um monoéster de fosfato e pode alterar sua função de modo a aumentar ou diminuir sua atividade, regular seu movimento entre subunidades celulares, ou ainda, iniciar ou interromper a interação proteína-proteína.<sup>67,68</sup> De acordo com o estudo publicado por Manning e colaboradores,<sup>69,70</sup> um terço de todas as proteínas em uma célula em algum momento são fosforiladas, enfatizando a relevância do processo de fosforilação na sinalização celular (Tabela 2).

Uma condição biológica significativa para sistemas vivos envolve a estabilidade do sistema, pois alguns metabólitos e fontes de energia bioquímica podem ter um curto período de duração nos seres vivos, enquanto o material genético (DNA e RNA) precisa ser altamente estável, justamente para armazenar e transmitir informação genética, garantindo a perpetuação da espécie. De fato, a alta estabilidade da ligação fósforo-oxigênio foi o que permitiu a perpetuação da espécie humana durante o processo evolutivo e garante os processos de sinalização celular vitais para os seres humanos.<sup>66</sup> Dessa forma, a estabilidade da ligação P-O em ésteres de fosfato torna-os peças-chaves em processos biológicos, onde enzimas especializadas podem alterar a barreira energética da

desfosforilação de forma bastante drástica, permitindo que a clivagem da ligação fósforo-oxigênio ocorra de maneira rápida e com grande efetividade.<sup>71</sup> A Tabela 2 apresenta exemplos de estruturas de importância biológica relevante que são organofosforados.

TABELA 2 - ALGUNS EXEMPLOS DE ORGANOFOSFORADOS DE RELEVÂNCIA BIOLÓGICA.

<b>Estrutura</b>	<b>Papel biológico</b>
DNA/RNA	Material genético
Adenosina tri/difosfato	Transferência de energia intracelular
Fosfato de creatina	Transferência de energia intracelular
Fosfoenolpiruvato	Metabolismo
Fosfato de piridoxal	Coenzima
Nicotina adenina dinucleótido	Sinalização de Cálcio
Frutose 1,6-difosfato	Metabolismo
Glucose-6-fosfato	Metabolismo
Isopentil pirofosfato	Metabolismo
Ribose-6-fosfato	Metabolismo
Glicerol-3-fosfato	Metabolismo
Fosfato de dihidróxiacetona	Ciclo de Calvin, metabolismo
Fosfato de inositol	Sinalização celular

FONTE: o autor, adaptado de, Westheimer, F. H. <sup>72</sup> (1987).

Um grande revés que acompanha a classe dos ésteres de fosfato, especificamente os triésteres, é que sua estabilidade serviu de base para o desenvolvimento de inúmeros pesticidas (Figura 9). Essencialmente, pesticidas organofosforados são ésteres provenientes do ácido fosfórico, mas em um grande número deles, a ligação fosforil (P=O) no centro da estrutura é substituída por uma ligação tiofosforil (P=S). Os pesticidas organofosforados são amplamente usados para controle de pragas agrícolas e constituem uma classe de compostos com sua ação toxicológica primária resultante da inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE).<sup>73</sup>

O mecanismo de inibição mais comum para inibição da AChE por organofosforados é através da fosforilação do resíduo de serina presente na AChE. A AChE normalmente degrada rapidamente a acetilcolina no processo de sinapse nervosa, com a inibição da AChE há um acúmulo de acetilcolina com subsequentes sinais de toxicidade, incluindo disfunção autonômica (e.g., secreções excessivas das vias aéreas, sistemas excretórios, glândulas salivares e glândulas lacrimais),

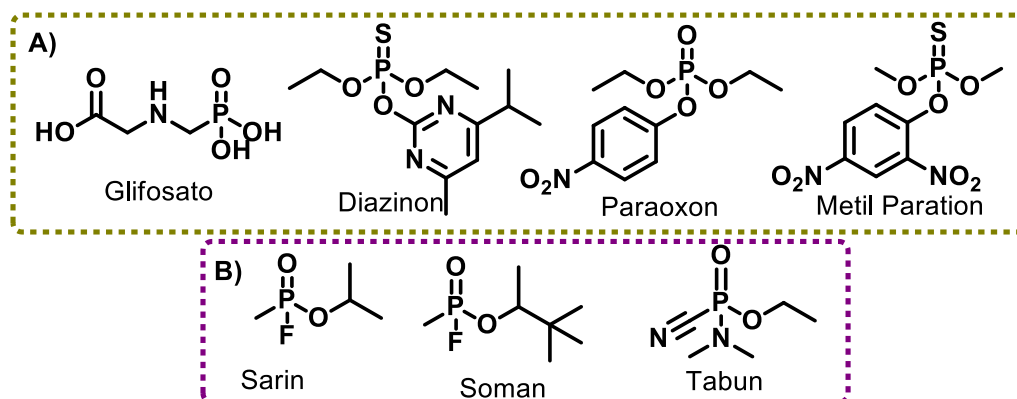
espasmos involuntários (variando de tremores à convulsões), fasciculações musculares e, por fim, parada respiratória.<sup>74</sup>

O fato de pesticidas organofosforados manterem-se estáveis após seu uso, podendo contaminar o ambiente, e afetar organismos além do seu objetivo principal, fez com que muitos desses produtos tivessem sua comercialização e utilização proibida. Apesar da proibição, países com economia bastante centrada na agricultura como o Brasil, acabam por utilizar irregularmente pesticidas organofosforados,<sup>75</sup> como o Paraoxon metílico, que apesar do uso não autorizado, em 2016 foi encontrado em concentrações acima de 0,01 mg/kg de amostra em culturas de morango, uva e pepino.<sup>76</sup> Como o Paraoxon possui um tempo de meia vida estimado em 5000 anos, após seu uso permanece potencialmente ativo no ambiente praticamente sem se degradar.<sup>77</sup>

Os pesticidas organofosforados também podem ser considerados armas químicas, visto sua capacidade de inibir a AChE, inclusive ambos possuem uma origem comum. Gerhard Schrader, em 1936, trabalhava no desenvolvimento de inseticidas quando descobriu um composto organofosforado altamente tóxico, o qual nomeou de Tabun, cujas vantagens para o uso em campo de batalha, além da alta toxicidade, eram o fato de ser incolor e praticamente inodoro.<sup>78</sup> Ainda antes do final da década de 1930 foi desenvolvida outra arma de organofosforado, o Sarin, enquanto o primeiro pesticida organofosforado foi comercializado no começo dos anos 1940.<sup>79</sup>

Tanto armas químicas, quanto pesticidas inibem a AChE através do mesmo mecanismo, seja em insetos, seres humanos e demais mamíferos. O que distingue o nível de toxicidade de armas químicas e pesticidas organofosforados em cada organismo são diferenças moleculares nos aceptores da AChE.<sup>80</sup> Dessa maneira, armas químicas como Tabun e Sarin, inibem a AChE em seres humanos com maior velocidade que pesticidas, podendo levar o alvo a um colapso nervoso e morte em questão de poucos minutos.<sup>35</sup> A Figura 9 apresenta algumas moléculas baseadas em ésteres de fosfato que são empregadas como pesticidas e armas químicas.

FIGURA 9 - ALGUMAS MOLÉCULAS BASEADAS EM ÉSTERES DE FOSFATO UTILIZADAS COMO A) PESTICIDAS E B) ARMAS QUÍMICAS.



FONTE: o autor, (2017)

Em 1993 na França, países membros da ONU assinaram um tratado que proíbe a produção e armazenamento de armas químicas, entretanto, dos sete países que se recusaram a assinar esse tratado encontra-se a Síria que tem um arsenal de armas químicas estimado em mais de 1000 toneladas (sendo o maior do oriente médio). A Síria está em guerra civil desde 2011 e em alguns dos conflitos que lá aconteceram foi confirmado o uso de Sarin.<sup>81</sup> Essa preocupação com a produção e estoque de agentes de guerra química recebe notável destaque pelo Prêmio Nobel da Paz de 2013 dado à Organização para a Proibição de Armas Químicas (OPCW) pelos seus esforços em combater as armas químicas.

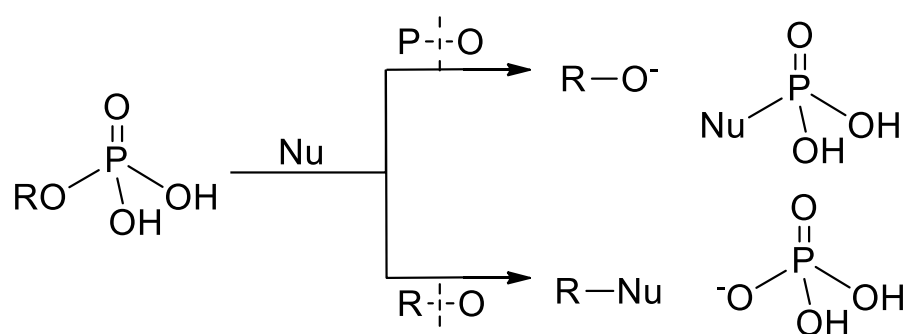
Dessa forma, a compreensão das reações envolvendo organofosforados é estratégica para duas vertentes: (i) elucidar processos biológicos vitais e desenvolver enzimas artificiais que envolvem processos com organofosforados; e (ii) monitoramento, detecção e destruição (degradação) de organofosforados tóxicos, afim de diminuir seu nível de toxicidade, controlar o seu uso indiscriminado na agricultura ou até mesmo também para eliminar grandes estoques de pesticidas e armas químicas. Visto a alta estabilidade de organofosforados, e sua importância no cenário atual, catalisadores multifuncionais são uma ferramenta promissora para estudar reações envolvendo esta classe de compostos.

### 1.2.1 Reações com organofosforados

Os mecanismos de clivagem de ésteres de fosfato seguem algumas rotas comuns possíveis, como a clivagem da ligação C-O ou P-O (Esquema 4).<sup>66</sup> A primeira rota acontece preferencialmente em meios mais ácidos, levando a uma

substituição nucleofílica no carbono eletrófilo, e na segunda, o nucleófilo ataca diretamente o átomo de fósforo deslocando o álcool ou alcóxido ligado ao melhor grupo abandonador. O Esquema 4 ilustra para um monoéster de fosfato as possíveis rotas de substituição nucleofílicas apresentadas. A rota de clivagem P-O é a que mais ocorre em sistemas biológicos, pois leva a um éster de menor grau, que comumente possui toxicidade menor. Ambas as rotas competem, e necessitam de estudos cinéticos para sua elucidação.

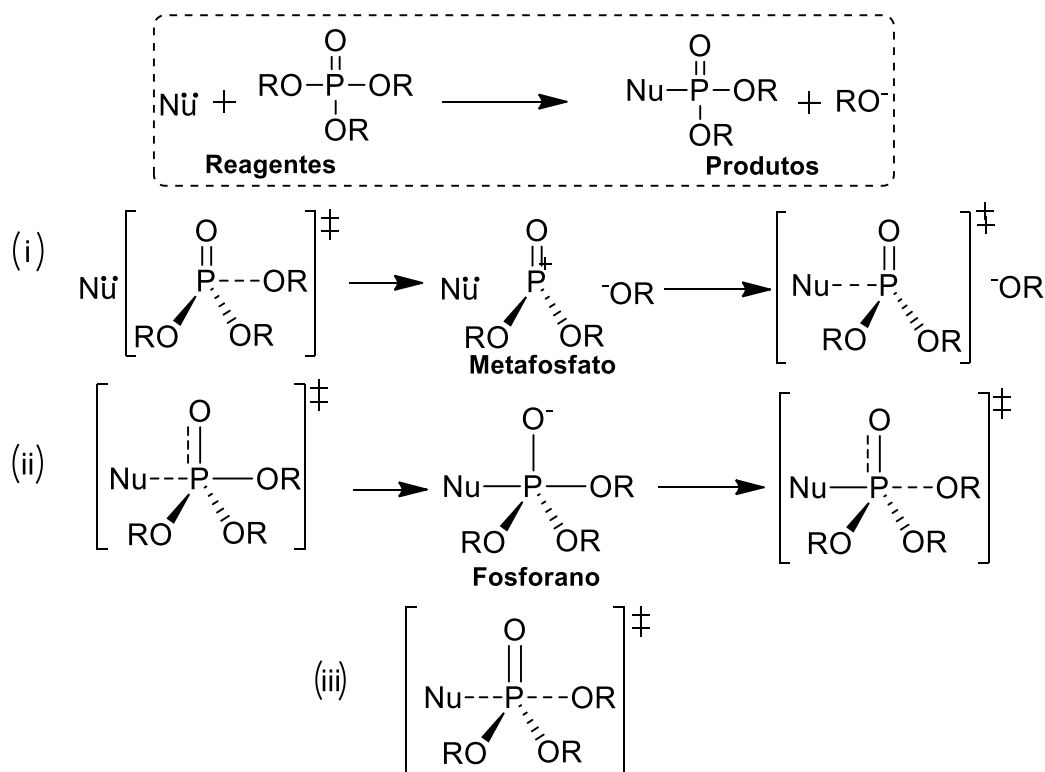
ESQUEMA 4 - EXEMPLO DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFILICA EM UM MONÉSTER DE FOSFATO ILUSTRANDO OS PRODUTOS DE ATAQUE NO ÁTOMO DE FÓSFORO E DE CARBONO.



FONTE: o autor, adaptado de Domingos, J. B. et al. (2003).<sup>66</sup>

Os mecanismos pelos quais uma substituição nucleofílica no átomo de fósforo de um éster de fosfato podem ocorrer são: (i) dissociativo, do tipo  $\text{S}_{\text{N}}1$ , onde a saída do grupo abandonador precede o ataque nucleofílico. Este mecanismo leva a formação de um intermediário metafosfato, onde a estabilidade deste leva por sua vez a uma mistura de retenção e inversão de configuração (normalmente um intermediário de baixa estabilidade conduz a uma inversão da configuração no átomo de fósforo, devido ao fato de uma face do fosfato ainda poder ser bloqueada pelo grupo de saída enquanto ocorre o ataque nucleofílico); (ii) associativo, do tipo  $\text{S}_{\text{N}}1$ , quando o ataque nucleofílico ocorre antes do deslocamento do grupo abandonador, como o átomo de fósforo central possui orbitais d de baixa energia, isto permite a ele expandir seu número de coordenação, levando à uma espécie de fósforo pentacoordenada (fosforano); (iii) concertado, do tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , no qual o ataque nucleofílico ocorre concomitantemente à saída do grupo abandonador, sem a formação de intermediário. Os possíveis mecanismos de substituição nucleofílica no átomo de fósforo discutidos estão ilustrados no Esquema 5.

ESQUEMA 5 - POSSÍVEIS MECANISMOS DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA EM ESTERES DE FOSFATO: (i) DISSOCIATIVO; (ii) ASSOCIATIVO; (iii) CONCERTADO.



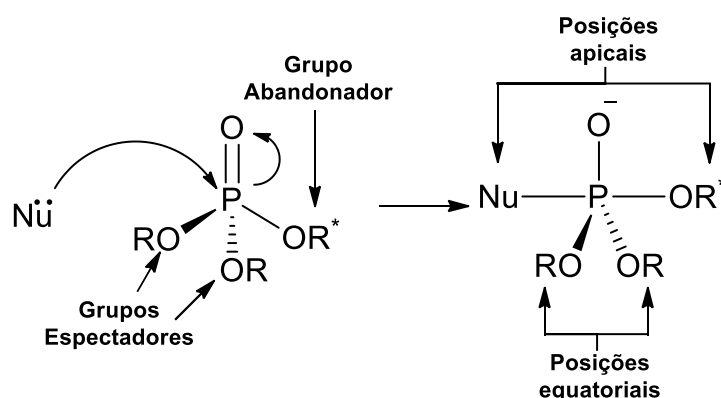
FONTE: o autor, (2017)

Dentro da classe dos ésteres de fosfato, existem grandes diferenças na reatividade de acordo com o grau de substituição (mono, di ou triéster), onde a ordem de reatividade em uma reação de transferência de grupo fosforila depende principalmente de fatores como a natureza do grupo abandonador e do nucleófilo. Ainda, é possível observar uma dependência (especialmente no caso de triésteres) da natureza do grupo não abandonador (grupo espectador). A evidência para tanto, pode ser observada em reações de hidrólise de triésteres de fosfato, além das que envolvem formação de anéis de cinco membros, podem envolver intermediários fosforano (Esquema 5), de maneira análoga ao que é observado nos intermediários de adição tetraédrica comuns em transferência de grupos acila em derivados de ácido carboxílico.<sup>82</sup>

Espera-se que um intermediário fosforano seja estabilizado por substituintes equatoriais OR, quando R é um grupo retirador eletrônico, da mesma maneira que quando R é um hidrogênio ou uma carga negativa ocorre o inverso, de modo que os ânions de diéster e monoéster de fosfato são hidrolisados sem formação de intermediários.<sup>82,83</sup> Quando o grupo abandonador está na posição apical e possui caráter fortemente retirador eletrônico (OR\*), há então uma

desestabilização do intermediário, reduzindo de maneira drástica seu tempo de meia vida. Dessa forma, o melhor grupo de saída em um intermediário formado a partir de um triéster misto ocupa uma posição apical e é desestabilizador; enquanto os grupos espectadores devem ocupar posições equatoriais estabilizadoras (Esquema 6). Assim, a reatividade de triésteres de fosfato em uma reação de substituição nucleofílica depende significativamente tanto da natureza do nucleófilo e grupo abandonador como dos grupos espectadores, já mono e diésteres de fosfato, em suas formas totalmente ionizadas, tem sua reatividade influenciada majoritariamente pela natureza do grupo abandonador e nucleófilo.<sup>83,84</sup>

ESQUEMA 6 - POSIÇÃO DOS GRUPOS ESPECTADORES (OR) E DO GRUPO DE SAÍDA (OR\*) DURANTE UMA SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA ENVOLVENDO A FORMAÇÃO DE INTERMEDIÁRIO FOSFORANO



FONTE: o autor (2017).

Devido à ausência de hidrogênio ionizável em sua estrutura, reações de substituição nucleofílica em triésteres de fosfato, de maneira geral tendem a ser mais rápidas do que em monoésteres e diésteres. A carga negativa resultante da ionização de mono e diésteres torna-os menos suscetíveis a ataques nucleofílicos devido à uma repulsão eletrostática entre o substrato e o nucleófilo, bem como esta carga negativa torna o átomo de fósforo central menos eletrofílico.

Estudar a cinética de clivagem de compostos altamente estáveis como organofosforados, buscando compreender também o mecanismo pelo qual cada reação ocorre, remete à compreensão de mecanismos enzimáticos e detoxificação de agentes de guerra química e pesticidas. Além disso, é de suma importância estudar compostos que, mesmo com a alta estabilidade da ligação P-O dos ésteres de fosfato, conseguem clivar esta ligação com maestria, como algumas estruturas utilizadas, por exemplo em fármacos, que possuem centros nucleofílicos e podem

apresentar efeitos indesejados visto a abundância de compostos fosforilados em nosso corpo.

Na procura por compostos que consigam transformar organofosforados tóxicos em produtos de menor toxicidade, é possível encontrar a utilização de moléculas simples como hidroxilas até sistemas complexos como micelas e polímeros,<sup>85</sup> onde idealizam-se compostos nucleofílicos que consigam detoxificar um éster de fosfato e regenerar-se ao final do processo, configurando uma autêntica catálise. Compostos que apresentam um pronunciado aumento na nucleofilicidade, como oximas, peróxidos orgânicos e hidrazina, são chamados de  $\alpha$ -nucleófilos, o que desperta interesse quanto ao seu uso em reações de desfosforilação. Este aumento na nucleofilicidade ocorre devido à presença de um átomo adjacente (alfa) ao nucleófilo que possui um par de elétrons livres. Em comparação com a reação espontânea (com água) de alguns organofosforados,  $\alpha$ -nucleófilos mostraram incrementos catalíticos da ordem de  $10^8$  vezes,<sup>86</sup> evidenciando que o efeito  $\alpha$ -nucleofílico confere uma reatividade maior do que compostos de mesma basicidade como aminas.

Vale destacar que  $\alpha$ -nucleófilos nem sempre apresentam altos incrementos catalíticos frente à organofosforados, como por exemplo diânions de monoésteres de fosfato, onde a repulsão eletrostática do substrato diminui significativamente a reatividade do  $\alpha$ -nucleófilo. Ainda, um comportamento recorrente observado em  $\alpha$ -nucleófilos, é que tanto na rota de ataque ao átomo de carbono quanto na rota de ataque ao átomo de fósforo, podem formar-se produtos estáveis (resistentes à hidrólise), impedindo a regeneração do  $\alpha$ -nucleófilo, e em consequência disto eliminando sua habilidade nucleofílica. Um exemplo deste fato pode ser observado na reação do ânion do ácido benzohidroxâmico com o diéster de fosfato bis(2,4-dinitrofenil)fosfato, no que foi chamado de ataque nucleofílico suicida.<sup>87</sup>

Buscando compostos que consigam atacar seletivamente o átomo de fósforo em ésteres de fosfato e ainda regenerar-se ao final da reação, estruturas bastante complexas como enzimas certamente despertam interesse científico. Além da alta seletividade, conseguem atingir incrementos catalíticos da ordem de  $10^{17}$  vezes na clivagem de organofosforados.<sup>88,89</sup> Inspirado no sítio ativo de enzimas, e buscando ampliar a compreensão sobre seu mecanismo, diversos estudos investigaram o comportamento da molécula do imidazol e alguns de seus derivados com organofosforados fora do ambiente enzimático.<sup>90,91</sup>

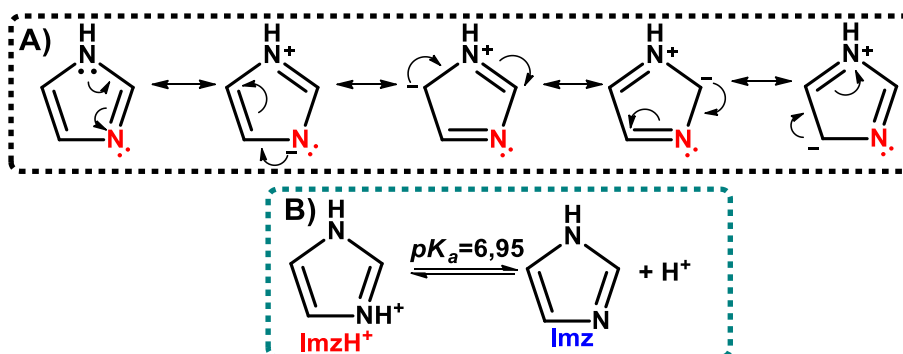


## 1.4 IMIDAZOL

O imidazol é uma amina aromática heterocíclica, que faz parte de uma classe de azóis (estruturas cíclicas de cinco membros que podem ser vistas como derivados de furano, tiofeno e pirrol onde um átomo de carbono do anel foi substituído por um átomo de nitrogênio). A versatilidade da molécula do imidazol é ímpar, sendo constituinte de uma série de produtos naturais como purina, histidina, histamina e cafeína.<sup>92</sup> Ainda, é componente primordial na formulação de fármacos tais como clotrimazol, miconazol, eprosartan, entre outros. O imidazol possui também papel essencial em processos biológicos, na forma de resíduo de aminoácidos em sítios enzimáticos como a RNase, cuja atuação nesta enzima envolve reações de desfosforilação.

A versatilidade do imidazol se deve principalmente ao comportamento proveniente de seus dois nitrogênios (Esquema 7), um tem o par de elétrons comprometido com a aromaticidade do composto (nitrogênio tipo pirrol), enquanto o outro como pode ionizar-se em  $pK_a$  (para ácido conjugado) de 6,95 (nitrogênio tipo piridina).<sup>93</sup> O pH fisiológico (que é de 7,4), permite então, que o imidazol esteja presente no meio biológico em quantidades significativas de sua forma neutra (base) ou protonada (ácido). A estrutura de ressonância que ilustra o comportamento distinto dos átomos de nitrogênio do anel de imidazol, bem como seu equilíbrio de protonação, estão ilustrados no Esquema 7.

ESQUEMA 7 - A) ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA E B) EQUILÍBRIO DE PROTONAÇÃO DO IMIDAZOL.



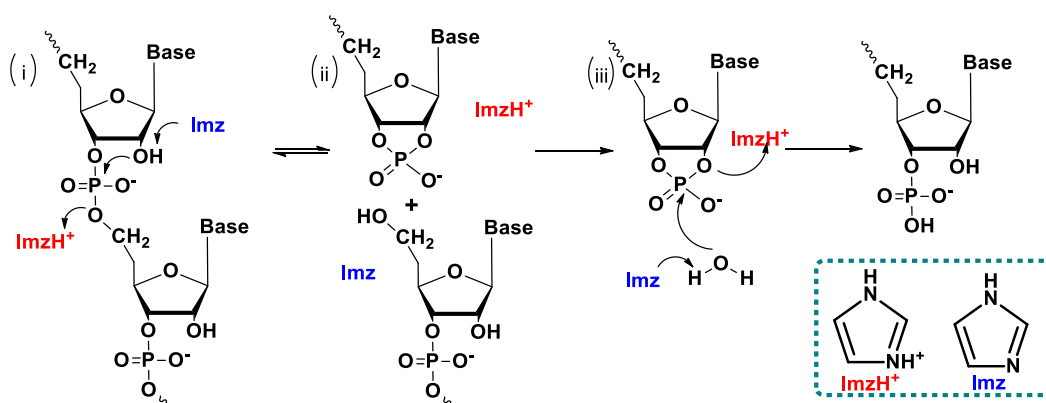
FONTE: o autor (2017).

Dessa forma, o imidazol pode atuar como catalisador ácido geral, cedendo um próton ao grupo abandonador, auxiliando sua saída e como catalisador básico geral abstraindo próton, aumentando a nucleofilicidade e consequentemente

favorecendo um ataque.<sup>94</sup> Ainda, pode atuar como nucleófilo atacando, por exemplo, o átomo central de fósforo em reações de desfosforilação, levando a um intermediário fosforamidato que posteriormente é hidrolisado com subseqüente regeneração do imidazol.<sup>95</sup>

Existem na literatura algumas propostas para a atuação do imidazol na clivagem do RNA, onde uma das mais aceitas trata de duas moléculas de imidazol atuando uma como doador de prótons (catálise ácida geral) e outra como acceptor de prótons (catálise básica geral).<sup>91,96</sup> A Figura 10 ilustra um exemplo de catálise bifuncional do imidazol na clivagem do RNA, desconsiderando demais resíduos de aminoácidos na RNase: (i) uma molécula de imidazol protonada cede um próton ao grupo de saída, ao passo que uma molécula na forma neutra abstrai o próton de um substituinte hidroxila; (ii) o substituinte hidroxila, agora na forma aniônica, efetua um ataque nucleofílico no átomo de fósforo, expulsando o grupo de saída e gerando um intermediário ciclofosfato; (iii) a molécula neutra de imidazol assiste uma molécula de água, facilitando um ataque ao átomo de fósforo, ao mesmo tempo que a outra molécula de imidazol (protonada) cede seu próton para um dos oxigênios que forma o ciclo com o fósforo, facilitando a clivagem do ciclofosfato à um monoéster. Ao final do processo, as moléculas de imidazol são regeneradas no mesmo estado de protonação inicial.

FIGURA 10 - MECANISMO DA ATUAÇÃO DO IMIDAZOL NA RNASE, NÃO CONSIDERANDO DE MAIS RESÍDUOS DE AMINOÁCIDOS.



