

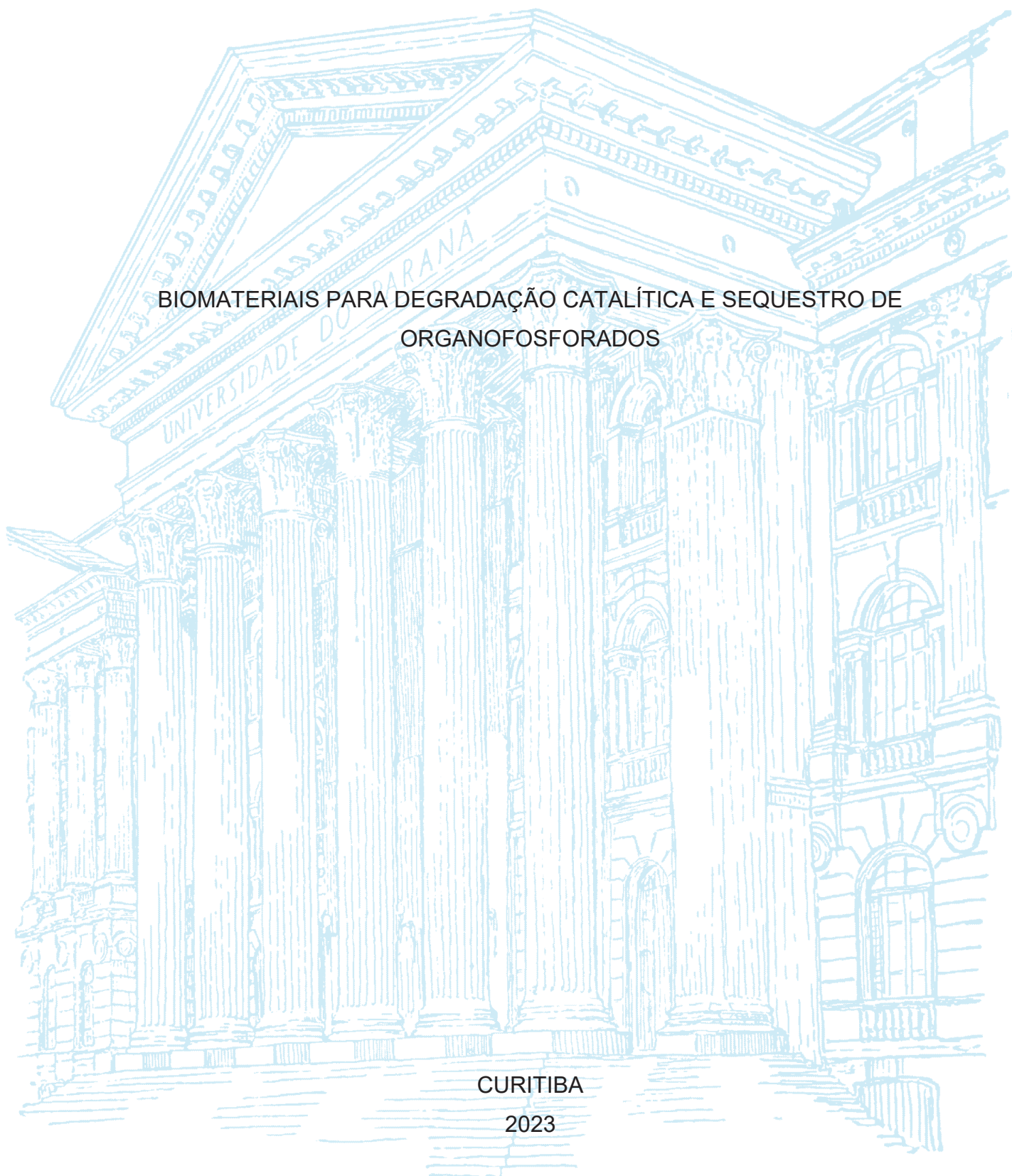
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOSÉ GUILHERME LOPES FERREIRA

BIOMATERIAIS PARA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA E SEQUESTRO DE
ORGANOFOSFORADOS

CURITIBA

2023



JOSÉ GUILHERME LOPES FERREIRA

BIOMATERIAIS PARA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA E SEQUESTRO DE
ORGANOFOSFORADOS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profª Drª. Elisa Souza Orth

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Ferreira, José Guilherme Lopes
Biomateriais para degradação catalítica e sequestro de organofosforados /
José Guilherme Lopes Ferreira. – Curitiba, 2023.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Elisa Souza Orth

1. Compostos organofosforados. 2. Arroz. 3. Camarão. 4. Amidoximas. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Orth, Elisa Souza. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JOSÉ GUILHERME LOPES FERREIRA** intitulada: **BIOMATERIAIS PARA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA E SEQUESTRO DE ORGANOFOSFORADOS**, sob orientação da Profa. Dra. ELISA SOUZA ORTH, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 03 de Abril de 2023.

Assinatura Eletrônica

04/04/2023 10:30:02.0

ELISA SOUZA ORTH

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

12/04/2023 10:33:03.0

MARCELO GONÇALVES MONTES D'OCA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

05/04/2023 20:35:53.0

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

05/04/2023 14:52:37.0

RENAN BORSOI CAMPOS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

05/04/2023 10:47:42.0

FERNANDA FOGAGNOLI SIMAS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3006 - E-mail: cpgquim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 272223

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prpg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 272223

AGRADECIMENTOS

À professora Elisa Orth por 11 anos de muito aprendizado, dedicação e paciência que vão muito além da orientação.

Ao Willian Hideki Takarada por toda colaboração experimental nesses 6 anos de pós-graduação.

Aos meus pais, familiares e amigos que muito apoiaram durante toda a vida.

Aos professores Fernanda Fogagnoli Simas, Marcelo Gonçalves Montes D'Oca e Rilton Freitas pelas contribuições no exame de qualificação de doutorado.

Aos professores Fernanda Fogagnoli Simas, Izabel Riegel-Vidotti, Marcelo Gonçalves Montes D'Oca e Renan Borsoi pelas contribuições na defesa dessa tese de doutorado.

Aos professores formais e informais com quem tive a honra de aprender. Aos amigos do GCC e GPMIN pelo apoio científico e não científico durante todos esses anos.

Ao Departamento de Química da UFPR, Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, ao Laboratório Multiusuários de Infravermelho da UFPR e Centro de RMN da UFPR, bem como seus técnicos pelas análises.

À UFPR e seus técnicos, professores e alunos que fazem dessa universidade o que tenho orgulho de chamar de segunda casa.

À UTFPR onde tive o privilégio de trabalhar, em especial à equipe da Pró-Reitoria de Graduação e Educação Profissional e aos professores Gilberto, Luís Maurício, Guilherme e Jean-Marc.

À Polícia Científica do Paraná, em especial a equipe da Academia de Ciências Forenses, da Unidade de Execução Técnica de Pato Branco (daí) e todos os amigos que fiz durante o curso de formação.

A todos que por um lapso de memória posso ter esquecido, mas que contribuíram de alguma forma com o desenvolvimento deste trabalho e de anteriores. Aos órgãos de fomento pelo apoio financeiro na execução desse projeto.

O machado esquece, mas a árvore recorda. (Provérbio Anônimo)

RESUMO

A casca de arroz (CA) e a casca de camarão (CC) são resíduos contendo celulose e quitina, respectivamente, com grande potencial de aplicação, porém tendo o descarte como principal destino. Já os organofosforados são uma classe de compostos amplamente empregados como pesticidas e armas químicas e com alta estabilidade e toxicidade aguda. Esses compostos podem ser clivados por alfa-nucleófilos, como as amidoximas, a compostos menos tóxicos ou ainda sequestrados. Uma abordagem nesse sentido é a funcionalização covalente de materiais contendo polissacarídeos com grupos alfa-nucleófilos e seu uso na detoxificação de organofosforados em diferentes solventes. O objetivo desse trabalho foi obter materiais sustentáveis derivados da CA/CC funcionalizados com amidoximas para a degradação e sequestro de organofosforados em diferentes solventes. Para a síntese desses materiais, as hidroxilas da celulose da CA e da quitina da CC foram cianoetiladas pelo método NaOH/uréia/acrilonitrila. Por fim, as amostras com nitrilas foram funcionalizadas com amidoximas, gerando as amostras finais CAAMI e CCAMI, respectivamente. As amostras foram caracterizadas e as funcionalizações confirmadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia, titulação potenciométrica, análise termogravimétrica, infravermelho por transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear (RMN). A reatividade das amostras foi avaliada com os organofosforados 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) e o pesticida Paraoxon e acompanhada por espectroscopia UV-Vis e RMN. O estudo do DEDNPP com a CAAMI/CCAMI foi feito nos solventes H₂O, acetonitrila (ACN), dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, etanol e n-hexano. Em H₂O e nas frações H₂O/ACN e H₂O/DMSO, as CAAMI/CCAMI atuaram como catalisadores, com incrementos catalíticos da ordem de 10³-10⁴ vezes superiores que a reação não catalisada. A neutralização catalítica levou a produtos menos tóxicos por apenas um caminho reacional, *i.e.* sendo seletivo. Já em ACN e acetona as amostras se comportaram como sequestrantes com o DEDNPP, com uma capacidade de sequestro da ordem de 10⁻⁵ mol g⁻¹ de fosforila sequestrada por grama de amostra. Ainda, o comportamento de sequestro foi reversível ao trocar o solvente da amostra sequestrada por H₂O, o que permite a aplicação na separação do organofosforado e de seu grupo de saída de um meio reacional e posterior destinação final em outro. Por fim, as amostras CAAMI/CCAMI foram testadas com o pesticida real Paraoxon e foi observada uma reação envolvendo dois mecanismos diferentes: (i) o ataque majoritário ao centro de fósforo, algo desejado e esperado pra esse organofosforado; e (ii) um ataque a etila, mecanismo minoritário e incomum para este organofosforado. Em conclusão, os biomateriais atuaram com duas importantes funções: degradação e sequestro do DEDNPP e Paraoxon, sendo o comportamento da amostra modulado pela simples troca do solvente do meio reacional. Os resultados são promissores para área de segurança química ao permitir a degradação rápida de organofosforados ou sua separação mecânica de forma simples e barata do meio reacional líquido.

Palavras-chave: Casca de arroz. Casca de Camarão. Organofosforados. Amidoximas. Contaminantes emergentes.

ABSTRACT

Rice husk (CA) and shrimp husk (CC) are residues containing cellulose and chitin, respectively, with great potential for application, but with disposal as the main destination. Regarding organophosphates, they belong to a class of compounds widely used as pesticides and chemical weapons with high stability and acute toxicity. These compounds can be cleaved by alpha-nucleophiles, such as amidoximes, to less toxic compounds or even scavenged by them. One approach in this context is the covalent functionalization of materials containing polysaccharides with alpha-nucleophilic groups and their use in the detoxification of organophosphates in different solvents. The objective of this work was to obtain sustainable materials derived from CA/CC functionalized with amidoximes for the detoxification/scavenging of organophosphates in different solvents. In order to synthesize these materials, the hydroxyls of cellulose in CA and of chitin in CC were cyanoethylated by the NaOH/urea/acrylonitrile method. Finally, the samples with nitriles were functionalized with amidoximes, generating the final samples CAAMI and CCAMI, respectively. The samples were characterized by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, potentiometric titration, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared and nuclear magnetic resonance (RMN). The reactivity of the samples was evaluated with the organophosphates 2,4-dinitrophenyl phosphate (DEDNPP) and the pesticide Paraoxon and monitored by UV-Vis and NMR spectroscopy. The study of DEDNPP with CAAMI/CCAMI was carried out in the solvents H₂O, acetonitrile (ACN), dimethyl sulfoxide (DMSO), acetone, ethanol and n-hexane. In H₂O and in the H₂O/ACN and H₂O/DMSO fractions, the samples acted as catalysts, with catalytic increments in the order of 10³-10⁴-fold compared to non-catalyzed reactions. The catalytic neutralization led to less toxic products by only one reaction pathway, *i.e.* being selective. On the other hand, in ACN and acetone, the samples behaved as scavengers with DEDNPP, with a scavenging capacity of around 10⁻⁵ mol g⁻¹ of phosphoryl scavenged per gram of sample. Furthermore, the scavenging behavior was reversible when changing the solvent of the scavenged sample for H₂O, which allows its application in the separation of organophosphate and its leaving group from a reaction medium and subsequent final destination in another one. Finally, CAAMI and CCAMI were tested with the real pesticide Paraoxon and a reaction involving two different mechanisms was observed: (i) the major attack on the phosphorus center, a desired and expected mechanism for this organophosphate; and (ii) an attack on ethyl group, a minor and unusual mechanism for this organophosphate. In conclusion, the biomaterials acted with two important functions: degradation and sequestration of DEDNPP and Paraoxon, with the behavior of the sample being modulated by the simple change of solvent in the reaction medium. The results are promising for the area of chemical security, by allowing the rapid degradation of organophosphates or their mechanical separation in a simple and inexpensive way from the liquid reaction medium.

Keywords: Rice husk. Shrimp Shell. Organophosphates. Amidoximes. Emerging contaminants.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA POLIMÉRICA DA CELOBIOSE, EM QUE n É O NÚMERO DE UNIDADES REPETITIVAS NA CADEIA ³	18
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS NÍVEIS HIERÁRQUICOS ENTRE AS DIFERENTES ESTRUTURAS FORMADAS PELA CELULOSE NA PAREDE CELULAR DOS VEGETAIS.	19
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA POLIMÉRICA DA (a) QUITINA E (b) QUITOSANA, EM QUE n É O NÚMERO DE UNIDADES REPETITIVAS NA CADEIA POLIMÉRICA.	22
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS NÍVEIS HIERÁRQUICOS ENTRE AS DIFERENTES ESTRUTURAS FORMADAS PELA QUITINA NO EXOESQUELETO DOS CRUSTÁCEOS.	23
FIGURA 5 – ESQUEMA DE REAÇÕES DE: (I) OXIDAÇÃO POR TEMPO DAS HIDROXILAS PRIMÁRIAS DA CELULOSE E QUITINA; (II) DESACETILAÇÃO DA QUITINA À QUITOSANA; (III) FUNCIONALIZAÇÃO DAS HIDROXILAS À AMIDOXIMAS NA QUITINA; (IV) CROSSLINKING DA CELULOSE UTILIZANDO GLUTARALDEÍDO; (V) CARBOXIMETILAÇÃO DA CELULOSE; E (VI) GRAFTING DE ÁCIDO POLIACRÍLICO NA CELULOSE.	26
FIGURA 6 – ESTRUTURAS DE ALGUNS ALFA-NUCLEÓFILOS EM QUE R_1 , R_2 E R_3 PODEM SER UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO, UM GRUPO ALQUILA E/OU UM GRUPO AROMÁTICO.	27
FIGURA 7 – PLOT DE BRONSTED PARA A REAÇÃO ENTRE O ORGANOFOSFORADO DEDNPP (ATAQUE APENAS AO P) E DIVERSAS CLASSES DE NUCLEÓFILOS.	28
FIGURA 8 – ESQUEMA DE REAÇÕES ENTRE O BHA E O BDNPP EVIDENCIANDO O ATAQUE SUICIDA NOS DOIS CAMINHOS REACIONAIS.	29
FIGURA 9 – (a) EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE; (b) TAUTOMERIA; E (c) ISOMERIA Z-E DA AMIDOXIMA.	30
FIGURA 10 – DEGRADAÇÃO DO GD E VX PELA PAM ACOMPANHADA POR RMN DE ³¹ P.	31

FIGURA 11 – (A) PMI COM AMIDOXIMAS E Zn UTILIZANDO PARAOXON COMO TEMPLATE DO SÍTIO CATALÍTICO (II) (B) MECANISMO DE CATÁLISE DO PMI E O PARAOXON; (C) ^{31}P NMR DA REAÇÃO ENTRE O PARAOXON E O PMI.	32
FIGURA 12 – ÁCIDOS FOSFÓRICO, FOSFÔNICO E FOSFÍNICO E EXEMPLOS DE ORGANOFOSFORADOS UTILIZADOS COMO PESTICIDAS E ARMAS QUÍMICAS.....	33
FIGURA 13 – USO MÉDIO DE PESTICIDAS POR ÁREA DE CULTIVO (kg/ha) NO PERÍODO DE 2010-2020.	35
FIGURA 14 – REAÇÕES ENTRE A HIDROXILAMINA E SEUS DERIVADOS METILADOS NA REAÇÃO COM O BDNPP EM MEIO AQUOSO.....	36
FIGURA 15 – ESQUEMA DE HIDRÓLISE DO VX EM MEIO AQUOSO EM DIFERENTES pH's.	37
FIGURA 16 – (A) CA MODIFICADA COM ÁCIDOS HIDROXÂMICOS NA FORMA COLOIDAL (SRHHDA) E SÓLIDA (IRHHDA); (B) INCREMENTOS CATALÍTICOS NA REAÇÃO COM DEDNPP; E (C) ESQUEMA DA REAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS E OS ORGANOFOSFORADOS DEDNPP E PARAOXON.	38
FIGURA 17 – REAÇÃO ENTRE A 4-PIRIDINA AMIDOXIMA E OS ORGANOFOSFORADOS UTILIZADOS COMO ARMAS QUÍMICAS CICLOSARIN, TABUN E VX EM CLOROFÓRMIO.....	40
FIGURA 18 – (I) AMOSTRAS FUNCIONALIZADAS COM ALFA-NUCLEÓFILOS A PARTIR DA CELULOSE (CA) E QUITINA (CC) E APLICADOS COMO (II) BIOCATALISADORES E BIOSEQUESTRANTES PARA ORGANOFOSFORADOS.	44
FIGURA 19 – (a) CIANOETILAÇÃO DA CANaOH E DA (b) CCNaOH PELO MÉTODO NaOH/URÉIA/H ₂ O E ACRILONITRILA.	48
FIGURA 20 – REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS CIANOETILADAS COM GRUPOS AMIDOXIMA (A) CAAMI E (B) CCAMI.	49
FIGURA 21 – ESPECTROS UV-VIS DO 2,4-DNP E CURVAS CONCENTRAÇÃO DE 2,4-DNP VERSUS ABSORBÂNCIA EM 425 nm A 21 °C PARA (A) ACN E (B) ACETONA.	53
FIGURA 22 – FOTOS DAS AMOSTRAS CA, CC E SUAS DERIVADAS.	55

FIGURA 23 – ESQUEMA DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA E CC.....	56
FIGURA 24 – (a) ESQUEMA DO MECANISMO DA REAÇÃO DE CIANOETILAÇÃO DE HIDROXILAS, E (b) ESQUEMA DA CELULOSE E (c) QUITINA PARCIALMENTE CIANOETILADAS.....	57
FIGURA 25 – (a) ESQUEMA DO MECANISMO DA REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS NITRILAS A AMIDOXIMAS (b) DA CACN E (c) DA CCCN.	58
FIGURA 26 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA.....	60
FIGURA 27 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC.	61
FIGURA 28 – IMAGENS DE EDS EM CAMADAS PARA AS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA.	63
FIGURA 29 – IMAGENS DE EDS EM CAMADAS PARA AS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC.	64
FIGURA 30 – ESQUEMA DE EQUILÍBRIOS PROPOSTOS PARA OS GRUPOS IONIZÁVEIS DA CAAMI.....	66
FIGURA 31 – TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DA CACN (12,1 mg) E CAAMI (12,9 mg), AMBAS A 25 °C, UTILIZANDO KOH $1,03 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹	67
FIGURA 32 – ESQUEMA DE EQUILÍBRIOS PROPOSTOS PARA OS GRUPOS IONIZÁVEIS DA CAAMI.....	67
FIGURA 33 – TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DA CCCN (9,90 mg) E CCAMI (9,94 mg), AMBAS A 25 °C, UTILIZANDO KOH $1,03 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹	68
FIGURA 34 – TGA (A) E DTG (B) EM AR SINTÉTICO COM FLUXO DE 100 mL min ⁻¹ DE AR SINTÉTICO E UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE 5 °C min ⁻¹ PARA AS AMOSTRAS CA E CANaOH ^{96,98} E CACN E CAAMI.	70
FIGURA 35 – FTIR EM MODO ATR PARA AS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA DE 4000 À 600 cm ⁻¹ (A) E DE 1800 À 600 cm ⁻¹ (B).....	73
FIGURA 36 – FTIR EM MODO ATR PARA AS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC DE 4000 À 600 cm ⁻¹ (A) E DE 1800 À 600 cm ⁻¹ (B).....	76
FIGURA 37 – ESQUEMA DE HIDRÓLISE DA CELULOSE E QUITOSANA NAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA E CC, RESPECTIVAMENTE.....	78
FIGURA 38 – ESPECTROS DE RMN DE ¹³ C (50 MHz) EM 51/39/10% H ₂ SO ₄ /H ₂ O/D ₂ O DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA.	79

FIGURA 39 – ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C (50 MHz) EM 51/39/10% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC.	80
FIGURA 40 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO TRIÉSTER DE FOSFATO DEDNPP/PARAOXON EM DIETIL FOSFATO E 2,4-DNP/4-NP.	82
FIGURA 41 – ESPECTROS UV-VIS PARA A REAÇÃO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ COM ~5 mg DAS AMOSTRAS CAAMI EM PH 6,91 (A) E CCAMI EM PH 6,96 (B), AMBAS A 21 °C; CURVA CINÉTICA EM 400 nm PARA A CAAMI (C) E CCAMI (D); E CURVA CINÉTICA EM 270 nm PARA CAAMI (E) E CCAMI (F).....	83
FIGURA 42 – PERFIL DE k_{obs} VERSUS pH PARA A REAÇÃO DE ~5 mg DE CAAMI/CCAMI COM DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ E REAÇÃO ESPONTÂNEA DO DEDNPP EM H_2O^{157} , TODAS A 21 °C.....	85
FIGURA 43 – CAMINHOS REACIONAIS PARA O SUBSTRATO DEDNPP COM AS AMOSTRAS CAAMI E CCAMI EM MEIO AQUOSO.....	85
FIGURA 44 – CONSTANTES CATALÍTICAS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg CCAMI (B) DURANTE 3 CICLOS DE CATÁLISE COM O SUBSTRATO DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ A 21°C.....	87
FIGURA 45 – ESQUEMA PROPOSTO DE ATAQUE NUCLEOFÍLICO PELA AMIDOXIMA NEUTRA AO ORGANOFOFORADO DEDNPP EM ÁGUA.....	88
FIGURA 46 – ESQUEMA PROPOSTO PARA A REAÇÃO ENTRE O DEDNPP E AS AMIDOXIMAS PROTONADAS NAS AMOSTRAS CAAMI/CCAMI.	89
FIGURA 47 – ESPECTROS DE UV-VIS PARA A REAÇÃO ENTRE O PARAOXON $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ E ~5 mg DE CAAMI EM PH 9,06 (A) E ~5 mg DE CCAMI EM pH 9,13 (B), AMBAS A 21°C; E CURVA CINÉTICA EM 400 nm PARA A CAAMI (C) E A CCAMI (D).....	90
FIGURA 48 – ESQUEMA DOS MECANISMOS PROPOSTOS PARA A REAÇÃO ENTRE A AMIDOXIMA NAS AMOSTRAS CAAMI/CCAMI E O PARAOXON EM MEIO AQUOSO.....	91
FIGURA 49 – ESPECTROS DE UV-VIS PARA A REAÇÃO EM ACN ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ COM ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg DE	

CCAMI (B), AMBAS A 21 °C; E RESPECTIVAS CURVAS CINÉTICAS EM 425 nm PARA A CAAMI (C) E CCAMI (D).....	93
FIGURA 50 – ESPECTROS DE UV-VIS PARA A REAÇÃO EM DMSO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ COM ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg CCAMI (B), AMBAS A 21 °C; E RESPECTIVAS CURVAS CINÉTICAS EM 425 nm PARA A CAAMI (C) E CCAMI (D).....	94
FIGURA 51 – ESPECTROS DE UV-VIS PARA A REAÇÃO EM n-HEXANO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ E ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg DE CCAMI (B), AMBAS A 21°C; CURVA CINÉTICA EM 330 nm PARA A CAAMI (C) E A CCAMI (D); E CURVA CINÉTICA EM 260 nm PARA A CAAMI (E) E A CCAMI (F).	95
FIGURA 52 – ESQUEMA PROPOSTO PARA A REAÇÃO ENTRE O DEDNPP E AS AMIDOXIMAS NEUTRAS NAS AMOSTRAS CAAMI/CCAMI NOS SOLVENTES ACN, DMSO, ACETONA, ETANOL E n-HEXANO.	96
FIGURA 53 – CURVAS CINÉTICAS PARA A REAÇÃO EM MEIO AQUOSO pH 8 ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ E ~5 mg DE CAAMI APÓS A REAÇÃO EM ACN (A) E DMSO (B) E ~5 mg DE CCAMI APÓS A REAÇÃO EM ACN(C) E DMSO (D), TODAS A 21 °C.	98
FIGURA 54 – PERFIL DE k_{obs} PARA A REAÇÃO ENTRE DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ E ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg DE CCAMI (B), AMBOS EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE H ₂ O/DMSO, AMBOS A 21°C..	100
FIGURA 55 – PERFIL DE k_{obs} PARA A REAÇÃO ENTRE DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ E ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg DE CCAMI (B), AMBOS EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE H ₂ O/ACN, AMBOS A 21°C.	101
FIGURA 56 – ESQUEMA PROPOSTO PARA A REAÇÃO ENTRE O DEDNPP E AS AMIDOXIMAS NEUTRAS NAS AMOSTRAS CAAMI/CCAMI.	103
FIGURA 57 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ¹ H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ E ~1,2 mg DE CAAMI EM H ₂ O/D ₂ O 90/10 v/v, A 21°C.	104
FIGURA 58 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ¹ H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ E ~1,2 mg CCAMI EM H ₂ O/D ₂ O 90/10 v/v, A 21°C.	105

FIGURA 59 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C	106
FIGURA 60 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C	107
FIGURA 61 – ESPECTRO DE RMN ^{31}P (80 MHz) DURANTE 24 HORAS PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C	109
FIGURA 62 - ESPECTRO DE RMN ^{31}P (80 MHz) DURANTE 24 HORAS PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C	109
FIGURA 63 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO PARAOXON $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C	112
FIGURA 64 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO PARAOXON $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C	113
FIGURA 65 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM ACN/ACN- D_3 APÓS 1, 2 E 7 DIAS E APÓS 8 DIAS EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ APÓS LAVAGEM DA AMOSTRA, A 21°C	116
FIGURA 66 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM ACN/ACN- D_3 APÓS 1, 2 E 7 DIAS E APÓS 8 DIAS EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ APÓS LAVAGEM DA AMOSTRA, A 21°C	117

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ABSORTIVIDADE MOLAR DO 2,4-DNP NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 425 nm NOS SOLVENTES ACN E ACETONA A 21 °C. ..53	53
TABELA 2 – PORCENTAGENS ATÔMICAS RELATIVAS (%AT) E DESVIO PADRÃO DA MEDIDA (σ) PARA AS AMOSTRAS CA, CANaOH, CACN , CAAMI, CC, CCNaOH, CCCN e CCAMI.....65	65
TABELA 3 – pK_a 's OBTIDOS PELO AJUSTE DAS TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS PELO BEST7.68	68
TABELA 4 – EVENTOS DE PERDA DE MASSA E INTERVALO DE TEMPERATURA DOS EVENTOS PARA AS AMOSTRAS CA E CANaOH DA LITERATURA ⁹⁸ E PARA AS AMOSTRAS CACN E CAAMI.71	71
TABELA 5 – PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO DE FTIR NAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA.74	74
TABELA 6 – PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO DE FTIR NAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC.77	77
TABELA 7 – DESLOCAMENTOS $\delta^{13}C$ (ppm) EM RELAÇÃO AO PADRÃO TMSP (0 ppm) PARA OS MONÔMEROS DE α E β -D-GLUCOSE E α E β -D-GLUCOSAMINA EM 51/39/10% H ₂ SO ₄ /H ₂ O/D ₂ O PRESENTES NAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA E CC, RESPECTIVAMENTE.....78	78
TABELA 8 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS DO AJUSTE DO PERFIL CINÉTICO DAS AMOSTRAS CAAMI E CCAMI COM O DEDNPP EM ÁGUA A 21 °C.....87	87
TABELA 9 – QUANTIDADE DE FOSFORILA SEQUESTRADA PELA CAAMI/CCAMI (mol g ⁻¹) NOS SOLVENTES ACN E ACETONA, TODOS A 21 °C.....96	96
TABELA 10 – RESUMO DO COMPORTAMENTO OBSERVADO POR UV-VIS DAS AMOSTRAS CAAMI E CCAMI COM O DEDNPP DE ACORDO COM O SOLVENTE (OU MISTURA DE SOLVENTES) DO MEIO REACIONAL.103	103
TABELA 11 – DESLOCAMENTOS δ^1H EM RELAÇÃO AO PADRÃO TMSP (0 ppm) E ^{31}P EM RELAÇÃO AO PADRÃO H ₃ PO ₄ EM D ₂ O 85% m/m (0 ppm) PARA O DEDNPP, DED E 2,4-DNP EM H ₂ O/D ₂ O 90/10 v/v.110	110