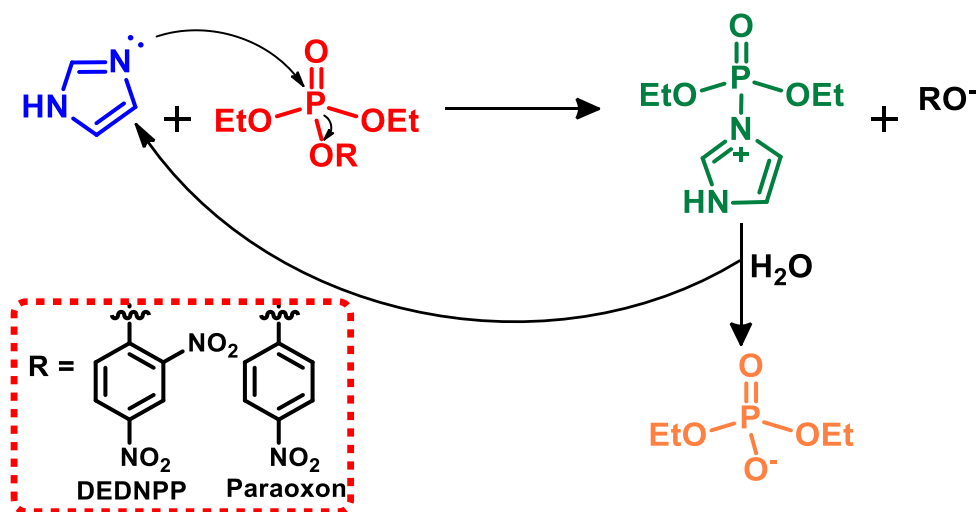
FONTE: o autor, adaptado de Breslow, R. (1991)<sup>91</sup>

Em suma, quando o imidazol atua como catalisador básico geral em uma reação de desfosforilação, este abstrai o próton de uma molécula de água para que esta realize então o ataque nucleofílico, seguindo os mesmos passos que numa reação de hidrólise alcalina. Na catálise nucleofílica, são demonstradas várias

propriedades únicas do imidazol, como ele ser um nucleófilo mais eficaz que outras aminas neste mesmo tipo de reação, chegando a uma reatividade 400 vezes maior,<sup>97</sup> por fatores como a carga positiva que resulta da adição nucleofílica no átomo de fósforo central em um ester de fosfato ser deslocada pelo outro nitrogênio do anel. Ainda, os fatores estéricos são mais importantes na adição nucleofílica do que na basicidade e o imidazol se comporta como uma amina terciária com um mínimo de impedimento estérico,<sup>97</sup> conseqüentemente, formando um intermediário tetraédrico mais rapidamente.

Imidazol e inúmeros de seus derivados têm sido estudados em reações de desfosforilação, visando detoxificação química, e alcançando resultados promissores tanto em triésteres de fosfato mais ativados, como o dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) quanto em compostos mais estáveis como o pesticida Paraoxon. Um estudo conduzido com imidazol e paraoxon, pode ser visto no trabalho de Orth e colaboradores,<sup>98</sup> onde o imidazol atingiu um incremento catalítico (velocidade da reação na presença do catalisador em comparação à reação na ausência deste) de  $10^6$  vezes. No mesmo estudo ainda, foi determinado o mecanismo pelo qual a reação ocorria, embasando-se em técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massas. Foi possível observar que a reação do imidazol com o paraoxon segue exclusivamente pela rota de ataque ao átomo de fósforo, formando um intermediário fosforilado e regenerando a molécula de imidazol ao final do processo. O mecanismo pelo qual o imidazol realiza a clivagem do DEDNPP e do paraoxon, gerando um intermediário fosforilado e regenerando-se ao final pode ser visto no Esquema 8.

ESQUEMA 8 - MECANISMO DE DESFOSFORILAÇÃO POR CLIVAGEM DE LIGAÇÃO P-O CATALISADA POR IMIDAZOL.



FONTE: o autor (2017).

Uma das grandes vantagens no uso do imidazol em reações com ésteres de fosfato encontra-se na preferência pelo ataque ao átomo de fósforo, pois como visto para  $\alpha$ -nucleófilos como hidroxilamina, a rota de ataque ao carbono pode conduzir a produtos resistentes à hidrólise, dificultando a regeneração do catalisador. Portanto, a rota de ataque ao átomo de fósforo é ideal no âmbito da detoxificação química (pois ataque ao carbono pode não conduzir à um produto menos nocivo) e de mimetizar a atividade enzimática.

### 1.5 JUSTIFICATIVA

A expansão da agricultura para suprir a demanda de alimentos para a humanidade traz consigo um aumento no uso de pesticidas. Em uma esfera nacional, devido a falhas em fiscalização, pesticidas da classe dos organofosforados acabam sendo utilizados em demasia e como apontado anteriormente, permanecem potencialmente ativos durante muito tempo, sendo algo de vital importância a sua detecção, controle, detoxificação e/ou degradação.

O imidazol destaca-se, então, como uma alternativa eficaz para a detoxificação de organofosforados por uma seletividade no ataque ao átomo de fósforo e por regenerar-se ao final do processo, podendo ser utilizado novamente. Baseado nisso, é interessante combiná-lo com materiais em escala nanométrica, como GO e NTC, para otimizar o processo de recuperação do composto contendo o material ativo (imidazol) após uma reação com organofosforado, e ainda

investigar possíveis efeitos sinérgicos derivados da interação do imidazol com o suporte carbônico, mimetizando a ação de uma enzima.

O uso de nanomateriais de carbono para a obtenção de nanocatalisadores para organofosforados ainda é algo recente na literatura. E pode ainda valer-se de materiais com propriedades adicionais, como no caso de NTC com propriedades magnéticas, que facilitam ainda mais a recuperação do nanocatalisador.

Além das vantagens citadas, as propriedades intrínsecas dos nanomateriais de carbono podem ser bem aproveitadas para a construção de dispositivos leves, flexíveis e resistentes mecanicamente para que futuramente possam ser aplicados na forma de filmes finos para detoxificação, desativação e monitoramento de pesticidas reais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é obter nanocatalisadores derivados de NTC magnéticos e GO, funcionalizados com grupo imidazol, visando sua aplicação em reações de decomposição de organofosforados.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para poder contemplar o objetivo geral, o trabalho abrangerá as seguintes estratégias, que incluem a síntese de oito materiais diferentes e a aplicação de quatro materiais como nanocatalisadores na clivagem de dois organofosforados:

- Síntese de GO e de NTC preenchido com nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
- Oxidação de NTC por duas rotas distintas;
- Funcionalização de GO e dos nanotubos oxidados obtidos no item anterior com 1-(3-aminopropil)imidazol (API);
- Polimerização química do GO modificado com API para obter o nanocompósito polimérico entre GO e um polímero derivado do imidazol;
- Caracterização dos materiais obtidos através de espectroscopia Raman, infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudos catalíticos dos nanocatalisadores obtidos com DEDNPP e dietil 4-nitrofenil fosfato (Paraoxon) e estudo de reciclagem/reuso do material.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 REAGENTES

O grafite foi doado pela empresa Nacional de Grafite e os reagentes  $\text{NaNO}_3$  (nitrato de sódio - Vetec),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico - Carlo Erba),  $\text{KMnO}_4$  (permanganato de potássio - Synth),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio)  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico),  $\text{HCl}$  (ácido clorídrico),  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$  (persulfato de amônio), API e acetona obtidos da Sigma Aldrich. O ferroceno foi obtido da Fluka e purificado por

sublimação. Quanto aos organofosforados, DEDNPP foi sintetizado no GCC-UFPR<sup>99</sup> e Paraoxon obtido da Sigma Aldrich.

### 3.2 SÍNTESES DOS PRECURSORES DE CARBONO

O GO foi sintetizado pelo método de Hummers modificado, através da oxidação do grafite em pó.<sup>100</sup> Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 2 g de grafite, 1 g de NaNO<sub>3</sub> e 46 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sob forte agitação e banho de gelo (0° C) durante 15 minutos. Após esse tempo foram adicionados lentamente 6 g de KMnO<sub>4</sub> e deixados sob agitação vigorosa por 75 minutos. Após essa etapa foram adicionados lentamente 92 mL de água destilada. O sistema ficou sob agitação durante 10 minutos, e em seguida foram adicionados 280 mL de água destilada quente (~100 °C). Por fim foram adicionados 10 mL de solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a mistura final foi deixada sob agitação durante 30 minutos. A mistura foi então filtrada e lavada com 200 mL de uma solução aquosa de HCl (10% m m<sup>-1</sup>) e em seguida com água destilada por várias vezes. O sólido resultante então foi seco a 60 °C por 24 horas obtendo Gr-O. 90 mg de Gr-O foram adicionados em um frasco âmbar, com 90 mL de água deionizada e submetidas a ultrassom (Gnatus CD-4860, 35 kHz, 290 W) por 2 horas. A dispersão obtida foi centrifugada em velocidade de 3000 RPM por 90 minutos para separar o sólido não disperso. A concentração final de GO obtida na dispersão aquosa foi de ~ 0,08 mg/mL.<sup>22</sup>

No caso do NTC, este foi sintetizado de acordo com a metodologia desenvolvida no GQM-UFPR. Aproximadamente 0,7 g de ferroceno, purificado por sublimação são posicionados em um tubo de quartzo dentro de um forno tubular de dois estágios de aquecimento, ajustados em 300 e 900 °C, respectivamente. O aquecimento é feito em taxa de 50 °C. min<sup>-1</sup>, e após atingir a temperatura desejada é mantido constante por 30 minutos. O ferroceno, em um cadinho de quartzo é posicionado na região do forno a 300° C onde é sublimado e carregado para a região em 900° C pelo fluxo de argônio, onde ocorre a pirólise do ferroceno.<sup>33</sup> Os NTCs obtidos são de camadas múltiplas e se localizam como um material preto com brilho metálico localizado nas paredes do tubo de quartzo, e são posteriormente removidos através da raspagem da parede do tubo com auxílio de uma espátula, em uma região de ± 3 cm tomando como centro o termopar, para melhor precisão da temperatura de pirólise. O NTC obtido por essa rota possui nanopartículas de Fe e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que lhe confere propriedades magnéticas.

Posteriormente, o NTC foi oxidado por duas rotas: (i) por uma modificação do método de Hummers, levando ao NTCO1 e (ii) com ácido nítrico levando ao NTCO2. Pelo método de Hummers, 30 mg de NTC, 0,045 g de  $\text{NaNO}_3$  e 2,07 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram adicionados a um balão de fundo redondo de 50 mL e agitados por 15 minutos em banho de gelo. Em seguida, foi realizada adição lenta de 0,09 g de  $\text{KMnO}_4$ . Após mais 75 minutos de agitação, foram adicionados 4,14 mL de água à 0°C, 12,6 mL de água à 90°C e mantida a agitação do sistema por 30 minutos. Adicionou-se 0,15 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% por mais 30 minutos, cessou-se a agitação, a amostra foi lavada com solução aquosa de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> até atingir pH neutro, filtrada e seca em estufa à 60°C por 24 horas, obtendo NTCO1, do qual se obteve uma dispersão estável em meio aquoso (0,066 mg mL<sup>-1</sup>).

Para a obtenção da amostra NTCO2, 30 mg de NTC foram refluxados em 40 mL de solução aquosa de ácido nítrico 3 mol.L<sup>-1</sup> durante 8 horas.<sup>101</sup> A seguir a amostra foi filtrada, lavada e seca em estufa à 60°C por 24 horas. Esta amostra não formou dispersão estável em meio aquoso.

### 3.3 OBTENÇÃO DOS NANOCATALISADORES

A funcionalização proposta baseia-se em ancorar grupos imidazol através de ligações amídicas nos sítios de ácidos carboxílicos dos precursores GO, NTCO1 e NTCO2, levando às amostras GOIMZ, NTCIMZ1e NTCIMZ2, respectivamente. Para tal, seguiu-se a metodologia adotada<sup>44</sup> anteriormente para obter GO tiolado que foi adaptado utilizando o derivado de imidazol, o API. 50 mL da dispersão de GO (1 mg mL<sup>-1</sup>) ou NTCO1 (0,5 mg mL<sup>-1</sup>) foram adicionados em um balão de fundo redondo e misturados com 30,0 mmol de NHS e 30,0 mmol de EDC sob banho de gelo e agitação. No caso do NTCO2, 30 mg foram adicionados à 40 mL de água, deixados em banho de ultrassom, (Gnatus CD-4860, 35 kHz, 290 W) por 30 minutos antes da adição dos reagentes para garantir que este esteja disperso durante a adição dos reagentes no meio. Após 2 horas, adicionou-se 3,52 mmol de API à mistura, que foi mantida sob agitação durante 18 horas à temperatura ambiente. O produto sólido resultante foi separado por filtração, lavado repetidamente com água destilada e seco a 50 °C por 24 horas. Devido a algumas dificuldades de manuseio nos estudos catalíticos (*vide infra*), a amostra NTCIMZ1 ainda foi reduzida com  $\text{NaBH}_4$  de forma análoga à literatura,<sup>22</sup> porém, utilizou-se 2 mg de  $\text{NaBH}_4$  para cada

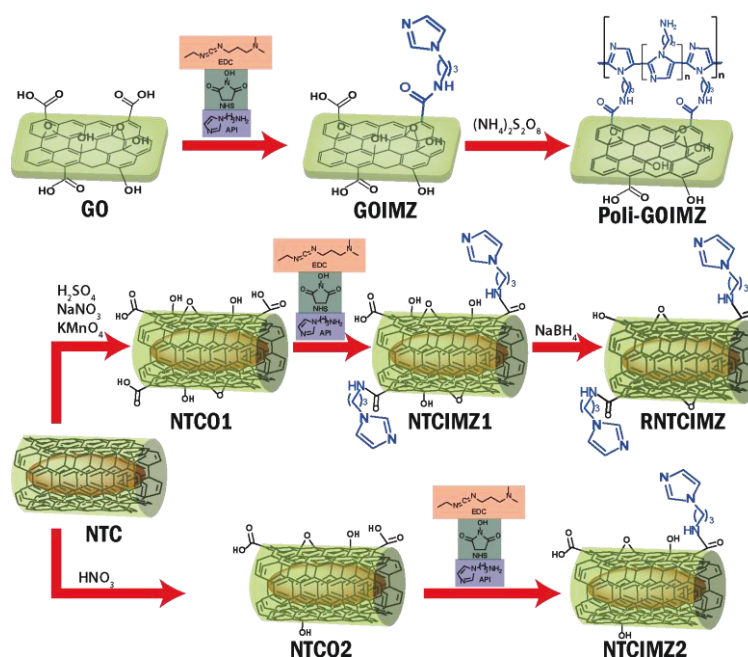


mg de NTCIMZ1 e agitou-se o sistema durante 24 horas, dessa forma, almejando uma redução incompleta. Após a redução, foi obtida a amostra RNTCIMZ.

Para obter os materiais poliméricos derivados de GO, foi proposta uma rota *one-pot* onde, após a reação de funcionalização (GOIMZ), é adicionado 8 mmol de  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$  ao sistema e deixado por mais 24 horas sob agitação.<sup>102</sup> Isto é feito sem separar o GOIMZ do meio devido à dificuldade em dispersa-lo novamente após a filtração e secagem. Após o período de agitação, o material foi filtrado, lavado primeiramente com acetona para interromper o processo de polimerização e em seguida com água, seco à 50 °C por 24 horas, obtendo a amostra Poli-GOIMZ. A título de comparação, foi realizada polimerização de API em água e em dispersão de GO. Em um balão de fundo redondo contendo 50 mL de água ou dispersão aquosa de GO ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ), adicionou-se 3,52 mmol de API, em seguida adicionou-se 0,008 mol de  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$  ao sistema e deixou-se agitar por 24 horas, interrompendo o processo de polimerização com adição de acetona, em seguida, adicionado  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  até pH 7, e filtrado para separar o precipitado de  $\text{CaSO}_4$ . As amostras obtidas foram denominadas Poli-API (polimerizada somente em água) e Poli-API/GO (polimerizada em dispersão de GO).

O Esquema 9 lustra as etapas experimentais envolvidas nesse trabalho. Vale destacar que os materiais finais não são solúveis.

ESQUEMA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE A) OXIDAÇÃO DO NTC B) FUNCIONALIZAÇÃO DE GO E NTCO E C) POLIMERIZAÇÃO DO GOIMZ.



FONTE: o autor (2017).

### 3.4 ESTUDOS CATALÍTICOS

Para os estudos catalíticos, as reações com as amostras derivadas de GO e NTC foram conduzidas em condições de pseudo primeira ordem (onde um dos reagentes está em excesso em relação ao outro de modo que a variação de sua concentração durante a reação possa ser considerada desprezível, e, conseqüentemente, não contribuindo diretamente na expressão da lei de velocidade da reação), por meio de reações heterogêneas. Os organofosforados foram armazenados como solução estoque ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila sob  $-5^\circ\text{C}$  em freezer. Para os estudos catalíticos foi utilizada uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico contendo 3 mL de solução tampão no pH desejado e 1 mg do nanocatalisador. Com a adição de 15  $\mu\text{L}$  da solução estoque do organofosforado, a reação foi iniciada. Manteve-se o meio sob agitação e foram coletados espectros UV-Vis (Cary 60 Agilent) sucessivos, aguardando a decantação no caso dos derivados de GO ou aplicação de campo magnético para os derivados de NTC.

Todas as reações foram com temperatura controlada ( $25^\circ\text{C}$ ). Os tampões utilizados (todos em concentração de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) de acordo com a faixa de pH são: bicarbonato de potássio (pH 8-10), fosfato de potássio dibásico (pH 6-8) e citrato de potássio (pH 5-6). O aparecimento do produto nitrofenolato resultante da reação com organofosforado (p-nitrofenolato para o paraoxon e 2,4-dinitrofenolato, DNP para o DEDNPP) que absorve na região de 400 nm permitiu o acompanhamento do progresso da reação.

Para o tratamento dos dados foi utilizado o software Origin 9 e Equação 1 para o ajuste, obtendo-se assim constantes de velocidades ( $k_{\text{obs}}$ ) sob diferentes condições.

$$(1) \quad A = A_0 + (1 + e^{-k_{\text{obs}}t}) * (A_0 - A_i)$$

Onde:

A = Absorbância em determinado tempo

$A_0$  = Absorbância inicial

$A_i$  = Absorbância no infinito

$k_{\text{obs}}$  = Constante de velocidade observada

t = tempo

### 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais foi realizada através das seguintes técnicas:

- (i) **Difratometria de raios X (DRX)** em um equipamento Shimadzu (modelo XRD – 6000) operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), voltagem de 40 kV, utilizou-se porta-amostra de vidro e alumínio;
- (ii) **Espectroscopia Raman** em um aparelho Renishaw, acoplado a um microscópio ótico de resolução espacial de  $1\mu\text{m}$ , utilizando laser de He-Ne para excitação da amostra (632,8 nm). A potência utilizada foi menor que 1 mW;
- (iii) **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**, os espectros em modo transmissão foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Bomem, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 32 espectros para cada medida. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, previamente seco em mufla;
- (iv) **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**, utilizando um MEV-FEG TESCAN; 10kV, As amostras foram previamente dispersadas em isopropanol e depositadas em substratos de  $1 \times 1 \text{ cm}$  de Si/SiO<sub>2</sub>, após a evaporação do solvente, os substratos contendo as amostras foram dispostos em fitas dupla-face de cobre, previamente coladas sobre o porta-amostra;
- (v) **Medidas de análise termogravimétrica (TGA)**, foram realizadas em um equipamento Q600 SDT (TA Instruments); sob atmosfera de ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), a uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , partindo da temperatura ambiente até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , em cadinho de platina, utilizando no mínimo 1 mg de amostra;
- (vi) **Titulação potenciométrica** Varredura de pH de 2 à 11, com um pHmetro Hanna, modelo pH 21. As titulações foram realizadas utilizando aproximadamente 1 mg de amostra, volume inicial de água deionizada e livre de CO<sub>2</sub> igual a 25 mL, em uma célula de vidro de parede dupla, com agitação magnética constante e temperatura controlada por um banho termostatizado a  $25^\circ\text{C}$ . O pH do meio era inicialmente ajustado a 2 com adição de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As adições de KOH foram feitas com auxílio de micropipetador, de modo a se obter incrementos de aproximadamente 0,1 unidade no valor do pH, com um tempo mínimo

de equilíbrio de 30 segundos após a adição da base. Os dados ajustados no software BEST7.<sup>103</sup>

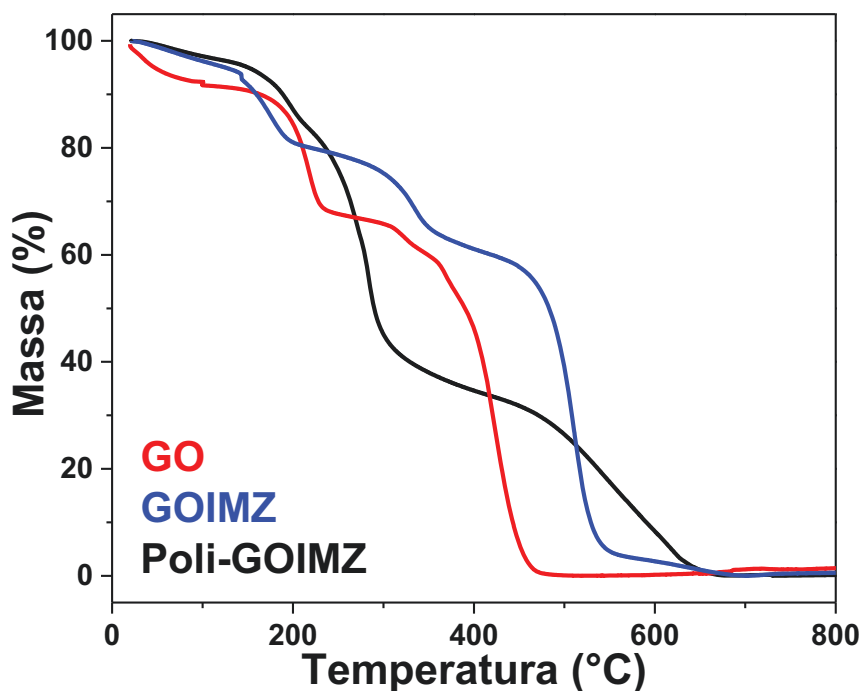
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCATALISADORES

#### 4.1.1 Derivados de GO

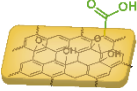
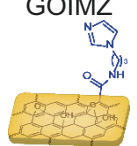
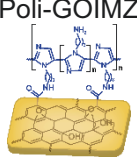
A Figura 11 e a Tabela 3 apresentam o resultado da análise de TGA para o GO, GOIMZ e Poli-GOIMZ, onde é possível observar os seguintes eventos de perda de massa: (i) inicialmente, a perda de água residual abaixo de 100 °C; (ii) as perdas de massa na faixa de 140-240 °C devido aos grupos oxigenados. Nesta região as amostras funcionalizada e polimerizada têm uma menor perda de massa, o que indica que o API foi ancorado com êxito aos grupos carboxílicos; (iii) a perda de massa entre 260-360 °C, inexistente no GO, correspondente aos derivados de imidazol,<sup>39</sup> onde o Poli-GOIMZ apresentou um deslocamento do início desta perda de massa para maiores temperaturas, indicando uma maior estabilidade térmica do compósito, o que é condizente com a polimerização, pois a degradação térmica de um composto de cadeia mais longa requer maior energia. Houve um aumento da perda de massa nesse evento de 15,1% no GOIMZ para 36,3% no Poli-GOIMZ; (iv) A última fase de perda de massa, em temperaturas superiores a 400 °C foi atribuída à decomposição do esqueleto carbônico da amostra.<sup>39,44</sup> No Apêndice I deste relatório encontram-se os resultados de DTA obtidos para essas análises.

FIGURA 11 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS DE GO, GOIMZ E POLI-GOIMZ, SOB AR SINTÉTICO.



FONTE: o autor (2017).

TABELA 3 - EVENTOS DE PERDA DE MASSA OBSERVADOS NA ANÁLISE DE TGA.

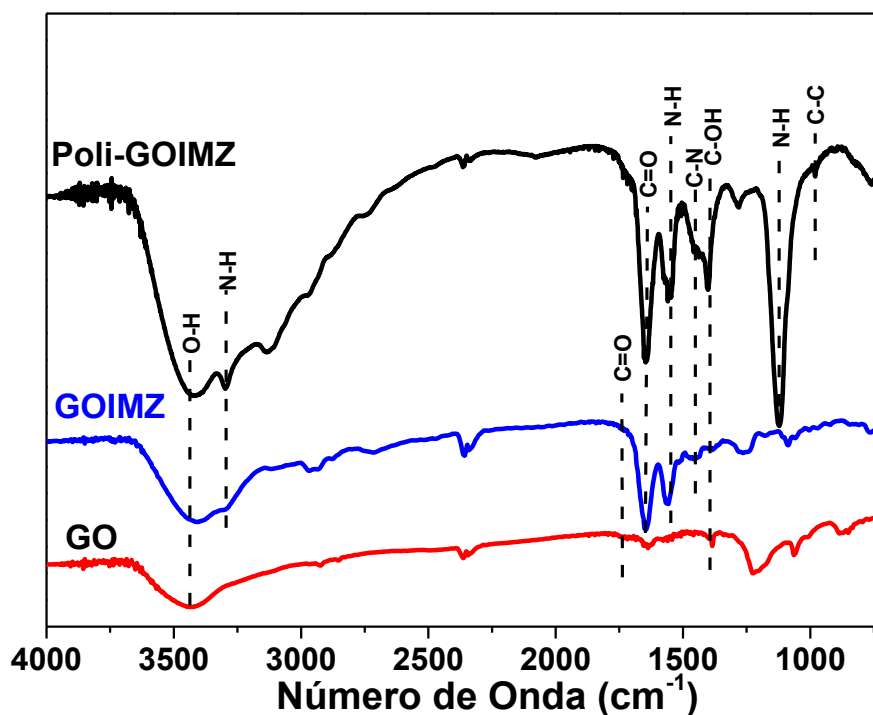
Amostra	0 – 100 °C (Água adsorvida)	140 – 240 °C (grupos oxigenados)	260 – 360 °C (grupo imidazol)	380 – 800 °C (esqueleto carbônico)
GO 	7,6%	21,9%	-	55,6%
GOIMZ 	5,3%	12,3%	15,1%	60,1%
Poli-GOIMZ 	2,8%	10,3%	36,3%	32,6%

FONTE: o autor (2017).

A Figura 12 mostra o resultado da análise de FTIR para GO, GOIMZ e Poli-GOIMZ. Nos espectros de FTIR é possível visualizar para o GO, modos vibracionais de domínios oxigenados como  $\nu$ O-H e  $\nu$ C=O (grupos carboxila), centrados em  $3435$  e  $1729$   $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, além de bandas em  $1383$   $\text{cm}^{-1}$ ,

1224  $\text{cm}^{-1}$  e 1060  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos grupos álcoois terciários ( $\delta\text{C-OH}$ ), epóxidos e alcóxidos, respectivamente.<sup>44</sup> Após a funcionalização, houve o aparecimento de novas bandas relativas à ligação amida para GOIMZ, em 3290  $\text{cm}^{-1}$  atribuído à  $\nu\text{N-H}$ ; 1642  $\text{cm}^{-1}$ , 1560  $\text{cm}^{-1}$  e 1427  $\text{cm}^{-1}$  devido ao  $\nu\text{C=O}$ ,  $\delta\text{N-H}$  e  $\nu\text{C-N}$  de amida respectivamente.<sup>4,56</sup>

FIGURA 12 - ESPECTROS DE FTIR DE GO, GOIMZ E POLI-GOIMZ

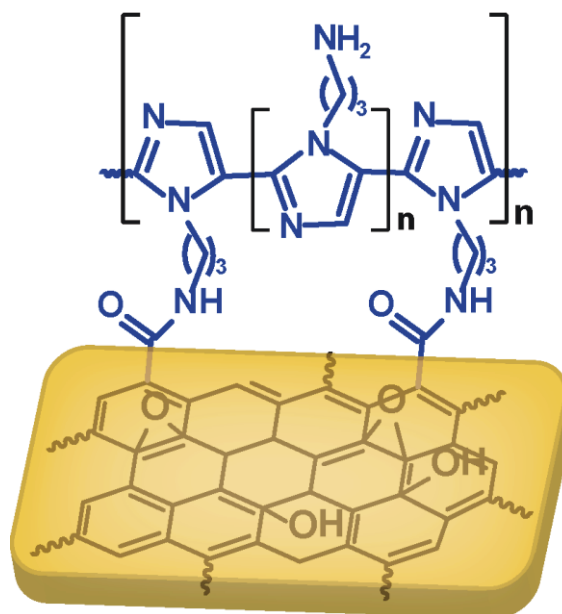


FONTE: o autor (2017).

Na amostra polimerizada, além das bandas mencionadas surge uma nova banda aguda em 1100  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico de aminas alifáticas.<sup>104</sup> De acordo com a proporção calculada de funcionalização por TGA, sabe-se o API fica em excesso no meio reacional e, dessa forma, com a adição do agente polimerizante, monômeros livres da solução podem ter polimerizado juntamente com GOIMZ (Esquema 10), condizente com o aparecimento da banda em 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Outra relevante evidência de que houve polimerização do imidazol (*i.e.* formação do Poli-GOIMZ), foi o aparecimento de uma sutil banda em 980  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à deformação de ligação C-C para fora do plano, de forma análoga ao que acontece no processo de polimerização de pirrol.<sup>105-107</sup> Não é comum encontrar dados na literatura sobre polimerização química diretamente no anel imidazol, sendo mais comum encontrar registros sobre o imidazol ligado a substituintes mais propícios à polimerização como vinila, *e.g.* polivinilimidazol.

Desta forma, torna-se difícil encontrar referências suficientes para comparar com os dados obtidos para o Poli-GOIMZ. O Esquema 10 ilustra a estrutura proposta para o Poli-GOIMZ, onde propõe-se que os anéis de imidazol estão livres visto a atividade catalítica observada para esses materiais (*vide infra*). Ainda assim, essa proposta de estrutura é preliminar, podendo haver regiões com monômeros livres de API, porém são necessários outros estudos para confirmar a estrutura.

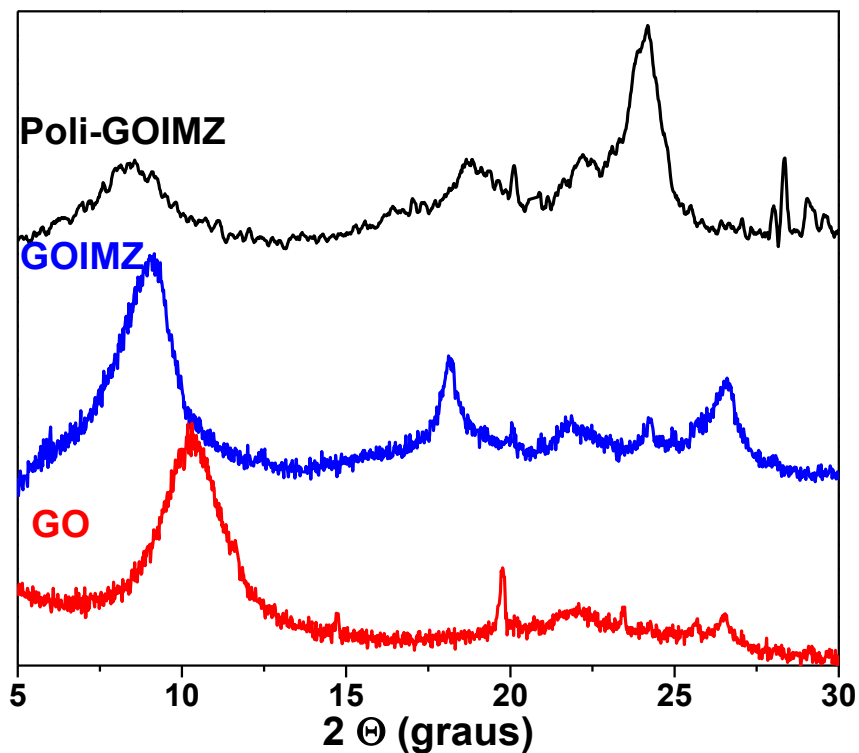
ESQUEMA 10 - ESTRUTURA PROPOSTA PARA O POLI-GOIMZ.



FONTE: o autor (2017).

A análise de DRX sobre porta-amostras de alumínio está presente na Figura 13, onde, de acordo com a lei de Bragg, tipicamente o GO mostra um pico em  $d=9,02 \text{ \AA}$  atribuído aos planos 002.<sup>108</sup> Esse espaçamento interplanar é maior do que comumente encontrado para o grafite ( $3,35 \text{ \AA}$ ), e corrobora com a inserção de grupos oxigenados na estrutura grafítica. Após a funcionalização, foram observadas alterações significativas, tais como o deslocamento do pico 002 para  $d=9,8 \text{ \AA}$ .<sup>109</sup> Além disso, três outros picos foram observados, correspondendo a  $d=4,7 \text{ \AA}$ ,  $4,0 \text{ \AA}$  e  $3,7 \text{ \AA}$ , o que sugere um novo empilhamento do material, como anteriormente observado para a amostra funcionalizada por grupamentos tióis.<sup>44</sup> Por fim, no Poli-GOIMZ o pico 002 ainda foi deslocado para  $d=10,48 \text{ \AA}$  mostrando um novo aumento do espaçamento basal devido à formação do polímero.

FIGURA 13 - DRX DE GO, GOIMZ E POLI-GOIMZ SOBRE ALUMÍNIO.



FONTE: o autor (2017).

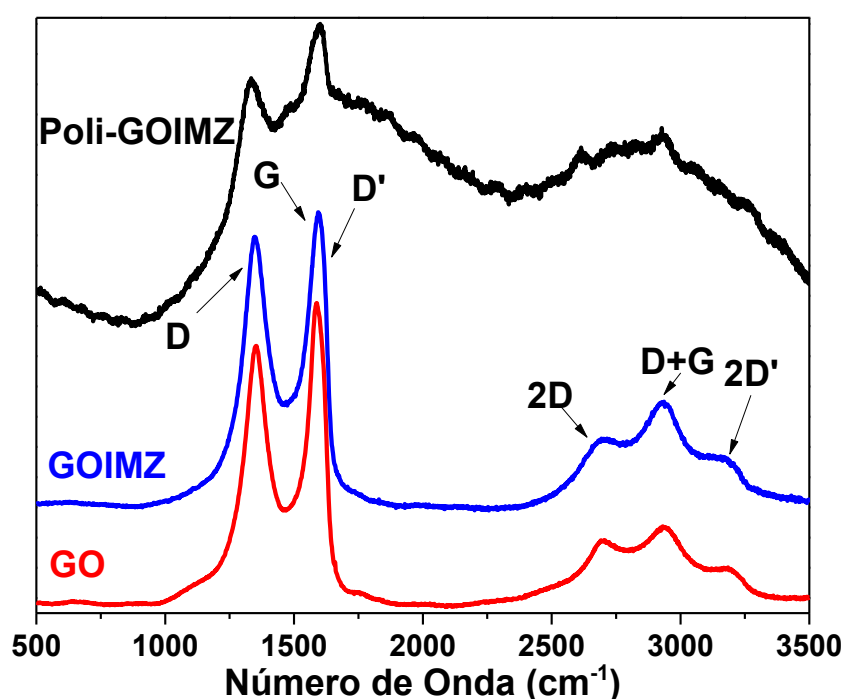
A Figura 14 apresenta os espectros Raman representativos das amostras GO, GOIMZ e Poli-GOIMZ (foram obtidos 8-10 espectros para cada amostra), cuja atribuição completa encontra-se no Apêndice II deste relatório. Vale ressaltar que no caso do Poli-GOIMZ não foi possível uma análise detalhada, devido à sua fluorescência, que sobrepõe e compromete a visualização de algumas bandas. Este efeito é bastante comum de ocorrer em estruturas macromoleculares como polímeros,<sup>110</sup> e o fato de isto ter sido observado no Poli-GOIMZ também é um indicativo de polimerização.

Nos espectros são observadas as bandas de primeira ordem (i) banda D em  $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a defeitos na estrutura gráfica (ligações  $\text{sp}^2$ ) e efeito de borda, no qual os átomos na borda do material, apresentam ligações incompletas; (ii) banda G em  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ , relacionada aos modos vibracionais C=C da estrutura gráfica; (iii) banda D' em  $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ , referente a defeitos na estrutura cristalina (processo de ressonância de fônons), esta banda pode ser diretamente relacionada à organização estrutural no plano bidimensional de um material gráfico. Ainda, tem-se bandas de segunda ordem como 2D, D+G e 2D' em frequências maiores devido aos sobretons ou combinações dos modos citados.<sup>111-114</sup>



A razão entre a intensidade das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) traz informações a respeito dos defeitos estruturais do material derivado de carbono e, por defeitos, entende-se ausência de um átomo nessa estrutura, presença de heteroátomos ou grupos funcionais.<sup>113</sup> A média da razão  $I_D/I_G$  aumentou de  $1,8 \pm 0,2$  do GO, para  $2,2 \pm 0,1$  no GOIMZ e este aumento no número de defeitos do material pode estar relacionado com a modificação realizada, conforme observado em outros estudos.<sup>115</sup> Essa mesma análise não pôde ser realizada para o Poli-GOIMZ, devido a fluorescência, como comentado anteriormente.

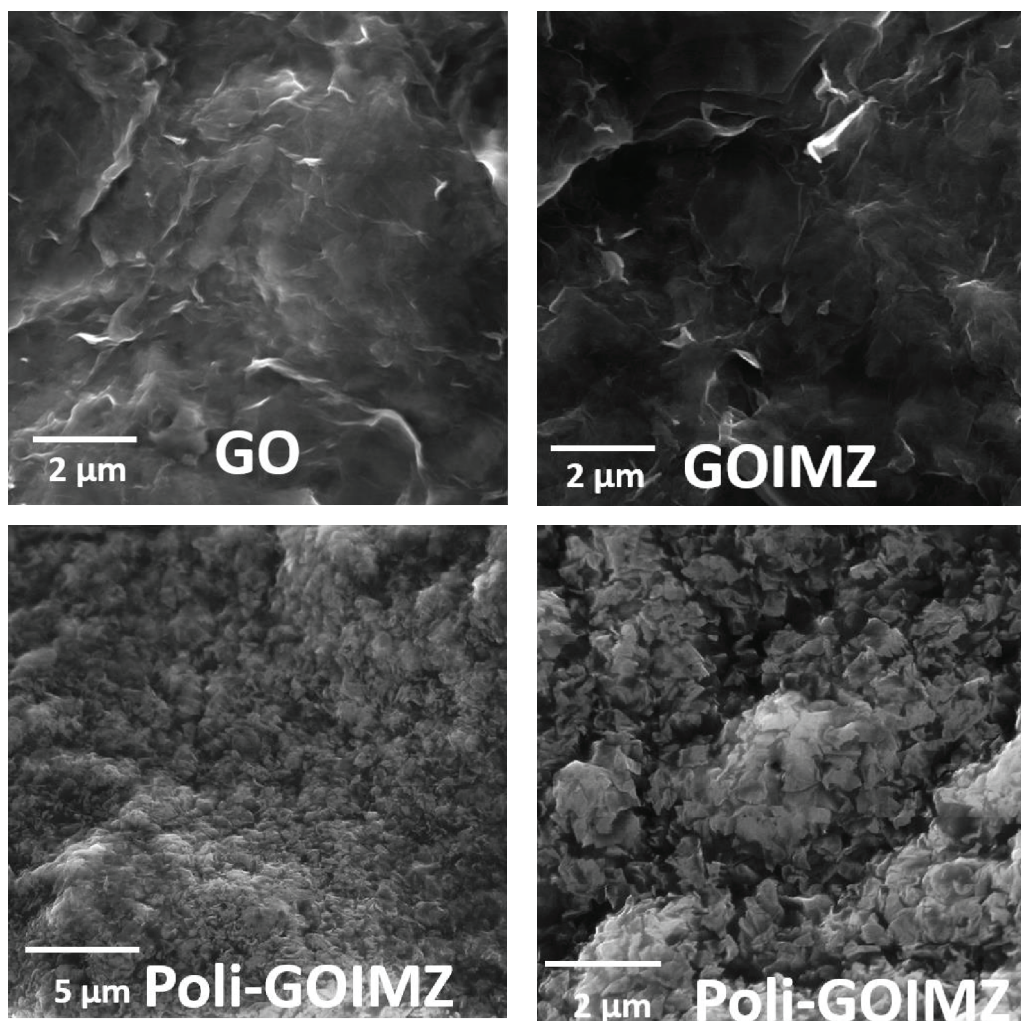
FIGURA 14 - ESPECTROS RAMAN DE GO, GOIMZ E POLI-GOIMZ UTILIZANDO LASER VERMELHO (632,8 NM).



FONTE: o autor (2017).

Algumas imagens de MEV estão apresentadas na Figura 15 onde se observa para GO e GOIMZ o aspecto típico de folhas amassadas.<sup>116</sup> Após a polimerização, a amostra apresentou uma morfologia distinta dos derivados de grafeno, assemelhando-se mais à uma morfologia de aglomerados como em um polímero.

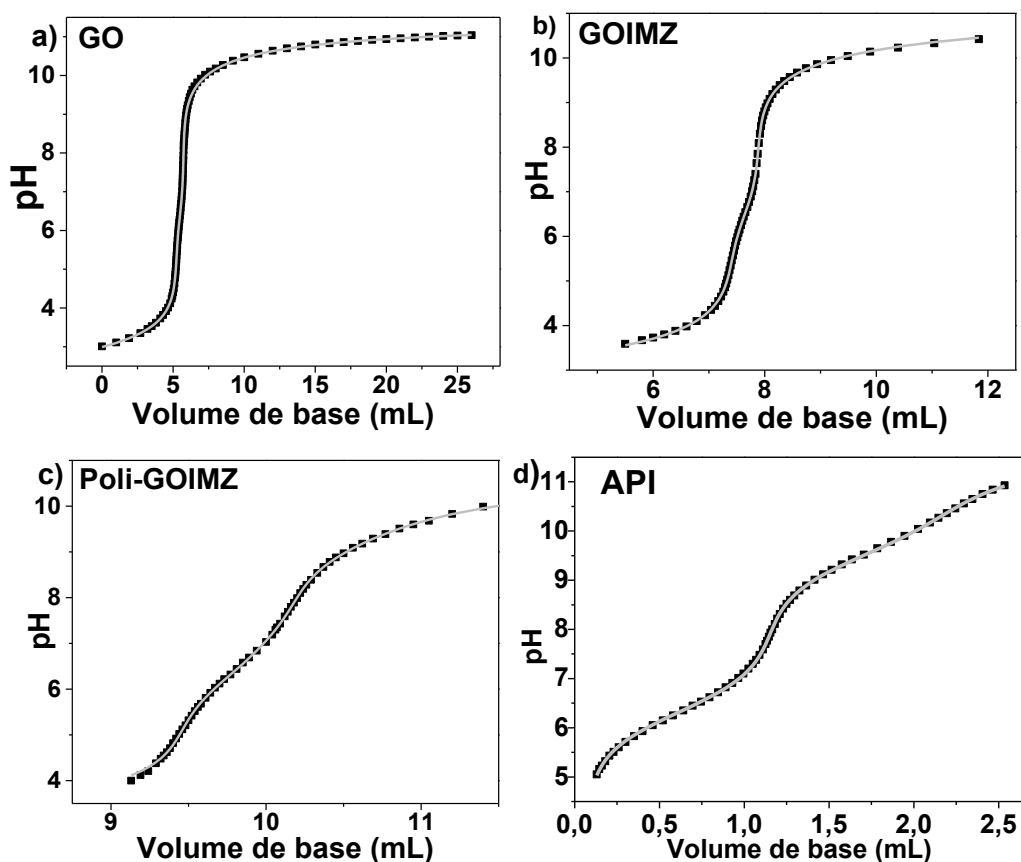
FIGURA 15 - IMAGENS DE MEV OBTIDAS DAS AMOSTRAS.



FONTE: o autor (2017).

No intuito de verificar os grupos ionizáveis presentes no GO e seus derivados, realizou-se titulação potenciométrica. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 16, onde está presente a curva obtida para o API a título de comparação.

FIGURA 16 - CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA PARA A) GO, B) GOIMZ, C) POLI-GOIMZ E D) API, ONDE A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO AJUSTE OBTIDO NO SOFTWARE BEST7.



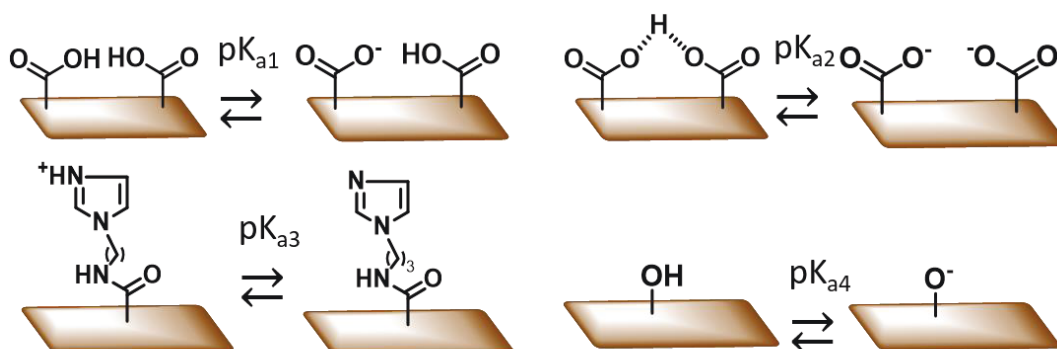
FONTE: o autor (2017).

Com o ajuste feito no software BEST7 foi possível obter as constantes de ionização (Tabela 4). O GO apresentou 2 valores de  $pK_a$  referentes aos grupos ácidos carboxílicos. Esses dois equilíbrios distintos ocorrem quando há uma grande quantidade de grupos capazes de efetuar ligação de hidrogênio nas circunvizinhanças (Esquema 11). A partir da desprotonação de um grupo ácido ou álcool, este começa a compartilhar o próton de um grupo próximo, o que faz com que o hidrogênio compartilhado seja mais difícil de abstrair, levando por consequência a um novo  $pK_a$  de menor acidez (mais alto).<sup>117</sup> Ainda, observou-se um  $pK_a$  em 9,32 atribuído às hidroxilas fenólicas.

Para o GOIMZ, além desses grupos oxigenados, um novo  $pK_a$  em 6,60 foi obtido, condizente com os grupos imidazóis,<sup>118</sup> confirmando a funcionalização. Já o Poli-GOIMZ apresentou um deslocamento deste  $pK_a$  de imidazol para um valor maior (7,23), o que se deve provavelmente à maior quantidade de grupos após a

polimerização, que estabilizam o hidrogênio do anel imidazol, tornando-o menos ácido.<sup>119</sup>

ESQUEMA 11 - EQUILÍBRIOS DE PROTONAÇÃO OBSERVADOS NOS MATERIAIS DERIVADOS DE GO.



FONTE: o autor (2017).

TABELA 4 - CONSTANTES DE ACIDEZ ENCONTRADAS PARA GO E DERIVADOS.<sup>a</sup>

	GO	GOIMZ	Poli-GOIMZ
$pK_{a1}$ (COOH)	4,11 ± 0,02	4,15 ± 0,02	5,43 ± 0,02
$pK_{a2}$ (COOH)	6,14 ± 0,02	6,31 ± 0,02	6,21 ± 0,02
$pK_{a3}$ (IMZ)	-	6,60 ± 0,02	7,23 ± 0,02
$pK_{a4}$ (OH)	9,32 ± 0,02	9,59 ± 0,02	9,16 ± 0,02

FONTE: o autor, (2017).

<sup>a</sup>Valores de  $pK_a$  encontrados para o API foram de 6,50 ± 0,01 (IMZ) e 9,50 ± 0,02 (NH<sub>2</sub>)

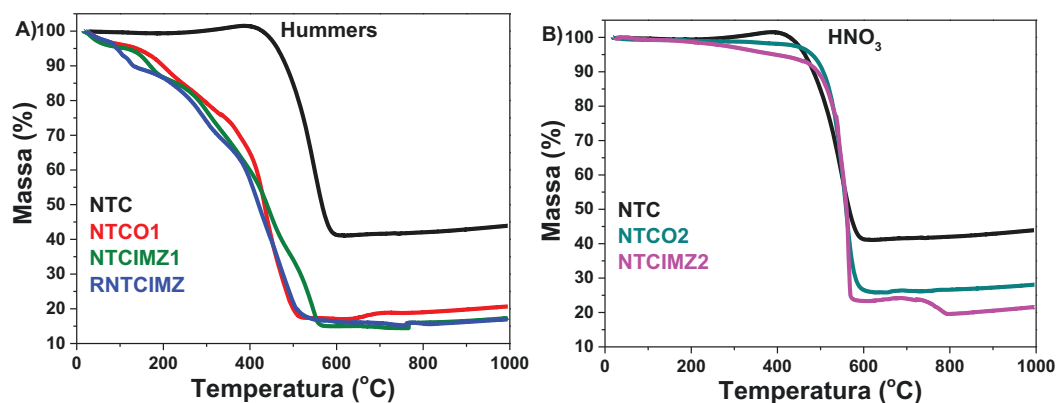
Os dados de caracterização confirmam a funcionalização bem-sucedida com imidazol (em torno de 15% para GOIMZ e 36% para Poli-GOIMZ), com visíveis diferenças em relação ao GO, como aumento do espaçamento interplanar observado no DRX, aumento da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, bandas características de ligação amida e presença do grupo imidazol observadas em FTIR e titulação potenciométrica.

Da mesma maneira, as caracterizações do Poli-GOIMZ indicam que foi obtido com sucesso um compósito entre grafeno e um polímero, ligados covalentemente, algo ainda inédito na literatura, visto que a maioria dos trabalhos que envolvem compósitos poliméricos que contém anel imidazol, a polimerização se faz através de um substituinte ativado para polimerização, eg. substituinte vinil, não realizando a polimerização no próprio anel imidazol.

#### 4.1.2 Derivados de NTC


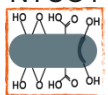
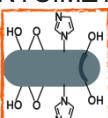
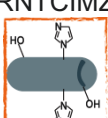
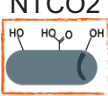
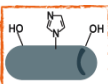
O resultado de TGA para os derivados de NTC apresentado na FIGURA 17 e TABELA 5, mostra eventos distintos como: (i) perda de água abaixo de 100 °C; (ii) perda de grupos oxigenados entre 140 – 240 °C para o NTCO1, inferindo uma taxa de oxidação em torno de 13%, algo inédito para este tipo de material, o que leva a crer que o método de Hummers esfoliou camadas dos NTC, visto que uma taxa de oxidação tão alta não seria possível em materiais com uma grande quantidade de camadas (mais do que 20). O NTCIMZ1 também apresentou um evento de perda de massa nessa mesma região, porém reduzido (aproximadamente 6% a menos que no NTCO1), indicando que grupos carboxílicos foram convertidos para amida, confirmando a funcionalização. Em NTCO2 e NTCIMZ2, este evento não foi perceptível, porém, foram observadas evidências de grupos oxigenados através de FTIR e titulação (vide *infra*); (iii) perda de massa na faixa de 260 – 340 °C consistente com derivados de imidazol,<sup>39</sup> indicando uma taxa de funcionalização em torno de 12,4, 11,7 e 4,5 % para NTCIMZ1, RNTCIMZ e NTCIMZ2 respectivamente; (iv) degradação do esqueleto carbônico de modo discreto por volta de 580 °C para NTC, NTCO2 e NTCIMZ2. As amostras NTCO1, NTCIMZ1 e RNTCIMZ iniciam este evento em temperaturas mais baixas (480 – 500 °C) e esta diminuição da estabilidade térmica também corrobora com a proposta de que houve remoção de camadas de NTC no processo Hummers; (v) variação na quantidade de resíduo obtida após oxidação na seguinte ordem: NTC > NTCO2 > NTCO1, visto que tratamentos oxidativos como refluxo em HNO<sub>3</sub> e Hummers acabam por lixiviar o ferro e demais compostos metálicos do NTC; Então, é esperado que a amostra mais oxidada (NTCO1), apresente uma menor quantidade de ferro, o que influencia diretamente em suas propriedades magnéticas.

FIGURA 17 - ANÁLISE DE TGA COMPARATIVO ENTRE NTC E SUAS MODIFICAÇÕES DERIVADAS DO TRATAMENTO A) PELO MÉTODO DE HUMMERS E B)  $\text{HNO}_3$ .



FONTE: o autor, (2017).

TABELA 5 - EVENTOS DE PERDA DE MASSA OBSERVADOS NA ANÁLISE DE TGA.

Material	0 – 100 °C (água adsorvida)	140 – 240 °C (grupos oxigenados)	300 – 360 °C (grupo imidazol)	380 – 800 °C (esqueleto carbônico)	Resíduo
NTC 	0,4%	-	-	58,2%	41,2%
NTCO1 	3,8%	13,0%	-	47,9%	17,2%
NTCIMZ1 	4,8%	7,3%	12,4%	42,6%	15,1%
RNTCIMZ 	4,7%	4,8%	11,7%	45,1%	16,0%
NTCO2 	2,2%	0,6% <sup>a</sup>	-	70,3%	25,1%
NTCIMZ2 	0,7%	0,3% <sup>b</sup>	4,5% <sup>b</sup>	66,5%	23,6%

FONTE: o autor (2017).

<sup>a</sup>Estimado pela perda de massa na faixa de 150 – 300 °C em comparação com a amostra NTC.

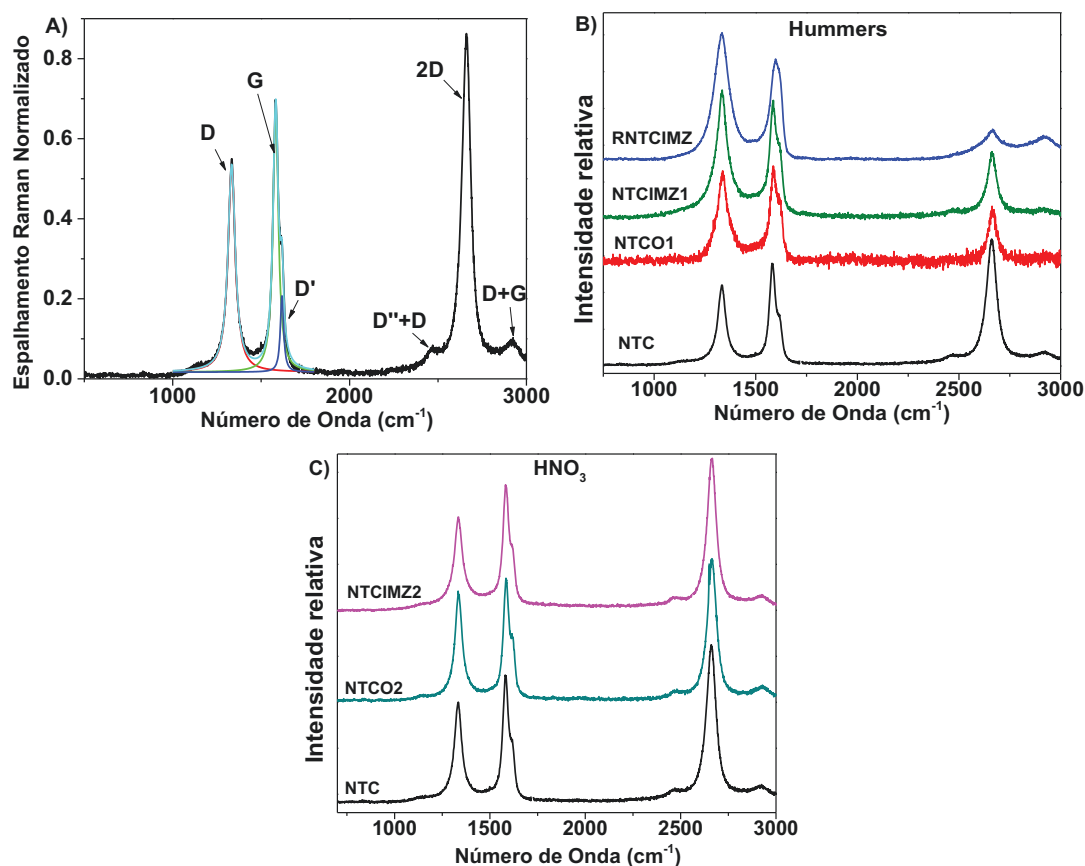
<sup>b</sup> Estimado pela perda de massa na faixa de 150 – 300 °C em comparação com a amostra NTCO1 e na faixa de 300 – 400 °C em comparação a amostra NTCO1.