TABELA 12 – DESLOCAMENTOS δ ^1H EM RELAÇÃO AO PADRÃO TMSP (0 ppm)	
E ^{31}P EM RELAÇÃO AO PADRÃO H_3PO_4 EM D_2O 85% m/m (0 ppm)	
PARA O PARAOXON, DED E 4-NP EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v.	114

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

2,4-DNP	- 2,4-dinitrofenolato
4-NP	- 4-nitrofenolato
4-PAO	- 4-piridina amidoxima
4-PPAM	- iodeto de O-(isopropil metil fosfonato)-4-formil-1-metilpiridínio oxima
ACN	- Acetonitrila
ACN-D ₃	- Acetonitrila deuterada
ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	- Refletância Total Atenuada, do inglês <i>Attenuated Total Reflectance</i>
BDNPP	- Bis-(2,4-dinitrofenil) fosfato
BHA	- Benzohidroxamato
CA	- Casca de arroz
CAAMI	- CACN após funcionalização com amidoximas
CACN	- CANaOH após reação de cianoetilação
CANaOH	- CA após tratamento alcalino com NaOH
CC	- Casca de camarão
CCAMI	- CCCN após funcionalização com amidoximas
CCCN	- CCNaOH após reação de cianoetilação
CCNaOH	- CC após tratamento ácido com HCl e alcalino com NaOH
D ₂ O	- Água deuterada ou óxido de deutério
DED	- Dietilfosfato
DEDNPP	- Dietil 2,4-nitrofenil fosfato
DFP	- Di-isopropil fluorofosfato
DMSO	- Dimetilsulfóxico
DNA	- Ácido desoxirribonucleico
DTG	- Derivada da curva termogravimétrica
EDS	- Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EtDNPP	- etil 2,4-dinitrofenil fosfato
EtNPP	- etil 4-nitrofenil fosfato
ϵ	- Absortividade molar
FAO/STAT	- Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, do inglês <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>

FTIR	- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GB	- Sarin
GCC-UFPR	- Grupo de Catálise e Cinética da UFPR
GD	- Soman
k_0	- Constante de hidrólise espontânea em água
k_{cat}	- Constante de velocidade da reação catalisada pelos diversos grupos presentes
$k_{n\grave{a}o}$	- Constante de velocidade da reação não catalisada
k_{obs}	- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada
k_{OH}	- Constante de velocidade de hidrólise alcalina
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
OPCW	- Organização para a Proibição de Armas Químicas, do inglês <i>Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons</i>
PAM	- Poliacriloamidoxima
pKa	- Cologaritmo da constante de ionização
PMI	- Polímero molecularmente impresso
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
RNA	- Ácido ribonucléico
$t_{1/2}$	- Tempo de meia vida da reação
TGA	- Curva termogravimétrica
THF	- Tetrahidrofurano
TMSP	- Ácido 2,2,3,3-d4-3-trimetilsilil-propiónico
UV-Vis	- Espectroscopia na região do ultravioleta e visível
σ	- Desvio padrão da medida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 POLISSACARÍDEOS	18
2.1.1 Celulose	18
2.1.2 Quitina	21
2.1.3 Modificação química de polissacarídeos	24
2.2 ALFA-NUCLEÓFILOS	27
2.2.1 Amidoximas	30
2.3 ORGANOFOSFORADOS	33
2.3.1 Degradação e sequestro de organofosforados por alfa-nucleófilos	35
3 JUSTIFICATIVA.....	41
4 OBJETIVOS.....	44
4.1 OBJETIVO GERAL	44
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
5 MATERIAL E MÉTODOS	46
5.1 MATERIAIS	46
5.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS	46
5.2.1 Tratamento alcalino da CA	46
5.2.2 Tratamento ácido e alcalino da CC	46
5.2.3 Cianoetilação das amostras	47
5.2.4 Funcionalização com amidoximas.....	48
5.3 CARACTERIZAÇÃO	49
5.4 ESTUDO COM ORGANOFOSFORADOS	50
5.4.1 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA	50
5.4.2 ESTUDO MECANÍSTICO DO SEQUESTRO	52
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
6.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS	55
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	59
6.2.1 MEV.....	59
6.2.2 EDS	61
6.2.3 Titulações potenciométricas	65
6.2.4 Termogravimetria	68

6.2.5 FTIR	71
6.2.6 ¹³ C RMN	77
6.2.7 Conclusões parciais da caracterização	80
6.3 ESTUDO DOS MATERIAIS COM ORGANOFOSFORADOS	81
6.3.1 Estudo catalítico das amostras em meio aquoso com o DEDNPP acompanhadas por UV-vis	82
6.3.2 Estudo cinético das amostras em meio aquoso com o Paraoxon acompanhadas por UV-vis	89
6.3.3 Estudo do sequestro do DEDNPP em outros solventes acompanhadas por UV- vis	91
6.3.4 Estudo mecanístico por RMN da atividade catalítica das amostras em meio aquoso com DEDNPP	103
6.3.5 Estudo mecanístico por RMN das amostras em meio aquoso com o Paraoxon	110
6.3.6 Estudo mecanístico por RMN do sequestro do DEDNPP pelas amostras em ACN	115
6.3.7 Conclusões parciais do estudo com organofosforados	117
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	120
REFERÊNCIAS.....	122
APÊNDICE 1 – FIGURAS E IMAGENS COMPLEMENTARES	139

1 INTRODUÇÃO

Polissacarídeos são biopolímeros encontrados em abundância nas mais variadas formas de vida. Anualmente são produzidas milhões de toneladas de polissacarídeos como celulose, hemiceluloses, quitina, alginato entre outras. Apesar de biodegradáveis e utilizados pelo homem há milênios, a aplicação de polissacarídeos na química fina é recente e permanece subexplorada. Entretanto, esse cenário vem mudando conforme atestado pelo crescente número de estudos que utilizam esses materiais em diversas áreas devido às suas características singulares como biocompatibilidade e biodegradabilidade. Além disso, a presença de grupos funcionais versáteis nos polissacarídeos como álcoois e aminas permite a funcionalização covalente dos polissacarídeos ampliando ainda mais sua aplicação.

A funcionalização covalente de polissacarídeos permite incorporar novas propriedades (tornar a celulose apolar, por exemplo), mantendo algumas já existentes no material (não-dispersibilidade em água, por exemplo). Um campo com grande potencial de aplicação para polissacarídeos funcionalizados é na catálise. A funcionalização química pode ancorar grupos nucleofílicos (como alfa-nucleófilos) que apresentam potencialidade de catalisar uma série de reações orgânicas. Outra abordagem é a funcionalização com a finalidade de sequestrar uma molécula-alvo, tornando esses materiais uma alternativa mais segura do que a adsorção física por um material, ao formar uma ligação mais estável com a molécula alvo.

Uma classe de reações com grande apelo de se catalisar/sequestrar são as reações de desfosforilação. Elas envolvem a clivagem de um organofosforado, uma classe de compostos derivados do fósforo com alta toxicidade aguda no caso dos pesticidas e armas químicas e toxicidade crônica no caso dos retardantes de chamas e plastificantes organofosforados. Assim, a catálise da degradação de organofosforados ou seu sequestro é desejável dada sua alta estabilidade ($t_{1/2}$ na ordem de milhões-bilhões de anos). Isso motiva a degradação/sequestro desses compostos, como forma de eliminá-los, seja do meio ambiente quanto de seres vivos envenenados.

Assim, a proposta desse trabalho é funcionalizar polissacarídeos com grupos alfa-nucleófilos e aplicá-los na catálise/sequestro de organofosforados em diferentes solventes. A proposta tem mérito: (i) ao utilizar materiais contendo polissacarídeos que são renováveis, biocompatíveis e biodegradáveis tornando o

processo sustentável; (ii) ao funcionalizar os polissacarídeos por metodologias que empregam princípios da química verde como condições brandas de reação, reagentes de baixa toxicidade, entre outros; (iii) na aplicação final nobre que envolve a catálise/sequestro de compostos altamente tóxicos e estáveis; (iv) ao permitir a separação mecânica, processo simples e barato, dos polissacarídeos utilizados na catálise/sequestro do meio reacional líquido.

2 REVISÃO DE LITERATURA

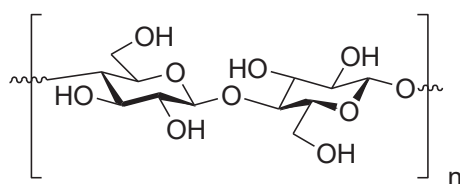
2.1 POLISSACARÍDEOS

Polissacarídeos são biopolímeros naturais originalmente abrangendo carboidratos de longa massa molar e fórmula $C_x(H_2O)_y$, porém atualmente englobando também os derivados sintéticos desses compostos¹. Os polissacarídeos são encontrados na natureza em uma variedade de formas (celulose, quitina, hemiceluloses, alginatos, etc.) e possuem uma diversidade de funções biológicas como estrutural, armazenamento de energia, proteção, etc. Entre os polissacarídeos, a celulose e a quitina merecem destaque tanto por sua abundância e boa distribuição geográfica mundial quanto nacional, além de sua versatilidade química permitindo assim sua modificação química¹.

2.1.1 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante no planeta, estando presente em plantas, algas e bactérias. É um polímero formado pela condensação de unidades de D-glucose por ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$ ², variando de centenas a milhares de unidades de D-glucose na cadeia dependendo da origem (FIGURA 1)³.

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA POLIMÉRICA DA CELOBIOSE, EM QUE n É O NÚMERO DE UNIDADES REPETITIVAS NA CADEIA³.

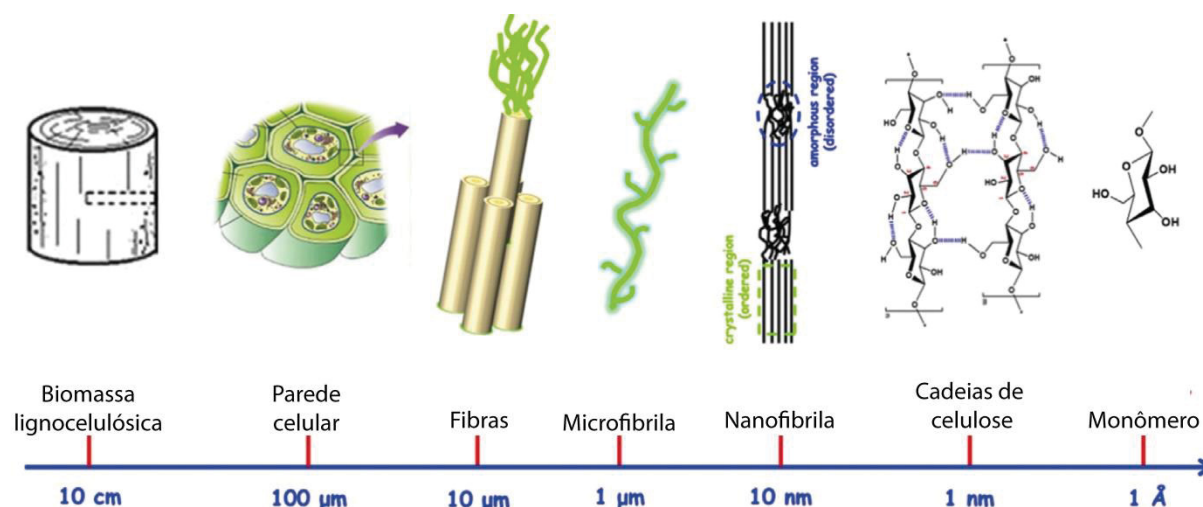


FONTE: O autor (2023).

Nas paredes das células vegetais a celulose está presente e organizada conforme apresentado na FIGURA 2. As fibras estão orientadas paralelamente umas às outras na parede celular e são formadas por microfibrilas com diâmetro da ordem de 1 μm . As microfibrilas são formadas por nanofibrilas com diâmetro da ordem de 5-50 nm de diâmetro e alguns μm de comprimento envoltas em uma matriz de

hemiceluloses e lignina. Já as nanofibrilas (também chamadas fibrilas ou fibrilas elementares) são compostas por moléculas de celulose que possuem 0,5 nm de diâmetro e comprimento de alguns μm , estando organizadas em regiões cristalinas e amorfas. Esses arranjos dão a resistência mecânica e estrutural aos vegetais em que a celulose/lignina/hemiceluloses estão presentes⁴.

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS NÍVEIS HIERÁRQUICOS ENTRE AS DIFERENTES ESTRUTURAS FORMADAS PELA CELULOSE NA PAREDE CELULAR DOS VEGETAIS.



FONTE: Adaptado de Dufresne e colaboradores (2014)⁴.

A presença de dois álcoois secundários e um primário na cadeia celulósica a torna versátil em uma série de reações de funcionalização química seja pelo ancoramento de grupos na cadeia celulósica quanto na reticulação entre diferentes cadeias de celulose⁵. O principal produto de funcionalização da celulose é a carboximetilcelulose, amplamente utilizada pela indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, entre outras^{6,7}. Hidroxietil (e metil) celulose também são derivados da celulose e utilizados pela indústria de cosméticos, tintas, produtos de limpeza e indústria de óleo e gás⁸. Estes derivados da celulose são produzidos majoritariamente da polpa de celulose, após uma série de etapas de beneficiamento da madeira, eliminando assim hemiceluloses e lignina⁸. Entretanto, essas funcionalizações poderiam ser conduzidas com a celulose *in natura*, ou seja, ainda em conjunto com lignina e hemiceluloses, forma em que normalmente se encontra quando derivada de fontes vegetais. Isso facilita a utilização de fontes celulósicas *in*

natura, que após uma simples exposição das cadeias celulósicas pode ser modificada e aplicada⁸.

Neste contexto, resíduos agrícolas ricos em polissacarídeos que geralmente são baratos e de fácil obtenção podem ser explorados sem necessitar um beneficiamento mais elaborado. Um resíduo celulósico interessante é a CA, que corresponde a aproximadamente 22% da massa do grão de arroz^{9,10}. A composição química da casca de arroz (CA) é similar a de outras cascas de cereais da família das gramíneas, sendo formada por uma fração orgânica majoritária e uma inorgânica minoritária. A fração inorgânica corresponde a 15-22% da massa total da CA, que após a queima gera principalmente sílica (94,38%), K₂O (2,29%) e CaO (0,97%), além de traços (2,36%) de P₂O₅, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, Na₂O, TiO₂ entre outros¹¹⁻¹³. Quanto à fração orgânica corresponde a 78-85% da massa total da CA e é formada por celulose (43,8%), hemiceluloses (33%) e lignina (22%), além de proteínas, lipídeos, entre outros compostos orgânicos correspondendo a 1,8%¹³.

Pelo fato de o arroz ser uma das principais fontes de carboidratos da população humana, seu resíduo CA é encontrado em grande volume e de forma barata nos principais países produtores (países da Ásia e Brasil). De fato, somente em 2021 foram geradas aproximadamente 173 milhões de toneladas de CA no mundo e cerca de 2,56 milhões de toneladas no Brasil¹⁴. Infelizmente a CA é um resíduo pouco utilizado pois tem baixíssimo conteúdo proteico e alta porcentagem de compostos inorgânicos, o que dificulta seu uso na alimentação animal e na queima como biomassa, respectivamente^{13,15}. Ainda, a necessidade de pré-tratamentos antes da fermentação também dificultam o uso da CA na produção de etanol de segunda geração^{16,17}.

Uma série de trabalhos propõem usos mais nobres para a CA, como a produção de biochar^{12,18-20} e materiais de sílica^{10,21,22}. Neste contexto um trabalho interessante é o de Sarong e colaboradores que produziram biochar e nanosilica a partir da CA²³. Primeiramente, a CA foi pirolisada parcialmente, produzindo biochar que foi aplicado na agricultura para o enriquecimento do solo²³. Os solos tratados com o biochar de CA tiveram aumento do pH, da quantidade total de carbono e de nitrogênio²³. Isso resultou em um maior crescimento e produção de biomassa pelas plantas quando comparado ao solo que não foi tratado com biochar²³. Por fim, o biochar passou por moagem seguido de tratamento alcalino gerando nanopartículas de sílica de 5 a 20 nm com um grau de pureza próximo a 100%²³. Tal metodologia é

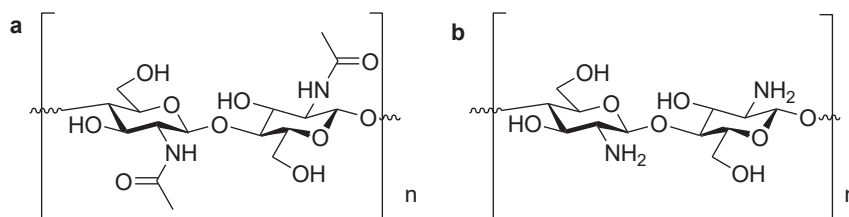
promissora ao permitir que o ciclo de produção da CA seja fechado, uma prática de economia circular e que gera produtos com alto valor agregado e grande impacto social e ecológico. Além da celulose, outro polissacarídeo que é encontrado em resíduos da aquicultura e que pode ser funcionalizado em sua forma natural é a quitina.

2.1.2 Quitina

A quitina é um polímero linear (FIGURA 3), formada pela condensação de N-acetil-D-glucosaminas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ e é o segundo biopolímero mais abundante na biosfera, perdendo apenas para a celulose⁵. Entretanto, como sua taxa de reposição é estimada em sendo duas vezes superior à celulose²⁴, a quitina é o biopolímero com maior produção global. Isso é explicado pelo ciclo de vida mais curto dos organismos que produzem a quitina (artrópodes) quando comparado à celulose (vegetais).

Assim como a celulose, a quitina apresenta uma grande versatilidade química, o que possibilita sua modificação para utilização nas mais diversas aplicações. A mais comum é a desacetilação do grupo amida da quitina à amina, produzindo a quitosana (FIGURA 3). Essa reação de desacetilação para produção da quitosana pode ser feita em meio alcalino (concentrado e altas temperaturas) ou através de hidrólise enzimática e deve desacetilar em torno de 60% ou mais da cadeia para que seja considerada quitosana⁵. Entretanto, apesar da matéria-prima para produção de quitosana ser barata, a produção custa cerca de 200 dólares por quilograma de quitosana de boa qualidade além de gerar resíduos no processo de desacetilação²⁵. Isso torna a aplicação da quitina *in natura* uma opção ambientalmente mais amigável que a produção de quitosana. Infelizmente apesar das excelentes propriedades da quitina seu uso em larga escala permanece pouco explorado²⁶.

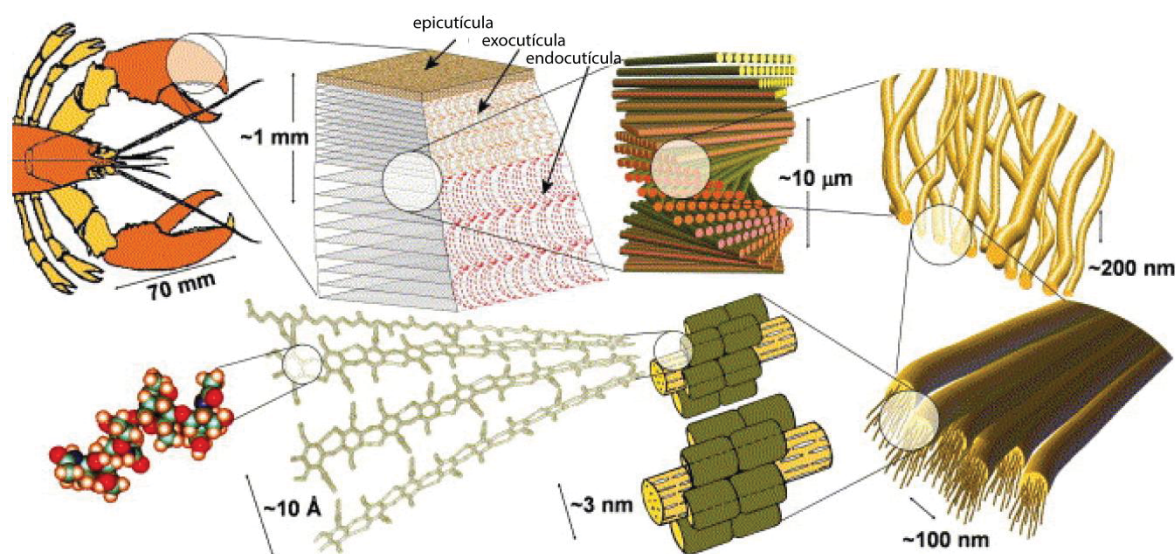
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA POLIMÉRICA DA (a) QUITINA E (b) QUITOSANA, EM QUE n É O NÚMERO DE UNIDADES REPETITIVAS NA CADEIA POLIMÉRICA.



FONTE: O autor (2023).

A quitina é encontrada como polissacarídeo estrutural em toda classe dos artrópodes e em algumas espécies de algas, fungos e moluscos. Nos crustáceos, classe da qual é comercialmente explorada, a quitina está nano e micro organizada conforme apresentada na FIGURA 4. Nos exoesqueletos dos crustáceos existem 3 regiões: epicutícula, exocutícula e endocutícula, que em um corte transversal se apresentam como camadas distintas sobrepostas^{27,28}. A epicutícula e endocutícula oferecem resistência mecânica ao exoesqueleto e além da quitina e proteínas é rica em compostos inorgânicos, sendo o majoritário $CaCO_3$ ^{27,28}. Na endocutícula, feixes de fibras de quitina estão presentes em conjunto com proteínas em um arranjo planar e empilhadas helicoidalmente^{27,28}. Os espaços entre as fibras e feixes de fibras são preenchidos por proteínas e compostos inorgânicos, majoritariamente $CaCO_3$ ^{27,28}. Esses feixes de fibras tem um diâmetro em torno de 50-300 nm e são formados por nanofibras de quitina com diâmetro de 2-5 nm e cerca de 300 nm de comprimento²⁷. Por fim as nanofibras são formadas por cadeias de quitina (18-25 unidades) em um arranjo cristalino do alomorfo α -quitina envolta por proteínas²⁷. Esse nano/micro arranjo é o que torna os exoesqueletos dos crustáceos em que estão presentes tão resistentes mecanicamente²⁷.

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS NÍVEIS HIERÁRQUICOS ENTRE AS DIFERENTES ESTRUTURAS FORMADAS PELA QUITINA NO EXOESQUELETO DOS CRUSTÁCEOS.



FONTE: Adaptado de Raabe e colaboradores (2005)²⁷.

Com relação à composição química, as cascas de crustáceos são compostas majoritariamente de quitina (20-30%), proteínas (30-40%) e carbonato de cálcio (30-50%)^{25,29-31}. Minoritariamente ainda estão presentes pigmentos (principalmente carotenoides) e compostos inorgânicos diversos como CaCO_3 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, variando de acordo com a espécie e estação do ano^{25,29-31}.

Anualmente cerca de 6-8 bilhões de toneladas de resíduos contendo quitina são gerados no mundo pela indústria no beneficiamento de frutos do mar^{31,32}. Apesar de poderem ser utilizados na alimentação animal/aquicultura após beneficiamento, esses resíduos são majoritariamente descartados no mar ou à céu aberto próximo aos locais de beneficiamento^{25,33}. Por ser mais fina do que a casca de lagostas, caranguejos, siris e demais crustáceos^{34,35}, a casca de camarão (CC) é degradada mais rapidamente quando descartada em corpos hídricos³³. Em climas tropicais essa degradação começa em poucas horas após o descarte, causando mau cheiro e a rápida liberação de nutrientes³³. O mau cheiro atrai ratos, mosquitos, moscas e outros organismos patogênicos quando a CC é descartada à céu aberto. Já quando descartada no mar, a liberação rápida de nutrientes causa a proliferação de algas (eutrofização), que leva ao aumento da turbidez da água e diminuição dos níveis de oxigênio na água³³. Isso provoca a morte de peixes e outros animais, principalmente em fase inicial de desenvolvimento, destruindo assim o delicado

balanço da cadeia alimentar em mangues³³. Ainda, o descarte da CC causa alteração nos padrões de sedimentação, modificando ainda mais o ecossistema em que é descartada, e a proliferação de microrganismos patogênicos à crustáceos, que causam a morte tanto dos crustáceos criados de forma comercial quanto dos nativos³³.

Os grupos funcionais da quitina, um álcool primário e um álcool secundário, são de especial interesse na funcionalização química e modulação das propriedades desses materiais³⁶. Um exemplo é a oxidação seletiva do álcool primário da quitina (e seu derivado quitosana) pelo método empregando TEMPO/NaBr/NaClO^{37,38}. Um estudo que explorou a oxidação da quitina por TEMPO é o de Terbojevich e colaboradores³⁹ que através da oxidação controlada da quitina permitiu obter uma fração polimérica dispersível em meio alcalino. Isso é interessante pois tanto a quitina quanto a quitosana não são dispersíveis em meio alcalino sem a modificação utilizada pelos autores, o que dificulta sua aplicação na adsorção de íons em soluções numa faixa de pH's mais elevados. As quitinas oxidadas foram mais eficientes que a quitina e quitosana análogas na complexação de diversos íons em solução (Pb II, Cu II, Ni II), formando géis que foram facilmente separados da solução. Outro estudo explorando a quitina/quitosana, neste caso para a extração de UO_2^{2+} da água do mar, é o de Barber e colaboradores⁴⁰ que funcionalizaram esses polissacarídeos com grupos amidoximas, alfa-nucleófilos extremamente seletivos na complexação com UO_2^{2+} . De fato, a funcionalização covalente da quitina e de polissacarídeos vem sendo cada vez mais explorada como forma de incorporar novas propriedades a esses biopolímeros e assim a ampliar a gama de aplicação desses materiais.

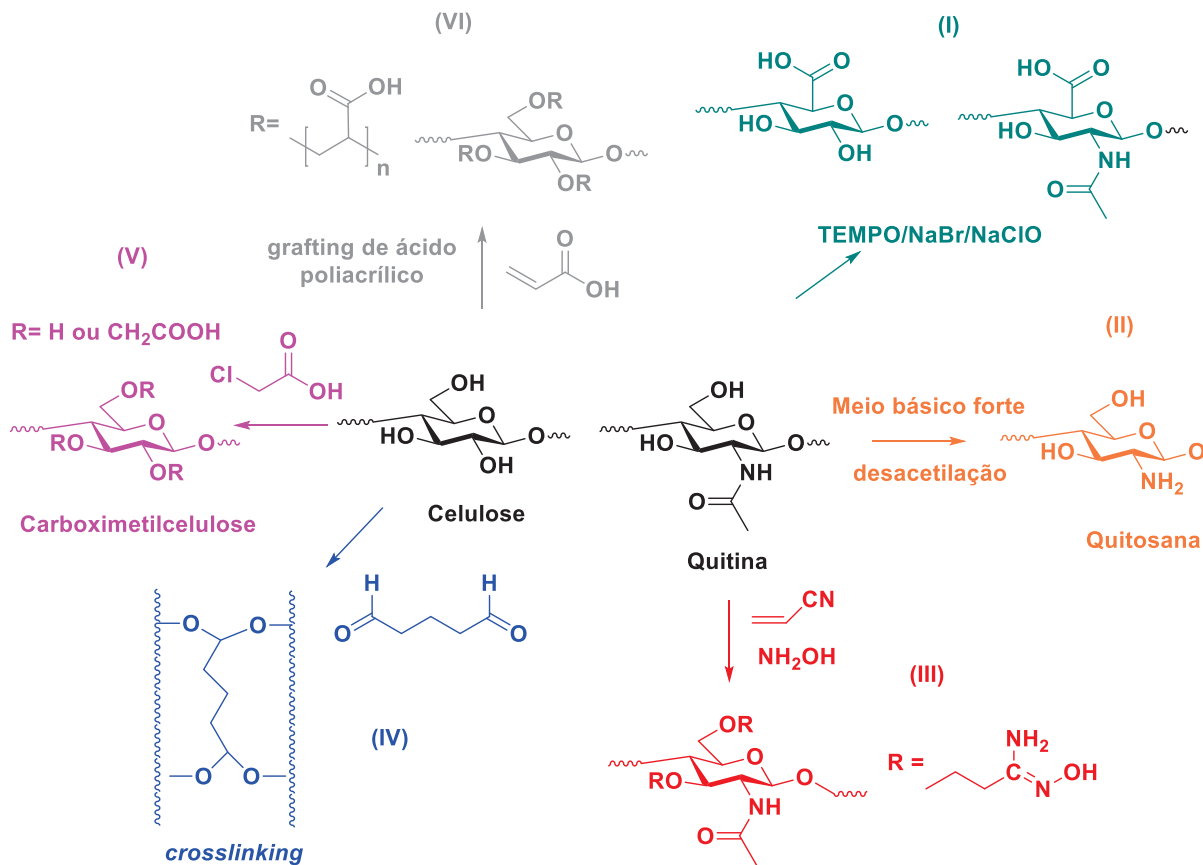
2.1.3 Modificação química de polissacarídeos

A funcionalização covalente de polissacarídeos busca incorporar novas propriedades a esses biopolímeros já versáteis por natureza. Assim, ao ligar covalentemente novos grupos funcionais, os polissacarídeos podem tornar-se dispersíveis em outros solventes, complexar com íons de metais pesados, degradar poluentes, etc⁴¹. Difere da funcionalização não covalente em que os grupos incorporados ficam ligados as cadeias dos polissacarídeos por ligações de hidrogênio, van der Waals, etc⁴¹. Tem ainda a vantagem de não ocorrer a lixiviação

dos grupos ancorados ao contrário da funcionalização não covalente. Por fim também é possível controlar o grau de funcionalização de forma a modular o material obtido para a finalidade desejada⁴¹.