Os resultados de TGA permitiram confirmar a oxidação mais eficiente pelo método de Hummers e, em consequência disso, um maior grau de funcionalização (NTCIMZ 1 e RNTCIMZ). No caso das amostras derivadas do tratamento com  $\text{HNO}_3$  (NTCO2 e NTCIMZ2) não foi possível observar uma perda muito clara na

região correspondente a grupos oxigenados e derivados de imidazol, desta forma, a estimativa do grau de oxidação e funcionalização torna-se menos precisa. Há uma visível mudança na inclinação de perda de massa após a oxidação bem como após a funcionalização, o que corresponde a grupos funcionais ancorados de acordo com a literatura, desta maneira, a porcentagem de grupos oxigenados e imidazol foi calculada a partir da diferença relativa na perda de massa entre as amostras NTCO2 e NTCIMZ2 em comparação ao NTC.<sup>101</sup>


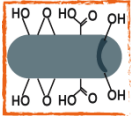
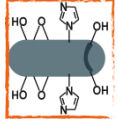
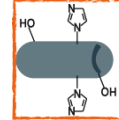
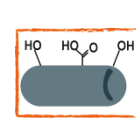
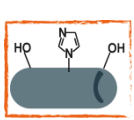
A Figura 18 apresenta os espectros Raman do NTC e seus derivados. Observa-se alguns modos vibracionais equivalentes aos descritos para os derivados de GO, como as bandas D, G, D', 2D, D+G e 2D'. Ainda, é possível observar em  $\sim 2460\text{ cm}^{-1}$  a combinação das bandas D' e D (D'+D) resultante do tamanho finito e unidimensional do material cristalino (NTC) fazendo com que este modo vibracional seja ativo, diferente do observado para grafite bulk.<sup>113,120</sup> Assim como para os derivados de GO, a razão  $I_D/I_G$  nos espectros Raman de NTC, traz informações a respeito dos defeitos estruturais do material, que estão apresentadas na Tabela 6, mostrando um aumento na seguinte ordem: NTCIMZ2 < NTCO2 < NTC < NTCO1 < NTCIMZ1 < RNTCIMZ.<sup>113</sup> A tabela completa com os dados de Raman encontra-se no Apêndice II. Essa sequência da razão  $I_D/I_G$  indica um aumento na quantidade de defeitos estruturais condizente com as modificações realizadas para NTCO e NTCIMZ1. Para o RNTCIMZ, o aumento pode ser justificado pelo fato de que mesmo após a remoção de boa parte dos grupos oxigenados os carbonos que estavam ligados a estes grupos não retornam à forma  $sp^2$  ou restauram uma estrutura hexagonal típica de grafite. Já as amostras NTCO2 e NTCIMZ2 apresentaram valor médio abaixo do NTC, porém está dentro do erro calculado e também condizente com a baixa taxa de modificação do material tratado por  $HNO_3$ , como esperado. De fato, em trabalho anterior onde foi realizada oxidação do NTC com  $HNO_3$ ,<sup>101</sup> obteve-se menos de 10% de grupos oxigenados e como o método de Hummers envolve oxidantes muito mais agressivos, espera-se uma taxa de oxidação maior, justificando os resultados de  $I_D/I_G$ .

FIGURA 18. ESPECTROS DE ESPALHAMENTO RAMAN EXCITADOS EM LASER VERMELHO (632,8 NM) DE A) NTCIMZ2 CONTENDO AS BANDAS TÍPICAS DE MATERIAIS DERIVADOS DE NTC. B) NTC E MODIFICAÇÕES DERIVADAS DO TRATAMENTO PELO MÉTODO DE HUMMERS. C) ESPECTROS OBTIDOS DO NTC E MODIFICAÇÕES DERIVADAS DO TRATAMENTO COM HNO<sub>3</sub>



FONTE: o autor, (2017).

TABELA 6 - DADOS EXTRAÍDOS DAS ANÁLISES DE RAMAN.

	NTC	NTCO1	NTCIMZ1	RNTCIMZ	NTCO2	NTCIMZ2
Amostra						
$I_D/I_G$	$1,22 \pm 0,20$	$1,55 \pm 0,06$	$1,85 \pm 0,12$	$2,38 \pm 0,07$	$1,13 \pm 0,09$	$1,03 \pm 0,09$

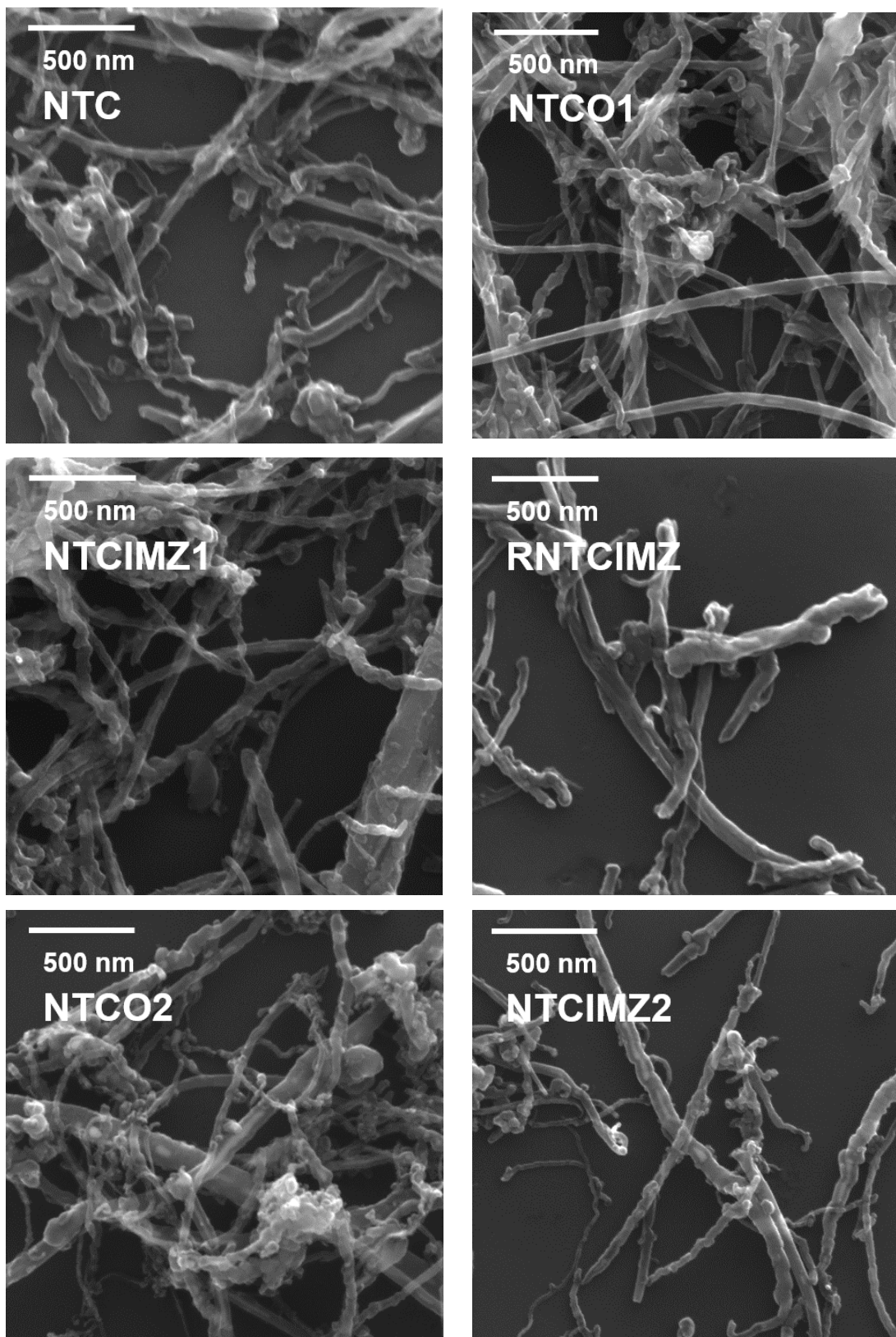
FONTE: o autor, (2017).

A morfologia das amostras foi verificada por MEV e algumas imagens estão apresentadas na Figura 19, onde não se notou diferença morfológica significativa, com ambas apresentando estrutura típica de NTC, mesmo após a oxidação. O NTC sintetizado neste trabalho possui uma grande dispersão do número de camadas de carbono, <sup>121</sup> com isso, mesmo técnicas como microscopia eletrônica de transmissão



(MET) não permitem calcular o número de camadas removidas pelo tratamento de Hummers, como observado na degradação de esqueleto carbônico no TGA.

FIGURA 19 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS.



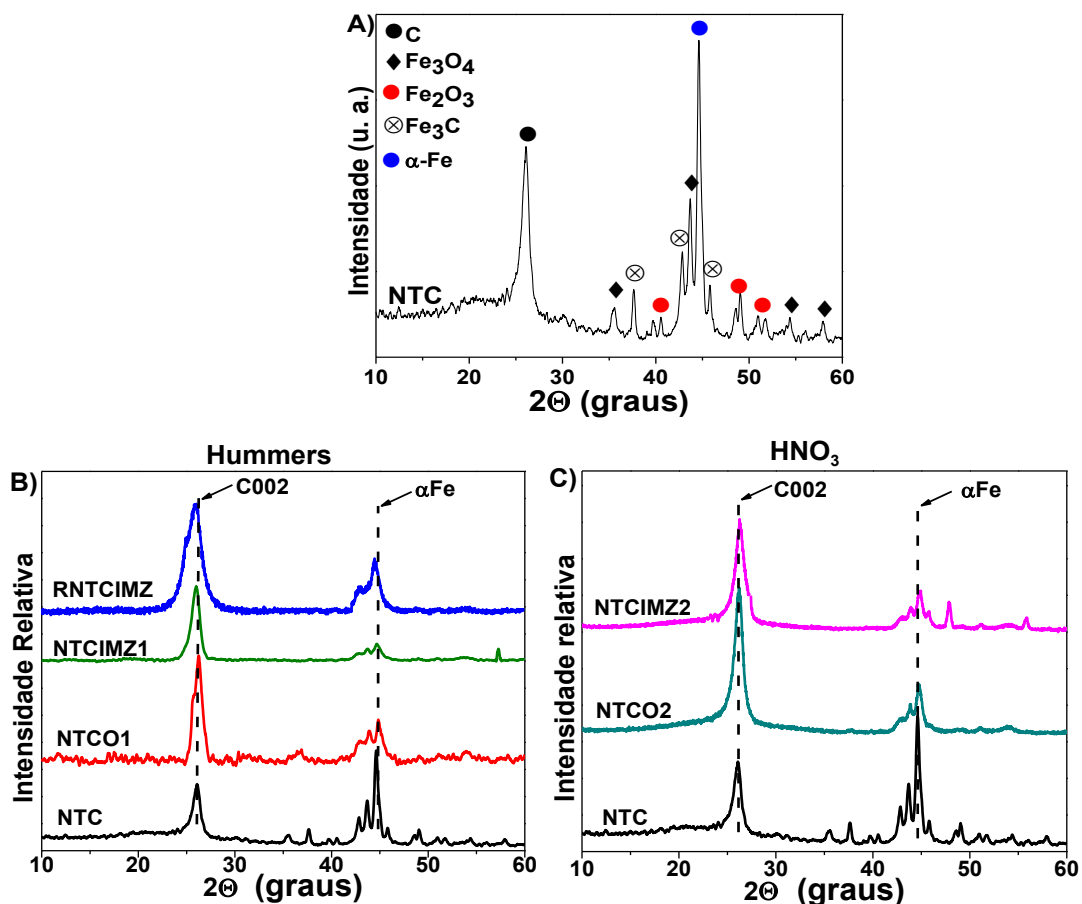
FONTE: o autor (2017).

Foi realizada análise de DRX de pó sobre porta amostras de vidro e alumínio, sendo que os difratogramas realizados em vidro encontram-se no Apêndice IV e os difratogramas em alumínio estão na Figura 20. As amostras apresentaram picos referentes à  $\alpha$ -Fe, óxidos e carbetos de ferro como cementita, magnetita e hematita.<sup>33</sup> O pico em  $d = 3,41 \text{ \AA}$  corresponde ao plano 002 das camadas de carbono, e sofreu deslocamentos para  $d = 3,43$  com a oxidação por  $\text{HNO}_3$ , este aumento no espaçamento interplanar condiz com a oxidação. Já para NTCIMZ2 não houve variação neste espaçamento.

Um fato interessante foi a duplicação do pico C002 no NTCO1, sendo um pico de grande intensidade em  $d = 3,39 \text{ \AA}$  e outro de menor intensidade em  $d = 3,46 \text{ \AA}$ . Esse segundo pico pode ser atribuído à diferença no espaçamento interplanar das camadas mais externas em relação às camadas internas. Isso pode ocorrer pelo fato da oxidação atuar mais nas camadas externas, sendo um indicativo também de uma alta taxa de inserção de grupos oxigenados pelo método de Hummers, como visto anteriormente no TGA. NTCIMZ1 e RNTCIMZ apresentaram C002 em  $d = 3,42$ .

A variação na intensidade relativa de picos referentes aos óxidos e carbetos de ferro em relação ao pico C002 permitiu uma nítida visualização da mudança estrutural de NTC para NTCO2, mas principalmente para NTCO1, onde o sinal dos compostos de ferro foi quase extinto, sendo um indicativo da lixiviação ocorrida na amostra durante o método de Hummers.

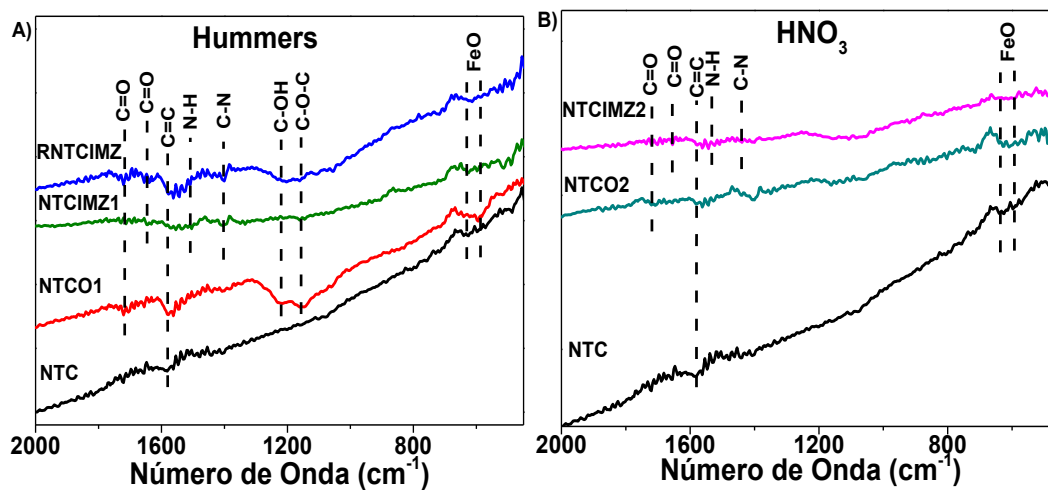
FIGURA 20. DRX OBTIDOS EM SUPORTE DE ALUMÍNIO DE: A) NTC COM OS PICOS ATRIBUÍDOS. B) NTC E AMOSTRAS DERIVADAS DO TRATAMENTO PELO MÉTODO DE HUMMERS. C) NTC E AMOSTRAS DERIVADAS DO TRATAMENTO COM  $\text{HNO}_3$ .



FONTE: o autor, (2017).

Foram realizadas análises das amostras por refletância difusa (DRIFT, presentes no Apêndice III) e FTIR (Figura 21). Nos espectros de FTIR foi possível observar alguns sinais de interesse como: (i) no NTC,  $\nu\text{C}=\text{C}$  em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  modo vibracional este que também é ativo em espectroscopia Raman (banda G);<sup>122</sup> e estiramento da ligação Fe-O em 620 e 580 característica de óxido de ferro magnético;<sup>122</sup> (ii) nas amostras oxidadas (NTCO1 e NTCO2) além dos modos vibracionais apontados, foi possível observar  $\nu\text{C}=\text{O}$  em aproximadamente em  $1720\text{ cm}^{-1}$  referentes aos grupamentos ácido carboxílico,  $\delta\text{C-OH}$  em  $1220\text{ cm}^{-1}$  de álcoois primários e  $1150\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à C-O-C de grupo epóxidos;<sup>44</sup> (iii) nas amostras NTCIMZ1, NTCIMZ2 e RNTCIMZ foram observados todos os modos vibracionais citados com exceção do estiramento de ácido carboxílico, bem como foi possível observar bandas relativas à ligação amida, como  $\nu\text{C}=\text{O}$  em  $1638\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta\text{N-H}$  em  $1530\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu\text{C-N}$  em  $1410\text{ cm}^{-1}$ .

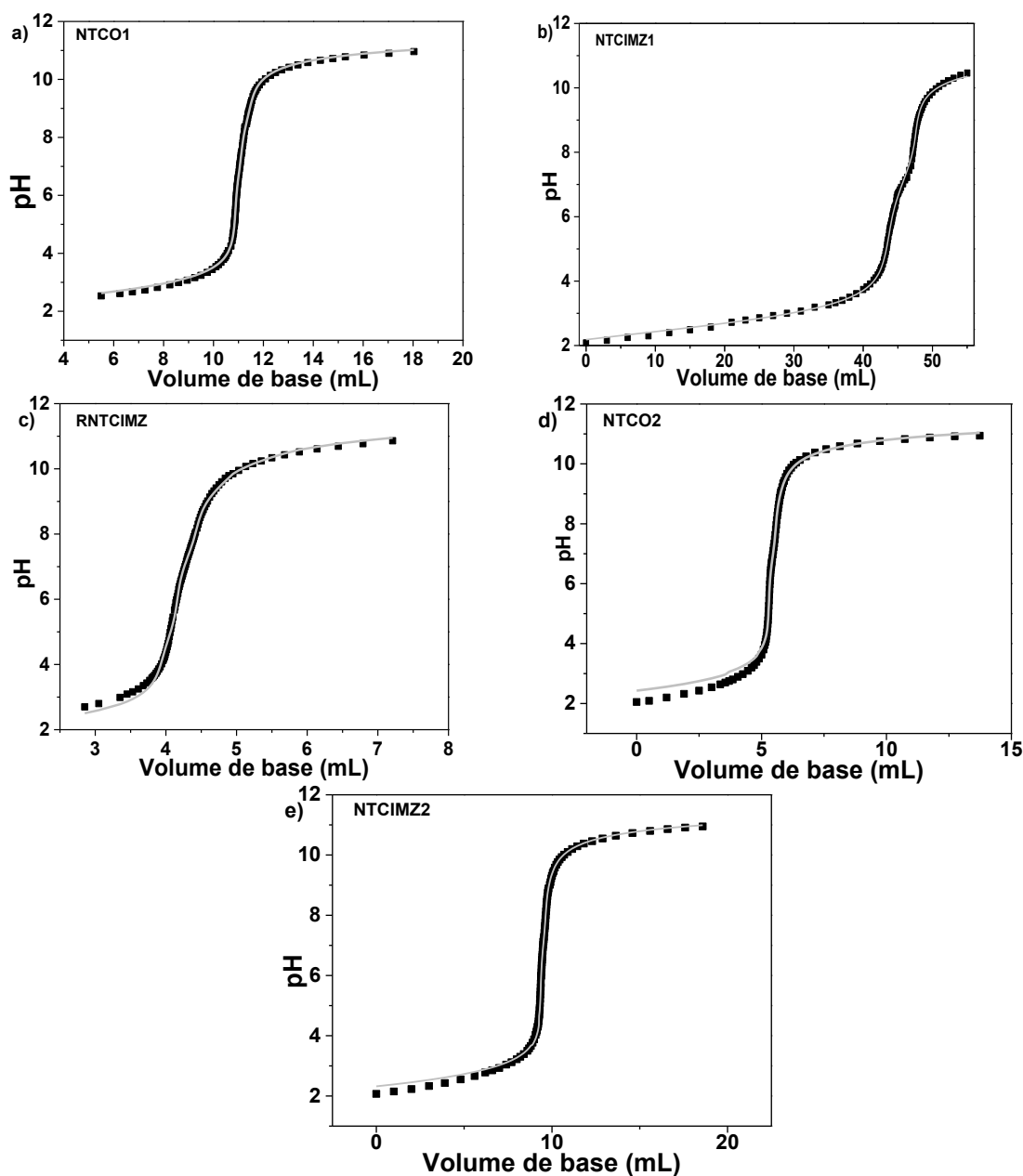
FIGURA 21 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS: A) DERIVADAS DO TRATAMENTO PELO MÉTODO DE HUMMERS E B) DERIVADAS DO TRATAMENTO COM  $\text{HNO}_3$ .



FONTE: o autor (2017).

Para se obter maiores informações sobre os grupos ionizáveis presentes nas amostras modificadas, foi realizada titulação potenciométrica. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 22.

FIGURA 22 - CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA PARA A) NTCO1, B) NTCIMZ1, C) RNTCIMZ, D) NTCO2 E E) NTCIMZ2 ONDE A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO AJUSTE OBTIDO NO SOFTWARE BEST7.

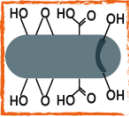
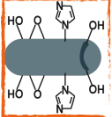
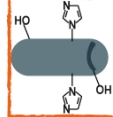
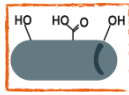
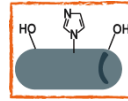


FONTE: o autor (2017).

Os valores de  $pK_a$  encontrados estão apresentados na Tabela 7. Nas amostras de NTCO1 e NTCO2, foram detectados 3 valores de  $pK_a$  referentes aos seus grupos oxigenados, sendo 2 de grupos ácidos carboxílicos por efeito de grupos vizinhos<sup>117</sup> e um  $pK_a$  referente a hidroxilas. O equilíbrio de protonação utilizado para o tratamento dos dados de titulação dos derivados de NTC foi o mesmo considerado no Esquema 11.

As amostras NTCIMZ1, NTCIMZ2 e RNTCIMZ apresentaram além dos  $pK_a$ 's referentes aos grupos supracitados, um  $pK_a$  referente ao grupo imidazol ( $\sim 7,2$ ), o que não só confirma a funcionalização do material, como também auxilia na compreensão da reatividade do material.

TABELA 7 - CONSTANTES DE ACIDEZ ENCONTRADAS PARA DERIVADOS DE NTC.<sup>a</sup>

	NTCO1	NTCIMZ1	RNTCIMZ	NTCO2	NTCIMZ2
					
$pK_{a1}$ (COOH)	5,05 ± 0,03	5,03 ± 0,04	4,86 ± 0,12	6,59 ± 0,19	6,25 ± 0,11
$pK_{a2}$ (COOH)	6,69 ± 0,03	6,53 ± 0,04	-	6,90 ± 0,19	6,75 ± 0,11
$pK_{a3}$ (IMZ)	-	7,29 ± 0,04	7,27 ± 0,12	-	7,27 ± 0,11
$pK_{a4}$ (OH)	8,51 ± 0,03	9,11 ± 0,04	9,59 ± 0,12	9,03 ± 0,19	9,28 ± 0,11

FONTE: o autor (2017).

<sup>a</sup>Valores de  $pK_a$  encontrados para o API foram de 6,50 ± 0,01 (IMZ) e 9,50 ± 0,02 (NH<sub>2</sub>)

Os dados de caracterização dos materiais de NTC confirmam a efetiva funcionalização. A razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> dos espectros Raman permitiu visualizar mais defeitos estruturais no NTCO1 em relação ao NTCO2, sendo um indicativo de uma maior taxa de oxidação. Isso foi confirmado pelas demais técnicas.

Por outro lado, o tratamento que levou ao maior grau de oxidação também removeu uma grande quantidade de  $\alpha$ -Fe, óxidos e carbetos de Ferro, como discutido anteriormente por DRX e TGA. Essa maior oxidação do NTC não é comumente relatada, no entanto é importante para garantir os sítios de funcionalização. Isso porque uma maior taxa de oxidação leva a uma maior taxa de funcionalização, o que certamente afetará as propriedades catalíticas do material. Por outro lado, o maior potencial dos materiais derivados de NTC para catálise está na sua propriedade magnética que garante uma fácil separação. Nesse sentido, como as amostras derivadas de NTCO1 levaram a uma maior lixiviação de óxidos de ferro, foi também adotada a oxidação mais branda do NTC seguindo método do ácido nítrico. Como mostrado, as amostras derivadas do tratamento com HNO<sub>3</sub> tem menor grau de oxidação, mas também possuem maior potencial magnético, pela menor lixiviação.

Por fim, também se tentou reduzir quimicamente a amostra NTCIMZ1 (formando RNTCIMZ), visto que o alto grau de oxidação melhora sua dispersão em

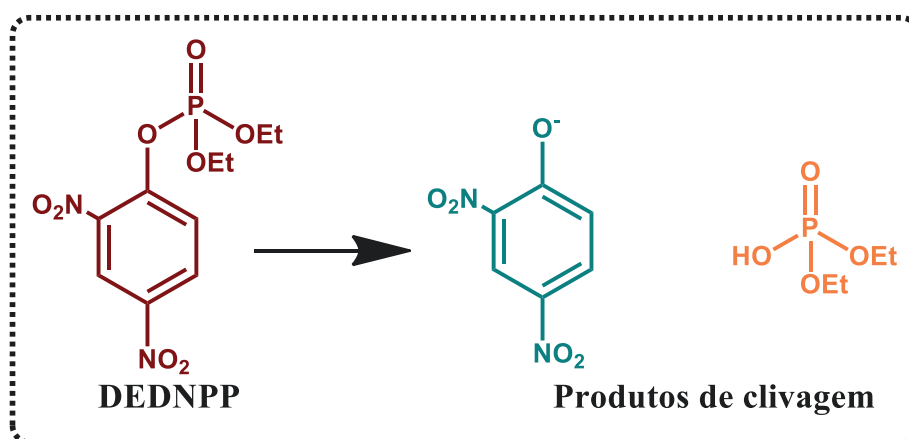
água, dificultando sua separação. A diminuição dos grupos oxigenados pode ser verificada por titulação potenciométrica (não aparecimento do efeito de grupos vizinhos) e pela menor perda de massa referente a estes no TGA. Os materiais derivados de NTC propostos aqui ainda não foram relatados na literatura.

## 4.2 ESTUDOS CATALÍTICOS

### 4.2.1 Nanocatalisadores derivados de GO

O potencial catalítico do GOIMZ e Poli-GOIMZ foi avaliado na reação com DEDNPP, onde o Esquema 12 apresenta a reação de clivagem do DEDNPP, liberando o produto DNP que permite a elaboração da curva cinética da reação por UV-Vis (FIGURA 23).

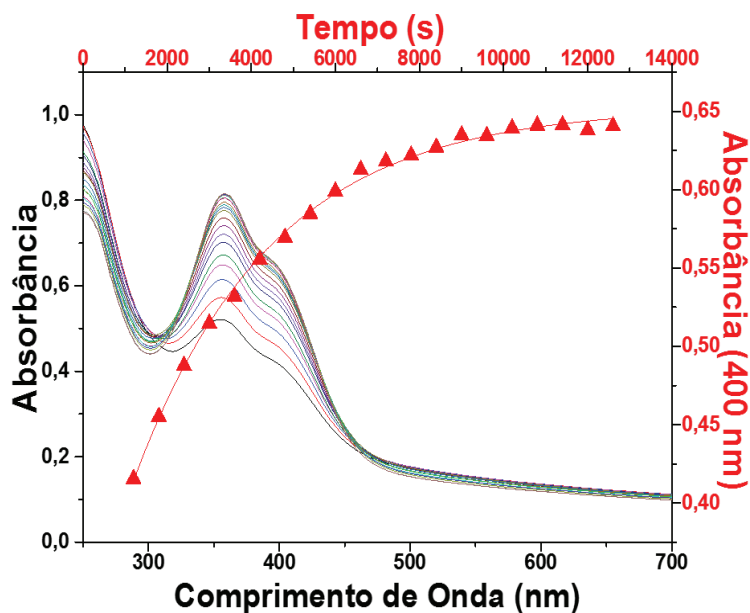
ESQUEMA 12 - REAÇÃO DE CLIVAGEM DO DEDNPP EVIDENCIANDO OS PRODUTOS FORMADOS.



FONTE: o autor (2017).

Na Figura 23 está apresentado um perfil típico da clivagem do DEDNPP acompanhado por UV-Vis e o ajuste pela Equação 1 mostra boa sobreposição da curva teórica sobre os pontos experimentais, comprovando tratar-se de uma reação de pseudo primeira ordem. Para efeito comparativo, foram estudados também API, Poli-API, e Poli-API/GO. O Poli-API/GO é o compósito análogo onde os componentes não estão interagindo por ligação covalente. Ainda, as reações com GOIMZ e Poli-GOIMZ foram acompanhadas em meio heterogêneo, pois não dispersam em água. Já o API, Poli-API e Poli-API/GO foram acompanhadas em meio homogêneo devido à sua alta solubilidade em água.

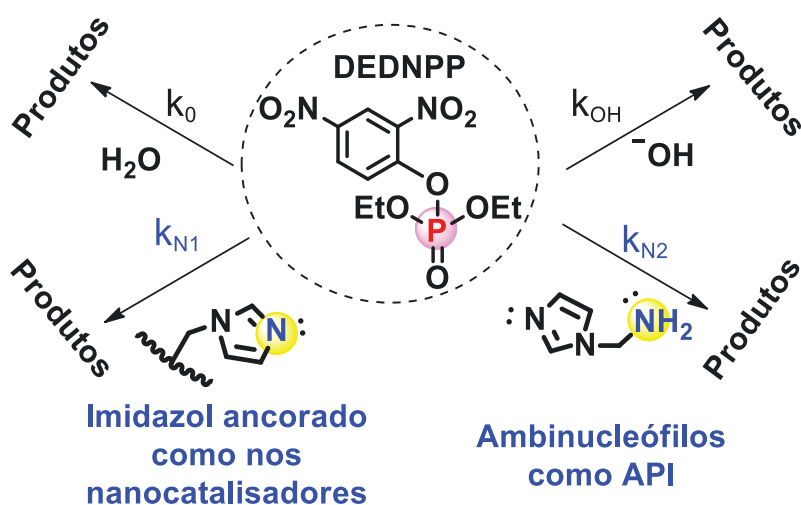
FIGURA 23 - PERFIL DA REAÇÃO DE GOIMZ COM DEDNPP EM PH 8 ONDE OS PONTOS VERMELHOS CORRESPONDEM AO AUMENTO DO PRODUTO 2,4 DINITROFENOLATO (ABSORBÂNCIA EM 400 NM) E A LINHA SÓLIDA O AJUSTE OBTIDO A PARTIR DA EQUAÇÃO 1.



FONTE: o autor (2017).

É importante salientar que o valor de  $k_{obs}$  é uma composição da hidrólise espontânea, da hidrólise alcalina e da reação com nucleófilo (que pode ser com um único sítio nucleofílico como no imidazol ancorado em um nanomaterial de carbono ou um nucleófilo ambidentado como no API), como ilustra o Esquema 13. A partir dessa composição foram deduzidas as Equações 2 e 3 utilizadas no ajuste dos perfis de pH versus  $k_{obs}$ .

ESQUEMA 13 - DIFERENTES PARAMETROS QUE COMPÕEM O VALOR DE  $k_{obs}$ .



FONTE: o autor (2017).



A partir do apresentado no Esquema 13 chega-se na Equação 2, cuja dedução completa, encontra-se no Apêndice V.

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH}[OH^-] + k_N[nü] \quad (2)$$

onde:

$k_0$  é a constante de velocidade da hidrólise espontânea;

$k_{OH}$  é a constante de velocidade da hidólise alcalina;

$k_N$  é a constante de velocidade da reação nucleofílica;

$[OH^-]$  é a concentração de íons hidróxido;

$[nü]$  é a concentração da espécie nucleofílica presente.

Em compostos como API e Poli-API, o nitrogênio do substituinte amina possui um par de elétrons livres e pode também atuar como nucleófilo (quando funcionalizado como amida o par de elétrons não fica disponível). Isto torna esses compostos nucleófilos ambidentados, ou seja, podem atuar por qualquer um dos sítios nucleofílicos que possuem. Assim, para o ajuste do perfil de pH de API e Poli-API foi utilizada a Equação 3, cuja dedução completa encontra-se no Apêndice V.

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH}[OH^-] + k_{N1}[nü_1] + k_{N2}[nü_2] \quad (3)$$

onde:

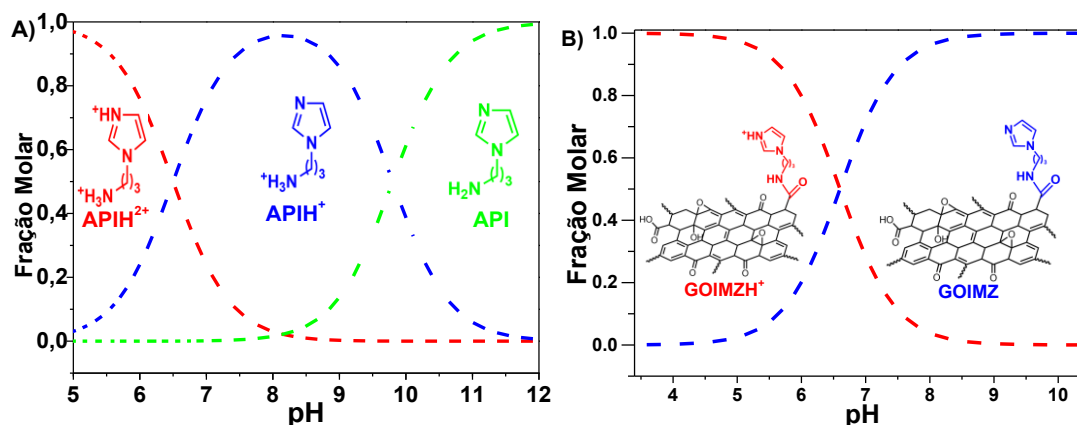
$k_{N2}$  é a constante de velocidade da reação com a segunda espécie nucleofílica;

$[nü_2]$  é a concentração da segunda espécie nucleofílica presente.

Por possuir valor de  $pK_a$  mais alto, o substituinte amina foi considerado como a segunda espécie nucleofílica presente no meio (Equação 3), e a concentração de cada nucleófilo no meio foi calculada a partir da distribuição de espécies em função do pH e de seu  $pK_a$  (Figura 24).

Para os nanomateriais modificados (derivados de GO e NTC), foi considerado somente uma única espécie nucleofílica, o nitrogênio do anel imidazol, desprotonado, como ilustrado para o GOIMZ na Figura 24.

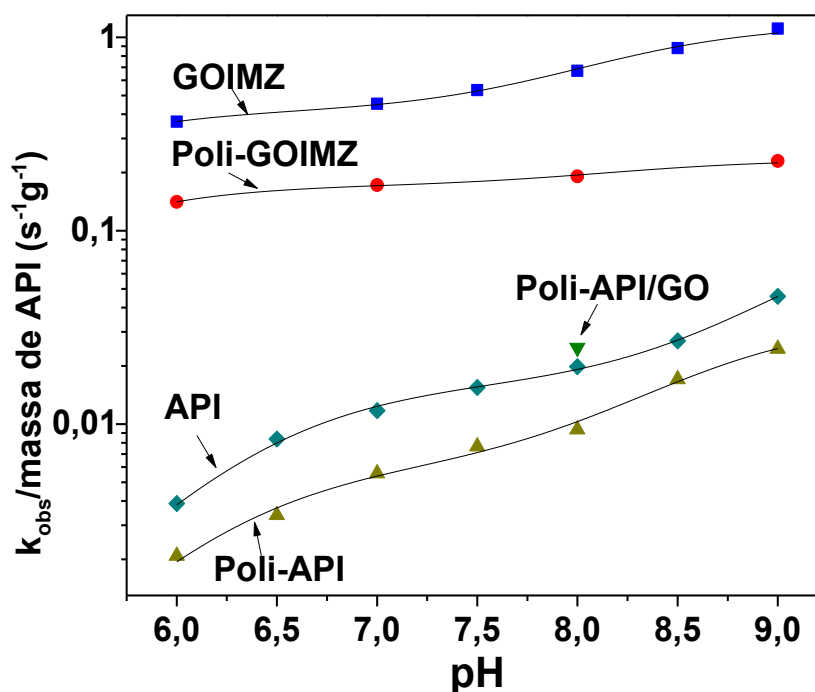
FIGURA 24 - DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES EM FUNÇÃO DO pH PARA: A) API, ONDE O API DUPLAMENTE PROTONADO NÃO TEM PARES DE ELÉTRONS DISPONÍVEIS PARA ATUAR COMO NUCLEÓFILO E B) GOIMZ, ONDE O ANEL IMIDAZOL PROTONADO TAMBÉM NÃO ATUA COMO NUCLEÓFILO.



FONTE: o autor (2017).

O  $k_{obs}$  foi normalizado pela massa de API presente em cada reação (FIGURA 25) e para tanto foram realizadas as seguintes considerações: (i) a massa de composto polimerizado presente no meio (Poli-API e Poli-GOIMZ) foi aproximada como sendo a massa de monômero (API), por não saber o tamanho da cadeia polimérica; (ii) a quantidade de API presente em cada reação foi obtida pela concentração adicionada diretamente a partir de solução estoque (API, Poli-API e Poli-API/GO), ou estimada a partir dos dados de TGA (GOIMZ e Poli-GOIMZ). Desta maneira o desempenho catalítico de cada amostra foi normalizado pela quantidade de material catalítico, o que permite uma melhor comparação entre as reações homogêneas com as reações heterogêneas.

FIGURA 25. PERFIS DE pH DA REAÇÃO DE GOIMZ, POLI-GOIMZ, API, POLI-API E POLI-API GO COM DEDNPP À 25 °C. AS LINHAS SÓLIDAS CORRESPONDEM AO AJUSTE COM AS EQUAÇÕES 2-3.

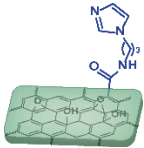
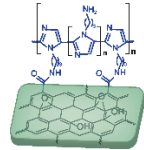

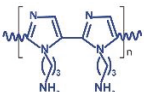
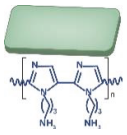


FONTE: o autor, (2017).

É possível perceber que, com exceção do Poli-GOIMZ, nos demais catalisadores há um aumento significativo do valor de  $k_{obs}$  com o aumento do pH. Isso indica que a espécie reativa dos catalisadores envolve o grupo imidazol na sua forma neutra, algo esperado de acordo com dados da literatura.<sup>98,119</sup> O Poli-GOIMZ não apresentou um aumento no valor de  $k_{obs}$  da mesma maneira que os demais catalisadores porque provavelmente o imidazol já se encontrava em sua forma neutra na faixa de pH trabalhada, visto que apresentou reatividade significativa frente ao substrato.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos do ajuste pelas Equações 2 e 3 para as reações estudadas com DEDNPP. Como a constante de velocidade da reação nucleofílica do DEDNPP ( $k_N$  ou  $k_{N1}$ ) é uma constante de segunda ordem, o cálculo do incremento catalítico ( $k_{cat}/k_{n\tilde{a}o}$ ) foi feito através da seguinte expressão:  $\frac{k_{cat}}{k_{n\tilde{a}o}} = \frac{k_N}{k_0 \cdot [API]}$ , onde a concentração de API considerada, é a quantidade de massa, em gramas do mesmo no meio reacional, como apontado anteriormente. O incremento catalítico obtido está apresentado na Figura 26.

TABELA 8 - PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO COM DEDNPP COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GO.

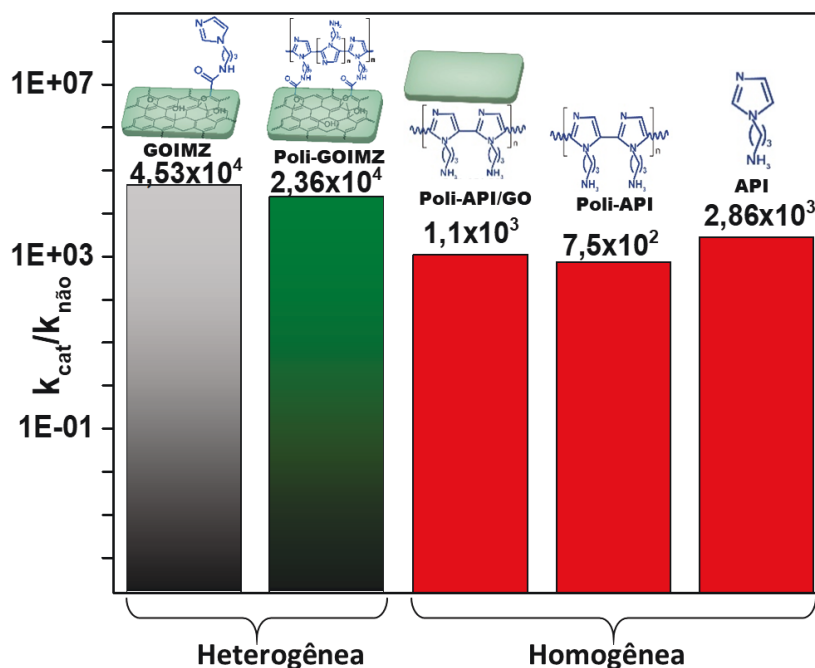
Reação espontânea <sup>a</sup>		
$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{OH}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
$8 \times 10^{-6}$	0,21	
Covalente		
$k_N$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		
GOIMZ		
	5,48 x 10 <sup>-4</sup>	
Poli-GOIMZ		
	6,86 x 10 <sup>-5</sup>	
Não covalente	$k_{N1}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{N2}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
API		
	5,55 x 10 <sup>-3</sup>	7,16 x 10 <sup>-2</sup>
Poli-API		
	2,20 x 10 <sup>-4</sup>	4,95 x 10 <sup>-2</sup>
Poli-API/GO		
	3,04 x 10 <sup>-4b</sup>	-

<sup>a</sup>Dados extraídos da literatura, reação estudada à 25 °C.

<sup>b</sup>Não realizado perfil de pH,  $k_N$  estimado a partir da constante de velocidade obtida em pH 8.

FONTE: o autor (2017).

FIGURA 26 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA A REAÇÃO DE DEDNPP COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GO.



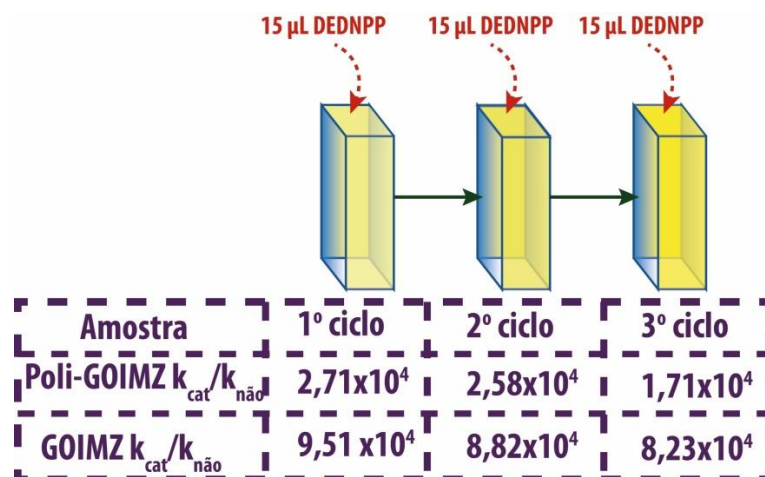
FONTE: o autor, (2017).

É interessante atentar para os incrementos catalíticos obtidos, levando em conta a normalização feita pela massa de API no sistema. Vale ressaltar o fato de o GOIMZ ter alcançado um incremento catalítico mais do que quinze vezes maior que o API, o que é surpreendente, visto que o API é um catalisador ambidentado (pode atuar como nucleófilo pelo grupo amina e/ou imidazol) além de estar homogêneo no meio. Isso indica um efeito sinérgico no GOIMZ entre o grupo imidazol ancorado e os grupos vizinhos do GO. Similarmente, Poli-GOIMZ apresentou maior reatividade que o Poli-API (~10 vezes). Esses dados confirmam a maior eficiência catalítica dos materiais funcionalizados em contraste aos análogos comparados (API, Poli-API e Poli-API/GO).

Ainda, observou-se a seguinte ordem de reatividade: GOIMZ>Poli-GOIMZ e API>Poli-API, que pode ser explicada pela menor disponibilidade dos grupos reativos após a polimerização. A menor reatividade do Poli-GOIMZ em comparação com GOIMZ pode ser pelos grupos imidazol estarem menos acessíveis para promover a catálise. Outra explicação pode estar relacionada à polaridade dos compostos, visto que a polimerização torna o composto mais hidrofóbico. Assim, como o DEDNPP possui dois substituintes nitro, isso confere um caráter mais polar ao substrato.

A reciclagem do GOIMZ e Poli-GOIMZ também foi estudada. No mesmo sistema em que foi realizada a reação com DEDNPP e após o consumo do reagente, foi adicionada uma nova alíquota do substrato, e acompanhou-se um novo ciclo reacional, garantindo dessa forma, o uso da mesma quantidade do nanocatalisador. O incremento catalítico nesse estudo foi calculado considerando o valor de  $k_{obs}$  obtido, e não de  $k_N$  como no estudo de perfil de pH. Comumente o valor de  $k_{obs}$  em pH 8 é bastante próximo do valor de  $k_N$ , portanto, é uma aproximação válida. Após 3 ciclos foi observado que os catalisadores mantiveram atividade catalítica. Esses dados confirmam que os materiais obtidos são recicláveis e ainda que não é necessário isolar o sólido e secar para reutilizar. A Figura 27 ilustra o processo de reciclagem e apresenta os incrementos catalíticos obtidos para cada ciclo reacional estudado.

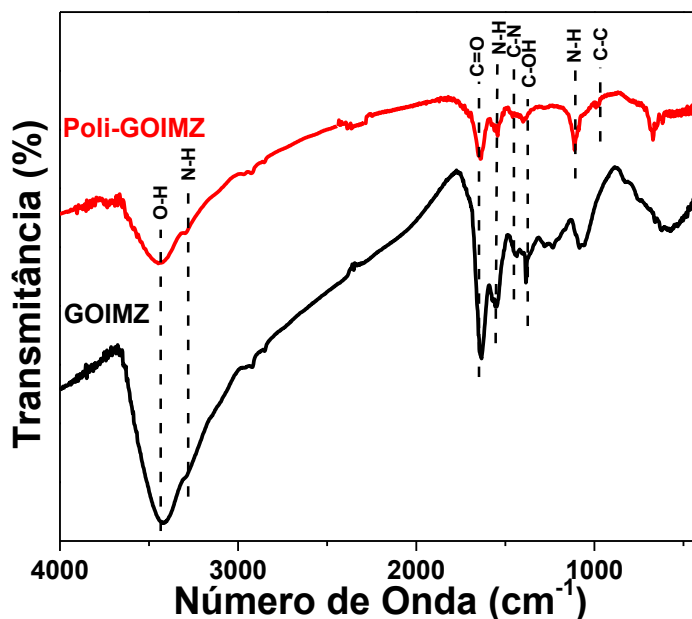
FIGURA 27 - PROCESSO DE RECICLAGEM E INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA GOIMZ E POLI-GOIMZ.



FONTE: o autor (2017).

Foram também realizadas algumas caracterizações dos catalisadores pós-reação. A tabela completa com os resultados obtidos por espectroscopia Raman pós-reação encontra-se no Apêndice II, onde a razão  $I_D/I_G$  foi de  $2,22 \pm 0,17$ , indicando que não houve mudanças estruturais significativas no GOIMZ após sua reação com DEDNPP. A análise de FTIR pós-reação para GOIMZ e Poli-GOIMZ está apresentada na Figura 28, na qual é possível verificar as mesmas bandas anteriormente observadas (Figura 12), condizentes com funcionalização e polimerização.

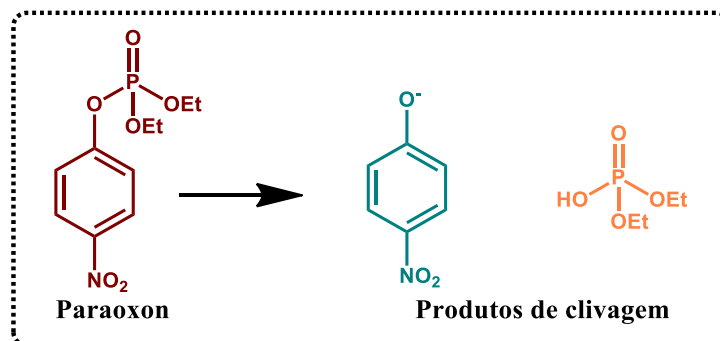
FIGURA 28 - ESPECTROS FTIR PÓS-REAÇÃO PARA GOIMZ E POLI-GOIMZ.



FONTE: o autor (2017).

Visto que foram obtidos bons resultados com o modelo DEDNPP, procederam-se estudos com o pesticida Paraoxon, cuja reação de clivagem está ilustrada no Esquema 14.

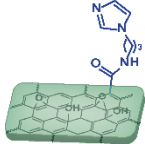
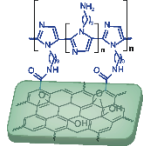

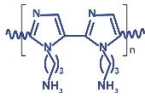
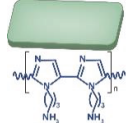
ESQUEMA 14 - REAÇÃO DE CLIVAGEM DO PARAOXON EVIDENCIANDO OS PRODUTOS FORMADOS.



FONTE: o autor (2017).

As reações foram acompanhadas por 20 dias devido à alta estabilidade do composto, em sistema termostatizado e calculou-se a quantidade de conversão a partir da absorbância máxima esperada para o p-nitrofenolato.<sup>123</sup> A Tabela 9 apresenta as constantes de velocidade calculadas em função da quantidade em massa do grupo API ancorado, calculado por TGA, já o incremento catalítico ( $k_{cat}/k_{não}$ ) encontrado para cada reação está apresentado na Figura 29. Foi realizada uma reação do Paraoxon apenas com uma dispersão de GO, porém não apresentou alteração relevante na velocidade da reação em comparação à espontânea.

TABELA 9 - PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS DAS REAÇÕES COM PARAOXON<sup>a</sup>

Amostra	$k_{obs}$
Padrao (solução tampão)	$4,66 \times 10^{-8} \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$
<b>Covalente</b>	
<b>GOIMZ</b>	
	$4,57 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$
<b>Poli-GOIMZ</b>	
	$6,58 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$
<b>Não covalente</b>	
<b>API</b>	
	$0,0096 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$
<b>Poli-API</b>	
	$0,010 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$
<b>Poli-API/GO</b>	
	$0,018 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$

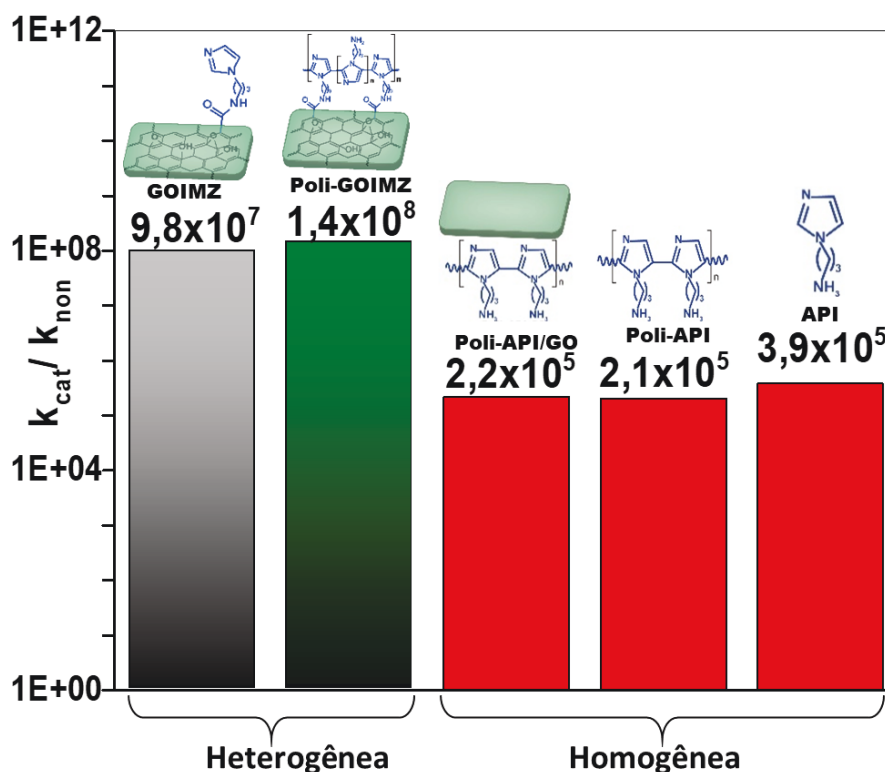
FONTE: o autor (2017).

<sup>a</sup> As reações com o Paraoxon procederam em pH 9 e concentração inicial do substrato igual à  $8,25 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

<sup>b</sup> Não normalizado por massa.



FIGURA 29 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA A REAÇÃO DE PARAOXON COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GO.



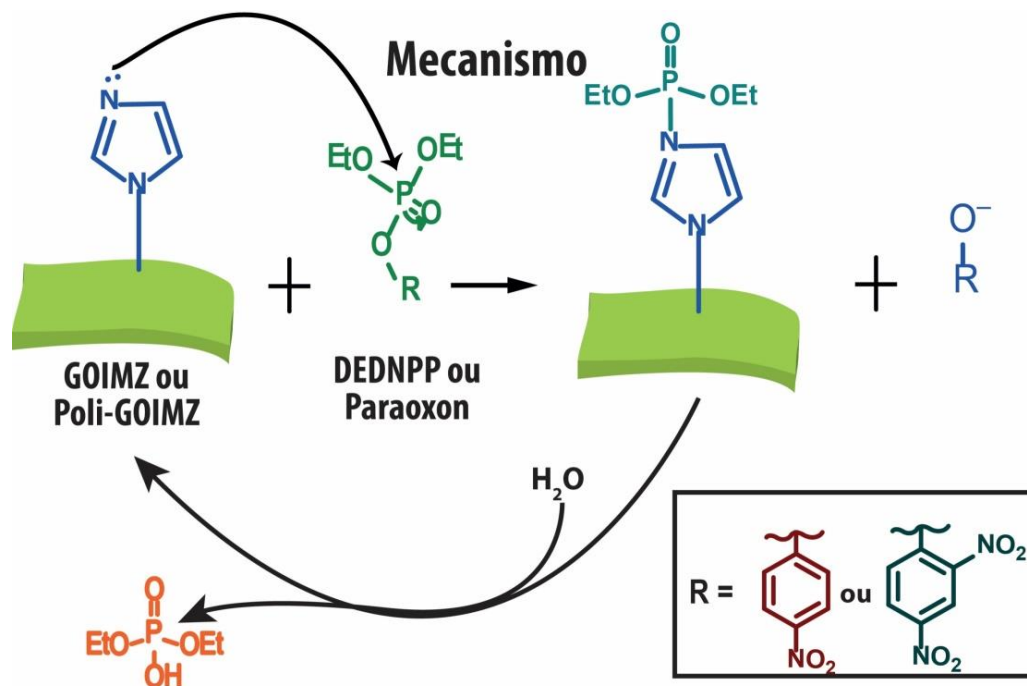
FONTE: o autor (2017).