Entre as várias técnicas de funcionalização covalente para polissacarídeos o *grafting* é uma das mais comuns, consistindo na ligação covalente de ramificações à cadeia principal do polímero⁴². Essa é a técnica utilizada pela polimerização de monômeros de ácido acrílico na cadeia principal de celulose⁴³. Também é comum a funcionalização química pela conversão de grupos funcionais da cadeia principal do polissacarídeo. Para a celulose é consagrada a carboximetilação, formando a carboximetilcelulose, e para a quitina a desacetilação à quitosana, ambas muito utilizadas na indústria farmacêutica e de alimentos. Ainda, a oxidação das hidroxilas primárias da celulose³⁷ e quitina⁴⁴ à ácidos carboxílicos pelo método TEMPO permite obter polissacarídeos muito dispersíveis em água. Já a funcionalização química pela formação de ligação entre cadeias vizinhas de polímeros, método conhecido como *crosslinking*, permite obter materiais com maior resistência mecânica⁴⁵. Este é o método utilizado em fibras têxteis de celulose, de modo a reduzir encolhimento entre lavagens, e na síntese de hidrogéis e aerogéis de celulose^{46,47} e quitina^{48,49}. A FIGURA 5 mostra algumas dessas modificações químicas na celulose e quitina.

FIGURA 5 – ESQUEMA DE REAÇÕES DE: (I) OXIDAÇÃO POR TEMPO DAS HIDROXILAS PRIMÁRIAS DA CELULOSE E QUITINA; (II) DESACETILAÇÃO DA QUITINA À QUITOSANA; (III) FUNCIONALIZAÇÃO DAS HIDROXILAS À AMIDOXIMAS NA QUITINA; (IV) CROSSLINKING DA CELULOSE UTILIZANDO GLUTARALDEÍDO; (V) CARBOXIMETILAÇÃO DA CELULOSE; E (VI) GRAFTING DE ÁCIDO POLIACRÍLICO NA CELULOSE.



FONTE: O autor (2023).

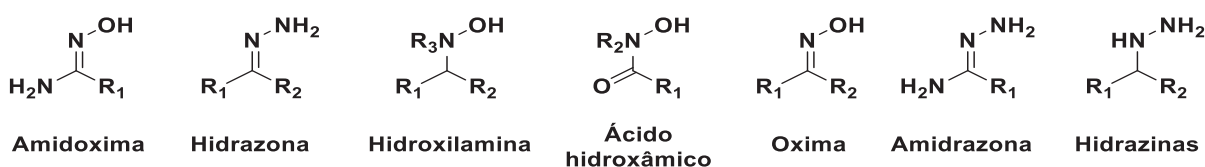
Por fim, nas últimas décadas uma vertente que busca aproveitar resíduos de polissacarídeos é o das biorrefinarias. Elas empregam os resíduos tanto energeticamente como matéria-prima para produção de combustíveis (líquidos e gasosos) bem como moléculas de alto valor agregado, geralmente obtidos de fontes não renováveis/"suja" como o petróleo e o gás. As biorrefinarias que utilizam biomassa lignocelulósica já são estudadas há algumas décadas e são encontradas desde escala piloto à industrial, com foco desde a produção de combustíveis como etanol até moléculas para química fina como aromáticos (fenóis, xilenos, etc.) e monômeros para produção de plásticos como etileno⁵⁰⁻⁵². Quanto às biorrefinarias quitínicas, sua presença ainda é restrita a escala laboratorial e piloto⁵³⁻⁵⁵. Tanto as biorrefinarias lignocelulósicas quanto as quitínicas tem grande apelo a química verde pois permitem fechar o ciclo de vida dos resíduos: (i) energeticamente, empregando

os próprios resíduos na queima e aproveitamento ao longo dos processos na biorrefinaria; (ii) na produção de moléculas para a indústria de química fina, com alto valor agregado, e que são obtidas geralmente da indústria petroquímica, fonte não sustentável e menos verde; (iii) por meio da destinação dos resíduos inorgânicos finais como insumos para produção de fertilizantes, indústria do cimento, etc. Uma classe de moléculas com alto valor agregado e que podem ser obtidas também de biorrefinarias são os alfa-nucleófilos. As amidoximas, e outros alfa-nucleófilos, são promissoras moléculas para a reação com compostos altamente estáveis, como por exemplo os organofosforados.

2.2 ALFA-NUCLEÓFILOS

Alfa-nucleófilos (FIGURA 6) são nucleófilos que tem um átomo com um par de elétrons livre adjacente ao átomo que atua como nucleófilo. Isso faz com que o átomo que atua como nucleófilo tenha sua nucleofilicidade superior à esperada pelo seu valor de pK_a (segundo a basicidade de Brönsted)^{56,57}. Essa nucleofilicidade exacerbada torna os alfa-nucleófilos excelentes grupos para reações com compostos altamente estáveis, como por exemplo os organofosforados⁵⁸.

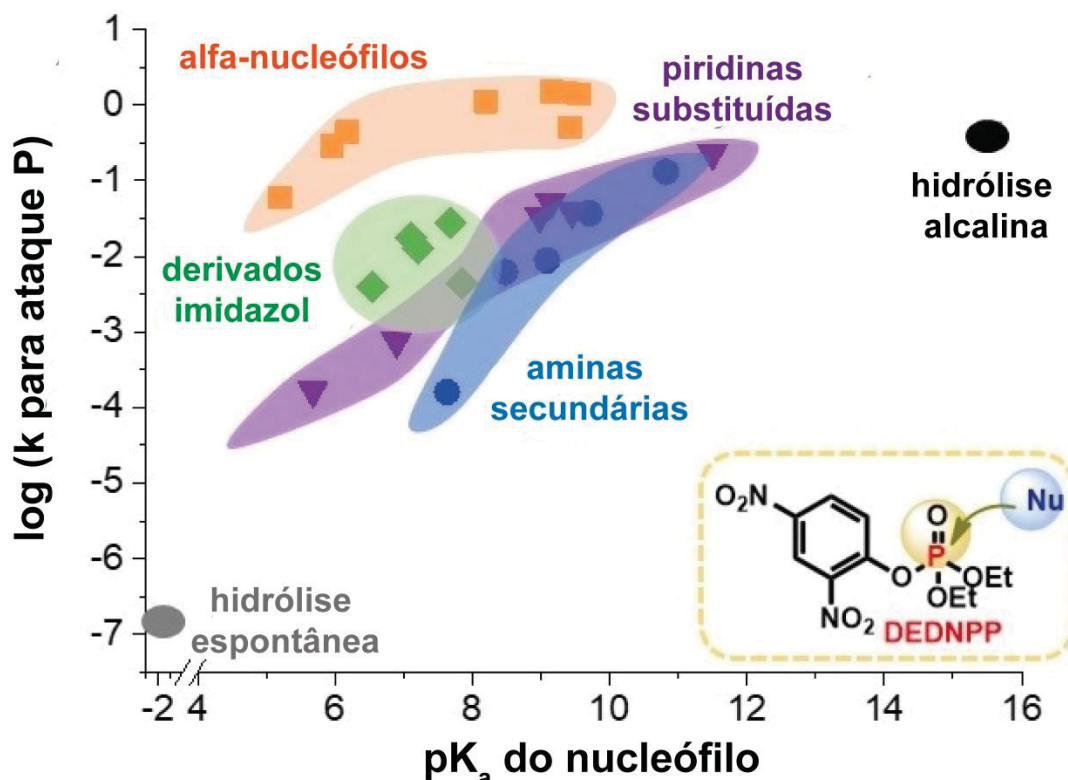
FIGURA 6 – ESTRUTURAS DE ALGUNS ALFA-NUCLEÓFILOS EM QUE R_1 , R_2 E R_3 PODEM SER UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO, UM GRUPO ALQUILA E/OU UM GRUPO ARILA.



FONTE: O autor (2023).

A alta reatividade dos alfa-nucleófilos comparada aos demais nucleófilos fica evidente na FIGURA 7 que apresenta o plot de Bronsted para a reação entre o organofosforado 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) com diversas classes de nucleófilos⁵⁸. Observa-se que os alfa-nucleófilos tem uma reatividade superior aos derivados de imidazol, piridinas substituídas e aminas secundárias, apesar destes terem valores de pK_a 's na mesma faixa⁵⁸.

FIGURA 7 – PLOT DE BRONSTED PARA A REAÇÃO ENTRE O ORGANOFOSFORADO DEDNPP (ATAQUE APENAS AO P) E DIVERSAS CLASSES DE NUCLEÓFILOS.

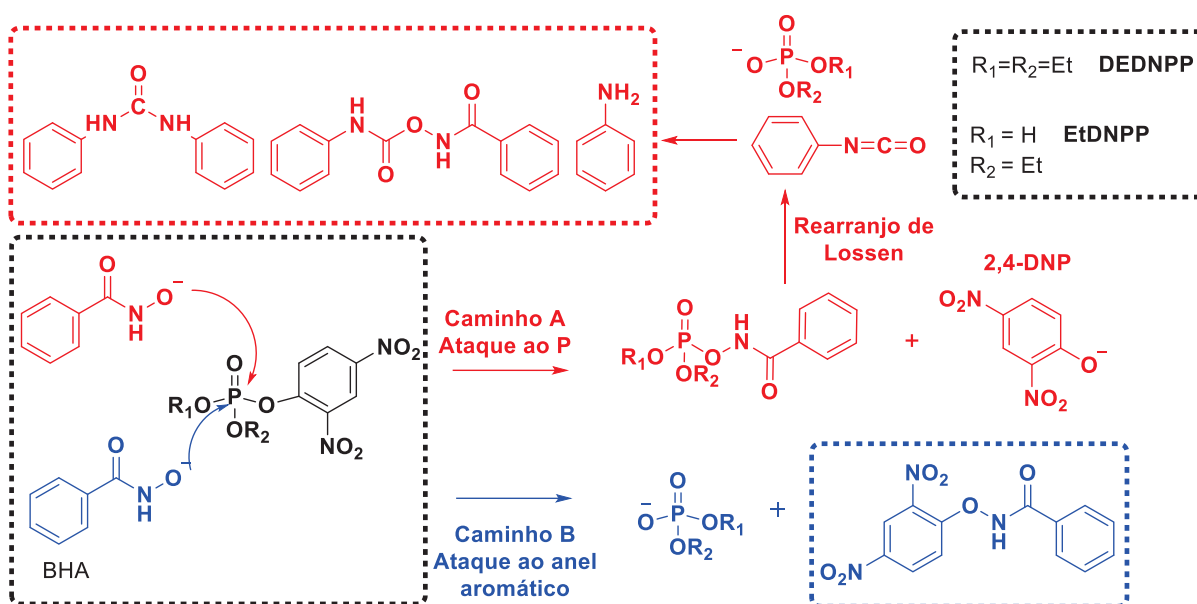


FONTE: Adaptado de Silva e colaboradores (2021)⁵⁸.

As reações entre alfa-nucleófilos e organofosforados são estudadas há décadas, sendo o tratamento para envenenamento agudo por organofosforados a administração de oximas⁵⁹. Entretanto, a alta reatividade dos alfa-nucleófilos via de regra é acompanhada por uma perda na seletividade no ataque ao organofosforado e a desativação do alfa-nucleófilo à espécies pouco reativas ou não-reativas (ataque suicida). A FIGURA 8 exemplifica isso ao apresentar os mecanismos de reação entre o benzohidroxamato (BHA) e os organofosforados 1-etil-2,4-dinitrofenil-fosfato (EtDNPP) e o DEDNPP⁶⁰. No caminho reacional A ocorre um ataque do BHA ao centro de fósforo do EtDNPP/DEDNPP, liberando o 2,4-dinitrofenolato (2,4-DNP) e formando um intermediário fosforilado. Esse intermediário libera o organofosforado dissustituído e o fenilisocianato que por rearranjo de Lossen leva a aromáticos pouco nucleofílicos. Já no caminho reacional B ocorre ataque do BHA ao anel aromático, liberando o organofosforado dissustituído e formando um aromático que assim como os do caminho reacional A é pouco nucleofílico. Dessa forma o BHA age em um ataque suicida, desfosforilando o DEDNPP/EtDNPP à um

organofosforado dissustituído menos tóxico, porém sendo convertido nas reações a espécies pouco ou não-nucleofílicas⁶⁰. Assim, além de não ser seletivo (ataque ao centro de fósforo e anel aromático) o alfa-nucleófilo sofre um ataque suicida não atuando como um catalisador, mas sim como reagente. Esse comportamento é algo comum na reação entre organofosforados e alfa-nucleófilos como ácidos hidroxâmicos, oximas, hidroxilaminas, etc⁵⁸.

FIGURA 8 – ESQUEMA DE REAÇÕES ENTRE O BHA E O BDNPP EVIDENCIANDO O ATAQUE SUICIDA NOS DOIS CAMINHOS REACIONAIS.



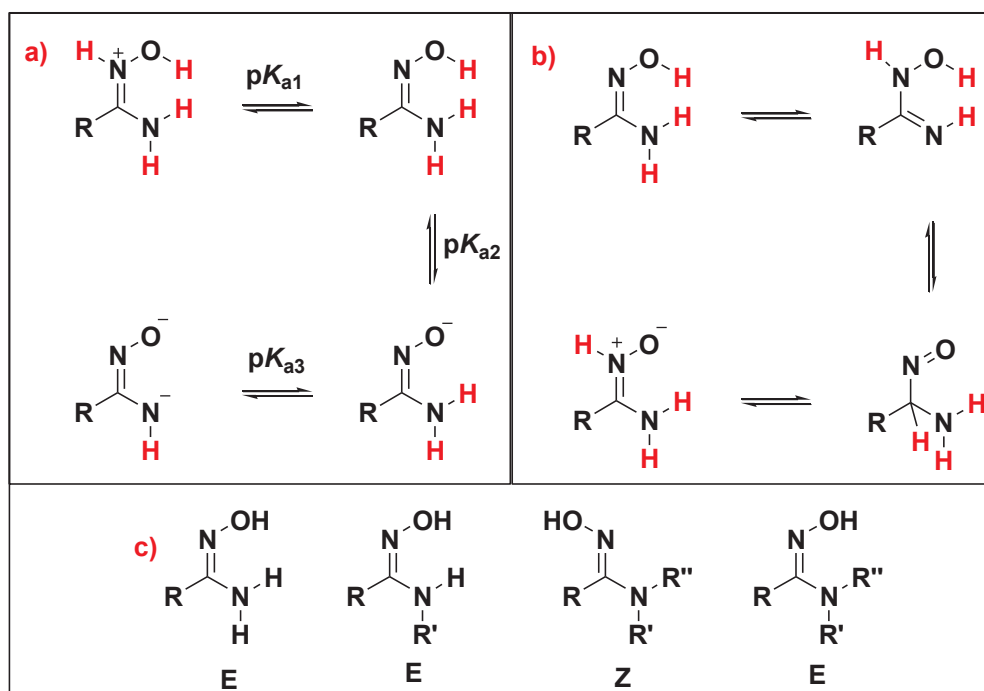
FONTE: Adaptado de Medeiros e colaboradores (2012)⁶⁰.

Quanto ao estudo das reações entre amidoximas e organofosforados, ainda é um campo pouco explorado quando comparado ao estudo dos demais alfa-nucleófilos e organofosforados. De fato, uma pesquisa envolvendo a palavra-chave “*amidoxime*” em todas as áreas de pesquisa na plataforma *Web of Science* mostra pouco mais de 1692 trabalhos⁶¹. Já o número de estudos envolvendo amidoximas com organofosforados ficam na ordem das dezenas, apesar dos ótimos resultados de alguns trabalhos que serão abordados a seguir, o que motiva ainda mais o estudo destes alfa-nucleófilos e organofosforados⁶¹.

2.2.1 Amidoximas

Amidoximas são sintetizadas por duas rotas principais: (i) as amidoximas primárias são produzidas a partir de uma nitrila ou cianamida reagindo com a hidroxilamina; e (ii) as amidoximas N-substituídas, em que é feita uma síntese em duas etapas: uma amidoxima primária é primeiramente clorada e em seguida reage com uma amina primária ou secundária. As amidoximas possuem propriedades que as tornam singulares entre os demais alfa-nucleófilos: (a) possuem 3 pK_a 's que variam muito de acordo com os substituintes da amidoxima, sendo o pK_{a1} na faixa de -3,10 a 6,10, o pK_{a2} de 3,6 a 11,50 e o pK_{a3} não tem valores reportados em nenhum solvente⁶²⁻⁶⁶; (b) apresentam tautomeria, com 4 tautômeros que se interconvertem em meio aquoso; e (c) apresentam isomeria Z-E que varia em proporção de acordo com os substituintes e que se interconvertem em meio aquoso⁶².

FIGURA 9 – (a) EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE; (b) TAUTOMERIA; E (c) ISOMERIA Z-E DA AMIDOXIMA.



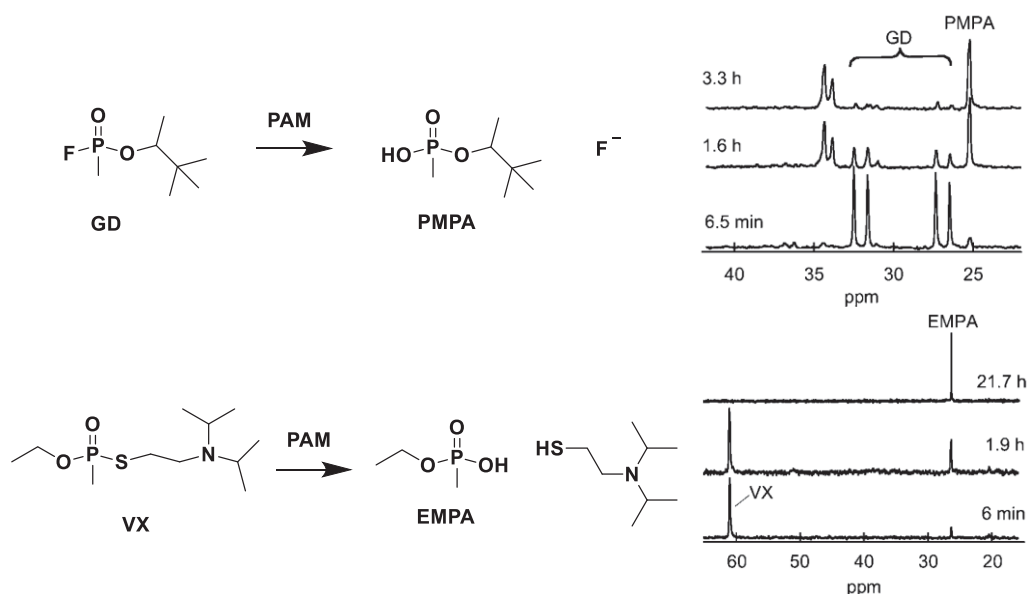
FONTE: Adaptado de Bolotin e colaboradores (2016)⁶².

Prokop'eva e colaboradores exploraram essas propriedades das amidoximas estudando a reação entre 3 ésteres do 4-nitrofenol (4-nitrofenil tosilato, 4-nitrofenil-dietil fosfonato e o Paraoxon) e diversas amidoximas e oximas⁶⁷. Os autores

estudaram as três espécies da amidoxima em meio aquoso (protonada, neutra e monodesprotonada) e obtiveram as maiores taxas de reação entre os alfa-nucleófilos com a forma desprotonada das amidoximas⁶⁷. Porém, surpreendeu o fato da espécie neutra e principalmente a protonada apresentarem alta reatividade, o que faz com que as amidoximas possam ser utilizadas em uma ampla faixa de pH (ácido, neutro e básico)⁶⁷. Os autores atribuíram a alta reatividade da forma neutra e protonada a uma estabilização do estado de transição por ligações intramoleculares das amidoximas, enquanto a forma desprotonada tem seu efeito alfa aumentado pela ressonância do amidoxamato⁶⁷.

Bromberg e colaboradores exploraram a alta reatividade desse alfa-nucleófilo ao funcionalizar poli(acrilonitrila) com amidoximas, gerando poli(acrilamidoxima) (PAM) que foi estudada com as armas químicas VX, soman (GD) e sarin (GB) (FIGURA 10)⁶⁸. Os autores observaram alta reatividade e seletividade da PAM, com a completa degradação do VX e GD na faixa de horas, e para o GB a reação foi tão rápida que os autores não conseguiram monitorar por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ³¹P. Ainda, para a reação entre a PAM e GD um possível intermediário foi observado no espectro de RMN de ³¹P, e para todas as armas químicas e o PAM foi necessário que o polímero estivesse hidratado. Isso evidencia a importância do estudo mecanístico dessas reações que tem a água como um solvente crucial.

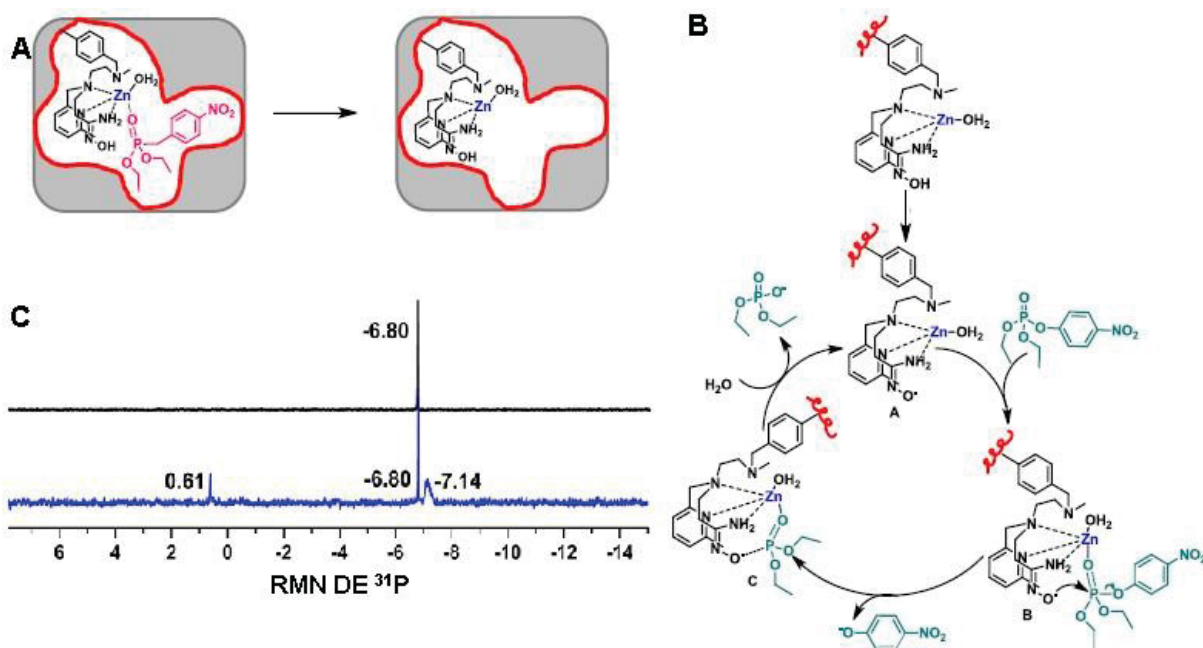
FIGURA 10 – DEGRADAÇÃO DO GD E VX PELA PAM ACOMPANHADA POR RMN DE ³¹P.



FONTE: Adaptado de Bromberg e colaboradores (2008)⁶⁸.

Uma abordagem similar foi utilizada por Pan e colaboradores que sintetizaram um polímero molecularmente impresso (PMI) de divinilbenzeno com sítios catalíticos de Zn(II)-picolilamina-amidoxima (Zn-PAAO) usando o Paraoxon como template para o sítio catalítico (FIGURA 11)⁶⁹. A síntese do PMI utilizou método solvotérmico com o monômero de divinilbenzeno, o Zn-PAAO e Paraoxon, de forma a criar um material poroso com sítios catalíticos já específicos para o Paraoxon (FIGURA 11 A). O material apresentou incrementos catalíticos da ordem de 2×10^4 vezes superior a reação espontânea em meio aquoso do Paraoxon (FIGURA 11 B). Os autores detectaram ainda um intermediário fosforilado por ^{31}P RMN corroborando o mecanismo proposto para a reação (FIGURA 11 C). De forma análoga, Zheng e colaboradores sintetizaram um PMI de divinilbenzeno com amidoximas e Ag(I) utilizando o etil-parathion como template para o sítio catalítico⁷⁰. Este material obteve incrementos da ordem de $1,2 \times 10^4$ vezes superior que a reação espontânea em meio aquoso a 30 °C em pH 9, condições amenas de degradação para um organofosforado tóxico e estável como o etil-parathion⁷⁰.

FIGURA 11 – (A) PMI COM AMIDOXIMAS E Zn UTILIZANDO PARAOXON COMO TEMPLATE DO SÍTIO CATALÍTICO (II) (B) MECANISMO DE CATÁLISE DO PMI E O PARAOXON; (C) ^{31}P NMR DA REAÇÃO ENTRE O PARAOXON E O PMI.

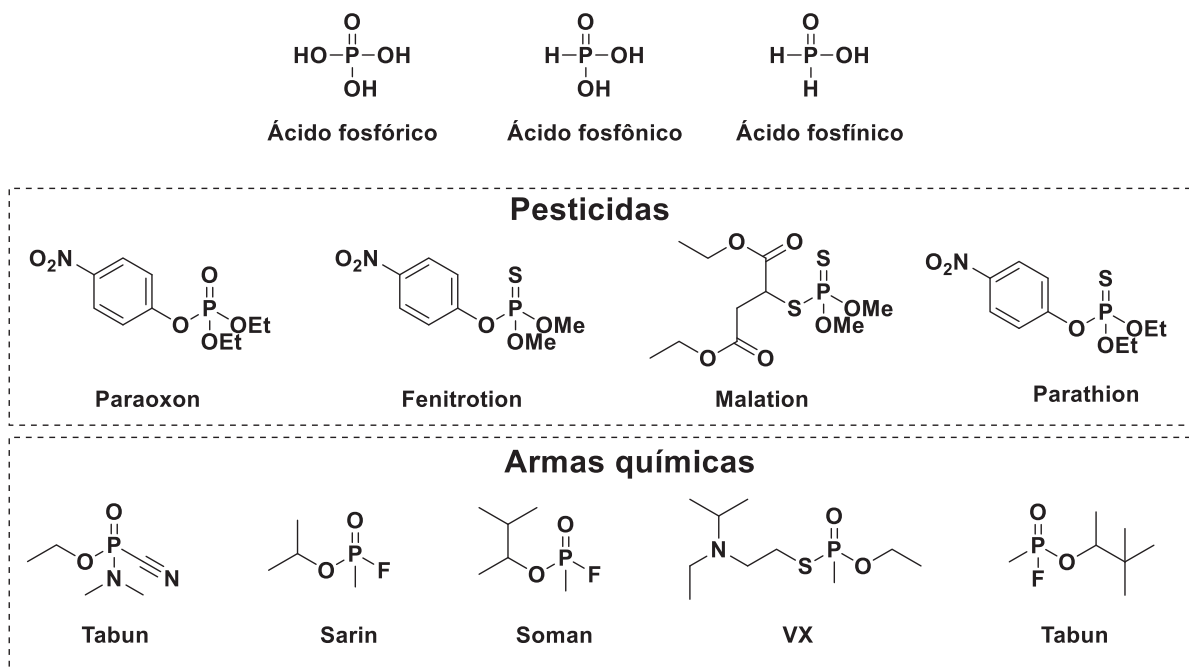


FONTE: Adaptado de Pan e colaboradores (2019)⁶⁹.

2.3 ORGANOFOSFORADOS

Organofosforados são compostos derivados do ácido fosfórico, fosfônico ou fosfínico em que o fósforo está ligado a um átomo de oxigênio ou enxofre por uma ligação dupla e os demais substituintes podem ser átomos como o oxigênio, carbono, enxofre, nitrogênio, entre outros ou grupos arila/alquila (FIGURA 12)⁷¹. Os organofosforados mono e di-substituídos estão presentes nos sistemas biológicos na forma de ácidos nucleicos (DNA e RNA), nucleotídeos (ATP, ADP), entre outros. Já os organofosforados tri-substituídos foram sintetizados pelo homem a partir da Segunda Guerra Mundial e chamam atenção por sua alta toxicidade e estabilidade. Estes são utilizados como armas químicas e pesticidas (FIGURA 12), atuando no sistema colinérgico do sistema nervoso de animais e humanos⁷¹.

FIGURA 12 – ÁCIDOS FOSFÓRICO, FOSFÔNICO E FOSFÍNICO E EXEMPLOS DE ORGANOFOSFORADOS UTILIZADOS COMO PESTICIDAS E ARMAS QUÍMICAS.



FONTE: O autor (2023).