Os dados apresentados na Tabela 9 e Figura 29 mostram que o Poli-GOIMZ apresentou os maiores incrementos catalíticos, na ordem de  $10^8$  vezes. Essa maior reatividade do Poli-GOIMZ (em contraste com o estudo anterior com DEDNPP) com o Paraoxon pode ser explicada por questões de polaridade, pois a ausência de um substituinte nitro confere ao paraoxon um caráter mais apolar que o DEDNPP, bem como o processo de polimerização aumenta a parcela apolar do material (Poli-GOIMZ). Assim, é possível justificar a inversão na ordem de reatividade  $API < Poli-API$ ,  $GOIMZ < Poli-GOIMZ$ . Da mesma forma que para o DEDNPP, para o Paraoxon GOIMZ teve um desempenho muito maior que o do API bem como o Poli-GOIMZ em comparação ao Poli-API. Os domínios gráfiticos das folhas de grafeno presentes no material também exercem um efeito atrativo sobre o substrato, levando a um sinergismo no Poli-API/GO em comparação ao Poli-API somente em água, o que foi ainda maior nos compósitos formados por ligação covalente (GOIMZ e Poli-GOIMZ).

De acordo com estudos anteriores para o imidazol,<sup>124</sup> e com o observado no perfil de pH com DEDNPP, propõe-se um mecanismo para as reações de

desfosforilação mediadas pelos nanocatalisadores derivados de GO (Esquema 15). A clivagem da ligação P-O nos triésteres de fosfato DEDNPP e Paraoxon se dá por um ataque nucleofílico do imidazol, levando a um intermediário fosforilado que posteriormente é hidrolisado, regenerando o catalisador.

ESQUEMA 15 - MECANISMO PROPOSTO PARA REAÇÃO DOS NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GO COM DEDNPP E PARAOXON.

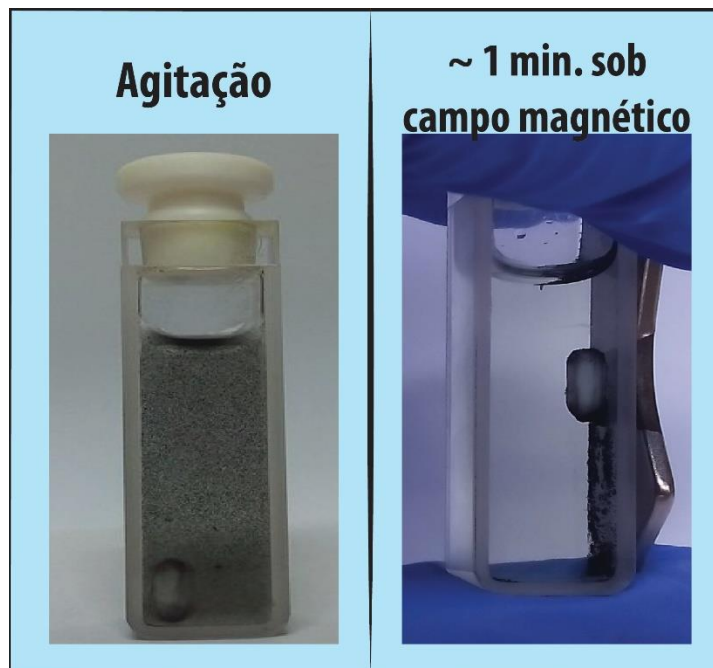


FONTE: o autor (2017).

#### 4.2.2 Estudos catalíticos dos nanocatalisadores derivados de NTC

Visando facilitar a recuperação do catalisador, buscou-se aproveitar das propriedades magnéticas do NTC como precursor para funcionalização com imidazol. A Figura 30 apresenta o processo de separação magnética realizado antes de cada leitura no UV-vis em cada estudo catalítico.

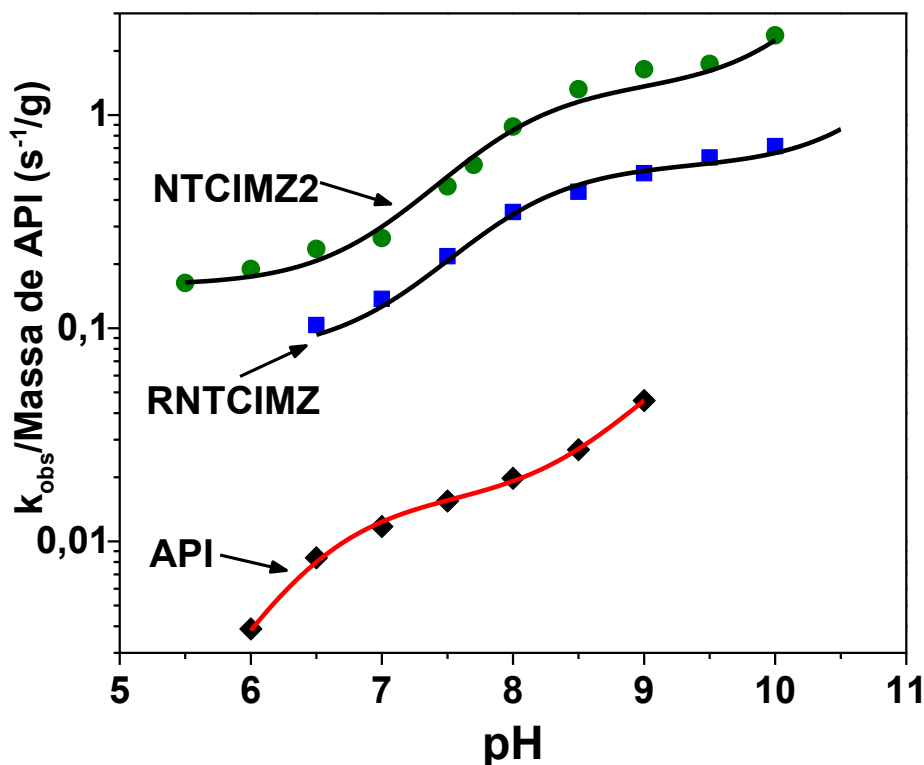
FIGURA 30 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO MAGNÉTICA DOS DERIVADOS DE NTC.



FONTE: o autor (2017).

Foram avaliadas as amostras NTC, NTCO1 e NTCO2 com o substrato DEDNPP e nenhuma delas apresentou atividade catalítica significativa (alteração significativa na velocidade de reação em comparação à espontânea). A amostra NTCIMZ1, devido à sua grande quantidade de grupos oxigenados, dispersava facilmente em meio aquoso e isto dificultava sua separação, bem como gerava erros na leitura da reação, devido à presença de partículas dispersas no caminho do feixe. Assim, na Figura 31 está apresentado o perfil de pH para a reação de DEDNPP com RNTCIMZ e NTCIMZ2, normalizados pela massa de material ativo (API), estimada pelos dados de TGA da mesma maneira que foi feita para os derivados de GO e ajustados pela Equação 2. Para fins comparativos foi inserido na mesma figura o perfil obtido para o precursor destes materiais (API).

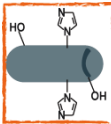
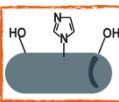

FIGURA 31 - PERFIL DE pH PARA A REAÇÃO DO RNTCIMZ E NTCIMZ2 COM DEDNPP E COMPARATIVO COM API. AS LINHAS SÓLIDAS CORRESPONDEM AO AJUSTE PELA EQUAÇÃO 2.



FONTE: o autor (2017).

Entre os parâmetros obtidos pelo ajuste cinético (Equação 2), o valor de  $pK_a$  encontrado foi condizente com o obtido por titulação, e o aumento expressivo de  $k_{obs}$  com o pH a partir do valor de  $pK_a$  indica que nos catalisadores derivados de NTC, também é a forma neutra do imidazol a responsável pela reatividade frente ao substrato organofosforado. A partir do ajuste com as Equações 2 e 3, foi possível obter os parâmetros cinéticos e o incremento catalítico ( $k_{cat}/k_{n\grave{a}o}$ ), estão apresentados respectivamente na Tabela 10 e Figura 32.

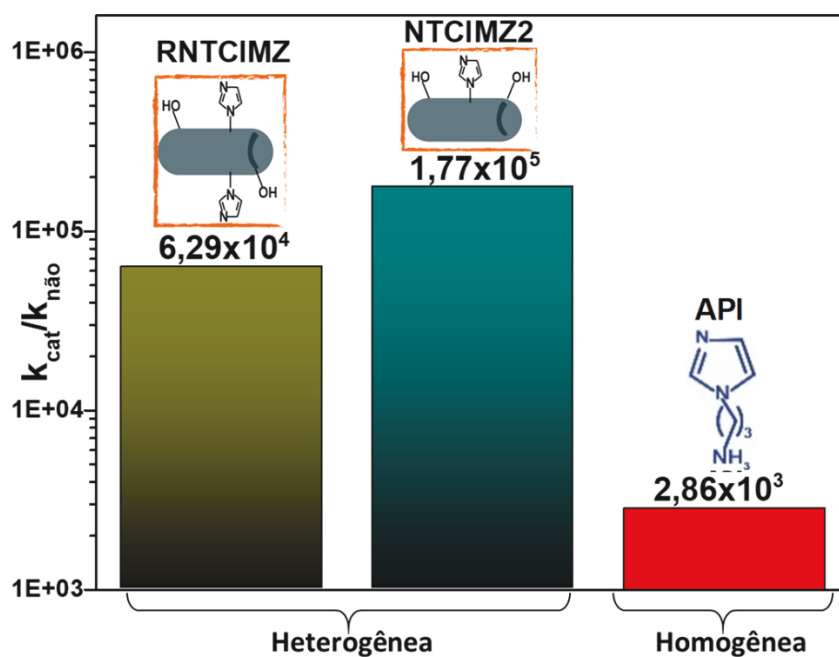
TABELA 10 - PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A REAÇÃO COM DEDNPP COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE NTC.

Reação espontânea <sup>a</sup>		
	$k_0$ (s <sup>-1</sup> ) $8 \times 10^{-6}$	$k_{OH}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) 0,21
Amostra	$k_{N1}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{N2}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
RNTCIMZ 	$5,89 \times 10^{-5}$	-
NTCIMZ2 	$6,39 \times 10^{-5}$	-
API 	$5,55 \times 10^{-3}$	$7,16 \times 10^{-2}$

<sup>a</sup>Dados extraídos da literatura, reação estudada à 25 °C.

FONTE: o autor (2017).

FIGURA 32 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA A REAÇÃO DE DEDNPP COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE NTC.



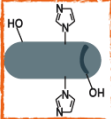
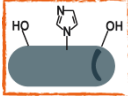
FONTE: o autor (2017).

Como visto na análise de TGA, RNTCIMZ possui uma concentração maior de imidazol, porém, o incremento catalítico alcançado por essa amostra não foi melhor que o NTCIMZ2. Isto indica que o desempenho do nanocatalisador não se deve somente à concentração do composto ativo, mas que depende de outros fatores, como a superfície do suporte (NTC) conter mais ou menos grupos oxigenados, afetando a polaridade do compósito, bem como exercendo efeito atrativo sobre o substrato.

Ainda, deve ser levado em consideração o desempenho dos nanocatalisadores em comparação ao API, onde o RNTCIMZ alcançou um aumento de ~22 vezes e o NTCIMZ2 de ~61 vezes. Essa melhora em comparação ao precursor mostra que o uso de NTC como suporte para a ancoragem de um grupo com atividade catalítica permite obter um material com recuperação facilitada devido às suas propriedades magnéticas, além do efeito sinérgico no desempenho catalítico do nanocompósito.

A reciclagem do RNTCIMZ e NTCIMZ2 foi estudada nas mesmas condições que os derivados de GO, adicionando uma nova alíquota de DEDNPP ao sistema após o consumo do substrato. Os incrementos catalíticos obtidos em cada ciclo estão apresentados na Tabela 11, onde é possível observar que após 3 ciclos reacionais, os catalisadores mantiveram atividade catalítica, sem queda significativa (até ~10%) em relação ao primeiro ciclo. Esses dados confirmam que os materiais obtidos são recicláveis e ainda que não é necessário isolar o sólido e secar para reutilizar.

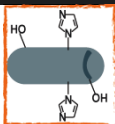
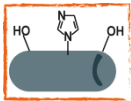

TABELA 11 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS NO TESTE DE RECICLAGEM DOS NANOCATALISADORES DERIVADOS DE NTC.

Amostra	1º ciclo ( $k_{cat}/k_{n\grave{a}o}$ )	2º ciclo ( $k_{cat}/k_{n\grave{a}o}$ )	3º ciclo ( $k_{cat}/k_{n\grave{a}o}$ )
RNTCIMZ 	$4,29 \times 10^4$	$4,38 \times 10^4$	$4,56 \times 10^4$
NTCIMZ2 	$1,14 \times 10^5$	$9,73 \times 10^4$	$1,09 \times 10^5$

FONTE: o autor (2017).

Visto o excelente desempenho dos materiais com o modelo DEDNPP, os mesmos foram investigados em um estudo com o pesticida Paraoxon nas mesmas condições do item 4.2.1, os resultados estão apresentados na Tabela 12 e na Figura 33. É possível observar que o desempenho do NTCIMZ2, assim como nos testes com DEDNPP, foi maior que o alcançado pelo RNTCIMZ, isto indica novamente, que o desempenho do nanocatalisador depende de fatores como a proporção de composto ativo (API)/proporção de grupos oxigenados, bem como da qualidade estrutural do material. Como visto nos dados de espectroscopia Raman, a qualidade estrutural (razão  $I_D/I_G$ ) do NTCIMZ2 é bastante próxima do NTC não modificado, enquanto o RNTCIMZ apresenta um maior número de defeitos, o que indica que os domínios grafíticos do material devem influenciar de certa maneira na atração do substrato. Ainda, cabe ressaltar que assim como os nanocatalisadores derivados de GO, os derivados de NTC também apresentaram desempenho superior ao API nesta reação estudada (~350 vezes para RNTCIMZ e ~820 vezes para NTCIMZ2), confirmando um efeito sinérgico do composto catalítico quando ancorado no suporte carbônico.

TABELA 12 - PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS DAS REAÇÕES COM PARAOXON<sup>a</sup>

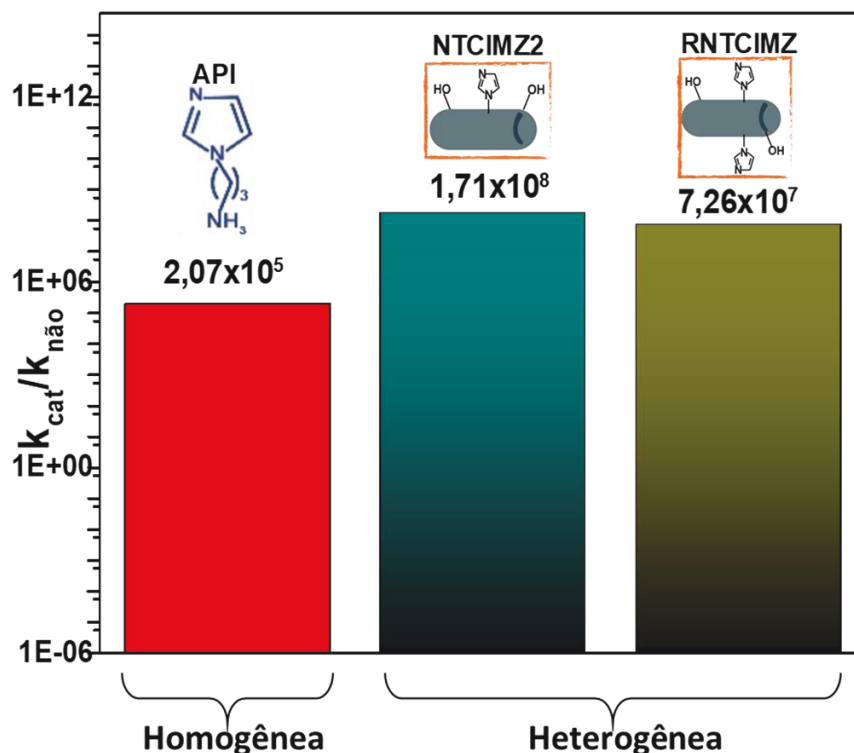
Amostra	$k_{obs}$
Padrao (solução tampão)	$4,66 \times 10^{-8} \text{ h}^{-1b}$
Covalente	$k_{obs}$
 RNTCIMZ	$3,38 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$
 NTCIMZ2	$7,93 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$
Não covalente	$k_{obs}$
 API	$0,0096 \text{ h}^{-1}\text{g}^{-1}$

FONTE: o autor (2017)

<sup>a</sup> As reações com o Paraoxon procederam em pH 9 e concentração inicial do substrato igual à  $8,25 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

<sup>b</sup> Não normalizado por massa.

FIGURA 33 - INCREMENTOS CATALÍTICOS OBTIDOS PARA A REAÇÃO DE PARAOXON COM API E NANOCATALISADORES DERIVADOS DE NTC.

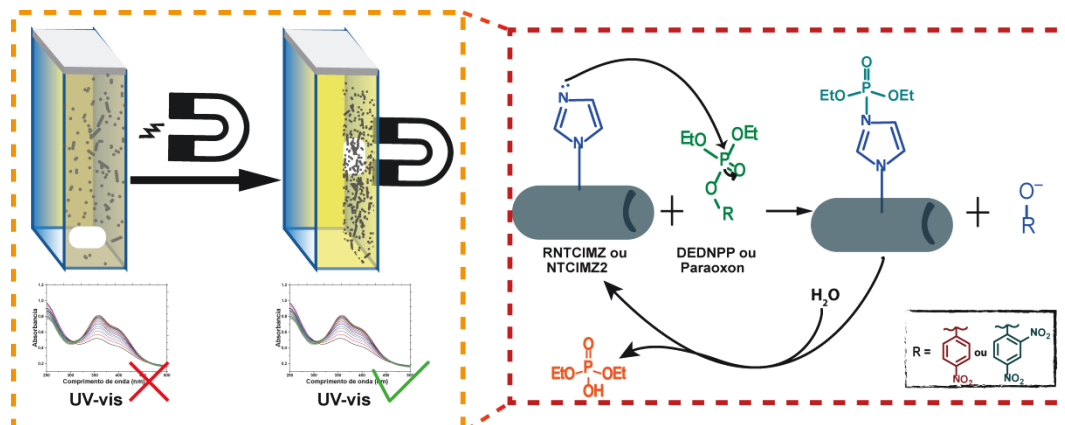


FONTE: o autor (2017).

Os dados referentes ao desempenho catalítico do RNTCIMZ e NTCIMZ2, bem como sua efetiva reciclagem, confirmam que a funcionalização covalente foi fundamental nesse caso para projetar materiais com propriedades aprimoradas em comparação aos materiais não covalentes. Ainda o potencial desse estudo permite que materiais como estes derivados de NTC sejam aplicados como sensores e também agentes de detoxificação química de compostos organofosforados. O Esquema 16 resume o estudo dos nanocatalisadores de NTC com DEDNPP, apontando a principal vantagem observada com RNTCIMZ e NTCIMZ2, que é a separação magnética feita entre cada leitura no espectrofotômetro para o acompanhamento da reação. Ainda, com base na reciclagem efetiva dos materiais, e como visto para os derivados de GO, no Esquema 16, propõe-se que o mecanismo para a reação dos nanocatalisadores derivados de NTC com triésteres de fosfato envolva o imidazol em sua forma neutra, atuando como nucleófilo, e sendo regenerado ao final do processo como o apresentado no Esquema 13 citado anteriormente.



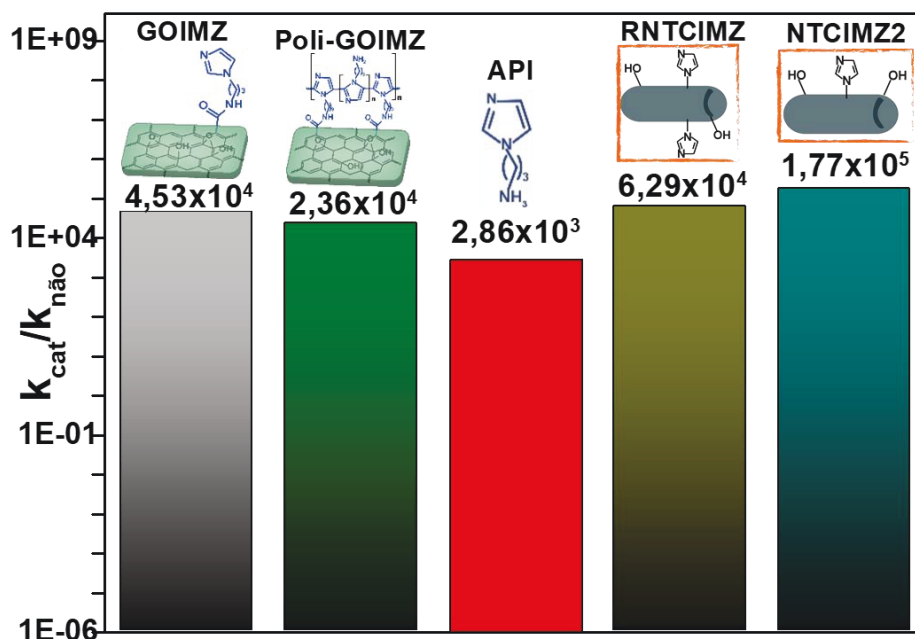
ESQUEMA 16 - RESUMO DO ESTUDO E MECANISMO DOS NANOCATALISADORES DE NTC (RNTCIMZ E NTCIMZ2) COM DEDNPP.



FONTE: o autor (2017).

Por fim, fez-se um comparativo de todos os nanocatalisadores derivados de NTC e GO obtidos nesse trabalho, sumarizados na Figura 34. Em comparação aos derivados de GO, ambos os derivados de NTC apresentaram um desempenho melhor, sendo o RNTCIMZ 1,4 vezes superior ao GOIMZ e 2,7 vezes superior ao Poli-GOIMZ, enquanto para NTCIMZ2 o desempenho foi 3,9 e 7,5 vezes melhor em relação ao GOIMZ e Poli-GOIMZ, respectivamente. Esta diferença na reatividade dos nanocatalisadores pode ser atribuída talvez à estrutura do suporte (GO ou NTC) onde a diferença no número de defeitos e grau de funcionalização leva a estruturas de integridade distintas e a proporção dos domínios grafíticos (carbono em hibridização  $sp^2$ ) exercerem efeito atrativo sobre o substrato. Ainda, a diferença de atividade catalítica pode ser atribuída também ao formato do nanocatalisador, onde um possível efeito cooperativo com grupos oxigenados vizinhos pode ser facilitado ou dificultado se o material se apresenta na forma de uma folha (GO) ou cilíndrica (NTC).

FIGURA 34 - INCREMENTOS CATALÍTICOS DA REAÇÃO DO API E DOS NANOCATALISADORES DESTE TRABALHO COM O SUBSTRATO DEDNPP.

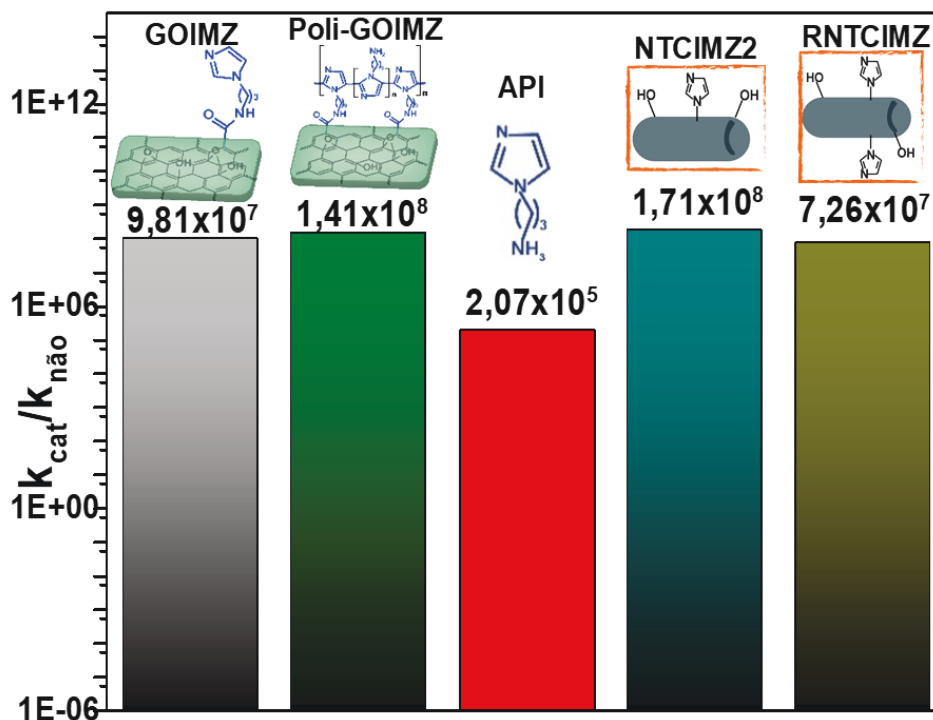


FONTE: o autor (2017).

No que diz respeito às análises com o pesticida paraoxon, a Figura 35 apresenta o comparativo entre os nanocatalisadores derivados de GO, de NTC e o API. É possível observar que o desempenho dos nanocatalisadores derivados de NTC foi bastante próximo dos derivados de GO, onde o RNTCIMZ mostrou uma performance 0,74 vezes menor que o GOIMZ e 0,51 vezes menor que o Poli-GOIMZ. O desempenho catalítico do NTCIMZ2 por sua vez, foi 1,73 vezes superior ao GOIMZ e 1,21 vezes maior que o Poli-GOIMZ.

Todos os nanocatalisadores avaliados mostraram-se efetivos na clivagem e detoxificação do pesticida real, visto a alta estabilidade e  $t_{1/2}$  deste (estimado em mais de 5000 anos como mencionado anteriormente), a sua conversão quase completa nos produtos de clivagem durante o período estudado (20 dias) é algo bastante promissor, enaltecendo a vantagem da ligação covalente em obter compósitos recuperáveis e de alto desempenho.

FIGURA 35 - INCREMENTOS CATALÍTICOS DA REAÇÃO DO API E DOS NANOCATALISADORES DESTA TRABALHO COM O SUBSTRATO PARAOXON.



FONTE: o autor (2017).

## 5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram sintetizados nanocatalisadores derivados de GO e NTC funcionalizados com grupo imidazol, que foram aplicados na degradação de compostos organofosforados. Para isso foram sintetizadas 8 amostras diferentes, sendo que as modificações realizadas nos materiais foram confirmadas com sucesso pelas técnicas de caracterização empregadas. Inicialmente foram obtidos os materiais oxidados (GO, NTCO1, NTCO2) para disponibilizar grupos oxigenados na superfície dos materiais, que são sítios próprios para funcionalização. A funcionalização dos nanomateriais de carbono se deu pela ligação amídica entre o grupo API e os sítios oxigenados no GO e NTCO, garantindo sua maior estabilidade e baixa lixiviação.

Para os materiais derivados de GO, foram obtidos o GOIMZ e seu composto polimerizado Poli-GOIMZ na forma de pó. Esses foram avaliados como catalisadores na reação com o substrato modelo DEDNPP, mostrando incrementos de até  $9,5 \times 10^4$  vezes. Ainda, esses nanocatalisadores foram avaliados com o pesticida Paraoxon, mostrando incrementos entre os maiores reportados na

literatura ( $\sim 10^8$  vezes). Em ambos os casos, os derivados de GO mostraram um desempenho superior ao API, mesmo com o fato de esta molécula poder atuar como catalisador ambidentado. Estudos de reciclagem e caracterizações pós reação também confirmam que os nanocatalisadores podem ser reutilizados sem perder atividade catalítica.