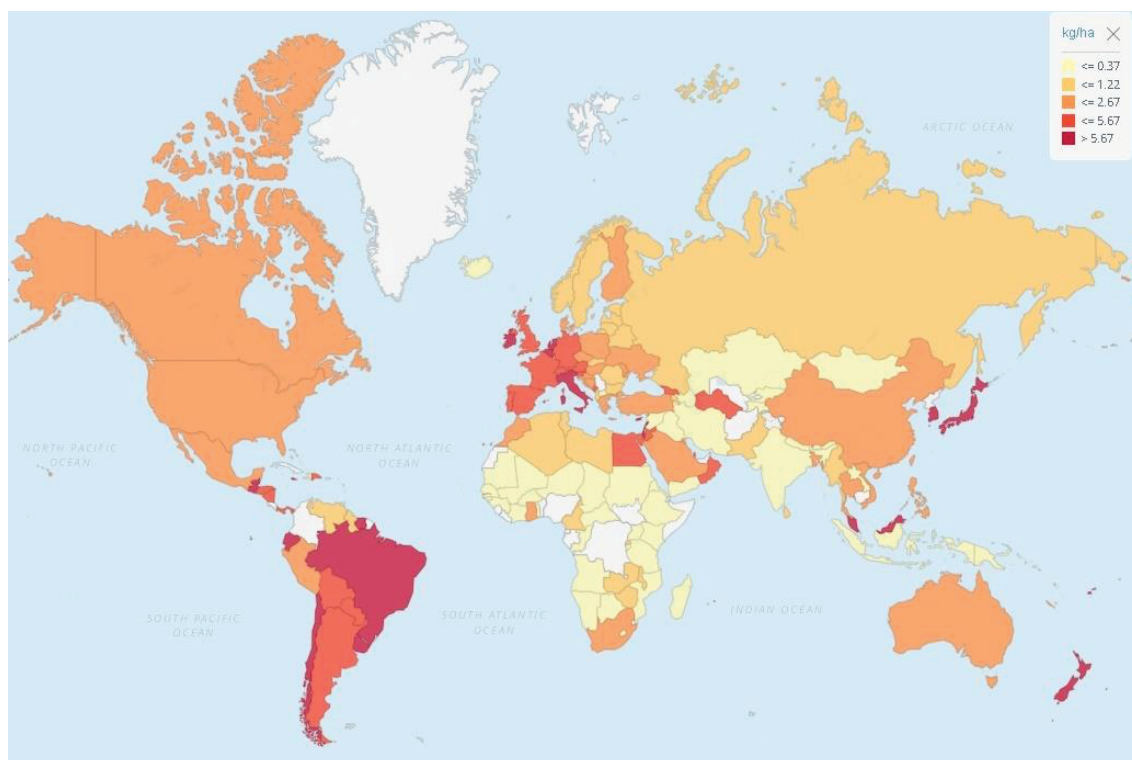
A alta estabilidade química aliada à alta toxicidade aguda e bioacumulação dos organofosforados utilizados como pesticidas e armas químicas são um problema emergente. Isso é atestado por estudos recentes mostrando a presença em leite materno de pesticidas organofosforados como diazinon, fenitrothion e malathion^{72,73}.

Além disso, estudos comprovam que a exposição crônica a tais organofosforados, mesmo em baixas concentrações, causa danos neurológicos em crianças tanto na fase pré-natal quanto pós-natal⁷⁴⁻⁷⁷.

Com relação aos retardantes de chamas e plastificantes organofosforados, apesar de não possuírem alta toxicidade aguda, diversos estudos vem correlacionando sua exposição crônica, mesmo em baixas concentrações, à hepatotoxicidade, nefrotoxicidade e atuação como desreguladores endócrinos^{76,78-80}. É o caso do tris(1,3-dicloro-2-propil)fosfato (TDCPP) associado a um risco maior de câncer de rim⁸¹ e do tris(2-cloroetil)fosfato com o câncer de tireoide⁸². Além disso, os organofosforados utilizados como plastificantes e retardantes de chama como o trifenilfosfato e o tris(2-cloroetil)fosfato também vem sendo detectados no leite materno, o que torna a situação preocupante⁷³.

Esse quadro se torna mais alarmante nacional e mundialmente por uma série de motivos: (i) o domínio do mercado de pesticidas pelos organofosforados, sendo o Brasil o segundo consumidor mundial de pesticidas considerando a média do período 2010-2020^{14,83}; (ii) o monitoramento e fiscalização precários: o relatório mais recente feito pela Anvisa foi realizado entre 2017 e 2018 e analisou somente 4616 amostras de 14 alimentos, uma amostragem ínfima quando comparada a produção agrícola brasileira⁸⁴; (iii) o quadro recente de liberação desenfreada e com poucos estudos técnicos de novas formulações e princípios ativos de pesticidas no Brasil; (iv) o uso massivo de organofosforados como retardantes de chamas e plastificantes, com sua detecção nas mais diversas matrizes (leite materno, água de rios e oceano, etc.); (v) os diversos casos de envenenamento por organofosforados, sejam os acidentais envolvendo pesticidas e estimados em cerca de 220000 por ano no mundo⁸⁵, quanto os criminosos abrangendo conflitos bélicos como a guerra civil na Síria⁸⁶ e ataques terroristas como o do ex-espião russo e sua filha envenenados com um agente nervoso da classe Novichok^{87,88}. Recentemente (setembro/2020) um caso notório foi o do ativista e opositor ao governo russo Alexei Navalny, cujo envenenamento por um agente da classe Novichok foi confirmado pela *Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons* (OPCW)^{88,89}.

FIGURA 13 – USO MÉDIO DE PESTICIDAS POR ÁREA DE CULTIVO (kg/ha) NO PERÍODO DE 2010-2020.



FONTE: FAOSTAT (2023)¹⁴.

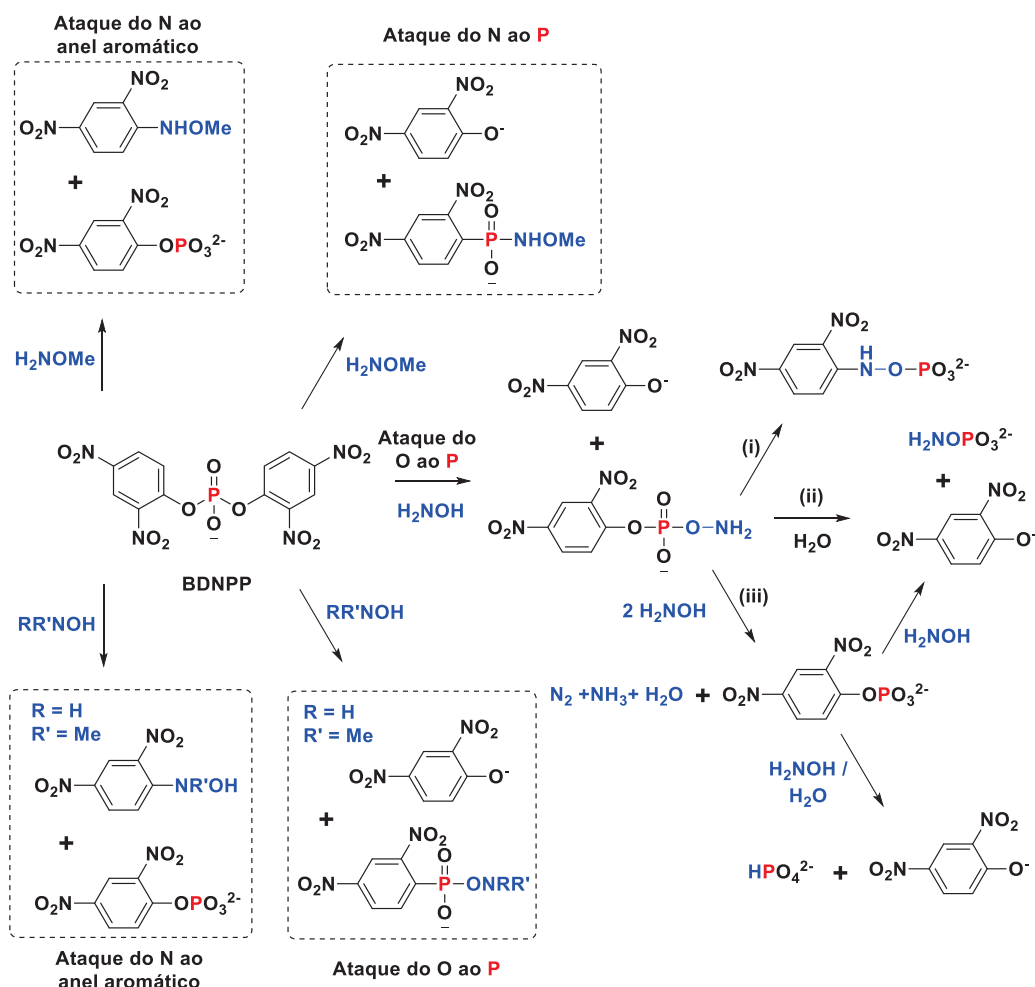
Nesse contexto ganham importância estratégias que visam buscar métodos simples e baratos de degradação/sequestro de organofosforados. Isso pode ser feito pela reação do organofosforado com um composto contendo um alfa-nucleófilo.

2.3.1 Degradação e sequestro de organofosforados por alfa-nucleófilos

A reação entre um alfa-nucleófilo e um organofosforado é complexa e geralmente envolve mais de um mecanismo devido à alta reatividade do alfa-nucleófilo. Ainda, é difícil estabelecer padrões nos mecanismos esperados mesmo para alfa-nucleófilos simples e seus derivados. Um exemplo é a reação entre a hidroxilamina e seus derivados metilados com o organofosforado BDNPP em meio aquoso^{58,90} (FIGURA 14). Por possuir dois centros nucleófilicos, o N e o O, a metilação de um desses átomos afeta a seletividade e mecanismos de reação da hidroxilamina⁵⁸. Para a reação da O-metil-hidroxilamina com o BDNPP ocorrem dois mecanismos, um é o ataque do N da O-metil-hidroxilamina ao centro de fósforo e o outro ao anel aromático do BDNPP⁵⁸. Já para a N-metil-hidroxilamina, os dois

mecanismos que ocorrem são o ataque do N ao anel aromático e o ataque do O ao centro de P⁵⁸. Na N, N-dimetil-hidroxilamina o ataque é do O ao centro de fósforo⁵⁸ e na NH₂OH apesar do ataque também ser do O ao P, 3 mecanismos diferentes ocorrem com o organofosforado clivado: (i) um rearranjo intramolecular; (ii) reação com H₂O do meio; e (iii) reação em duas etapas, em que na primeira etapa o organofosforado reage 2 NH₂OH levando aos mesmos produtos de (ii) ou prosseguindo por um ataque por H₂O/NH₂OH levando ao HPO₄²⁻ e ao 2,4-DNP⁹⁰. Observa-se na FIGURA 14 que nestes mecanismos ocorre o ataque suicida da hidroxilamina e seus derivados, que não são regenerados ao fim da reação com o BDNPP. Além disso, a falta de seletividade leva a vários organofosforados como produtos, algo problemático pensando nas etapas seguintes de separação e destinação final dos produtos de reação.

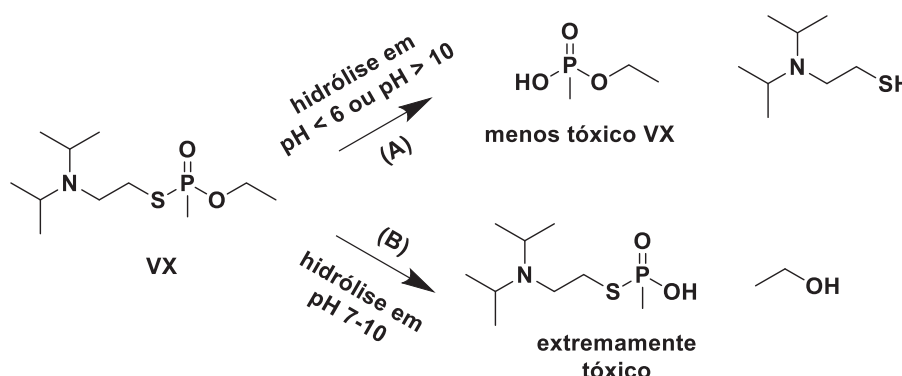
FIGURA 14 – REAÇÕES ENTRE A HIDROXILAMINA E SEUS DERIVADOS METILADOS NA REAÇÃO COM O BDNPP EM MEIO AQUOSO.



FONTE: Adaptado de Silva e colaboradores (2021)⁵⁸ e Domingos e colaboradores (2003)⁹⁰.

Outro fator importante a ser levado em consideração nas reações dos organofosforados é a presença da ligação P=O ou P=S. Isso se deve ao fato de alterar tanto a reatividade e a seletividade da reação^{58,91}, quanto à toxicidade dos organofosforados e produtos de clivagem^{58,71,92}. Também afeta estes mesmos parâmetros os tipos de substituintes no organofosforado (heteroátomo, anel aromático, alquila, etc.). Um exemplo é o organofosforado utilizado como arma química VX e sua hidrólise em meio aquoso. Em soluções com pH's abaixo de 6 ou acima de 10 a reação segue majoritariamente o mecanismo apresentado em (A) da FIGURA 15, sendo os produtos da reação menos tóxicos que o precursor⁹³. Porém, na faixa de pH de 7-10, a reação segue majoritariamente o mecanismo (B) da FIGURA 15, levando ao organofosforado diisopropilamino-etil-metil-tiol-fosfonato (EA-2192), mais tóxico que o próprio VX que é utilizado como arma química⁹³. Além disso, o EA-2192 é mais estável que o VX, o que torna a detoxificação dele ainda mais difícil que a do VX⁹⁴.

FIGURA 15 – ESQUEMA DE HIDRÓLISE DO VX EM MEIO AQUOSO EM DIFERENTES pH's.

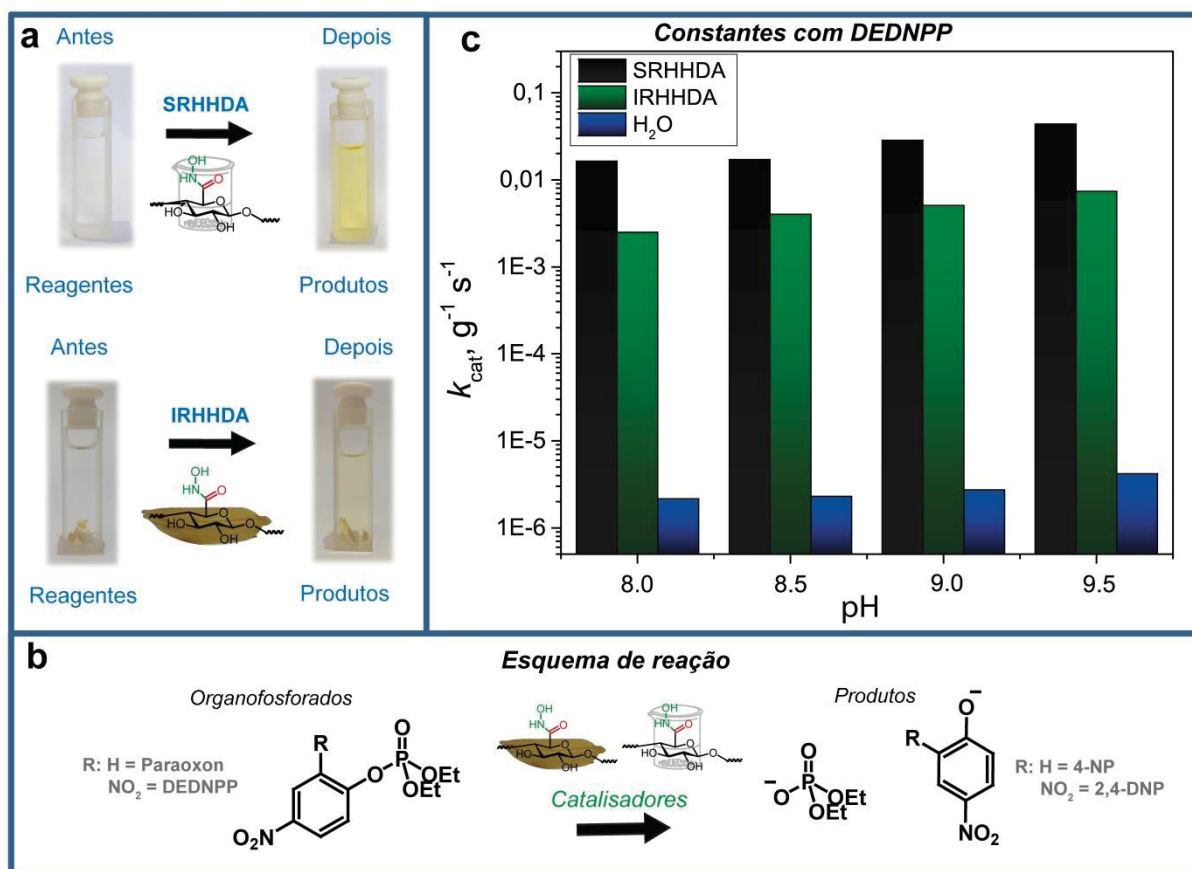


FONTE: Adaptado de Snider e colaboradores⁹⁵ (2022) e Munro e colaboradores⁹³ (1999).

Um dos trabalhos empregando a catálise da desfosforilação utilizando alfa-nucleófilos foi desenvolvido no Grupo de Catálise e Cinética da UFPR (GCC-UFPR) em que a celulose da CA foi funcionalizada com ácidos hidroxâmicos, sendo obtidos um coloide dispersível em água e uma amostra sólida não-dispersível (FIGURA 16)⁹⁶. Esses materiais foram estudados na hidrólise dos organofosforados DEDNPP e Paraoxon e apresentaram incrementos catalíticos na ordem de 10^5 - 10^6 vezes superior a hidrólise espontânea desses organofosforados. Essa alta atividade catalítica foi acompanhada ainda de seletividade, algo que via de regra não é

alcançado por alfa-nucleófilos, como exemplificado na FIGURA 14. Ainda, houve reciclabilidade dos ácidos hidroxâmicos, ou seja, eles atuaram como catalisadores autênticos, ao contrário do ataque suicida das hidroxilaminas. Essas características (seletividade e reciclabilidade) são dificilmente encontradas em conjunto em um alfa-nucleófilo atuando como catalisador, ainda mais em condições brandas como as empregadas (temperatura ambiente, pH próximo ao neutro, etc.)⁹⁶. Outro trabalho neste contexto é o de Thorat e colaboradores⁹⁷ em que a quitosana foi funcionalizada com oximas e este material foi utilizado na produção de um gel para degradação do pesticida paration metílico. Este gel quando aplicado na pele de ratos degradou o paration metílico e evitou a morte de 100% dos mesmos, enquanto no grupo controle 100% dos ratos morreram devido a exposição ao organofosforado⁹⁷.

FIGURA 16 – (A) CA MODIFICADA COM ÁCIDOS HIDROXÂMICOS NA FORMA COLOIDAL (SRHHDA) E SÓLIDA (IRHHDA); (B) INCREMENTOS CATALÍTICOS NA REAÇÃO COM DEDNPP; E (C) ESQUEMA DA REAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS E OS ORGANOSFOSFORADOS DEDNPP E PARAOXON.

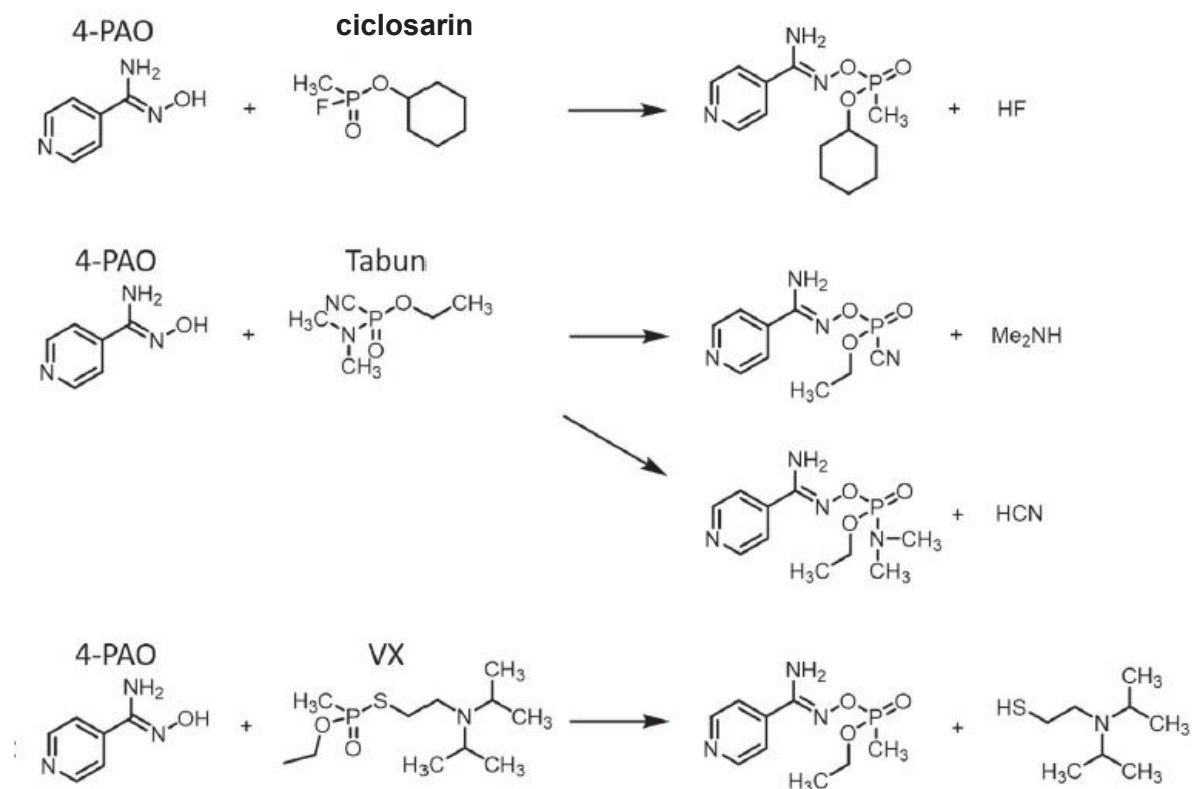


FONTE: Adaptado de Ferreira e colaboradores (2021)⁹⁸.

O solvente do meio reacional é outro fator importante a ser levado em consideração nas reações envolvendo organofosforados. Ao solvatar reagentes, produtos, intermediários e estados de transição, o solvente ou a mistura de solventes muda o diagrama de energia de tais espécies em uma determinada reação⁹⁹. Isso influencia na energia de ativação, taxa da reação e pode mudar até mesmo o mecanismo reacional e a seletividade ao favorecer uma reação em detrimento a outra⁹⁹. Isso é exemplificado nas reações de desfosforilação do DEDNPP com o imidazol e o 1-metilimidazol em frações de H₂O/DMSO¹⁰⁰ e do DEDNPP em frações de H₂O/formamida¹⁰¹. Neste último trabalho, a água do meio reacional apresentou um caráter antagônico: apesar de ser fundamental para a clivagem do intermediário formado na reação entre a formamida e o DEDNPP ela acaba inibindo a atividade nucleofílica da formamida ao formar ligações de hidrogênio com este nucleófilo¹⁰¹.

Quanto ao sequestro de organofosforados, este é um mecanismo pelo qual uma espécie se liga covalentemente (ou outro tipo de ligação química) à molécula de organofosforado, diferindo assim de um processo de adsorção física. Neste sentido o trabalho de Juhlin e colaboradores é um exemplo de simplicidade e eficiência¹⁰². A 4-piridina amidoxima (4-PAO) foi utilizada como alfa-nucleófilo na reação com os organofosforados utilizados como armas químicas ciclosarin, tabun e VX (FIGURA 17). Em clorofórmio tal reação leva a um organofosforado com a 4-piridina amidoxima como um dos grupos substituintes, sendo essa espécie estável nesse solvente. Este produto da reação foi então detectado pelo efeito SERS-RAMAN com nanobastões de ouro de forma seletiva e sensível. De fato, os limites de detecção para o tabun e o VX foram estimados em 0,2 e 0,4 µM, respectivamente, entre os melhores da literatura, em comparação com outros métodos mais caros e com mais etapas de preparo de amostra, como a espectroscopia de RMN e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). O método teve ainda a vantagem da seletividade na detecção quando na presença de outros analitos, em contraste à demais relatos da literatura¹⁰². Outro estudo nessa vertente é o de Brandhuber e colaboradores¹⁰³ em que ciclodextrinas foram funcionalizadas com ácidos hidroxâmicos e estudadas na reação com o tabun. As ciclodextrinas modificadas atuaram como sequestrantes do tabun em uma solução com pH neutro a 37 °C¹⁰³. Isso mostra o potencial dos alfa-nucleófilos para o tratamento in vivo de casos de envenenamento por organofosforados.

FIGURA 17 – REAÇÃO ENTRE A 4-PIRIDINA AMIDOXIMA E OS ORGANOFOFORADOS UTILIZADOS COMO ARMAS QUÍMICAS CICLOSARIN, TABUN E VX EM CLOROFÓRMIO.



Fonte: Adaptado de Juhlin e colaboradores (2020)¹⁰².

3 JUSTIFICATIVA

Polissacarídeos são uma fonte renovável, sustentável e biocompatível de materiais que podem ser obtidos e processados em uma ampla variedade de formas. Ainda, sua biodegradabilidade, baixo custo e grande biodisponibilidade tornam esses materiais interessantes para diversas áreas e aplicações. Além disso, a possibilidade de utilizar fontes de polissacarídeos “brutos” ou com poucas etapas de tratamento torna-os interessantes quando comparadas a outras plataformas como, por exemplo, nanopartículas de metais. Dessa forma o uso de polissacarídeos como *template* para materiais a serem aplicados em reações de desfosforilação tem grande potencial. Os polissacarídeos podem ser modificados quimicamente por meio da inserção de grupos alfa-nucleófilos e utilizados na catálise e sequestro desses organofosforados.

Essas abordagens são promissoras visto que os organofosforados são amplamente utilizados por nossa sociedade, seja como armas químicas e pesticidas (alta toxicidade aguda e estabilidade química), quanto como retardantes de chama e plastificantes (alta toxicidade crônica e estabilidade química). Soma-se a isso uma série de casos internacionais recentes envolvendo o uso de organofosforados como armas químicas em guerras e ataques terroristas. Também merecem atenção os diversos estudos que mostram a toxicidade crônica devido a exposição prolongada a baixas concentrações de organofosforados tidos como não-tóxicos agudamente. Isso evidencia a importância do estudo das reações de desfosforilação, de forma de tornar a remediação de possíveis acidentes ou mesmo o tratamento de efluentes o mais eficiente possível.

Dessa forma, uma abordagem para detoxificar e sequestrar organofosforados é utilizar grupos alfa-nucleófilos ancorados em materiais através da funcionalização química. Isso é demonstrado por uma série de materiais que apresentaram incrementos catalíticos significativos após funcionalização com nucleófilos: goma arábica¹⁰⁴, CA^{96,105} e grafeno¹⁰⁶, os quais foram funcionalizados com imidazol e de ciclodextrinas¹⁰³, CA^{96,98}, goma arábica¹⁰⁷ e dendrímeros¹⁰⁸, os quais foram funcionalizados com ácidos hidroxâmicos. Também é evidenciado por estudos mostrando a relativa estabilidade de organofosforados que possuem um substituinte formado por um alfa-nucleófilo, possibilitando seu sequestro^{102,108-110}. Isso permite o design de materiais para o sequestro de organofosforados contidos

em um meio líquido diretamente para uma amostra sólida, uma abordagem simples e eficiente que permite a separação mecânica do organofosforado sequestrado no polissacarídeo do meio reacional líquido.

O diferencial proposto nesse trabalho em relação a estudos anteriores do Grupo de Catálise e Cinética da UFPR e da literatura se baseia: (i) no estudo de um alfa-nucleófilo (amidoxima) ainda pouco investigado na reação com organofosforados⁶¹; (ii) na funcionalização da celulose e quitina de amostras naturais com amidoximas, com aplicação desses materiais em catálise ainda pouco explorada; (iii) na versatilidade da amostra em poder ser utilizada para catálise ou para sequestro, mudando apenas o solvente do meio reacional; (iv) na separação mecânica, processo simples e barato, do polissacarídeo após catálise/sequestro do meio reacional líquido e (v) no estudo das amostras *in situ* por RMN de ³¹P, ainda pouco explorado para amostras sólidas em um meio aquoso.

Ainda, a proposta desse trabalho é inovadora e propõe incorporar valor agregado a materiais com baixo valor agregado, como os resíduos agroindustriais ricos em polissacarídeos e os resíduos do exoesqueleto de alguns animais, que restam no meio ambiente após o ciclo de vida completo destes. Esses materiais foram modificados por meio de metodologias com forte abordagem na química verde por meio da utilização de resíduos agrícolas baratos e renováveis (CA e CC). Ainda, as condições experimentais brandas das reações de funcionalização, empregando temperatura e pressão ambientes ou moderadas, pH próximo ao neutro, utilização de reagentes de baixa toxicidade e em baixas concentrações também são elementos da química verde presentes nesse trabalho.