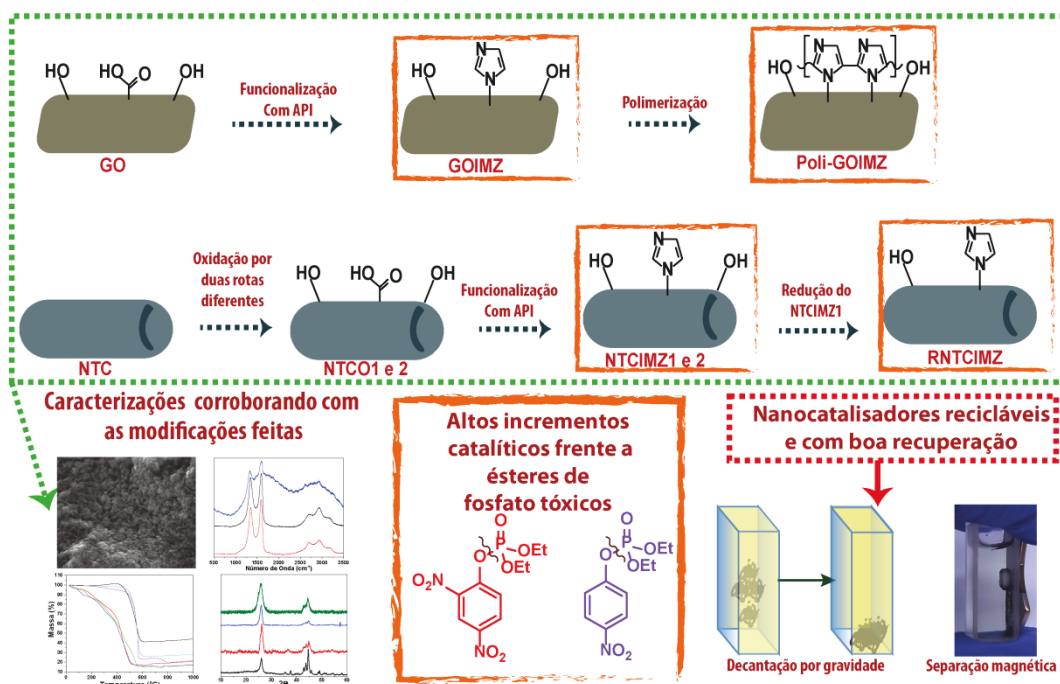
Para as modificações realizadas em NTC, NTCO1 obtido pelo método de Hummers, e apresentou uma alta porcentagem de grupos oxigenados ( $\sim 13\%$ ), onde uma taxa de oxidação desta magnitude para NTC de camadas múltiplas ainda não foi reportada na literatura. A amostra NTCO2, obtida por oxidação com  $\text{HNO}_3$  apresentou uma menor proporção de grupos oxigenados, indicando menor modificação estrutural do material por este método. A partir da funcionalização de NTCO1 e 2 foram obtidos respectivamente NTCIMZ1 e 2, onde a alta taxa de oxidação no NTCO1 fez com que o NTCIMZ1 dispersasse facilmente em água, dificultando sua recuperação magnética de um meio aquoso. Assim, foi feita a redução química do NTCIMZ1, e a amostra obtida (RNTCIMZ), apresentou menor proporção de grupos oxigenados, dessa forma, suas propriedades magnéticas garantiam uma boa separação do material nos estudos em meio aquoso. Da mesma maneira que para RNTCIMZ, para NTCIMZ2 as propriedades magnéticas do material foram peças chave para o estudo com os substratos organofosforados e posterior recuperação dos nanocompósitos.

As amostras funcionalizadas RNTCIMZ e NTCIMZ2 mostraram excelentes incrementos catalíticos tanto com o DEDNPP (de  $4,8 \times 10^4$  vezes para RNTCIMZ e  $1,2 \times 10^5$  vezes para NTCIMZ2) quanto com o pesticida Paraoxon (alcançando a ordem  $\sim 10^8$  vezes para ambos). Curiosamente, a amostra com menor taxa de funcionalização (NTCIM2) mostrou o melhor desempenho catalítico, indicando que não se trata somente de uma questão de proporção de grupos funcionais, mas de fatores que provém da estrutura do próprio suporte carbônico utilizado. Além de uma boa reatividade com os triésteres de fosfato estudados, a maior vantagem dos derivados de NTC é sua fácil recuperação magnética.

Todos os nanocatalisadores, derivados de GO e NTC não somente realizaram a clivagem dos triésteres de fosfato estudados, como o fizeram por ataque ao átomo de fósforo central, que é uma rota preferencial em termos de detoxificação de um organofosforado.

Em resumo, os materiais obtidos foram de veras reativos, destacando-se o resultado com o pesticida, o que é bastante promissor para um estudo futuro com detoxificação ou desenvolvimento de sensores para monitoramento. Na Figura 36 está apresentado um resumo dos resultados obtidos neste trabalho.

FIGURA 36 - RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO



FONTE: o autor (2017).

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. CHALIFOUX, W. A.; TYKWINSKI, R. R. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. **Nature chemistry**, v.2, n.11, p.967. 2010.
2. SINGH, K.; OHLAN, A.; DHAW, S. K. **Polymer-Graphene Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications**. INTECH Open Access Publisher. 2012. p.
3. KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: buckminster fullerene. **Nature**, v.318. 1985.
4. WAN, L.; WANG, X.; WANG, S.; LI, S.; LI, Q.; TIAN, R.; LI, M. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of imidazole derivatives functionalized single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v.22, n.4, p.331. 2009.
5. WAN, X.; HUANG, Y.; CHEN, Y. Focusing on energy and optoelectronic applications: a journey for graphene and graphene oxide at large scale. **Accounts of chemical research**, v.45, n.4, p.598. 2012.
6. WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v.71, n.9, p.622. 1947.
7. NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v.306, n.5696, p.666. 2004.
8. SATTLER, K. D. **Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds**. CRC Press, v.1. 2016. p.
9. ZARBIN, A. J.; OLIVEIRA, M. M. Carbon nanostructures (nanotubes and graphene): Quo Vadis? **Química Nova**, v.36, n.10, p.1533. 2013.
10. LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **science**, v.321, n.5887, p.385. 2008.
11. CAM, G.; ERIM, S.; YENI, C.; KOCAK, M. Determination of mechanical and fracture properties of laser beam welded steel joints. **WELDING JOURNAL-NEW YORK**, v.78, p.193. 1999.

12. WITHERS, F.; DEL POZO-ZAMUDIO, O.; MISHCHENKO, A.; ROONEY, A.; GHOLINIA, A.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; HAIGH, S.; GEIM, A.; TARTAKOVSKII, A. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. **Nature materials**, v.14, n.3, p.301. 2015.
13. MEYER, J. C.; KISIELOWSKI, C.; ERNI, R.; ROSSELL, M. D.; CROMMIE, M.; ZETTL, A. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. **Nano letters**, v.8, n.11, p.3582. 2008.
14. LOTYA, M.; KING, P. J.; KHAN, U.; DE, S.; COLEMAN, J. N. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. **ACS nano**, v.4, n.6, p.3155. 2010.
15. PÉNICAUD, A.; DRUMMOND, C. Deconstructing graphite: Graphenide solutions. **Accounts of chemical research**, v.46, n.1, p.129. 2012.
16. BOLOTIN, K. I.; SIKES, K.; JIANG, Z.; KLIMA, M.; FUDENBERG, G.; HONE, J.; KIM, P.; STORMER, H. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, v.146, n.9, p.351. 2008.
17. LI, X.; CAI, W.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. **Nano letters**, v.9, n.12, p.4268. 2009.
18. SUTTER, P. W.; FLEGE, J.-I.; SUTTER, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. **Nature materials**, v.7, n.5, p.406. 2008.
19. SALVATIERRA, R. V.; SOUZA, V. H.; MATOS, C. F.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces. **Carbon**, v.93, p.924. 2015.
20. HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v.80, n.6, p.1339. 1958.
21. CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v.64, p.225. 2013.
22. MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. The Effect of Variation of Reactional Parameters in the Preparation of Graphene by Oxidation and Reduction of Graphite. **Química Nova**. 2014.
23. SOUZA, V.; HUSMANN, S.; NEIVA, E.; LISBOA, F.; LOPES, L.; SALVATIERRA, R.; ZARBIN, A. Flexible, transparent and thin films of carbon

nanomaterials as electrodes for electrochemical applications. **Electrochimica Acta**, v.197, p.200. 2016.

24. IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature** v.354. 1991.

25. GARCIA, H. Allotropic Carbon Nanoforms as Advanced Metal-Free Catalysts or as Supports. **Advances in Chemistry**, v.2014. 2014.

26. CHARLIER, J.-C.; LAMBIN, P.; EBBESEN, T. Electronic properties of carbon nanotubes with polygonized cross sections. **Physical Review B**, v.54, n.12, p.R8377. 1996.

27. BHUSHAN, B.; LUO, D.; SCHRICKER, S. R.; SIGMUND, W.; ZAUSCHER, S. **Handbook of nanomaterials properties**. Springer Science & Business Media. 2014. p.

28. ISLAM, A. E. Variability and reliability of single-walled carbon nanotube field effect transistors. **Electronics**, v.2, n.4, p.332. 2013.

29. EBBESEN, T.; P M, A. Large-scale synthesis of carbon. **Nature**, v.358, p.16. 1992.

30. GUO, T.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical physics letters**, v.243, n.1, p.49. 1995.

31. MOISALA, A.; NASIBULIN, A. G.; KAUPPINEN, E. I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review. **Journal of Physics: condensed matter**, v.15, n.42, p.S3011. 2003.

32. RODRIGUEZ, N. A review of catalytically grown carbon nanofibers. **Journal of materials research**, v.8, n.12, p.3233. 1993.

33. SCHNITZLER, M. C.; OLIVEIRA, M. M.; UGARTE, D.; ZARBIN, A. J. G. One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v.381, n.5-6, p.541. 2003.

34. MATOS, C. F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes/natural rubber composites. **Carbon**, v.50, n.12, p.4685. 2012.



35. LTD, R.; MARKETS. **Global Carbon Nanotube Market - Analysis & Forecast, 2016-2022 (Focus on CNT Type, End Use Application and Region)**. Dublin, Irlanda: Research and Markets. 2016. 201 p.
36. LI, D.; MÜLLER, M. B.; GILJE, S.; KANER, R. B.; WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature nanotechnology**, v.3, n.2, p.101. 2008.
37. SHAN, C.; YANG, H.; HAN, D.; ZHANG, Q.; IVASKA, A.; NIU, L. Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine. **Langmuir**, v.25, n.20, p.12030. 2009.
38. BANERJEE, S. H.-B., T.; WONG, S. S. Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, v.1. 2005.
39. LEE;, M. J. P. J. K. L. B. S. L. Y.-W.; LEE, I. S. C. S.-G. Covalent Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes with Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of Anions on Solubility. **Chemistry Materials**, v.18. 2006.
40. LIN;, Y.-P. S. K. F. Y.; HUANG, W. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. **Accounts Of Chemical Research**, v.35. 2002.
41. HIRSCH, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Angewandte Chemie International Edition**, v.41. 2002.
42. BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. **Small**, v.1, n.2, p.180. 2005.
43. OZDEN, S.; GE, L.; NARAYANAN, T. N.; HART, A. H.; YANG, H.; SRIDHAR, S.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Anisotropically functionalized carbon nanotube array based hygroscopic scaffolds. **ACS applied materials & interfaces**, v.6, n.13, p.10608. 2014.
44. ORTH, E. S.; FONSACA, J. E. S.; DOMINGUES, S. H.; MEHL, H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites. **Carbon**, v.61, p.543. 2013.
45. CANDU, N.; RIZESCU, C.; PODOLEAN, I.; TUDORACHE, M.; PARVULESCU, V. I.; COMAN, S. M. Efficient magnetic and recyclable SBILC (supported basic ionic liquid catalyst)-based heterogeneous organocatalysts for the asymmetric epoxidation of trans-methylcinnamate. **Catalysis Science & Technology** v.5, n.2, p.729. 2015.

46. PUNETHA, V. D.; RANA, S.; YOO, H. J.; CHAURASIA, A.; MCLESKEY JR, J. T.; RAMASAMY, M. S.; SAHOO, N. G.; CHO, J. W. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene. **Progress in Polymer Science**, v.67, p.1. 2017.
47. DE PAULA, J. N.; CALIXTO, J. M.; LADEIRA, L. O.; LUDVIG, P.; SOUZA, T. C. C.; ROCHA, J. M.; DE MELO, A. A. V. Mechanical and rheological behavior of oil-well cement slurries produced with clinker containing carbon nanotubes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.122, 10//, p.274. 2014.
48. NEIVA, E. G. C.; SOUZA, V. H. R.; HUANG, K.; PÉNICAUD, A.; ZARBIN, A. J. G. Graphene/nickel nanoparticles composites from graphenide solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.453, p.28. 2015.
49. NEIVA, E. G. C.; OLIVEIRA, M. M.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO JR, L. H.; ZARBIN, A. J. G. One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)<sub>2</sub> thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, v.6, p.33806. 2016.
50. CHUA, C. K.; PUMERA, M. Covalent chemistry on graphene. **Chemical Society Reviews**, v.42, n.8, p.3222. 2013.
51. BEKYAROVA, E.; ITKIS, M. E.; RAMESH, P.; BERGER, C.; SPRINKLE, M.; DE HEER, W. A.; HADDON, R. C. Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups. **Journal of the American Chemical Society**, v.131, n.4, p.1336. 2009.
52. DENIS, P. A.; IRIBARNE, F. The 1, 3 dipolar cycloaddition of azomethine ylides to graphene, single wall carbon nanotubes, and C<sub>60</sub>. **International Journal of Quantum Chemistry**, v.110, n.9, p.1764. 2010.
53. KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v.57, n.7, p.1061. 2012.
54. WAN, Y.-J.; YANG, W.-H.; YU, S.-H.; SUN, R.; WONG, C.-P.; LIAO, W.-H. Covalent polymer functionalization of graphene for improved dielectric properties and thermal stability of epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v.122, p.27. 2016.
55. SAM, S.; TOUAHIR, L.; SALVADOR ANDRESA, J.; ALLONGUE, P.; CHAZALVIEL, J. N.; GOUGET-LAEMMEL, A. C.; HENRY DE VILLENEUVE, C.; MORAILLON, A.; OZANAM, F.; GABOUZE, N.; DJEBBAR, S. Semiquantitative

study of the EDC/NHS activation of acid terminal groups at modified porous silicon surfaces. **Langmuir**, v.26, n.2, p.809. 2010.

56. YANG, H.; ZHOU, W.; YU, B.; WANG, Y.; CONG, C.; YU, T. Uniform Decoration of Reduced Graphene Oxide Sheets with Gold Nanoparticles. **Journal of Nanotechnology**, v.2012, p.1. 2012.

57. STAROS, J. V.; WRIGHT, R. W.; SWINGLE, D. M. Enhancement by N-hydroxysulfosuccinimide of water-soluble carbodiimide-mediated coupling reactions. **Analytical biochemistry**, v.156, n.1, p.220. 1986.

58. ANJANEYULU, P.; STAROS, J. V. Reactions of N-hydroxysulfosuccinimide active esters. **Chemical Biology & Drug Design**, v.30, n.1, p.117. 1987.

59. BRESLOW, R.; OVERMAN, L. E. "Artificial enzyme" combining a metal catalytic group and a hydrophobic binding cavity. **Journal of the American Chemical Society**, v.92, n.4, p.1075. 1970.

60. KLOTZ, I. M.; ROYER, G. P.; SCARPA, I. S. Synthetic derivatives of polyethyleneimine with enzyme-like catalytic activity (synzymes). **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.68, n.2, p.263. 1971.

61. MANEA, F.; HOUILLON, F. B.; PASQUATO, L.; SCRIMIN, P. Nanozymes: Gold-Nanoparticle-Based Transphosphorylation Catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v.43, n.45, p.6165. 2004.

62. TOKUYAMA, H.; YAMAGO, S.; NAKAMURA, E.; SHIRAKI, T.; SUGIURA, Y. Photoinduced biochemical activity of fullerene carboxylic acid. **Journal of the American Chemical Society**, v.115, n.17, p.7918. 1993.

63. ORTH, E. S.; FONSACA, J. E.; ALMEIDA, T. G.; DOMINGUES, S. H.; FERREIRA, J. G.; ZARBIN, A. J. Functionalized graphene oxide as a nanocatalyst in dephosphorylation reactions: pursuing artificial enzymes. **Chemical communications**, v.50, n.69, p.9891. 2014.

64. BAILEY, M. M.; HEDDLESTON, J. M.; DAVIS, J.; STAYMATES, J. L.; WALKER, A. R. H. Functionalized, carbon nanotube material for the catalytic degradation of organophosphate nerve agents. **Nano Research**, v.7, n.3, p.390. 2014.

65. LAD, C.; WILLIAMS, N. H.; WOLFENDEN, R. The rate of hydrolysis of phosphomonoester dianions and the exceptional catalytic proficiencies of protein and inositol phosphatases. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.100, n.10, p.5607. 2003.

66. DOMINGOS, J. B. L., E.; MACHADO, V. G.; NOME, F. A QUÍMICA DOS ÉSTERES DE FOSFATO. **Química Nova**, v.26, n.5, p.9. 2003.
67. DE GRAAUW, M.; HENSBERGEN, P.; VAN DE WATER, B. Phosphoproteomic analysis of cellular signaling. **Electrophoresis**, v.27, n.13, p.2676. 2006.
68. RUDOLPH, J. D.; DE GRAAUW, M.; VAN DE WATER, B.; GEIGER, T.; SHARAN, R. Elucidation of Signaling Pathways from Large-Scale Phosphoproteomic Data Using Protein Interaction Networks. **Cell Systems**, v.3, n.6, p.585. 2016.
69. MANNING, G.; WHYTE, D. B.; MARTINEZ, R.; HUNTER, T.; SUDARSANAM, S. The protein kinase complement of the human genome. **Science**, v.298, n.5600, p.1912. 2002.
70. MANNING, G.; PLOWMAN, G. D.; HUNTER, T.; SUDARSANAM, S. Evolution of protein kinase signaling from yeast to man. **Trends in biochemical sciences**, v.27, n.10, p.514. 2002.
71. KAMERLIN, S. C.; SHARMA, P. K.; PRASAD, R. B.; WARSHEL, A. Why nature really chose phosphate. **Quarterly reviews of biophysics**, v.46, n.1, p.1. 2013.
72. WESTHEIMER, F. H. Why Nature Chose Phosphates. **Science**, v.235. 1987.
73. POPE, C. N. Organophosphorus pesticides: do they all have the same mechanism of toxicity? **Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews**, v.2, n.2, p.161. 1999.
74. NOSTRANDT, A. C.; PADILLA, S.; MOSER, V. C. The relationship of oral chlorpyrifos effects on behavior, cholinesterase inhibition, and muscarinic receptor density in rat. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v.58, n.1, p.15. 1997.
75. JARDIM, A. N.; CALDAS, E. D. Brazilian monitoring programs for pesticide residues in food—Results from 2001 to 2010. **Food Control**, v.25, n.2, p.607. 2012.
76. (ANVISA), A. N. D. V. S. *PROGRAMA DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS – PARA. RELATÓRIO DE ATIVIDADES DE 2013 a 2015*, 2016.
77. PELAEZ, V.; DA SILVA, L. R.; ARAUJO, E. B. Regulation of pesticides: A comparative analysis. **Science and Public Policy**, v.40, n.5, p.644. 2013.

78. GUPTA, R. C. **Handbook of toxicology of chemical warfare agents**. Academic Press. 2015. p.
79. KIM, K.; TSAY, O. G.; ATWOOD, D. A.; CHURCHILL, D. G. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents. **Chemical Reviews**, v.111, n.9, p.5345. 2011.
80. CASIDA, J. E.; QUISTAD, G. B. Serine hydrolase targets of organophosphorus toxicants. **Chemico-biological interactions**, v.157, p.277. 2005.
81. PITA, R.; DOMINGO, J. The use of chemical weapons in the Syrian conflict. **Toxics**, v.2, n.3, p.391. 2014.
82. KIRBY, A. J.; NOME, F. Fundamentals of phosphate transfer. **Accounts of chemical research**, v.48, n.7, p.1806. 2015.
83. KIRBY, A. J.; MEDEIROS, M.; OLIVEIRA, P. S.; ORTH, E. S.; BRANDÃO, T. A.; WANDERLIND, E. H.; AMER, A.; WILLIAMS, N. H.; NOME, F. Activating Water: Important Effects of Non-leaving Groups on the Hydrolysis of Phosphate Triesters. **Chemistry-A European Journal**, v.17, n.52, p.14996. 2011.
84. KIRBY, A. J.; HOLLFELDER, F. **From enzyme models to model enzymes**. Royal Society of Chemistry. 2009. p.
85. MELLO, R. S.; ORTH, E. S.; LOH, W.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Polymers Containing Hydroxamate Groups: Nanoreactors for Hydrolysis of Phosphoryl Esters. **Langmuir**, v.27, n.24, p.15112. 2011.
86. DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E.; BUNTON, C. A.; NOME, F. Reactions of bis (2, 4-dinitrophenyl) phosphate with hydroxylamine. **The Journal of organic chemistry**, v.68, n.18, p.7051. 2003.
87. ORTH, E. S.; DA SILVA, P. L.; MELLO, R. S.; BUNTON, C. A.; MILAGRE, H. M.; EBERLIN, M. N.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Suicide nucleophilic attack: Reactions of benzohydroxamate anion with bis (2, 4-dinitrophenyl) phosphate. **The Journal of organic chemistry**, v.74, n.14, p.5011. 2009.
88. SCHROEDER, G. K.; LAD, C.; WYMAN, P.; WILLIAMS, N. H.; WOLFENDEN, R. The time required for water attack at the phosphorus atom of simple phosphodiester and of DNA. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.103, n.11, p.4052. 2006.

89. WOLFENDEN, R. Degrees of difficulty of water-consuming reactions in the absence of enzymes. **Chemical reviews**, v.106, n.8, p.3379. 2006.
90. BROWN, J. M.; BUNTON, C. A.; DIAZ, S.; IHARA, Y. Dephosphorylation in functional micelles. The role of the imidazole group. **The Journal of Organic Chemistry**, v.45, n.21, p.4169. 1980.
91. BRESLOW, R. How Do Imidazole Groups Catalyze the Cleavage of RNA in Enzyme Models and in Enzymes? Evidence from "Negative Catalysis". **Accounts Of Chemical Research** v.24. 1991.
92. KUMARI SHALINI, P. K. S., NITIN KUMAR Imidazole and its biological activities: A review. **Der Chemica Sinica**, v.1. 2010.
93. RAMESAN, M. T. Synthesis, Characterization, and Conductivity Studies of Polypyrrole/Copper Sulfide Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.128, n.3. 2013.
94. RAINES, R. T. Ribonuclease A. **Chemical Reviews**, v.98, n.3, p.1045. 1998.
95. ATTWOOD, P. V.; PIGGOTT, M. J.; ZU, X. L.; BESANT, P. G. Focus on phosphohistidine. **Amino acids**, v.32, n.1, p.145. 2007.
96. BRESLOW, R. Kinetics and mechanism in RNA cleavage. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.90, n.4, p.1208. 1993.
97. MATUSZAK, C.; MATUSZAK, A. Imidazole-Versatile today, prominent tomorrow. **J. Chem. Educ**, v.53, n.5, p.280. 1976.
98. ORTH, E. S.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, V. B.; OLIVEIRA, A. R. M.; OCAMPOS, F. M. M.; BARISON, A. Mechanistic insight on the catalytic detoxification of Paraoxon mediated by imidazole: Furnishing optimum scaffolds for scavenging organophosphorus agents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.403, p.93. 2015.
99. MOSS, R. A.; IHARA, Y. Cleavage of phosphate esters by hydroxyl-functionalized micellar and vesicular reagents. **The Journal of Organic Chemistry**, v.48, n.4, p.588. 1983.
100. DOMINGUES, S. H.; SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites

prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communication**, v.47, n.9, p.2592. 2011.

101. RODRIGO A. MORAES, C. F. M., ERYZA G. CASTRO, WIDO H. SCHREINER, MARCELA M. OLIVEIRA, ALDO J. G. ZARBIN. The Effect of Different Chemical Treatments on the Structure and Stability of Aqueous Dispersion of Iron- and Iron Oxide-Filled Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.22. 2011.

102. WANG, H. L.; O'MALLEY, R. M.; FERNANDEZ, J. E. Electrochemical and chemical polymerization of imidazole and some of its derivatives. **Macromolecules**, v.27, n.4, p.893. 1994.

103. ARTHUR E. MARTELL, R. J. M. **Determination and Use of Stability Constants**. United States of America: VCH Publishers v.1. 1992. p.

104. SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. New York, NY: John Wiley & Sons, v.3. 2001. p.

105. DONG, Z. H.; WEI, Y. L.; SHI, W.; ZHANG, G. A. Characterisation of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes. **Materials Chemistry and Physics**, v.131, n.1-2, p.529. 2011.

106. MÁRIA OMASTOVÁ, M. T., JANA KOVÁROVÁ, JAROSLAV STEJSKAL. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic metals**, v.138. 2003.

107. ZHANG, F.; XIAO, F.; DONG, Z. H.; SHI, W. Synthesis of polypyrrole wrapped graphene hydrogels composites as supercapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v.114, p.125. 2013.

108. TITELMAN, G. I.; GELMAN, V.; BRON, S.; KHALFIN, R. L.; COHEN, Y.; BIANCO-PELED, H. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. **Carbon**, v.43, n.3, 2005/01/01/, p.641. 2005.

109. ARNOLD, U.; WALTER, O.; DÖRING, M. Zinc coordination polymers with 1-(3-aminopropyl)-imidazole as bridging bidentate unit. **Inorganica Chimica Acta**, v.359, n.1. 2006.

110. MARKWORT, L.; KIP, B.; DA SILVA, E.; ROUSSEL, B. Raman Imaging of Heterogeneous Polymers: A Comparison of Global versus Point Illumination. **Applied Spectroscopy**, v.49, n.10, p.1411. 1995.

111. BISSETT, M. A.; BARLOW, A. J.; SHAPTER, J. G.; QUINTON, J. S. Raman Characterisation of Carbon Nanotubes Grown by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition. **Materials Science Forum**, v.700, p.112. 2011.
112. GENDRON, D.; ANSALDO, A.; BUBAK, G.; CESERACCIU, L.; VAMVOUNIS, G.; RICCI, D. Poly(ionic liquid)-carbon nanotubes self-supported, highly electroconductive composites and their application in electroactive devices. **Composites Science and Technology**, v.117, p.364. 2015.
113. TAN, P.; HU, C.; DONG, J.; SHEN, W.; ZHANG, B. Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker. **Physical Review B**, v.64, n.21, p.214301. 2001.
114. NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**, v.19, n.24, p.3980. 2009.
115. FONSACA, J. E.; HOSTERT, L.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. Tailoring multifunctional graphene-based thin films: from nanocatalysts to SERS substrates. **Journal of Materials Chemistry A**, v.5, n.20, p.9591. 2017.
116. MAO, A.; ZHANG, D.; JIN, X.; GU, X.; WEI, X.; YANG, G.; LIU, X. Synthesis of graphene oxide sheets decorated by silver nanoparticles in organic phase and their catalytic activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.73, n.8, p.982. 2012.
117. ORTH, E. S.; FERREIRA, J. G.; FONSACA, J. E.; BLASKIEVICZ, S. F.; DOMINGUES, S. H.; DASGUPTA, A.; TERRONES, M.; ZARBIN, A. J. pKa determination of graphene-like materials: Validating chemical functionalization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.467, p.239. 2016.
118. BOWERS, G. N., JR.; MCCOMB, R. B.; CHRISTENSEN, R. G.; SCHAFFER, R. High-purity 4-nitrophenol: purification, characterization, and specifications for use as a spectrophotometric reference material. **Clinical Chemistry**, v.26, n.6, p.724. 1980.
119. FERREIRA, J. G. L.; GREIN-IANKOVSKI, A.; OLIVEIRA, M. A. S.; SIMAS-TOSIN, F. F.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; ORTH, E. S. A tailored biocatalyst achieved by the rational anchoring of imidazole groups on a natural polymer: furnishing a potential artificial nuclease by sustainable materials engineering. **Chemical communications**, v.51, n.28, p.6210. 2015.



120. TAN, P.; DENG, Y.; ZHAO, Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. **Physical Review B**, v.58, n.9, p.5435. 1998.

121. SCHNITZLER, M. C. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZANDO PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS**. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. p.

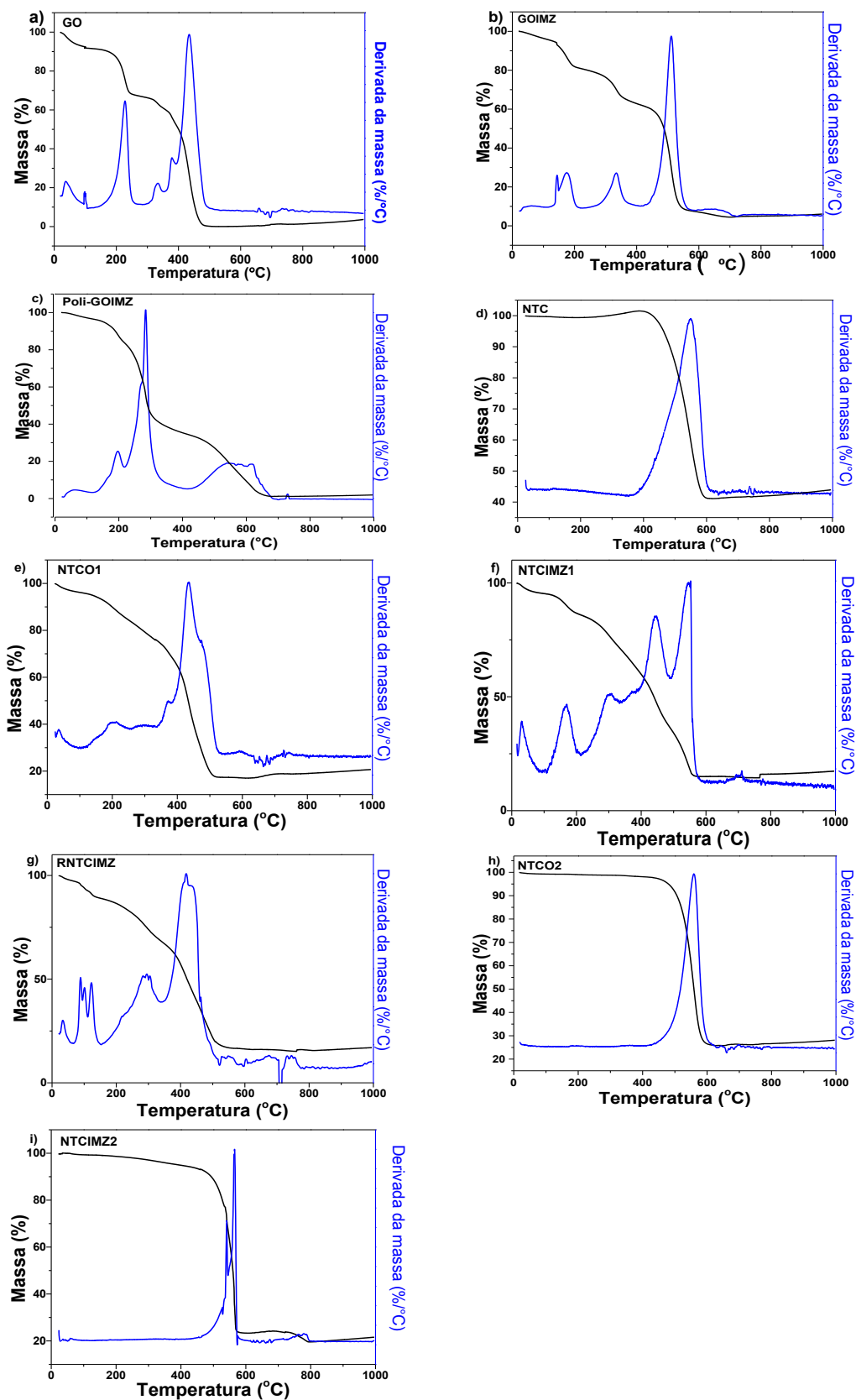
122. NETO, J. O. M.; BELLATO, C. R.; DE SOUZA, C. H.; DA SILVAB, R. C.; ROCHAC, P. A. Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity of Iron Oxide/Carbon Nanotube/Ag-doped TiO<sub>2</sub> Nanocomposites.

123. BOWERS, G. N., JR.; MCCOMB, R. B.; CHRISTENSEN, R. G.; SCHAFFER, R. High-purity 4-nitrophenol: purification, characterization, and specifications for use as a spectrophotometric reference material. **Clinical chemistry**, v.26, n.6, p.724. 1980.

124. ORTH, E. S.; WANDERLIND, E. H.; MEDEIROS, M.; OLIVEIRA, P. S. M.; VAZ, B. G.; EBERLIN, M. N.; KIRBY, A. J.; NOME, F. Phosphorylimidazole Derivatives: Potentially Biosignaling Molecules. **The Journal of Organic Chemistry**, v.76, n.19, p.8003. 2011.

**APÊNDICE I – DTA E TGA DAS AMOSTRAS DERIVADAS DE GO E NTC.**

FIGURA A2 – ANÁLISES DE TGA E DTA PARA: A) GO B) GOIMZ C) POLI-GOIMZ D) NTC E) NTCO1 F) NTCIMZ1 G) RNTCIMZ H) NTCO2 E I) NTCIMZ2



## APÊNDICE II – RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN EM LASER VERMELHO (632,8 NM).

TABELA A1. RESULTADOS DE RAMAN PARA GO

Medida	Banda D			Banda G			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Centro	Altura	Area	Centro	Altura	Area	
1	1355	0,87	157,75	1580	0,64	72,04	2,19
2	1354	0,78	173,24	1579	0,80	97,10	1,78
3	1354	0,84	160,38	1580	0,84	95,40	1,68
4	1354	0,83	124,56	1580	0,85	73,75	1,69
5	1354	0,86	160,61	1579	0,76	90,04	1,78
6	1354	0,80	170,58	1579	0,78	92,39	1,85
7	1354	0,77	197,32	1578	0,83	105,35	1,87
8	1354	0,79	182,12	1579	0,80	97,61	1,87
9	1354	0,77	160,39	1579	0,81	91,02	1,76
<b>Média</b>	<b>1354</b>	<b>0,81</b>	<b>165,21</b>	<b>1579</b>	<b>0,79</b>	<b>90,52</b>	<b>1,83</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,3</b>	<b>0,04</b>	<b>19,96</b>	<b>0,6</b>	<b>0,06</b>	<b>10,98</b>	<b>0,15</b>

TABELA A2. RESULTADOS DE RAMAN PARA GOIMZ

Medida	Banda D			Banda G			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Centro	Altura	Area	Centro	Altura	Area	
1	1348	0,91	191,26	1578	0,77	84,89	2,25
2	1349	0,89	198,07	1577	0,57	83,83	2,36
3	1350	0,89	213,97	1577	0,67	94,12	2,27
4	1351	0,92	215,75	1578	0,68	104,31	2,07
5	1351	0,92	217,26	1579	0,70	99,38	2,19
6	1352	0,92	205,70	1578	0,65	98,01	2,10
7	1351	0,91	225,22	1578	0,72	101,74	2,21
8	1351	0,91	222,07	1578	0,69	99,66	2,23
<b>Média</b>	<b>1350</b>	<b>0,91</b>	<b>211,16</b>	<b>1578</b>	<b>0,68</b>	<b>95,74</b>	<b>2,21</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>1,5</b>	<b>0,01</b>	<b>11,83</b>	<b>0,7</b>	<b>0,06</b>	<b>7,61</b>	<b>0,09</b>

TABELA A3. RESULTADOS DE RAMAN PARA NTC

Medida	Banda D			Banda G			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Centro	Altura	Area	Centro	Altura	Area	
1	1333	0,54	37,41	1583	0,67	34,30	1,09
2	1331	0,70	74,03	1584	0,58	47,89	1,55
3	1333	0,62	51,81	1585	0,73	47,24	1,10
4	1333	0,73	73,19	1585	0,73	55,06	1,33
5	1333	0,58	51,41	1584	0,74	43,91	1,17
6	1334	0,51	38,53	1584	0,65	36,24	1,06
7	1334	0,48	42,34	1584	0,69	41,18	1,03
8	1332	0,67	79,29	1584	0,73	52,92	1,50
<b>Média</b>	<b>1333</b>	<b>0,60</b>	<b>56,00</b>	<b>1584</b>	<b>0,69</b>	<b>44,85</b>	<b>1,23</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,9</b>	<b>0,09</b>	<b>17,07</b>	<b>0,5</b>	<b>0,06</b>	<b>7,41</b>	<b>0,20</b>

TABELA A4. RESULTADOS DE RAMAN PARA NTCO1

Medida	Banda D			Banda G			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Centro	Altura	Area	Centro	Altura	Area	
1	1337	0,69	84,48	1587	0,69	52,54	1,61
2	1337	0,65	77,42	1588	0,63	49,44	1,57
3	1336	0,55	62,58	1587	0,54	41,03	1,53
4	1336	0,68	84,17	1588	0,65	55,99	1,50
5	1337	0,56	63,46	1588	0,58	44,56	1,42
6	1335	0,70	88,77	1588	0,67	54,76	1,62
7	1337	0,67	84,52	1588	0,67	55,47	1,52
8	1336	0,68	84,06	1587	0,68	52,95	1,59
9	1336	0,64	76,51	1587	0,65	48,62	1,57
<b>Média</b>	<b>1336</b>	<b>0,64</b>	<b>78,44</b>	<b>1588</b>	<b>0,64</b>	<b>50,60</b>	<b>1,55</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,5</b>	<b>0,06</b>	<b>9,52</b>	<b>0,5</b>	<b>0,05</b>	<b>5,16</b>	<b>0,06</b>

TABELA A5. RESULTADOS DE RAMAN PARA NTCIMZ1

Medida	Banda D			Banda G			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Centro	Altura	Area	Centro	Altura	Area	
1	1333	0,76	92,50	1585	0,70	51,27	1,80
2	1333	0,73	89,64	1584	0,70	48,78	1,84
3	1332	0,60	77,69	1585	0,49	38,36	2,03
4	1334	0,49	60,98	1585	0,47	34,67	1,76
5	1334	0,76	92,95	1585	0,76	53,87	1,73
6	1333	0,73	88,78	1586	0,61	47,86	1,85
7	1334	0,74	95,36	1586	0,63	48,56	1,96
8	1334	0,76	92,26	1586	0,63	50,28	1,83
<b>Média</b>	<b>1333</b>	<b>0,70</b>	<b>86,27</b>	<b>1585</b>	<b>0,63</b>	<b>46,71</b>	<b>1,85</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,8</b>	<b>0,10</b>	<b>11,54</b>	<b>0,8</b>	<b>0,10</b>	<b>6,64</b>	<b>0,12</b>

TABELA A6. RESULTADOS DE RAMAN PARA RNTCIMZ

Medida	Banda D			Banda G			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Centro	Altura	Area	Centro	Altura	Area	
1	1333	0,49	74,89	1588	0,33	31,30	2,39
2	1333	0,58	92,93	1589	0,39	35,93	2,59
3	1333	0,57	90,34	1589	0,40	36,50	2,48
4	1334	0,62	95,60	1588	0,43	38,95	2,45
5	1335	0,69	121,25	1584	0,43	49,42	2,45
6	1333	0,69	108,83	1590	0,49	45,06	2,42
7	1334	0,62	91,22	1587	0,49	43,74	2,09
8	1334	0,79	112,92	1589	0,57	51,78	2,18
9	1332	0,85	124,47	1591	0,60	51,60	2,41
<b>Média</b>	<b>1333</b>	<b>0,60</b>	<b>93,46</b>	<b>1589</b>	<b>0,42</b>	<b>39,65</b>	<b>2,38</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,9</b>	<b>0,19</b>	<b>29,42</b>	<b>2,3</b>	<b>0,14</b>	<b>11,92</b>	<b>0,07</b>

TABELA A7. RESULTADOS DE RAMAN PARA NTCO2

Medida	Banda D			Banda G			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Centro	Altura	Area	Centro	Altura	Area	
1	1335	0,56	42,36	1585	0,63	35,00	1,21
2	1335	0,62	47,09	1585	0,67	38,64	1,22
3	1334	0,57	43,78	1584	0,69	39,20	1,12
4	1335	0,55	41,41	1584	0,67	36,98	1,12
5	1335	0,49	37,02	1584	0,64	34,32	1,08
6	1335	0,35	25,78	1584	0,53	26,81	0,96
7	1335	0,30	22,03	1584	0,36	19,46	1,13
8	1335	0,27	20,72	1585	0,32	17,28	1,20
9	1335	0,20	14,94	1585	0,22	11,88	1,26
10	1335	0,23	16,40	1584	0,34	17,22	0,95
11	1335	0,51	38,86	1585	0,60	33,52	1,16
<b>Média</b>	<b>1335</b>	<b>0,42</b>	<b>31,85</b>	<b>1584</b>	<b>0,51</b>	<b>28,21</b>	<b>1,13</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,3</b>	<b>0,16</b>	<b>11,98</b>	<b>0,4</b>	<b>0,17</b>	<b>10,02</b>	<b>0,10</b>

TABELA A8. RESULTADOS DE RAMAN PARA NTCIMZ2

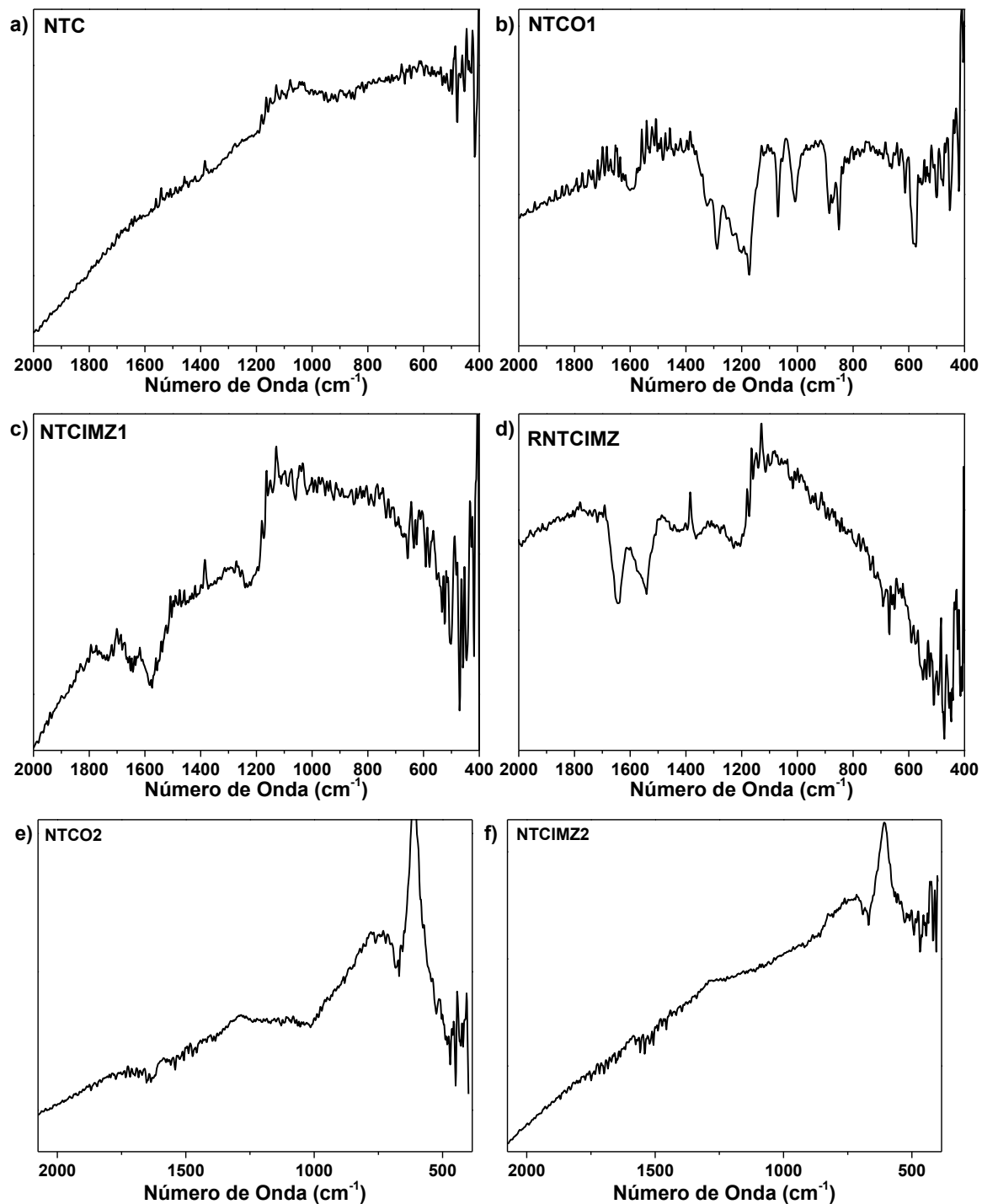
Medida	Banda D			Banda G			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Centro	Altura	Area	Centro	Altura	Area	
1	1335	0,46	41,72	1584	0,63	39,93	1,04
2	1333	0,54	42,39	1584	0,64	36,24	1,17
3	1331	0,49	39,89	1580	0,76	43,13	0,92
4	1329	0,51	40,99	1577	0,74	42,21	0,97
5	1333	0,47	36,85	1582	0,71	38,19	0,96
6	1330	0,37	28,30	1579	0,55	30,51	0,93
7	1330	0,23	19,32	1579	0,33	19,29	1,00
8	1334	0,40	39,04	1584	0,50	32,13	1,21
9	1333	0,52	40,43	1582	0,66	37,51	1,08
<b>Média</b>	<b>1332</b>	<b>0,44</b>	<b>36,55</b>	<b>1581</b>	<b>0,61</b>	<b>35,46</b>	<b>1,03</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>1,8</b>	<b>0,10</b>	<b>7,73</b>	<b>2,4</b>	<b>0,14</b>	<b>7,36</b>	<b>0,09</b>

TABELA A9. RESULTADOS DE RAMAN PÓS-REAÇÃO PARA GOIMZ

Medida	Banda D			Banda G			I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Centro	Altura	Area	Centro	Altura	Area	
1	1352	0,91	205,08	1579	0,67	95,83	2,14
2	1351	0,92	184,28	1578	0,63	94,92	1,94
3	1351	0,90	184,70	1577	0,59	86,26	2,14
4	1348	0,97	176,98	1578	0,61	80,50	2,20
5	1349	0,95	178,04	1577	0,61	83,38	2,14
6	1350	0,93	173,97	1577	0,56	79,28	2,19
7	1350	0,94	182,28	1579	0,59	81,77	2,23
8	1349	0,94	180,94	1578	0,59	75,89	2,38
9	1348	0,98	186,37	1577	0,66	83,59	2,23
10	1349	0,90	216,29	1577	0,63	83,57	2,59
<b>Média</b>	<b>1350</b>	<b>0,93</b>	<b>186,89</b>	<b>1578</b>	<b>0,61</b>	<b>84,50</b>	<b>2,22</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>1,3</b>	<b>0,03</b>	<b>13,36</b>	<b>0,7</b>	<b>0,03</b>	<b>6,39</b>	<b>0,17</b>

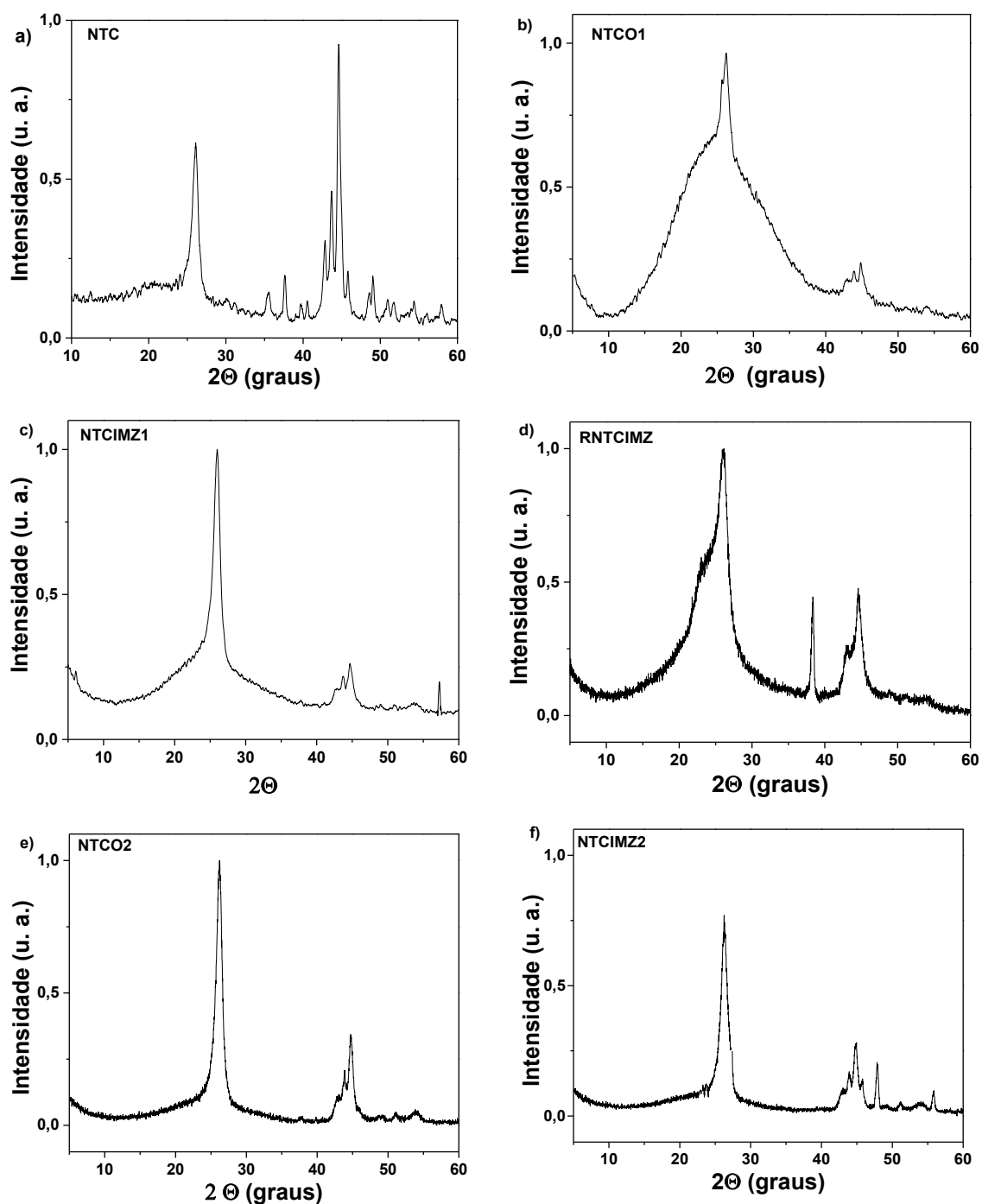
**APÊNDICE III – ESPECTROS DE DRIFT PARA NTC E DERIVADOS**

FIGURA A3 – ESPECTROS DE DRIFT PARA: A) NTC B) NTCO1 C) NTCIMZ1 D) RNTCIMZ E) NTCO2 E F) NTCIMZ2.



## APÊNDICE IV – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X EM VIDRO DAS AMOSTRAS DERIVADAS DE NTC.

FIGURA A1 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X EM VIDRO PARA: A) NTC B) NTCO1 C) NTCIMZ1 D) RNTCIMZ E) NTCO2 E F) NTCIMZ2.



## APÊNDICE V – DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA OS AJUSTES CINÉTICOS

### -Equação para ajuste de reações de 1ª ordem para o produto

Lei de velocidade para reações de primeira ordem ( $A \xrightarrow{k} B$ )

$$v = -k [A] \quad (1)$$

Como a progressão da reação se dá pela variação da concentração do reagente A ou produto B em função do tempo, tem-se que:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (2)$$

Toma-se então a variável [A] como dependente da variável tempo (t) e faz-se a integração de (2):

$$\int_{[A_i]}^{[A_t]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt \rightarrow \ln[A_t] - \ln[A_i] = -kt \quad (3)$$

Mudando (3) para a forma exponencial fica:

$$[A_t] - [A_i] = e^{-kt} \quad [A_t] = [A_i]e^{-kt} \quad (4)$$

Assumindo que a concentração de B no tempo infinito seja igual à concentração inicial de A, (4) fica da seguinte forma:

$$[B_t] = [A_i](1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

Como as leituras são feitas em equipamento de UV-vis, é necessário correção da absorbância para concentração, a partir da lei de Lambert-Beer de onde se obtém a Equação 1.

$$A = c\epsilon[B] \rightarrow A = A_0 + (1 + e^{-k t}) * (A_0 - A_i) \quad (6)$$

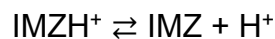
### -Equação para ajuste de perfil de pH versus $k_{obs}$

Sabe-se que a constante de velocidade observada para uma reação de DEDNPP com imidazol por exemplo, é uma composição da constante de hidrólise espontânea ( $k_0$ ), da constante de hidrólise alcalina ( $k_{OH}$ ) e da constante da reação nucleofílica ( $k_n$ ), estas últimas dependentes da concentração de  $OH^-$  e de nucleófilo no meio.

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH}[OH^-] + k_n[nu] \quad (7)$$

Para espécies como o NTCIMZ2 e RNTCIMZ, o imidazol presente só consegue atuar como nucleófilo em sua forma neutra (desprotonada), dado pelo seguinte equilíbrio:





$$K_a = \frac{[\text{IMZ}][\text{H}^+]}{[\text{IMZH}^+]} \quad (8)$$

O método de obter a concentração da espécie nucleofílica está em encontrar uma expressão que descreva sua fração molar ( $\alpha$ ):

$$\alpha_{imz} = \frac{[\text{IMZ}]}{[\text{IMZ}] + [\text{IMZH}^+]} \quad (9)$$

A expressão (9) pode ser simplificada à:

$$\alpha_{IMZ} = \frac{[\text{IMZ}]}{[\text{IMZH}^+]} + 1 \quad (10)$$

Dividindo (9) por  $[\text{H}^+]$  e substituindo em (10), tem-se:

$$\alpha_{IMZ} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} + 1 \quad (11)$$

Desta forma, a concentração da espécie nucleofílica no meio depende da seguinte expressão:

$$\left( \left( \frac{K_a}{[\text{H}^+]} + 1 \right) C \right) \quad \text{onde } C \text{ é a concentração total de imidazol no meio} \quad (12)$$

Assim, a equação (7) torna-se a Equação 2-a utilizada nesse trabalho:

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH}[\text{OH}^-] + k_n \left( \left( \frac{K_a}{[\text{H}^+]} + 1 \right) C \right) \quad (13)$$

Em casos onde a espécie é um nucleófilo ambidentado, com duas espécies reativas, considera-se dois equilíbrios de protonação, obtém-se a Equação 2-b:

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH}[\text{OH}^-] + C \left( k_{n1} \left( \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} \right) + k_{n2} \left( \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} + 1 \right) \right) \quad (14)$$