O projeto tem ainda grande apelo social, visto que à aplicação final dos materiais é a degradação e remoção de organofosforados, substâncias altamente tóxicas e empregadas como pesticidas e armas químicas em todo mundo. Salienta-se ainda as condições brandas em que são degradados/sequestrados os organofosforados (temperatura ambiente, pH próximo ao neutro, etc). Prezar por condições simples de degradação e sequestro desses compostos utilizando materiais sustentáveis e de fácil acesso é importante, pois torna acessível esses métodos não só a comunidade acadêmica quanto para a sociedade em geral. Por fim, os materiais modificados e as técnicas de síntese empregadas têm a possibilidade de aplicação em outras reações passíveis de catálise nucleofílica e

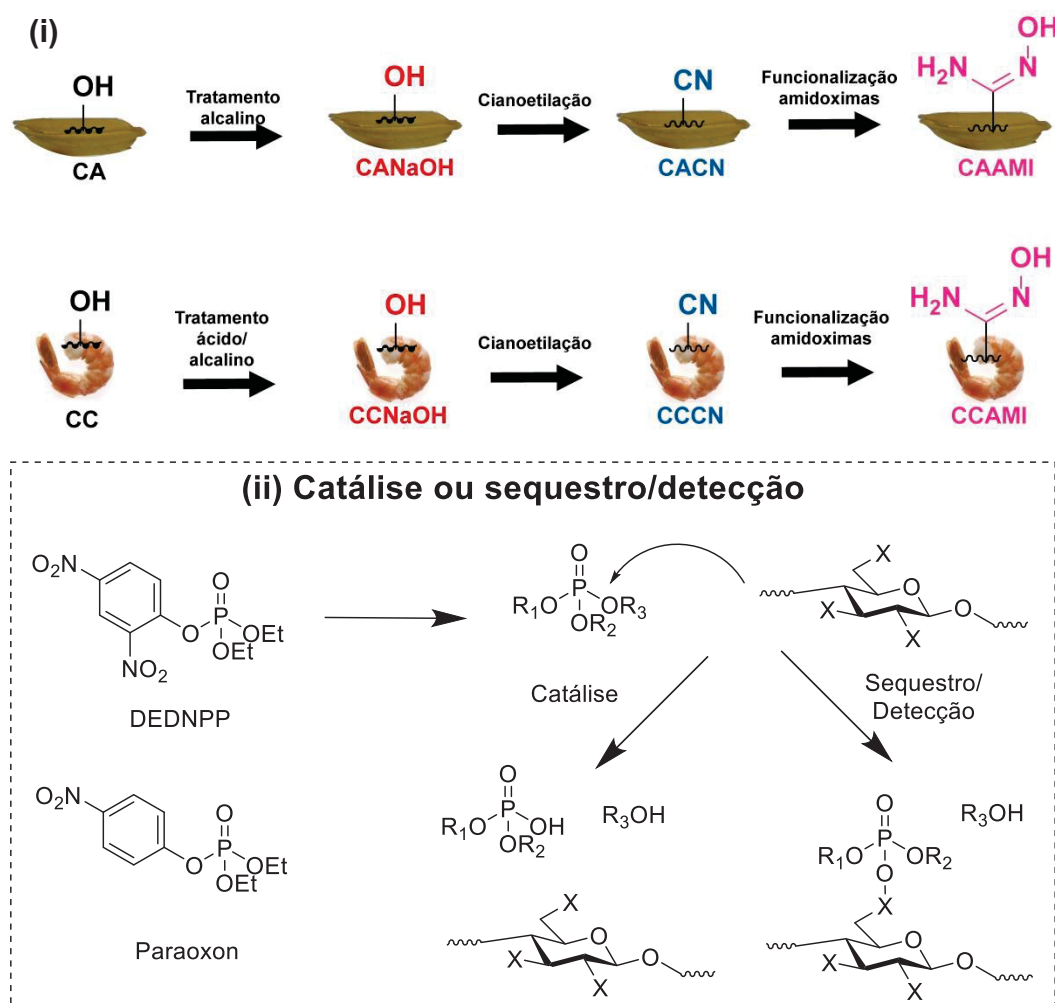
sequestro de outros analitos, além da possibilidade de expandir a funcionalização química de outros polissacarídeos/materiais com outros grupos funcionais.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse projeto foi obter biocatalisadores e biosequestrantes a partir de fontes renováveis de CA (celulose) e CC (quitina), através da modificação química com grupos amidoximas (FIGURA 18). Os materiais foram aplicados na degradação catalítica e sequestro dos organofosforados simulante DEDNPP e do pesticida real Paraoxon.

FIGURA 18 – (I) AMOSTRAS FUNCIONALIZADAS COM ALFA-NUCLEÓFILOS A PARTIR DA CELULOSE (CA) E QUITINA (CC) E APLICADOS COMO (II) BIOCATALISADORES E BIOSEQUESTRANTES PARA ORGANOFOSFORADOS.



FONTE: O autor (2023).

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral os seguintes objetivos específicos foram:

1. Sintetizar as amostras envolvendo:
 1. a). Tratar com NaOH da amostra CA e tratar com HCl seguido de NaOH a amostra CC, com fim de expor polissacarídeos na superfície das amostras;
 1. b). Cianoetilar as amostras pelo método NaOH/uréia/acrilonitrila a fim de obter grupos nitrila nas amostras;
 1. c). Ancorar grupos amidoxima nas nitrilas das amostras, de forma a obter às amostras alvo desse trabalho.
2. Caracterizar as amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), titulação potenciométrica, análise termogravimétrica (TGA), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e RMN de ^{13}C após hidrólise ácida como forma de qualificar e quantificar a funcionalização das amostras.
3. Estudar cineticamente as reações das amostras funcionalizadas com amidoximas com o substrato modelo DEDNPP e o pesticida real Paraoxon em meio aquoso por meio das técnicas de espectroscopia UV-vis e RMN. Avaliar as condições reacionais como pH e reciclagem do catalisador, a fim de elucidar o mecanismo de reação das amostras frente aos organofosforados.
4. Estudar o sequestro do DEDNPP pelas amostras funcionalizadas com amidoximas frente a diferentes solventes como meio reacional por meio das técnicas de espectroscopia UV-vis e RMN. Avaliar as capacidades de sequestro de fosforila pelas amostras e a reversibilidade desse mecanismo nas amostras sólidas em uma reação subsequente em meio aquoso. Estudar se a reversibilidade se a reversibilidade do mecanismo de sequestro permite a separação do grupo de saída do organofosforado dissubstituído no solvente da amostra com amidoximas não dispersível.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Os reagentes CA, etanol anidro, acetona, acetonitrila (ACN), dimetilsulfóxico (DMSO), n-hexano, acrilonitrila, hidroxilamina, sais, ácidos e bases foram obtidos comercialmente e purificados quando necessário. A CC foi obtida em colaboração com o Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis – LabCatProBio, da Universidade Federal do Paraná – UFPR/Setor Palotina. Os organofosforados foram obtidos comercialmente ou sintetizados no Grupo de Cinética e Catálise (GCC-UFPR), em procedimento já descrito na literatura¹¹¹.

5.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

5.2.1 Tratamento alcalino da CA

A CA foi tratada com solução de NaOH 2,50 mol L⁻¹ como forma de eliminar parcialmente as hemiceluloses, lignina, ésteres, ceras, óleos, sílica, cátions, ânions e demais compostos orgânicos presentes na CA, de forma a aumentar a fração de celulose na amostra, além de tornar os grupos hidroxila mais disponíveis para a reação^{98,112,113}. A fração líquida foi descartada e o material sólido celulósico não-disperso foi lavado com solução de HCl 0,001 mol L⁻¹ para neutralização, então ficou sob agitação em água deionizada durante 24 horas, sendo a água trocada diversas vezes. Após isso, a amostra resultante denominada CANaOH foi seca em estufa a 50 °C, armazenada em frasco âmbar e utilizada nas etapas seguintes de funcionalização.

5.2.2 Tratamento ácido e alcalino da CC

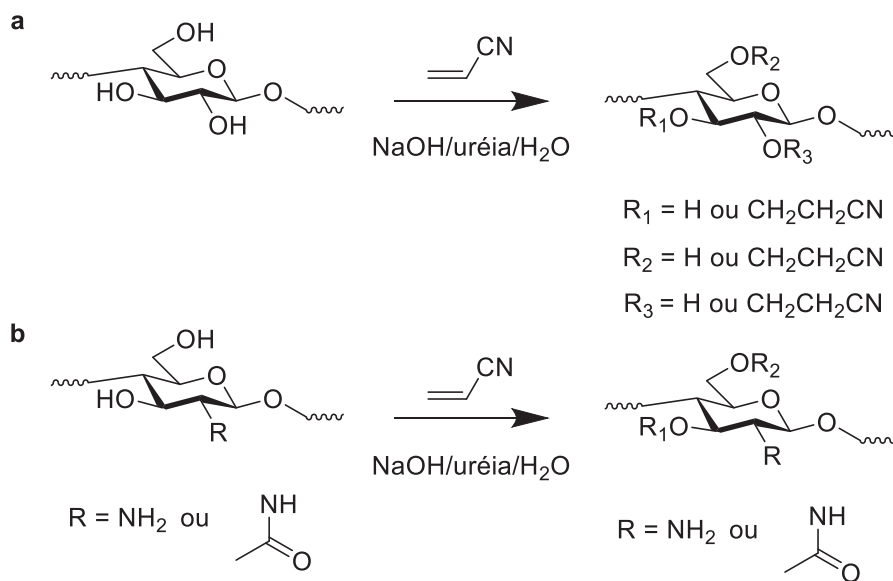
Os exoesqueletos de camarão (espécie *Litopenaeus vannamei*) foram limpos, lavados com água de torneira e secos em temperatura ambiente^{114,115}, sendo fornecidos após essas etapas pelo Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis – LabCatProBio, da Universidade Federal do Paraná – UFPR/Setor Palotina (Prof. Dr. Helton José Alves). A CC passou então por um tratamento ácido

como forma de eliminar parte da fração inorgânica (CaCO_3) seguido de tratamento alcalino para eliminar parte da fração proteica, expondo assim parte da quitina na amostra. A CC passou então por um tratamento ácido com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl por 24 horas. A amostra heterogênea foi então lavada com água destilada até que o meio estivesse em pH neutro. Ocorreu então o tratamento alcalino com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH por 24 horas. Após estes procedimentos, a amostra denominada CCNaOH foi lavada com solução de HCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ para neutralização, então ficou sob agitação em água deionizada durante 24 horas, sendo a água trocada diversas vezes. A amostra desse tratamento denominada CCNaOH foi então seca em estufa a 50°C , armazenada em frasco âmbar e utilizada nas etapas seguintes de funcionalização.

5.2.3 Cianoetilação das amostras

A CANaOH e a CCNaOH foram cianoetiladas (FIGURA 19) de acordo com modificação de método já descrito na literatura NaOH/uréia/ H_2O (7:12:81 em massa)^{63,116}: Em um béquer de 500 mL foi adicionado 200 mL de uma solução de NaOH/uréia/ H_2O (7:12:81 em massa) 5,02 g de CANaOH; e em outro béquer de 500 mL foi adicionado 200 mL de uma solução de NaOH/uréia/ H_2O (7:12:81 em massa) e 2,50 g de CCNaOH, sendo mantidos em banho de gelo e agitação magnética. Foi então adicionado ao meio reacional de cada uma 11,1 mL de acrilonitrila permanecendo em banho de gelo e agitação magnética por 4 horas. Os sólidos remanescentes denominados CACN e CCCN, respectivamente, foram neutralizados com solução de HCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, ficaram sob agitação em água deionizada, foram secos em estufa e armazenados em frasco âmbar de forma análoga a descrita na secção 5.2.1.

FIGURA 19 – (a) CIANOETILAÇÃO DA CANaOH E DA (b) CCNaOH PELO MÉTODO NaOH/URÉIA/H₂O E ACRILONITRILA.

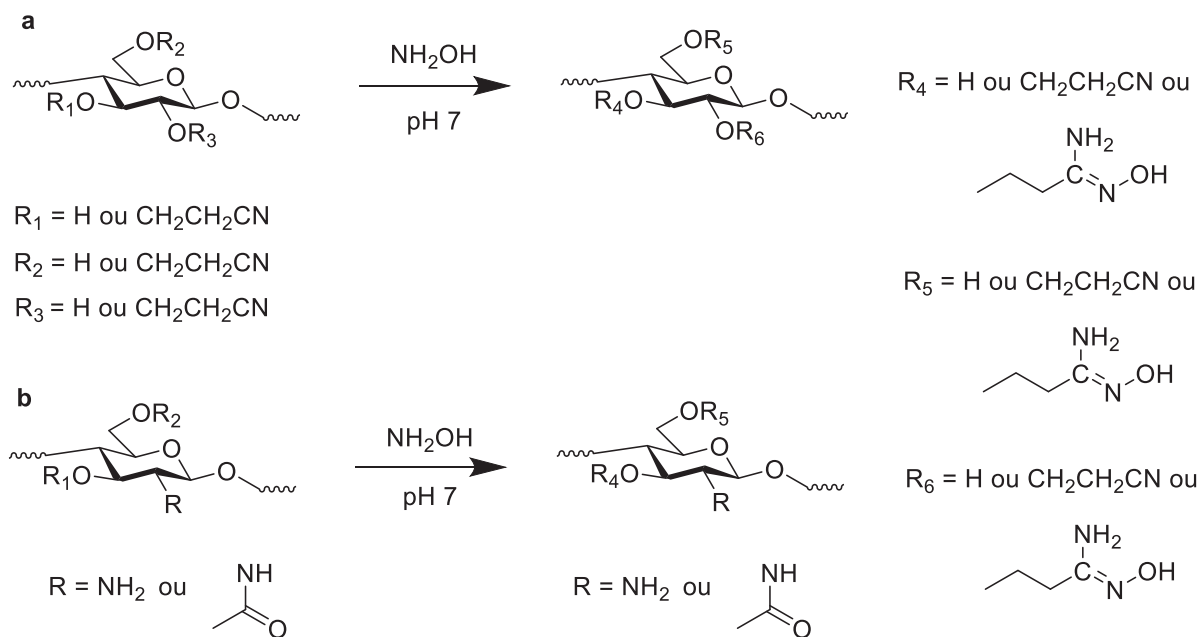


FONTE: O autor (2023).

5.2.4 Funcionalização com amidoximas

As amostras CACN/CCCN foram funcionalizadas com amidoximas através de modificação de método descrito na literatura⁶³ (FIGURA 20). A funcionalização com amidoximas da CACN/CCCN se deu da seguinte forma: 1,0 g de CACN ou 1,0 g de CCCN foi suspensa em 200 mL de água deionizada e o sistema foi mantido à 60 °C por banho termostatizado e com agitação magnética. Foi então adicionado ao meio reacional 10 mL de solução 1,85 mol L⁻¹ de NH₂OH HCl, previamente ajustada em pH 6,98 (CACN) e pH 7,02 (CCCN). O pH do meio reacional à 70 °C foi ajustado para pH 6,98 (CACN) e 7,05 (CCCN) e o tempo de reação foi de 8 horas. O sólido remanescente denominado CAAMI (derivada CACN) e CCAMI (derivada CCCN) foi neutralizado lavando-se com solução de HCl 0,001 mol L⁻¹, ficou sob agitação em água deionizada, foi seco em estufa e armazenado em frasco âmbar de forma análoga a descrita na secção 5.2.1.

FIGURA 20 – REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS CIANOETILADAS COM GRUPOS AMIDOXIMA (A) CAAMI E (B) CCAMI.



FONTE: O autor (2023).

5.3 CARACTERIZAÇÃO

EDS: As análises de EDS foram feitas em um sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) e detector tipo SDD de 80 mm² operando à 15 kV, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As amostras foram fixadas ao suporte por esmalte condutor após serem secas por 30 minutos à 50 °C. O mapeamento EDS para as amostras derivadas da CA foi feito com foco em C, N, O, Na e Si. O mapeamento EDS para as amostras derivadas da CC foi feito com foco em C, N, O, Ca, P e Cl.

MEV: As análises foram feitas no microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU operando à 10 kV no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As amostras sólidas foram secas à 50 °C por 30 minutos e então fixadas ao suporte por esmalte condutor e metalizadas com ouro.

Titulação Potenciométrica: as análises foram feitas em cuba de vidro de 150,0 mL termostatizada a 25 °C. As soluções foram acidificadas com solução aquosa $9,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e tituladas com pequenas alíquotas de solução aquosa $1,03 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, ambas soluções livres de CO₂. As alíquotas foram

adicionadas por micropipetas de 10-100 μL e 100-1000 μL e o pH monitorado por um pHmetro Hanna pH21[®]. O programa BEST7¹¹⁷ foi utilizado para determinar as constantes de equilíbrio e as quantidades em mmols dos grupos ionizáveis presentes nas amostras.

Termogravimetria: os ensaios foram feitos em um aparelho TA instruments modelo SDT Q600 com fluxo de 100 mL min^{-1} de ar sintético e uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, variando da temperatura ambiente até 1000 $^{\circ}\text{C}$. As amostras foram analisadas após serem secas por 30 minutos à 50 $^{\circ}\text{C}$.

FTIR: As análises de FTIR foram feitas em espectrofotômetro Bruker Vertex 70/70 v[®] no modo de transmitância ou refletância total atenuada (ATR) com acessório de germânio, sendo adquiridos 256 scans com resolução de 2 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma sólida após secar por 30 minutos à 50 $^{\circ}\text{C}$.

RMN: As amostras derivadas da CA e da CC foram caracterizadas em um espectrômetro RMN Bruker DPX200[®] operando a 4,7 Tesla, observando ^1H , ^{13}C e ^{31}P a 200 MHz, 50 MHz e 80 MHz, respectivamente. O espectrômetro é equipado com sonda inversa quadrinuclear de 5 mm com gradiente z. Os polissacarídeos das amostras sólidas foram hidrolisados por metodologia adaptada^{98,118}: 1,00 mL de solução 72% m/m $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado a aproximadamente 40 mg de amostra sob agitação magnética e banho de gelo. A mistura permaneceu por 1 hora em temperatura ambiente e agitação magnética. Então, 670 μL de H_2O foi adicionado e a amostra foi levada a estufa por 10 minutos à 100 $^{\circ}\text{C}$. Após isso, a mistura foi centrifugada a 13400 rpm por 10 minutos e 600 μL do sobrenadante foi misturado com 60 μL de D_2O contendo 0,5% m/m de TMSP.

5.4 ESTUDO COM ORGANOFOSFORADOS

5.4.1 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

A atividade catalítica das amostras frente ao organofosforado DEDNPP foi avaliada adicionando uma alíquota de 10 μL do substrato (solução estoque de $6,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em ACN) ao meio reacional, uma cubeta de quartzo, com 1 cm de caminho ótico, contendo 3 mL de solução e ~5 mg de CACN, CAAMI, CCCN ou CCAMI.

As amostras por serem não dispersíveis foram agitadas magneticamente, sendo esta interrompida somente no momento de coletar os espectros de forma manual. As reações em meio aquoso foram feitas em condições de pseudo-primeira ordem e o pH foi ajustado com soluções de HCl ou KOH. O meio reacional contém tampão 0,01 mol L⁻¹ de CH₃CO₂K (pH 4-6), KHPO₄ (pH 6-7) ou KHCO₃ (pH 7,5-10,5) e NaN₃ (200 ppm) de forma a inibir crescimento microbiológico, sendo à temperatura mantida em 21 °C em sala ambientizada. As reações foram acompanhadas por espectroscopia UV-VIS pelo aparecimento do produto 2,4-dinitrofenolato que absorve em 400 nm em meio aquoso. As reações são acompanhadas por no mínimo 3 tempos de meia-vida e os dados tratados com o software Origin 9.0 e ajustados com a equação (1) para o aparecimento de produtos e com a equação (2) para o desaparecimento do reagente.

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

$$A = A_i + (e^{-k_{obs} * t}) * (A_0 - A_i) \quad (2)$$

Em que A é a absorbância em um determinado tempo t, A₀ é a absorbância inicial, A_i é a absorbância no tempo infinito (todas absorbâncias em 400 nm), k_{obs} é a constante de velocidade observada e t é o tempo.

As reações do DEDNPP com os solventes etanol, acetona, ACN, DMSO, fração H₂O/ACN ou H₂O/DMSO foram conduzidas de forma análoga as feitas em meio aquoso: Nas reações envolvendo fração H₂O/ACN ou H₂O/DMSO, a fração aquosa foi tamponada com 0,01 mol L⁻¹ de KHCO₃ (pH 8,0) e misturada a fração de ACN ou DMSO puro e ~5 mg de CACN ou CAAMI. Nos solventes puros etanol, acetona, ACN, DMSO foi adicionado KHCO₃ diretamente na cubeta para que o meio reacional estivesse a 0,01 mol L⁻¹ de KHCO₃.

Para o organofosforado Paraoxon, a atividade catalítica foi avaliada adicionando-se uma alíquota de 10 uL do pesticida Paraoxon (1,2x10⁻² mol L⁻¹ em ACN), sendo o meio reacional e condições análogas as reações com DEDNPP. As soluções continham tampão e NaN₃ nas mesmas condições que para o substrato DEDNPP. A reação foi acompanhada pelo aparecimento do produto 4-nitrofenolato que absorve em 400 nm em meio aquoso.

A atividade catalítica da amostra CAAMI/CCAMI em meio aquoso foi avaliada por 3 ciclos consecutivos de reação com o substrato DEDNPP em pH 7,48 e 7,58, respectivamente. As condições de reação foram as mesmas das descritas acima, porém após o final da reação entre o biocatalisador e o substrato DEDNPP, outra alíquota de 10 uL da solução estoque de DEDNPP ($6,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em ACN) foi adicionada na cubeta de quartzo e a reação foi monitorada (segundo ciclo). Após a completa reação no segundo ciclo, uma terceira alíquota de DEDNPP foi adicionada ao meio reacional e a atividade catalítica no terceiro ciclo foi mensurada.

As amostras derivadas da CA e da CC foram caracterizadas no espectrômetro RMN com as especificações descritas no item 5.3. Com relação ao acompanhamento da reação do DEDNPP/Paraoxon, em meio aquoso, uma alíquota de 1 μL do substrato puro foi adicionada ao meio reacional, um eppendorf contendo 0,6 mL de solução em pH 8,50 tamponado por $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KHCO_3 e 1,2 mg de CAAMI/CCAMI. Após determinado tempo de reação uma alíquota de 0,5 mL do meio reacional e 0,05 mL de D_2O com 0,5% m/m de TMSP (padrão 0 ppm) foram adicionadas ao tubo de análise contendo um capilar selado contendo H_3PO_4 em D_2O 85% m/m (padrão 0 ppm ^{31}P).

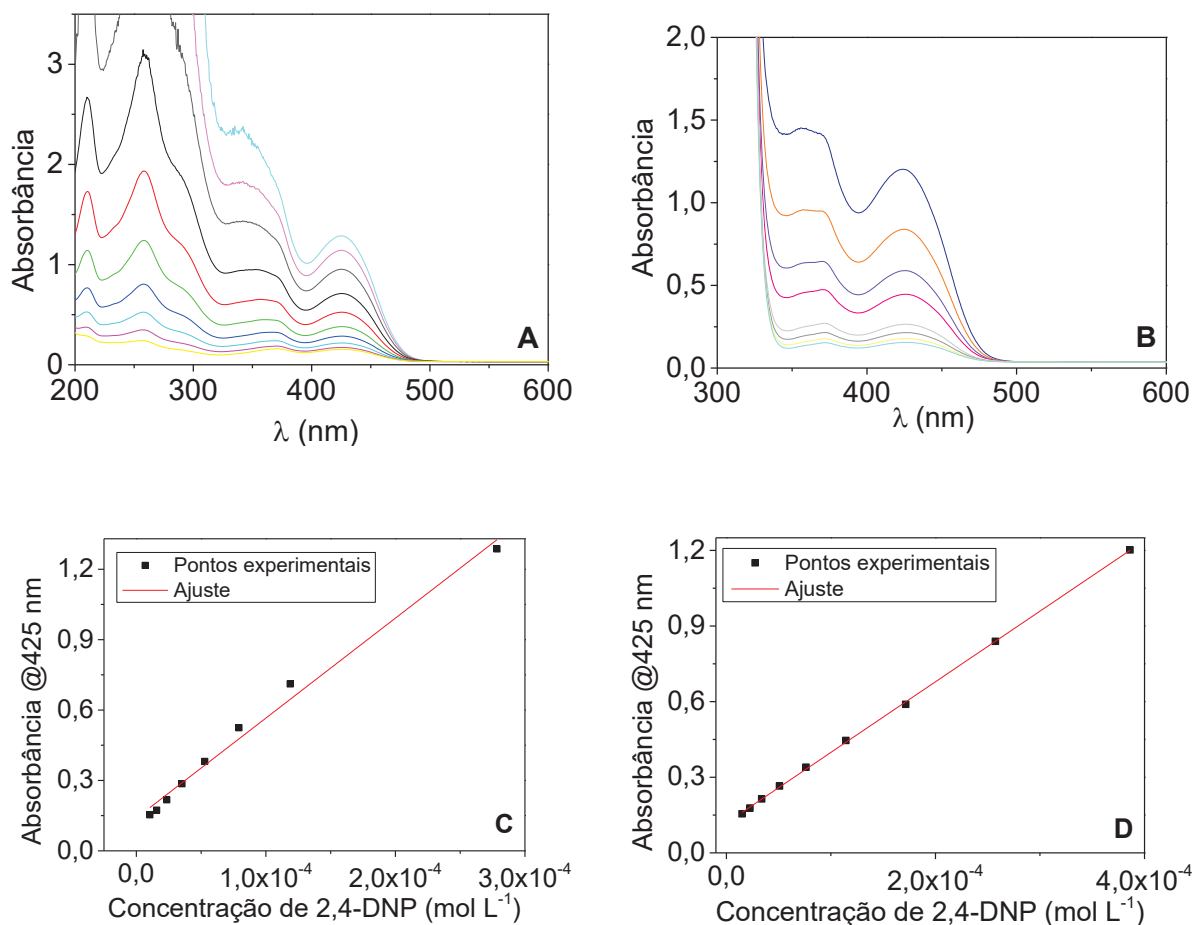
5.4.2 ESTUDO MECANÍSTICO DO SEQUESTRO

A absorvidade molar do 2,4-DNP foi determinada em uma cubeta de quartzo, com 1 cm de caminho ótico, contendo 3 mL de ACN ou acetona. Os espectros foram feitos a 21°C e no comprimento de onda de 425 nm (FIGURA 21) a respectiva absorvidade molar (ϵ) em cada solvente foi determinada pela Equação de Lambert-Beer (3) e são apresentadas na TABELA 1.

$$A = \epsilon lc \quad (3)$$

Em que A é a absorbância para um comprimento de onda, ϵ é a absorvidade molar de uma espécie para um comprimento de onda, l é o caminho ótico e c a concentração de uma determinada espécie.

FIGURA 21 – ESPECTROS UV-VIS DO 2,4-DNP E CURVAS CONCENTRAÇÃO DE 2,4-DNP VERSUS ABSORBÂNCIA EM 425 nm A 21 °C PARA (A) ACN E (B) ACETONA.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 1 – ABSORTIVIDADE MOLAR DO 2,4-DNP NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 425 nm NOS SOLVENTES ACN E ACETONA A 21 °C.

	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
ACN	$4,26 \times 10^3$
Acetona	$2,80 \times 10^3$

FONTE: O autor (2023).

A quantidade de fosforila sequestrada pelas amostras CAAMI/CCAMI foi estimada baseado na diferença entre a absorbância final e inicial do 2,4-DNP (ΔA) nesses solventes em 425 nm e 21 °C utilizando a Equação de Lambert-Beer e os valores de ϵ para o respectivo solvente. Essa estimativa de fosforila sequestrada considera que para cada fosforila sequestrada é liberada uma molécula de 2,4-DNP.

A reversibilidade do mecanismo de sequestro do DEDNPP pela CAAMI/CCAMI nos solventes ACN, acetona, DMSO e n-hexano foi avaliada em uma segunda reação com o DEDNPP em meio aquoso por UV-vis. Após a CAAMI/CCAMI reagir com 10 μ L da solução estoque de DEDNPP, as amostras sólidas foram lavadas com o respectivo solvente 3 vezes, tendo permanecido no solvente em questão por 10 minutos em agitação magnética antes da troca de solvente. Por fim, a amostra foi seca à vácuo, colocada em meio reacional aquoso pH 8,5 e esperou-se 24 horas para que fosse avaliada por UV-vis em uma nova reação com outra alíquota de 10 μ L da solução estoque de DEDNPP.

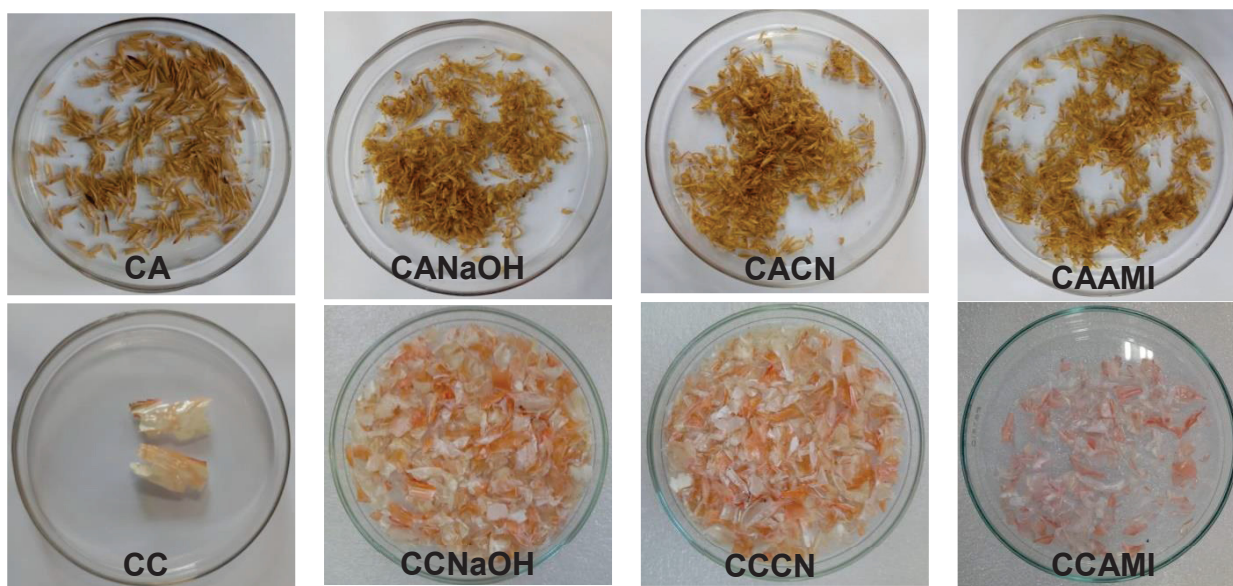
A reversibilidade do mecanismo de sequestro do DEDNPP pela CAAMI/CCAMI foi ainda avaliada por RMN de ^{31}P em ACN. Uma alíquota de 1 μ L do DEDNPP puro foi adicionada ao meio reacional em eppendorf contendo 0,6 mL de acetonitrila HPLC e 1,2 mg de CAAMI/CCAMI. Após determinado tempo de reação uma alíquota de 0,5 mL do meio reacional e 0,05 mL de ACN- D_3 com 0,5% m/m de TMSP (padrão 0 ppm ^1H) foram adicionadas ao tubo de análise. No momento da aquisição de ambos experimentos de ^{31}P foi utilizado capilar selado contendo H_3PO_4 em D_2O 85% m/m (padrão 0 ppm ^{31}P). A reação foi acompanhada em ACN/ACN- D_3 90/10 v/v por sete dias, sendo no oitavo dia a amostra sólida lavada por 3 vezes em ACN e seca de forma análoga a descrita no parágrafo acima, sendo então o meio reacional substituído por $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v pH 8,5 e um espectro de ^{31}P adquirido nesse novo meio reacional.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

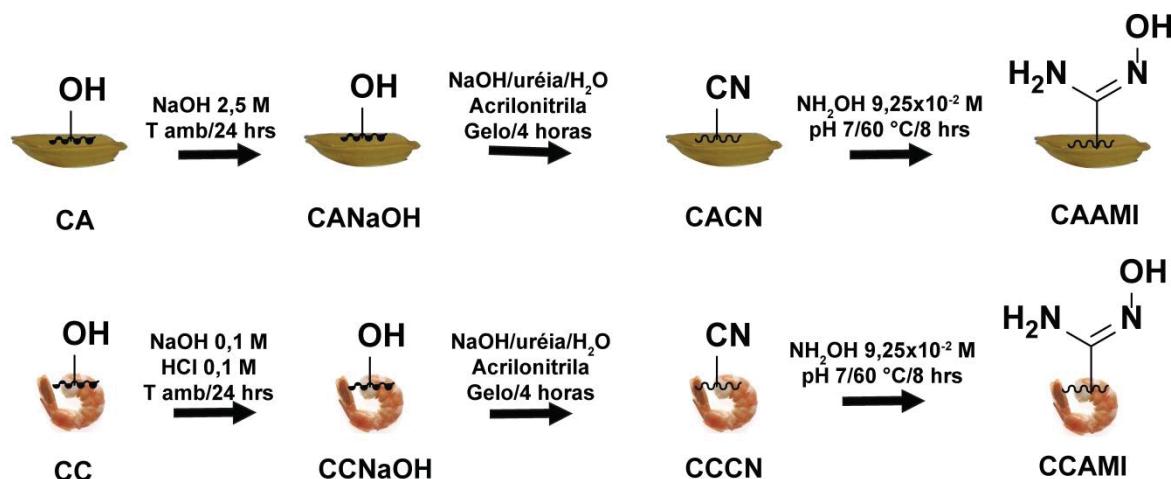
A FIGURA 22 apresenta fotos das amostras CA, CC e suas derivadas enquanto a FIGURA 23 apresenta um esquema das etapas de síntese dessas amostras. Observa-se uma tonalidade mais clara das amostras funcionalizadas quando comparadas às amostras naturais CA e CC, o que sugere remoção de parte da lignina na CA⁹⁸ e parte de carotenóides da CC, além de sílica na CA e CaCO₃ na CC, conforme será descrito na seção 6.2. Isso é comprovado pela redução em massa de 22,32% da CANaOH em relação a CA e de 50,33% da CCNaOH em relação a CC.

FIGURA 22 – FOTOS DAS AMOSTRAS CA, CC E SUAS DERIVADAS.



FONTE: O autor (2023).

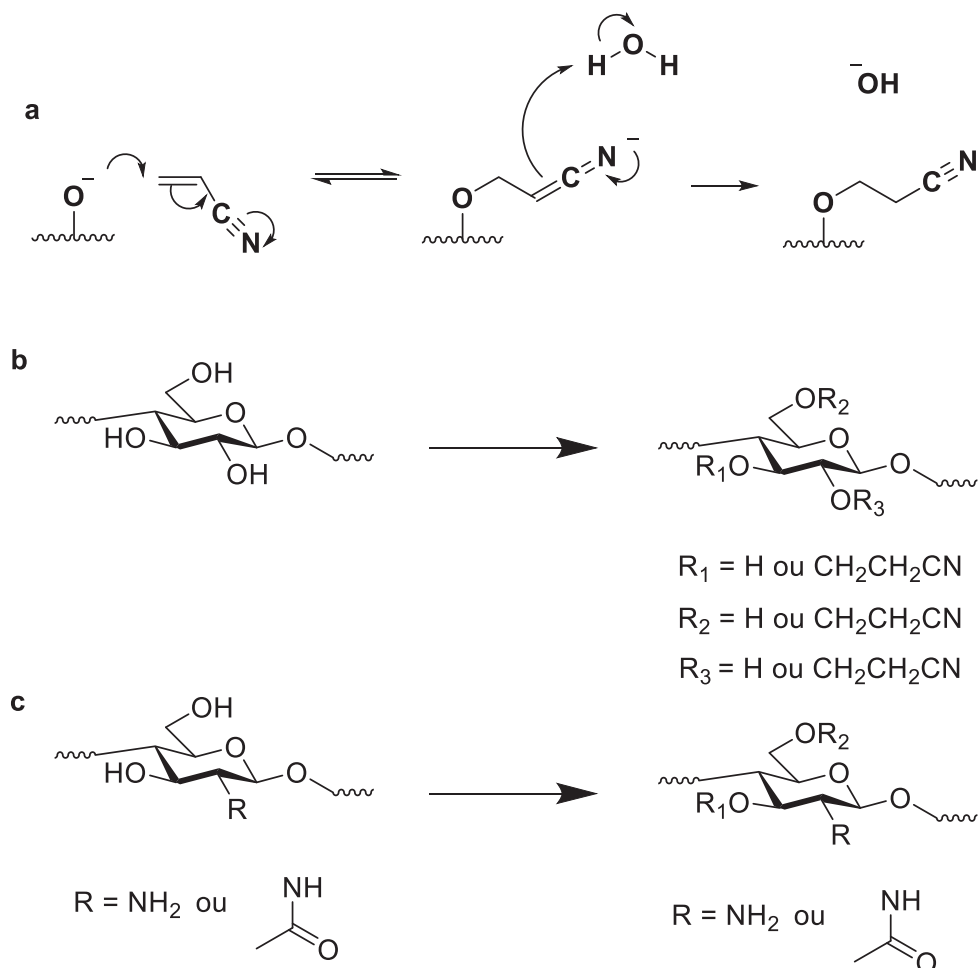
FIGURA 23 – ESQUEMA DE SÍNTESE DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA E CC.



FONTE: O autor (2023).

Quanto a reação de cianoetilação das amostras CANaOH e CCNaOH, a FIGURA 24 apresenta um esquema do mecanismo da reação de cianoetilação das hidroxilas. As condições experimentais da reação foram escolhidas de forma a otimizar o rendimento conforme reportado na literatura^{63,116}. A reação de cianoetilação ocorre por uma reação de adição nucleofílica dos carbânions das amostras (hidroxilas da celulose e quitina desprotonadas pelo NaOH) ao carbono- β insaturado da acrilonitrila^{63,116}. Ou seja, são passíveis de cianoetilação as hidroxilas dos carbonos 2, 3 e 6 da celulose da CANaOH e nas hidroxilas dos carbonos 3 e 6 da quitina na amostra CCNaOH. A reação é feita em banho de gelo, pois em temperaturas mais elevadas ocorrem reações paralelas que levam a amidação das nitrilas formadas pela reação com OH^- do meio reacional¹¹⁶. Quanto a uréia, esta atua aumentando a basicidade do meio reacional e auxiliando na diminuição da solvatação da celulose pela água e levando a uma melhor interação da acrilonitrila/celulose, aumentando assim o rendimento da reação¹¹⁹. A redução de massa de CANaOH foi de 5,45% à CACN e uma redução de massa de CCNaOH de 6,24% à CCCN.

FIGURA 24 – (a) ESQUEMA DO MECANISMO DA REAÇÃO DE CIANOETILAÇÃO DE HIDROXILAS, E (b) ESQUEMA DA CELULOSE E (c) QUITINA PARCIALMENTE CIANOETILADAS.

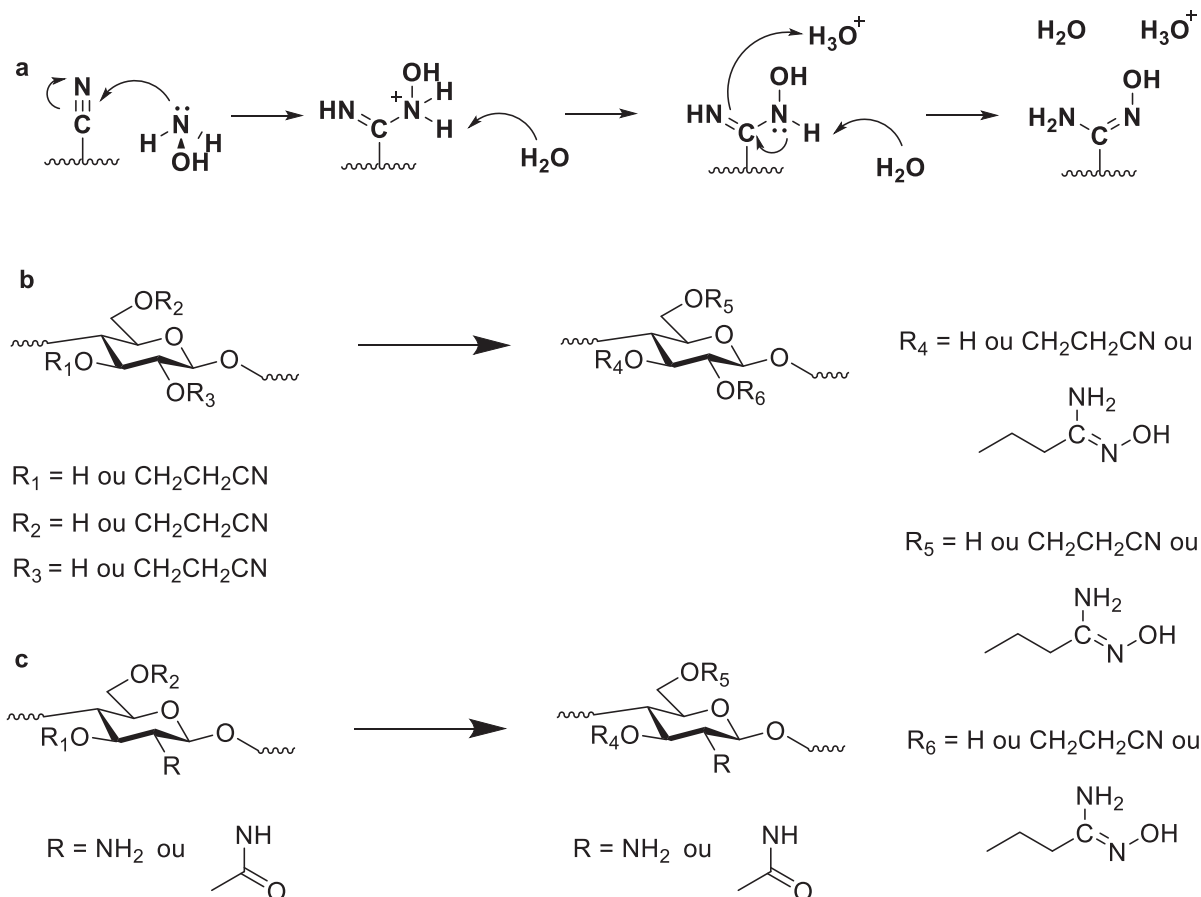


FONTE: O autor (2023).

Quanto à funcionalização das amostras CACN e CCCN com amidoximas, a FIGURA 25 apresenta um esquema para o mecanismo de funcionalização de nitrilas à amidoximas. O pH do meio reacional é neutro de forma a otimizar a reação pois a hidroxilamina em: (i) meio ácido apresenta-se em sua forma protonada que tem menor reatividade e consequentemente levam a menor funcionalização de amidoximas nas amostras; e (ii) meio alcalino a hidroxilamina tende a hidrolisar o que também leva a uma menor funcionalização das amostras com amidoximas⁶³. Ainda, em meio ácido/básico ocorrem reações paralelas das nitrilas das amostras com $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ do meio reacional formando amidas primárias e em seguida ácidos carboxílicos. Dessa forma o nitrogênio da hidroxilamina nas condições otimizadas da reação (forma neutra) ataca o carbono da nitrila nas amostras, levando a um intermediário catiônico. Em seguida a água abstrai um próton levando a um

intermediário neutro e H_3O^+ . Por fim, a água abstrai outro próton do intermediário e a os elétrons pi da ligação dupla atacam o H_3O^+ e leva ao grupo amidoxima. A redução de massa de CACN foi de 12,76% à CAAMI e uma redução de massa de CCCN de 8,72% à CCAMI.

FIGURA 25 – (a) ESQUEMA DO MECANISMO DA REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS NITRILAS A AMIDOXIMAS (b) DA CACN E (c) DA CCCN.



FONTE: O autor (2023).

Tanto a reação de cianoetilação quanto funcionalização com amidoximas já são consagradas tendo sido empregados como template celulose^{63,120}, quitosana¹²¹⁻¹²⁵, amido de batata¹²⁶, zeólita¹²⁷, sílica gel¹²⁸ e mesopórica¹²⁹, nanotubos de carbono¹³⁰, óxido de grafeno reduzido¹³¹, entre outros. Entretanto, a aplicação desses materiais foi no sequestro de íons de metais, principalmente urânio da água do mar, sendo encontrado na literatura poucos trabalhos envolvendo amidoxima na reação com organofosforados^{69,70,120}.

Dessa forma, foram obtidas 6 amostras sintetizadas (3 derivadas da CA e 3 da CC) e 2 amostras naturais (CA e CC), totalizando 8 amostras sólidas. Essas amostras foram caracterizadas na seção 6.2 como forma de comprovar as modificações químicas propostas.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

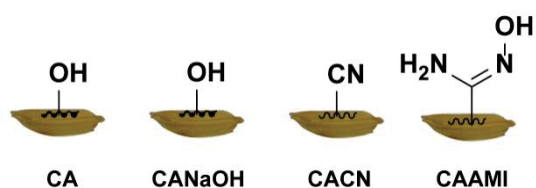
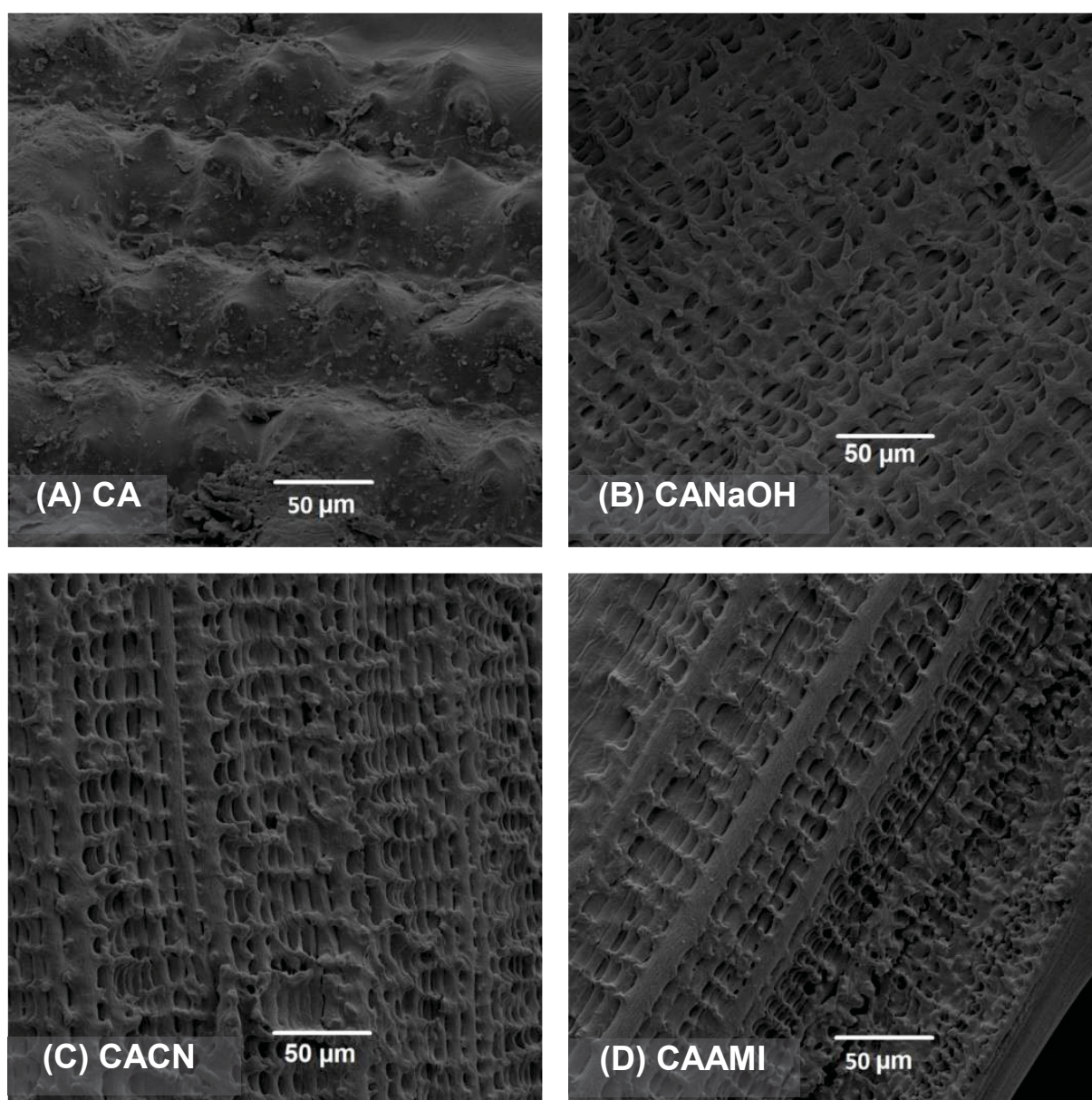
As amostras derivadas da CA e CC foram caracterizadas pelas técnicas de MEV, EDS, titulação potenciométrica, FTIR e RMN de ^{13}C após hidrólise ácida, sendo as derivadas da CA adicionalmente caracterizadas por termogravimetria. Essas técnicas de caracterização foram utilizadas fim de comprovar e quantificar as modificações químicas e físicas propostas em 6.1 e são discutidas a seguir.

6.2.1 MEV

Imagens de MEV das amostras derivadas da CA e CC foram feitas de forma a avaliar a morfologia dos materiais após cada etapa de síntese. As imagens de MEV das amostras derivadas da CA são apresentadas na FIGURA 26 e as das amostras derivadas da CC na FIGURA 27. As imagens das amostras CA (FIGURA 26 (A)) e CANaOH (FIGURA 26 (B)) estão de acordo com o observado na literatura: (i) a CA apresentando uma superfície recoberta por protuberâncias $\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ de largura de sílica amorfa^{96,98,132-134} além de impurezas da mais variada escala de tamanho, porém sem fibras celulósicas expostas; (ii) enquanto para a CaNAOH as fibras celulósicas estão expostas. Isso ocorre uma vez que o tratamento alcalino com NaOH digere a sílica (formando silicatos solúveis) e despolimeriza parte da lignina/hemiceluloses, expondo assim a matriz de fibras e até mesmo microfibrilas de celulose^{98,135}. Quanto as imagens da amostra CC (FIGURA 27 (A)), estão de acordo com o observado na literatura: uma superfície lisa com a presenta de poucos grânulos^{28,30,136}. Após o tratamento alcalino da CC, a amostra CCNaOH (FIGURA 27 (B)) apresentou uma superfície com menos grânulos que a CC e com uma rede de fibras paralelas expostas na superfície^{28,30}. Por fim, a semelhança na morfologia das amostras CACN (FIGURA 26 (C)) e CAAMI (FIGURA 26 (D)) em relação à amostra CANaOH (FIGURA 26 (B)) e da CCCN (FIGURA 27 (C)) e CCAMI (FIGURA 27 (D)) em relação à CCNaOH (FIGURA 27 (B)) sugerem que as reações de cianoetilação e

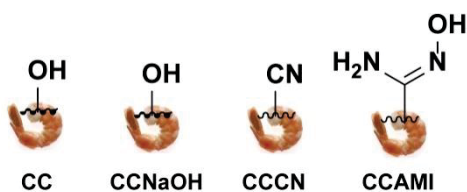
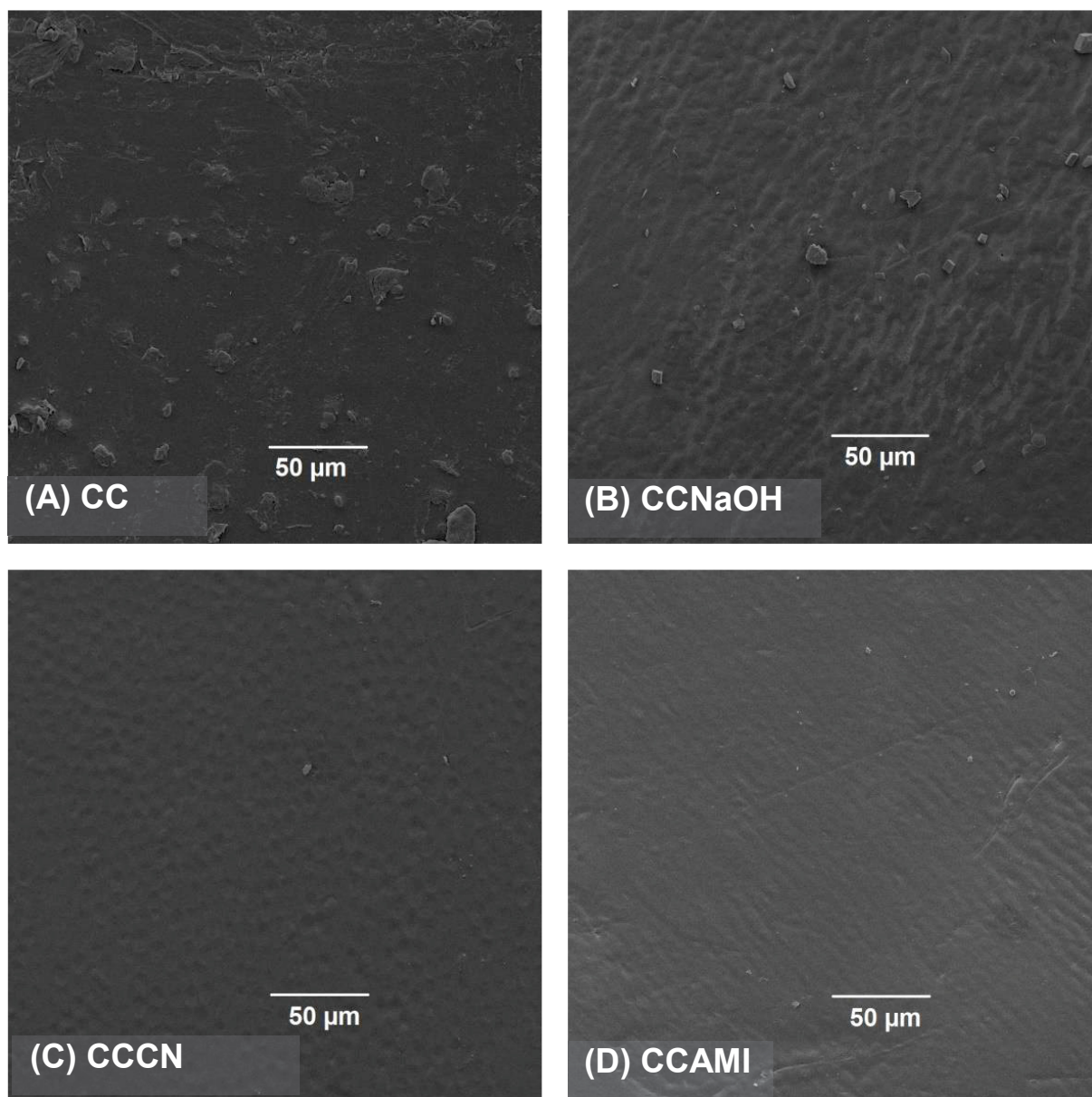
funcionalização com amidoxima não alteram a morfologia superficial das amostras. As FIGURA A1, FIGURA A2, FIGURA A3 e FIGURA A4 apresentam imagens de MEV complementares das amostras CA, CANaOH, CACN e CAAMI e as FIGURA A5, FIGURA A6, FIGURA A7 e FIGURA A8 das amostras CC, CCNaOH, CCCN e CCAMI, respectivamente, com magnificações de 500 a 50000 vezes.

FIGURA 26 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA.



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 27 – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC.



FONTE: O autor (2023).

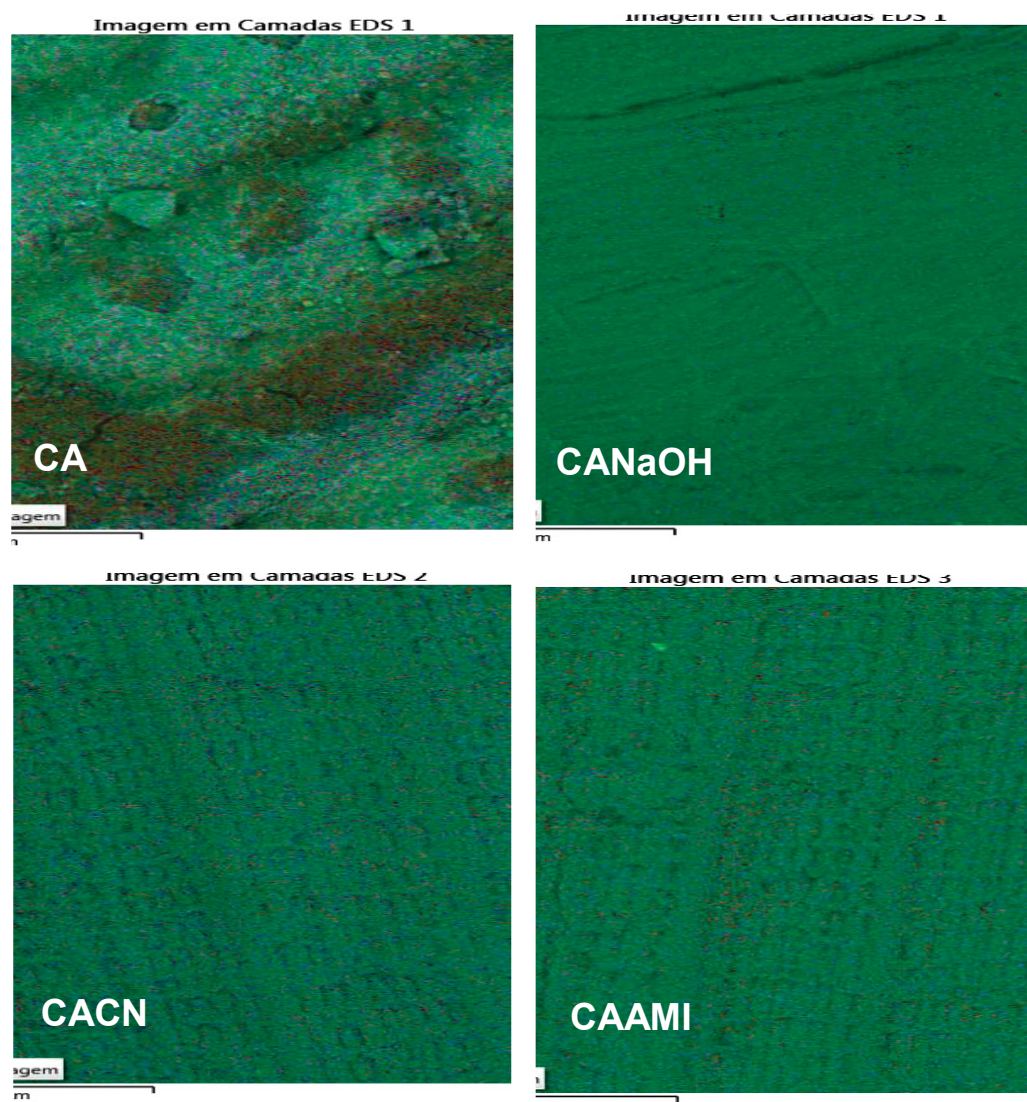
6.2.2 EDS

As amostras derivadas da CA e CC foram mapeadas e coletados espectros de EDS como forma de avaliar a distribuição homogênea/heterogênea e porcentagem relativa dos diferentes átomos presentes nas amostras. Para as

amostras derivadas da CA as análises de EDS em camada são apresentadas nas FIGURA 28, as análises de EDS por átomo nas FIGURA A9, FIGURA A10, FIGURA A11 e FIGURA A12 e os espectros de EDS nas FIGURA A13, FIGURA A14, FIGURA A15 e FIGURA A16. Já para as amostras derivadas da CC as análises de EDS em camada são apresentadas nas FIGURA 29, as análises de EDS por átomo nas FIGURA A17, FIGURA A18, FIGURA A19 e FIGURA A20 e os espectros de EDS nas FIGURA A21, FIGURA A22, FIGURA A23 e FIGURA A24. A TABELA 2 apresenta as porcentagens atômicas obtidas das análises de EDS para as amostras derivadas da CA e CC. Para a amostra CA observa-se uma composição majoritária de C, O e Si, que está de acordo com o reportado pela literatura para uma superfície recobrimento superficial por SiO_2 na CA¹³³. Já a amostra CC apresentou uma composição majoritária de C, O, Ca e P o que está de acordo com o reportado na literatura para uma superfície da CC recoberta majoritariamente por CaCO_3 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ^{30,136,137}. Após o tratamento alcalino da CA, a amostra CANaOH apresentou uma composição majoritária de C e O, de acordo com sua composição de celulose/hemicelulose/lignina, porém com uma significativa redução na quantidade de Si quando comparada a CA, um indício da eliminação da sílica pelo tratamento alcalino. Quanto ao tratamento da CC, a amostra CCNaOH além da composição majoritária de C e O, apresentou uma redução da composição de Ca e P em relação a CC, além da presença de N (13,9 at%), ausente na CC. Isso é atribuído a conversão dos sais insolúveis de Ca na superfície da amostra CC para sais solúveis de Ca, majoritariamente CaCl_2 , o que elimina parte dos inorgânicos e expõe quitina na superfície da CCNaOH^{30,136,137}. Após a reação de cianoetilação das amostras, além da composição majoritária de C e O, a CACN apresentou 3,26 at% de N, ausente na CANaOH, e a CCCN 15,7 at% de N, um aumento em relação a CCNaOH. Ainda, o N apresentou-se distribuído de forma homogênea pelas amostras CACN e CCCN, o que indica o sucesso da cianoetilação de forma uniforme pelas amostras. Para a CACN houve ainda a presença de Na que é atribuída a resquícios de Na do tratamento alcalino e da reação de cianoetilação que emprega solução de NaOH concentrado. Por fim, após a funcionalização com amidoximas, a CAAMI apresentou N em 4,38 at%, porcentagem relativa superior superior a presente na CACN. Isso é um forte indício da funcionalização bem sucedida com amidoximas, uma vez que a reação de funcionalização das nitrilas à amidoximas incorpora mais um átomo de N por nitrila funcionalizada. Já a amostra

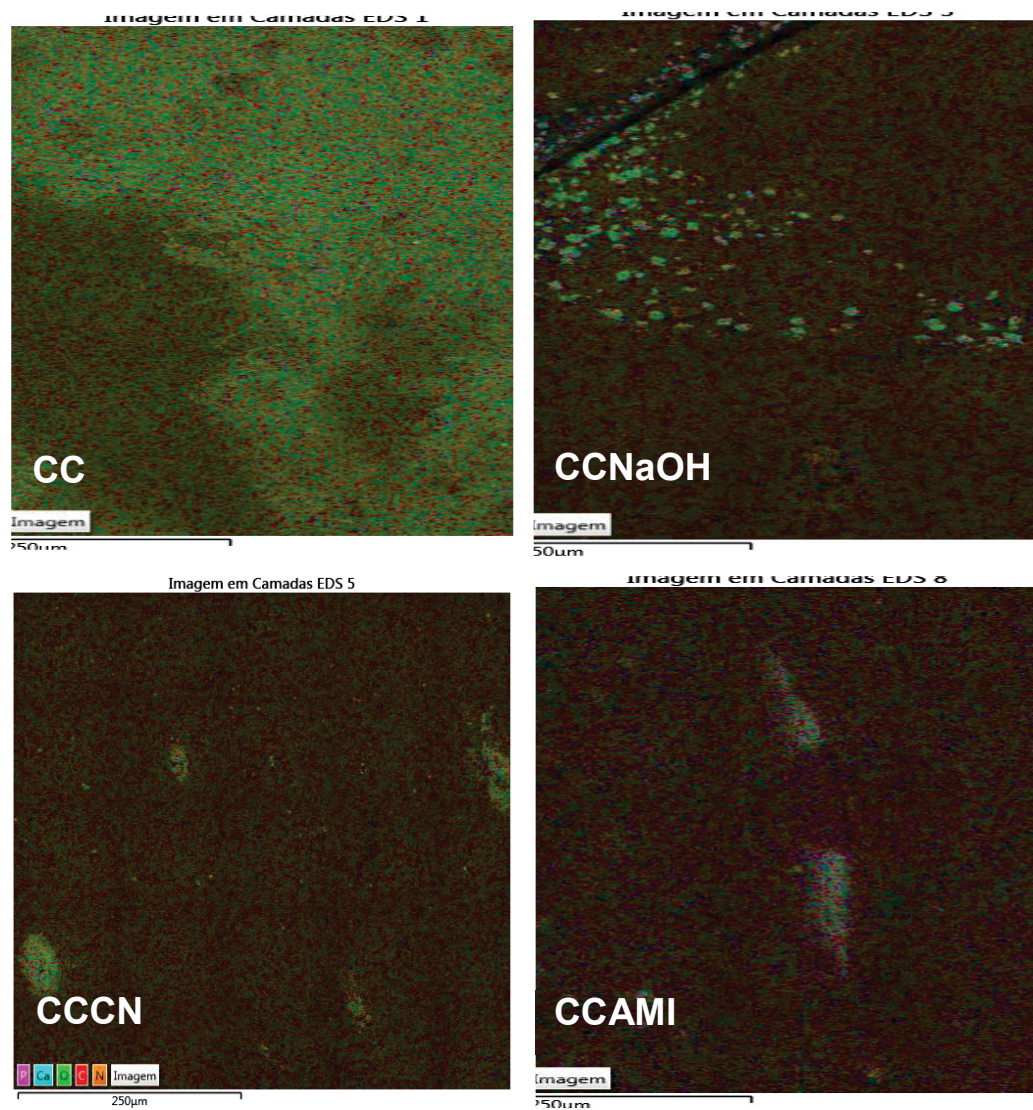
CCAMI apresentou composição de N similar a CCCN, não sendo observada variação significativa por essa técnica que pudesse indicar a funcionalização da CCAMI com amidoximas.

FIGURA 28 – IMAGENS DE EDS EM CAMADAS PARA AS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA.



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 29 – IMAGENS DE EDS EM CAMADAS PARA AS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 2 – PORCENTAGENS ATÔMICAS RELATIVAS (%AT) E DESVIO PADRÃO DA MEDIDA (σ) PARA AS AMOSTRAS CA, CANaOH, CACN, CAAMI, CC, CCNaOH, CCCN e CCAMI.

Átomo	CA (%at)	σ (%at)	CANaOH (%at)	σ (%at)	CACN (%at)	σ (%at)	CAAMI (%at)	σ (%at)
C	69,40	0,2	64,18	0,1	64,31	0,2	62,57	0,2
O	22,70	0,2	35,66	0,1	32,26	0,2	33,05	0,2
N	-----	-----	-----	0,1	3,26	0,2	4,38	0,2
Na	-----	-----	0,12	0,1	0,10	0,2	-----	0,2
Si	7,60	0,2	0,05	0,1	-----	0,2	-----	0,2
Átomo	CC (%at)	σ (%at)	CCNaOH (%at)	σ (%at)	CCCN (%at)	σ (%at)	CCAMI (%at)	σ (%at)
C	55,3	0,2	59,4	0,4	56,5	0,3	55,6	0,3
O	31,1	0,2	22,5	0,2	23,9	0,2	21,8	0,2
N	-----	-----	13,9	0,5	15,7	0,4	15,5	0,4
Ca	7,6	0,1	2,9	0,1	2,4	0,1	4,7	0,1
P	3,6	0,1	0,3	0,1	0,5	0,1	1,6	0,1
Cl	0,7	0,1	0,8	0,1	0,5	0,1	0,4	0,1

FONTE: O autor (2023).

6.2.3 Titulações potenciométricas

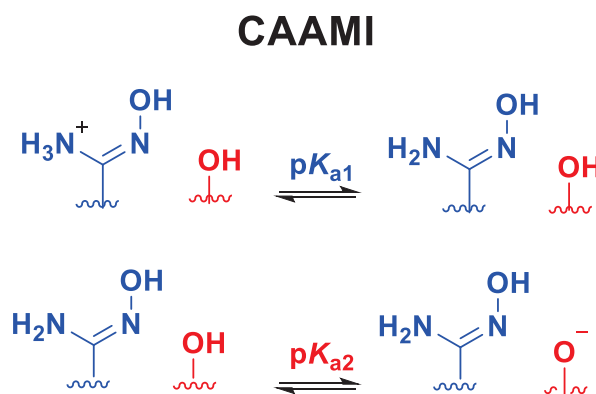
As amostras derivadas da CA e CC foram tituladas potenciometricamente como forma de comprovar e quantificar os grupos ionizáveis presentes nas amostras. Os equilíbrios propostos para os grupos ionizáveis presentes na CAAMI (FIGURA 30) e CCAMI (FIGURA 32) levam em consideração o pK_a da forma protonada da amidoxima para a sua forma neutra e: (i) para a CAAMI, um pK_a de desprotonação de hidroxilas de lignina⁹⁸; e (ii) para a CCAMI um pK_a de desprotonação de aminas que se formam da desacetilação da quitina na reação de cianoetilação e funcionalização com amidoximas¹²³ e de aminas resíduos de aminoácidos¹³⁸. Esses equilíbrios propostos foram utilizados para o ajuste pelo programa BEST7¹¹⁷ das titulações potenciométricas da CACN e CAAMI (FIGURA 31) e CCCN e CCAMI (FIGURA 33). A TABELA 3 apresenta os valores dos pK_a 's obtidos desses ajustes para as amostras derivadas da CA e CC.

Para as amostras derivadas da CA, a amostra CANaOH não foi titulada pois como reportado anteriormente não apresentou grupos ionizáveis na faixa analisada⁹⁶. A amostra CACN titulada nesse trabalho também não apresentou

grupos ionizáveis, o que está de acordo com o esperado para a faixa de pH da titulação e os grupos presentes na amostra. Quanto à CAAMI, o pK_a de 6,14 é condizente com o esperado para um grupo amidoxima ancorado na celulose. De fato para a molécula de acetoamidoxima é reportado um valor de pK_{a1} de 5,78⁶⁵ e para nanofibras PAM pK_{a1} de 5,95¹³⁹. Quanto ao pK_a de 8,09 da amostra CAAMI, este pode ser atribuído aos grupos hidroxila da lignina que podem ter sido expostos durante a reação de funcionalização com NH_2OH à 60 °C, valor este de acordo com a literatura^{96,140}.

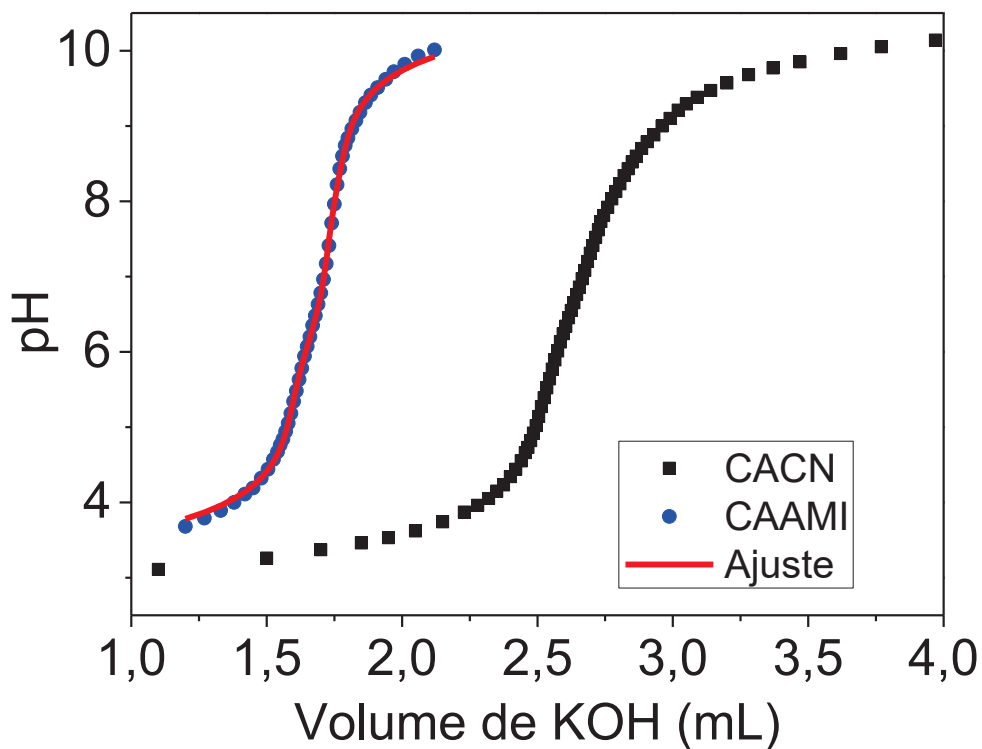
Quanto as amostras derivadas da CC, estas apresentaram 2 pK_a 's de aminas, e a CAAMI um terceiro pK_a de amidoxima. O primeiro pK_a (6,34 para CCCN e 6,49 para CAAMI) pode ser atribuído a aminas de quitosana que se formam na reação de cianoetilação e funcionalização com amidoximas pela desacetilação da quitina¹²³. Já o segundo pK_a e presente somente na CAAMI (6,81) é atribuído a funcionalização com amidoximas⁶³⁻⁶⁵. Por fim as amostras apresentaram ainda um $pK_a \sim 8$ atribuído a aminas resíduos de aminoácidos¹³⁸. Dessa forma foi possível detectar um grupo ionizável novo na CAAMI/CCAMI atribuído a amidoximas, forte evidência da funcionalização dessas amostras.

FIGURA 30 – ESQUEMA DE EQUILÍBRIOS PROPOSTOS PARA OS GRUPOS IONIZÁVEIS DA CAAMI.



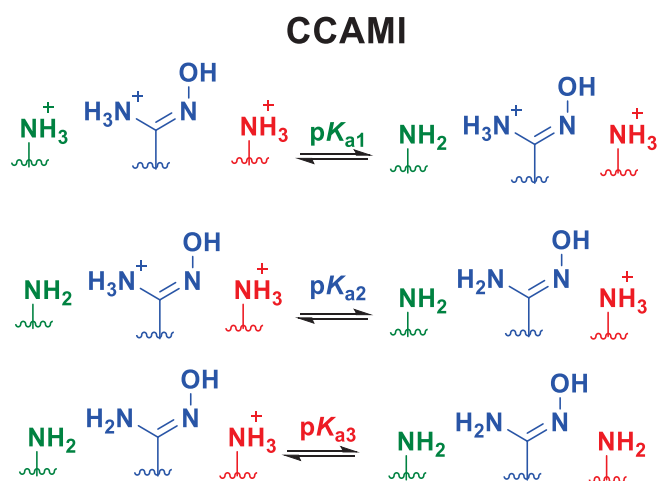
FONTE: O autor (2023).

FIGURA 31 – TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DA CACN (12,1 mg) E CAAMI (12,9 mg), AMBAS A 25 °C, UTILIZANDO KOH $1,03 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.



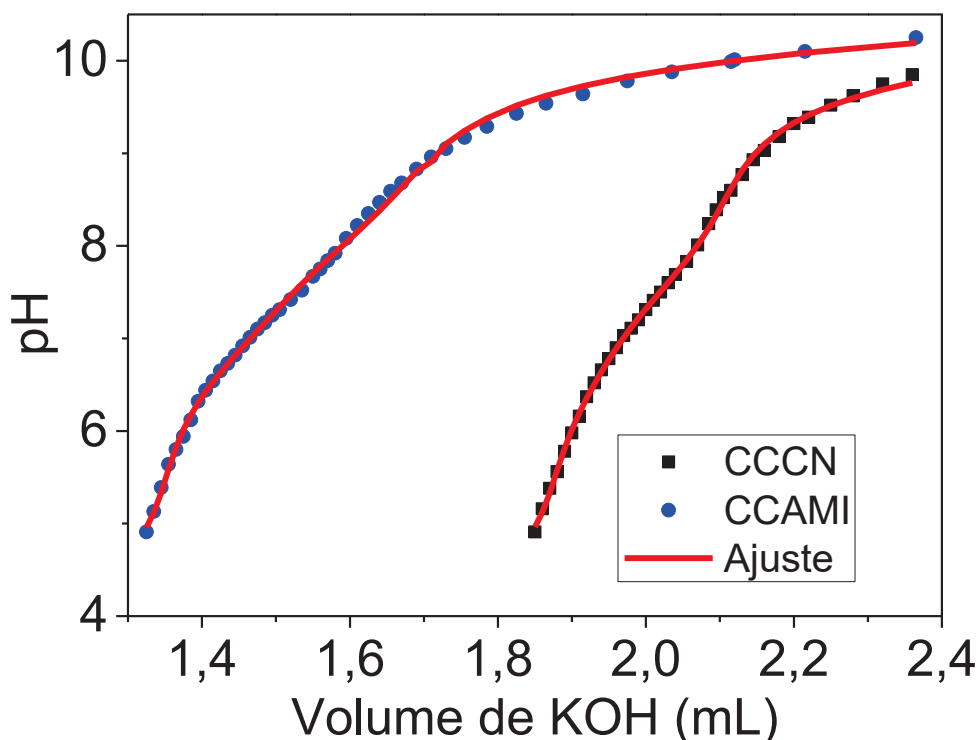
FONTE: O autor (2023).

FIGURA 32 – ESQUEMA DE EQUILÍBRIOS PROPOSTOS PARA OS GRUPOS IONIZÁVEIS DA CAAMI.



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 33 – TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DA CCCN (9,90 mg) E CCAMI (9,94 mg), AMBAS A 25 °C, UTILIZANDO KOH $1,03 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 3 – pK_a 's OBTIDOS PELO AJUSTE DAS TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS PELO BEST7.

Amostra	pK_{a1} (Amina de quitosana)	pK_{a2} (Amidoxima)	pK_{a3} (amina de proteína)	pK_{a4} (Lignina)
CAAMI	-----	$6,14 \pm 0,05$	-----	$8,09 \pm 0,05$
CCCN	$6,34 \pm 0,03$	-----	$7,57 \pm 0,03$	-----
CCAMI	$6,49 \pm 0,04$	$6,81 \pm 0,04$	$8,03 \pm 0,04$	-----

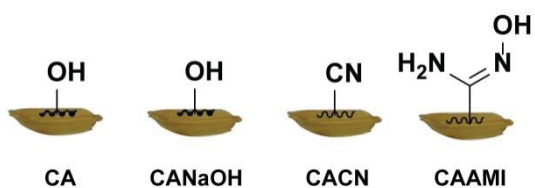
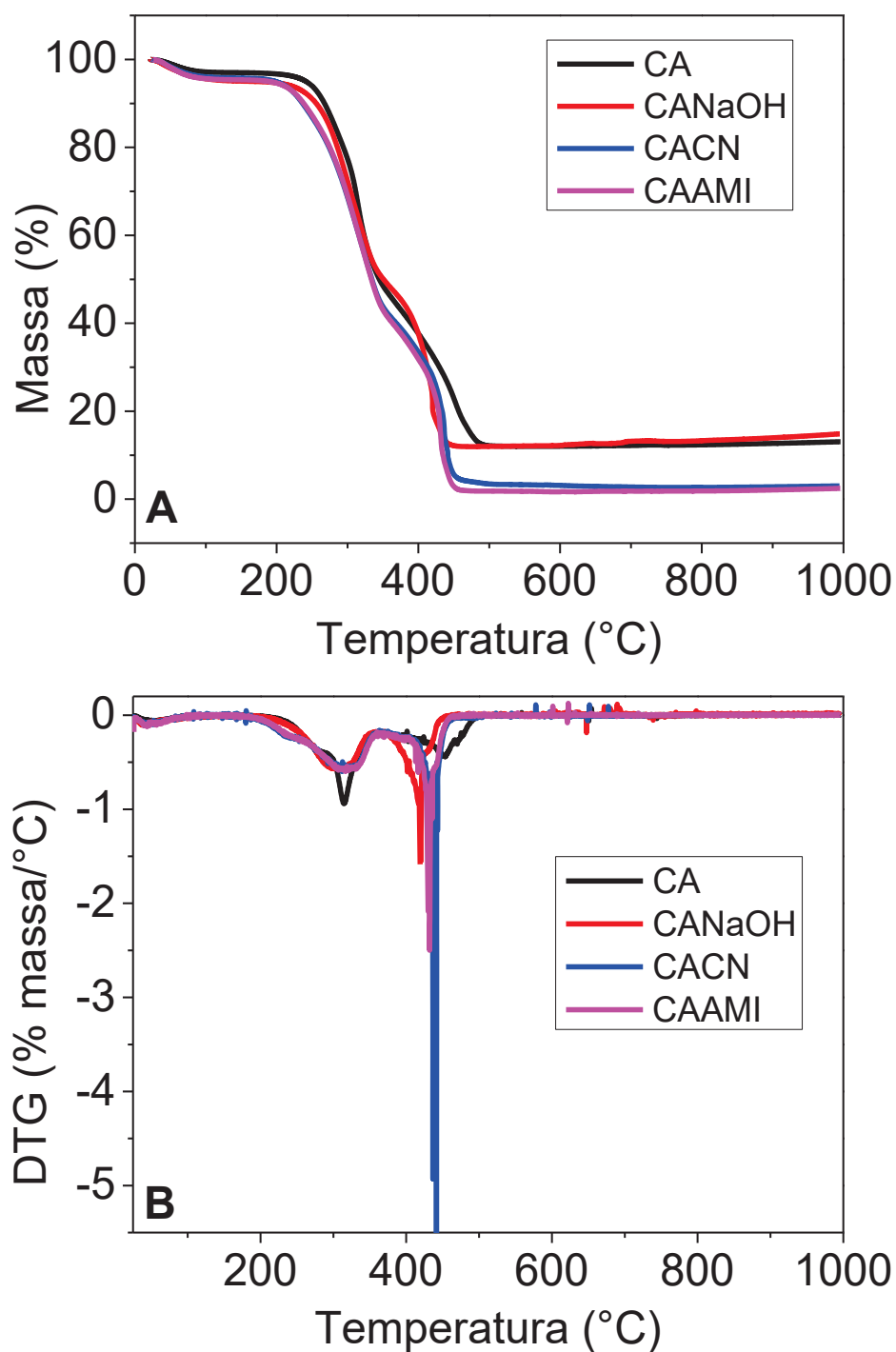
FONTE: O autor (2023).

6.2.4 Termogravimetria

As amostras derivadas da CA foram analisadas por termogravimetria como forma de avaliar os diferentes eventos de perda de massa, porcentagem final de resíduo ao fim da análise e estabilidade térmica associados as modificações químicas e físicas nas amostras. Os TGA's e DTG's (FIGURA 34 A e B) das amostras CA e CANaOH (obtidos anteriormente e relatados na literatura)^{96,98} e das amostras CACN e CAAMI em ar sintético revelaram 3 perdas características de

massa: (i) em torno de 150 °C para todas as amostras, que é atribuída à água adsorvida^{98,113}; (ii) de ~200-350 °C devido a hemiceluloses, lignina, celulose amorfa e outros compostos orgânicos^{98,141}; (iii) de ~360-500 °C devido a celulose cristalina e lignina^{98,113,141}. O primeiro evento de perda de massa é similar para todas as amostras, indicando que adsorvem água de forma similar. Quanto ao segundo evento, este ocorre de forma menos intensa nas demais amostras em relação a CA, o que é devido à eliminação de parte da lignina/hemiceluloses/demais compostos orgânicos pelo tratamento alcalino. Quanto à terceira perda de massa, ela ocorre de forma menos intensa e em temperaturas menores (cerca de 50 °C) para a CANaOH quando comparada a CA, o que também pode ser explicado pela eliminação de parte dos compostos lignínicos, como já foi relatado na literatura¹¹³. Ainda, a amostra CACN apresentou uma estabilidade térmica nesta terceira perda de massa superior a CANaOH, sendo que esse evento de perda de massa ocorreu de forma menos intensa e em temperaturas maiores, comportamento já relatado para amostras funcionalizadas com grupos nitrogenados^{98,105,142,143}. Esse terceiro evento de perda de massa foi similar entre as amostras CACN e CAAMI, o que já era esperado também devido à estabilidade térmica similar dos grupos nitrila e amidoxima. A TABELA 4 apresenta os eventos de perda de massa para as amostras derivadas da CA, bem como a porcentagem final de material. Observa-se que a porcentagem de massa residual ao fim desses eventos à 800 °C foi similar entre as amostras CA e CANaOH. Entretanto, para as amostras CACN e CAAMI, a porcentagem final de material foi cerca de 10% inferior a CA e CANaOH. Isso é um indício da remoção de parte da sílica da CA e de Na⁺ que possa ter ficado nas amostras após o tratamento alcalino.

FIGURA 34 – TGA (A) E DTG (B) EM AR SINTÉTICO COM FLUXO DE 100 mL min^{-1} DE AR SINTÉTICO E UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ PARA AS AMOSTRAS CA E CANaOH^{96,98} E CACN E CAAMI.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 4 – EVENTOS DE PERDA DE MASSA E INTERVALO DE TEMPERATURA DOS EVENTOS PARA AS AMOSTRAS CA E CANaOH DA LITERATURA⁹⁸ E PARA AS AMOSTRAS CACN E CAAMI.

Eventos de perda de massa				
Amostras	25-150 °C (água adsorvida)	150-350 °C (lignina, hemiceluloses e celulose amorfa)	350-580 °C (lignina e celulose cristalina)	25-800 °C (Resíduo)
CA	3,00	48,47	36,53	12,34
CANaOH	4,93	44,90	38,02	13,30
CACN	4,23	51,99	40,54	2,65
CAAMI	4,64	52,32	41,35	1,86

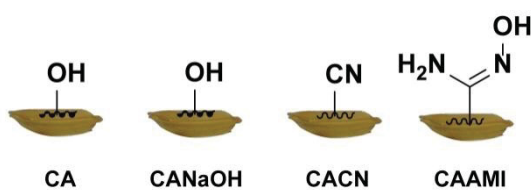
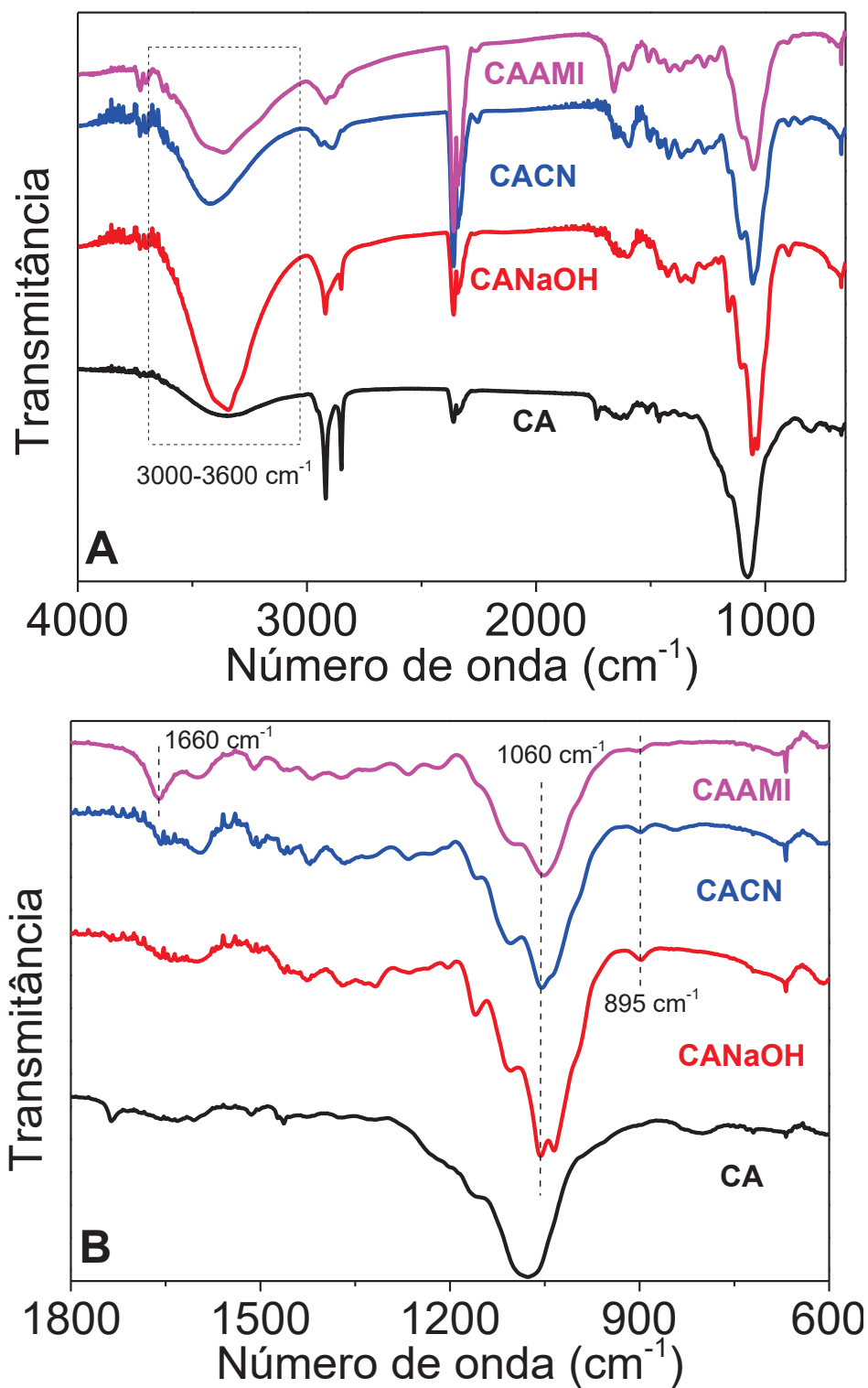
FONTE: O autor (2023).

6.2.5 FTIR

As amostras derivadas da CA e CC foram analisadas por FTIR como forma de comprovar as modificações químicas e físicas após cada etapa de síntese. Os espectros de FTIR para as amostras derivadas da CA (FIGURA 35 A e B) revelaram uma banda em 2920 cm^{-1} devido à $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e em 2851 cm^{-1} devido a $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ⁹⁸. Estas bandas são atribuídas à celulose, hemiceluloses e compostos lignínicos. A banda larga centrada em $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ presente na CANaOH e amostras derivadas e ausente na CA, é atribuída ao $\nu(\text{O-H})$ de hidroxilas da celulose/hemicelulose/lignina que não estavam expostas antes do tratamento alcalino^{98,112}. A banda presente em 2250 cm^{-1} nas amostras CACN e CAAMI é atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de nitrila^{63,121-126,144-148}, sendo um forte indício do sucesso na reação de cianoetilação na CACN, bem como da funcionalização parcial de nitrilas à amidoximas na CAAMI. Um forte indício da funcionalização da CAAMI com amidoximas é a banda em 1660 cm^{-1} atribuída a $\nu(\text{C}=\text{N})$ ^{62,63,96,121-124,148}. Quanto a série de bandas entre 1600 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} nas amostras CANaOH, CACN e CAAMI, estas podem ser atribuídas a compostos aromáticos da lignina residual. Tais bandas estando ausentes na CA, devido a camada de sílica amorfa superficial. Outra evidência dessa maior exposição das fibras após o tratamento alcalino é o deslocamento da banda centrada em 1081 cm^{-1} na CA atribuída majoritariamente a $\nu(\text{Si-O-Si})$ ¹⁴⁹ para o valor de 1060 cm^{-1} devido a $\nu(\text{C-O-C})$, além do aparecimento da

banda em 895 cm^{-1} devido à $\delta(\text{O-H})$ de polissacarídeos nas amostras derivadas da CA e ausente nela devido ao recobrimento por sílica na superfície da amostra^{21,98,113}.

FIGURA 35 – FTIR EM MODO ATR PARA AS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA DE 4000 À 600 cm^{-1} (A) E DE 1800 À 600 cm^{-1} (B).



FONTE: O autor (2023).

TABELA 5 – PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO DE FTIR NAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA.

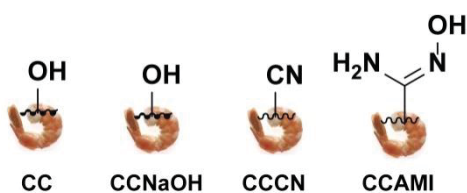
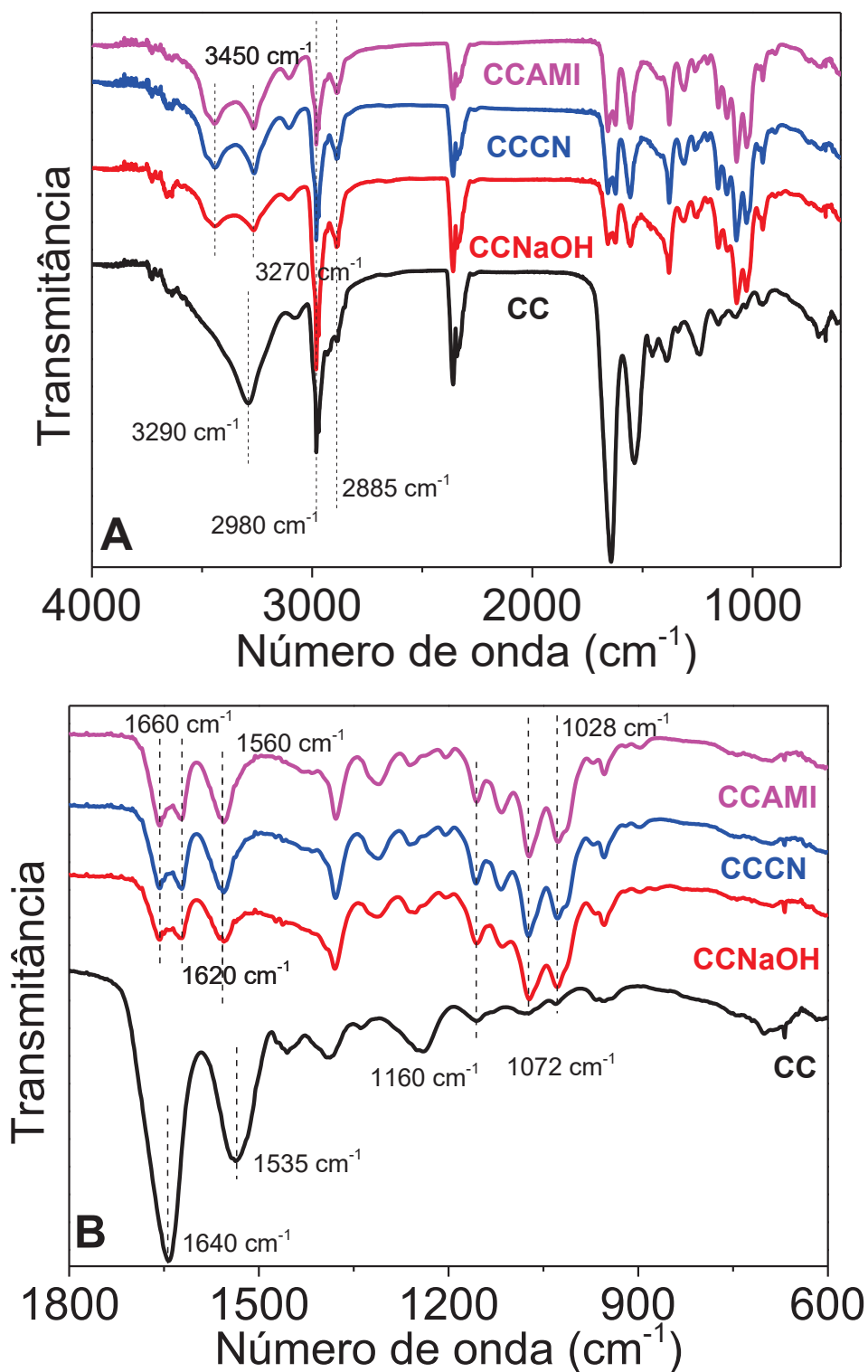
Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional e grupo
3000-3600	$\nu(\text{O-H})$ de celulose/hemiceluloses/lignina
2920	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ de hemiceluloses/lignina
2851	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ de hemiceluloses/lignina
2250	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de nitrilas
1660	$\nu(\text{C}=\text{N})$ de amidoximas
1060	$\nu(\text{C-O-C})$ de polissacarídeos
895	$\delta(\text{O-H})$ de polissacarídeos

FONTE: O autor (2023).

Os espectros de FTIR para as amostras derivadas da CC são apresentados na FIGURA 36 A e B. Todas as amostras derivadas da CC apresentaram as bandas em 2920 cm⁻¹ devido à $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}_2)$ e em 2851 cm⁻¹ devido a $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}_2)$ ^{126,150,151}. Para a amostra CC observa-se uma banda intensa e larga em 3290 cm⁻¹ atribuída ao $\nu(\text{N-H})$ ^{150,152,153}. Essa banda desloca-se para 3270 cm⁻¹ após o tratamento ácido e alcalino da CC, estando presente nas amostras CCNaOH, CCCN e CCAMI. Estas amostras apresentam ainda uma banda intensa e larga centrada em 3450 cm⁻¹ que é atribuída a $\nu(\text{O-H})$ de hidroxilas dos carbonos C3 e C6 do polissacarídeo^{152,153}. Essa é uma evidência da desacetilação da quitina superficial com consequente formação de quitosana nessas amostras e um forte indício da ausência de ligações intra e intermoleculares das hidroxilas dos carbonos C3 e C6 do polissacarídeo, ou seja, as amostras possuem um grau de amorficidade. Já a ausência dessa banda na amostra CC é um indício de um alto grau de cristalinidade na amostra. A presença da banda em 1640 cm⁻¹ na CC e 1660 cm⁻¹ nas amostras derivadas pode ser atribuída à $\nu(\text{C=O})$ de amida^{125,150-152}, sendo seu deslocamento uma evidência de uma possível desacetilação superficial nessas amostras. De forma análoga, a banda em 1620 cm⁻¹ presente nas amostras CCNaOH, CCIANO e CCAMI pode ser atribuída a $\delta(\text{N-H})$ de amina, um indício de uma possível desacetilação superficial¹⁵³. Já a banda em 1535 cm⁻¹ para a CC e 1560 cm⁻¹ para suas amostras derivadas é atribuída ao modos vibracional de $\delta(\text{N-H})$ e $\nu(\text{C-N})$, ambas de amida (banda amida II)^{124,150-152}. As bandas em 1072 cm⁻¹ e 1028 cm⁻¹, presentes em todas amostras derivadas da CC, são atribuídas, respectivamente, a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$ da cadeia de polissacarídeos^{124,150}. Essas duas bandas são quase ausentes na CC e

aumentam de intensidade na CCNaOH e derivadas, forte indício que o tratamento ácido e alcalino digerem os sais de Ca^{2+} da superfície e expõem os polissacarídeos na superfície das amostras. A banda presente em 2250 cm^{-1} nas amostras CCCN e CCAMI é atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de nitrila^{63,121-126,144-148}, sendo um forte indício do sucesso na reação de cianoetilação na CCCN, bem como da funcionalização parcial com amidoximas na CCAMI. Já a banda em 1660 cm^{-1} na amostra CCAMI, além da atribuição de $\nu(\text{C}=\text{O})$ de amida, pode ainda ser devido a $\nu(\text{C}=\text{N})$ de amidoxima de acordo com a literatura^{62,63,96,121-124,148} e com o observado no espectro da amostra CAAMI.

FIGURA 36 – FTIR EM MODO ATR PARA AS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC DE 4000 À 600 cm^{-1} (A) E DE 1800 À 600 cm^{-1} (B).



FONTE: O autor (2023).

TABELA 6 – PRINCIPAIS BANDAS DO ESPECTRO DE FTIR NAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC.

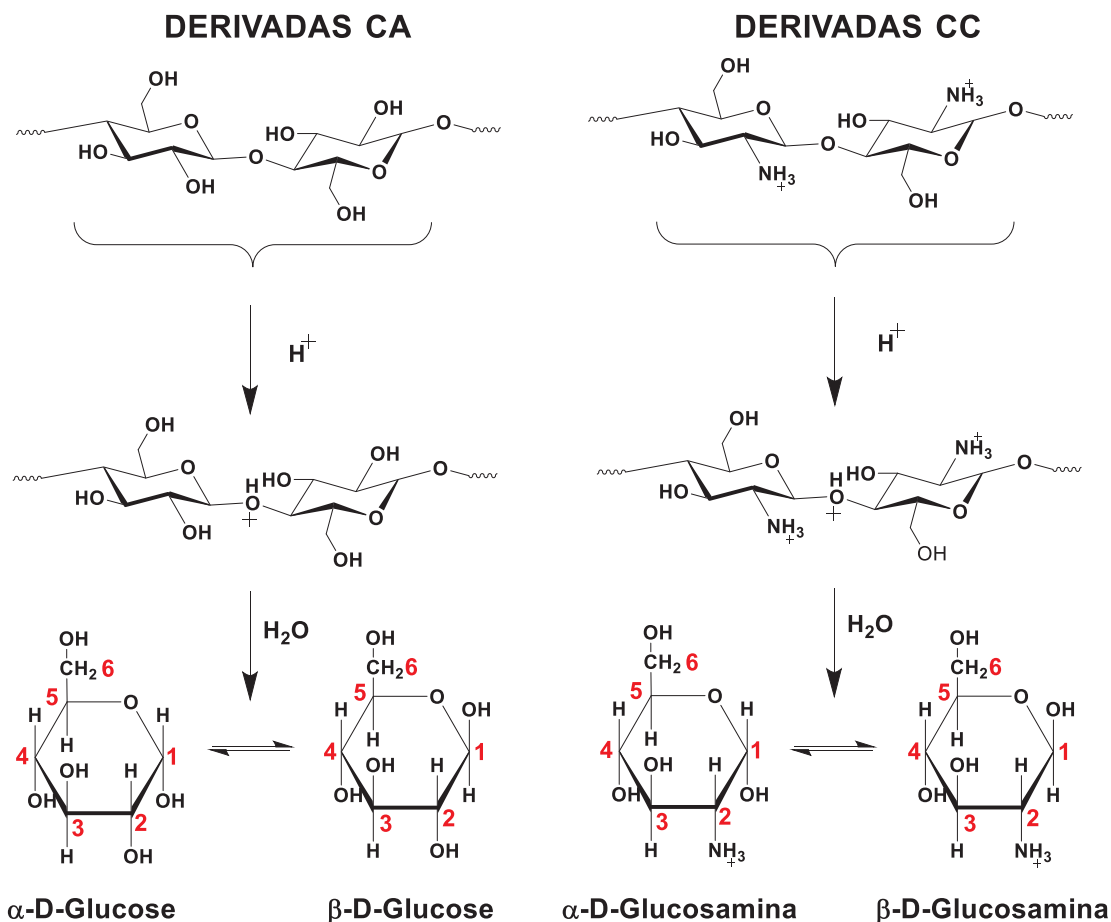
Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional e grupo
3290/3270	$\nu(\text{N-H})$
3450	$\nu(\text{O-H})$ de hidroxilas dos C3 e C6
2920	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2851	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
2250	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de nitrilas
1660/1640	$\nu(\text{C=O})$ de amida; $\nu(\text{C=N})$ de amidoximas
1620	$\delta(\text{N-H})$ de amina
1560	$\nu(\text{C-N})$ de amida
1535	$\delta(\text{N-H})$ de amida
1072	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ de polissacarídeos
1028	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$ de polissacarídeos

FONTE: O autor (2023).

6.2.6 ¹³C RMN

As amostras foram caracterizadas por RMN de ¹³C após hidrólise ácida por H₂SO₄ das amostras^{98,118} como descrito em 5.3. Esse método foi utilizado como forma de comprovar as modificações químicas de cada etapa de síntese. Assim, conforme ilustrado na FIGURA 37, após a hidrólise das cadeias de celulose e quitina obtêm-se os monômeros do α e β -D-glucose para a CA e do α e β -D-glucosamina protonada para a CC dispersos na solução (TABELA 7). Para o caso das amostras derivadas da CA e da CC, como encontram-se funcionalizados tais monômeros, são observados sinais satélites aos sinais do α e β -D-glucose para a CA e do α e β -D-glucosamina protonada para a CC. Esses sinais satélites após as funcionalizações são discutidos qualitativamente e sem atribuição devido a complexidade das amostras.

FIGURA 37 – ESQUEMA DE HIDRÓLISE DA CELULOSE E QUITOSANA NAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA E CC, RESPECTIVAMENTE.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 7 – DESLOCAMENTOS $\delta^{13}\text{C}$ (ppm) EM RELAÇÃO AO PADRÃO TMSP (0 ppm) PARA OS MONÔMEROS DE α E β -D-GLUCOSE E α E β -D-GLUCOSAMINA EM 51/39/10% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ PRESENTES NAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA E CC, RESPECTIVAMENTE.

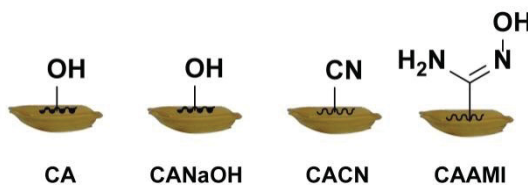
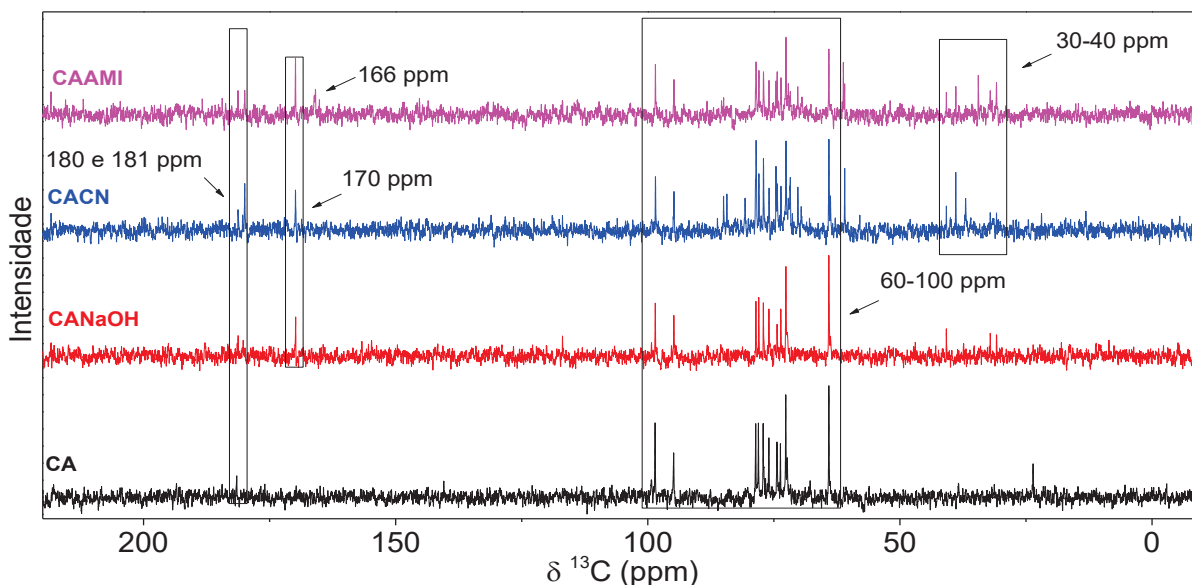
Amostras	Monômero	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
Derivadas da CA	α e β -D-Glucose ^{96,98,154,155}	98,5 (CHOH- β -C1), 94,8 (CHOH- α -C1), 78,5 (CHOH- β -C3), 78,0 (CHO- β -C5), 77,1 (CHOH- β -C2), 75,9 (CHOH- α -C3), 74,4 (CHOH- α -C2), 73,6 (CHO- α -C5), 72,7 (CHOH- α -C4 e CHOH- β -C4), 64,1 (CH ₂ - α -C6 e CH ₂ - β -C6)
Derivadas da CC	α e β -D-Glucosamina ¹⁵⁶	88,9 (CHOH- β -C1), 87,9 (CHOH- α -C1), 79,9 (CHO- β -C5), 77,1 (CHOH- β -C3), 72,8 (CHO- α -C5), 68,6 (CHOH- α -C3), 68,6 (CHOH- α -C4 e CHOH- β -C4), 60,0 (CH ₂ - α -C6 e CH ₂ - β -C6), 54,9 (CHNH ₃ ⁺ - β -C2), 53,6 (CHNH ₃ ⁺ - α -C2)

NOTA: As atribuições numéricas dos carbonos estão apresentadas na FIGURA 37.

FONTE: O autor (2023).

Para as amostras derivadas da CA (FIGURA 38), são observados os deslocamentos químicos característicos da α e β -D-glucose devido à hidrólise da celulose^{96,98,154,155}, apresentado ainda na FIGURA 37 e na TABELA 7. Após a cianoetilação, a amostra CACN apresenta deslocamentos satélites aos deslocamentos químicos em toda a região de 60-100 ppm, atribuídos aos carbonos 2, 3 e 6 da α e β -D-glucose cianoetilados⁶³. Ainda, os deslocamentos na região de 30-40 ppm (carbonos das alquilas) e ausentes na CA e CANaOH são outra evidência da cianoetilação bem sucedida⁶³. Quanto aos deslocamentos de 170 ppm (carbonila de ácido carboxílico) e 180 e 181 ppm (carbonila de amida primária), podem ser atribuídos a reação paralela de hidrólise ácida da nitrila à amida e em seguida ao ácido carboxílico por reação de hidrólise (FIGURA A25). A amostra CAAMI apresenta esses deslocamentos atribuídos a cianoetilação, além do deslocamento em 166 ppm atribuído a carbonila da amidoxima^{62,63}, o que sugere que a funcionalização das nitrilas às amidoximas foi parcial.

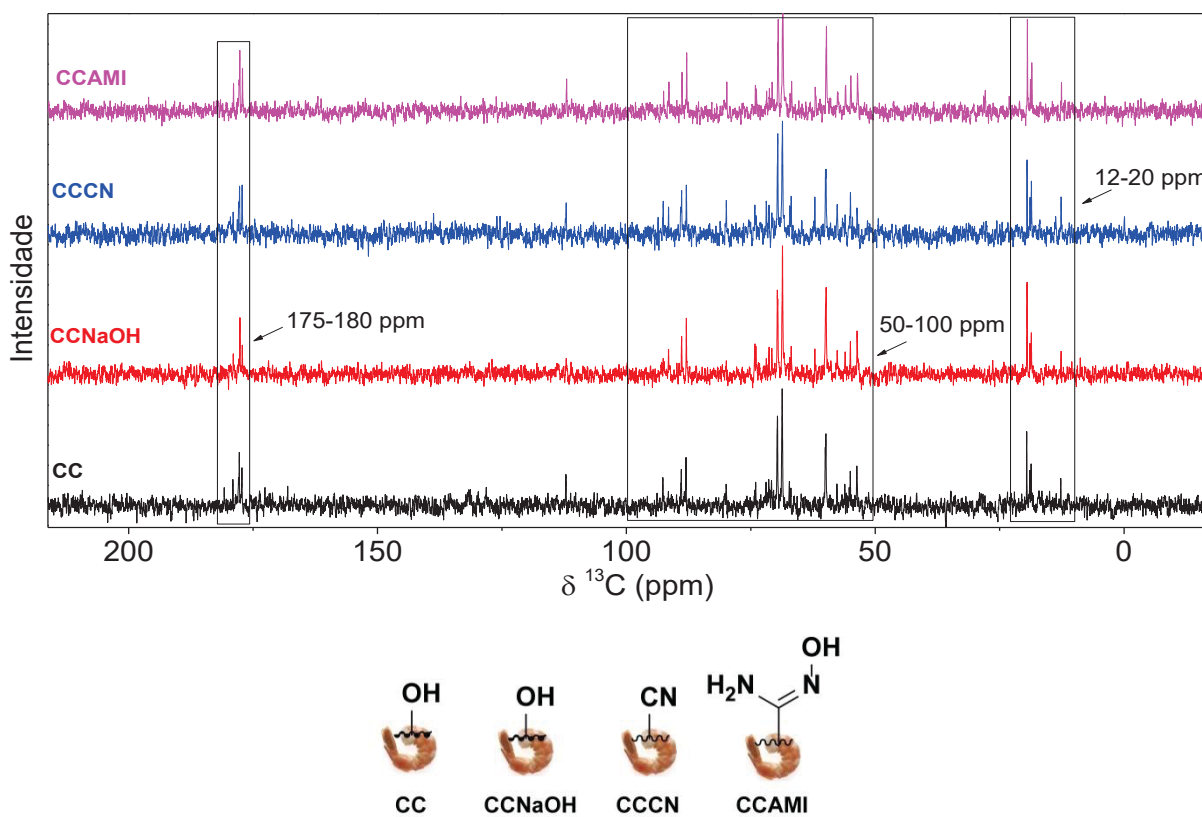
FIGURA 38 – ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C (50 MHz) EM 51/39/10% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CA.



FONTE: O autor (2023).

Quanto às amostras derivadas da CC (FIGURA 39), são observados os deslocamentos químicos característicos da α e β -D-glucosamina em sua forma protonada devido à hidrólise da quitosana¹⁵⁶, apresentados na FIGURA 37 e na TABELA 7. Estão presentes uma série de deslocamentos entre 50-100 ppm para todas as amostras e que após a reação de cianoetilação, na CCCN formam deslocamentos satélites atribuídos aos carbonos 3 e 6 da α e β -D-glucosamina cianoetilados. Na amostra CCAMI, esses deslocamentos satélites atribuídos a cianoetilação estão presentes, além de novos sinais satélites indicando que a funcionalização das nitrilas à amidoximas foi parcial.

FIGURA 39 – ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C (50 MHz) EM 51/39/10% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ DAS AMOSTRAS DERIVADAS DA CC.



FONTE: O autor (2023).

6.2.7 Conclusões parciais da caracterização

O conjunto das técnicas de caracterização (MEV, EDS, titulação potenciométrica, termogravimetria, FTIR e RMN de ^{13}C após hidrólise ácida) permite afirmar que: (i) o tratamento alcalino e ácido/alcalino das amostras CA e CC,

respectivamente, eliminou parte dos compostos inorgânicos/orgânicos, principalmente da superfície das amostras, e tornou as amostras CANaOH e CCNaOH obtidas mais ricas em celulose e quitina, respectivamente, que suas precursoras; (ii) as hidroxilas das amostras CANaOH e CCNaOH foram parcialmente cianoetiladas com sucesso levando as amostras CACN e CCCN, respectivamente, contendo grupos nitrilas; (iii) as nitrilas das amostras CACN e CCCN foram parcialmente funcionalizadas com amidoximas, levando as amostras CAAMI e CCAMI, respectivamente. Cada etapa de síntese agregou novos grupos funcionais na superfície de cada amostra, o que aumentou o leque de aplicações possíveis quando comparadas às amostras modificadas com as precursoras. Ao todo foram sintetizadas 6 amostras, 3 derivadas da CA e 3 derivadas da CC, tendo sido as 8 amostras desse trabalho caracterizadas com sucesso. A seguir será descrito o estudo das amostras funcionalizadas com amidoximas frente aos organofosforados DEDNPP e Paraoxon em diferentes solventes, sendo as reações acompanhadas por UV-vis e ^1H e ^{31}P RMN.

6.3 ESTUDO DOS MATERIAIS COM ORGANOFOSFORADOS

Após a síntese e caracterização bem sucedida das amostras funcionalizadas com amidoxima (CAAMI e CCAMI) avaliou-se o desempenho dessas amostras na reação com os organofosforados DEDNPP e Paraoxon. O estudo cinético das amostras CAAMI/CCAMI com o simulante DEDNPP foi feito nos solventes H_2O , etanol, acetona, n-hexano, ACN (e em frações de ACN/ H_2O) e DMSO (e frações de DMSO/ H_2O) e acompanhado por espectroscopia de UV-Vis.

Em meio aquoso, a reação entre a CAAMI/CCAMI e o DEDNPP foi estudada na faixa de pH 4-10 e foi avaliada a reciclagem das amostras por 3 ciclos de reação no pH 7,5 e acompanhada por espectroscopia de UV-Vis. Por fim foi feito o acompanhamento das reações do DEDNPP e Paraoxon em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v por RMN de ^1H e ^{31}P como forma de comprovar a atividade catalítica das amostras em meio aquoso no processo de neutralização dos organofosforados.

Para os demais solventes (e frações de solventes) a reação com o DEDNPP foi acompanhada por UV-vis como forma de avaliar um possível mecanismo de sequestro. Nos solventes puros ACN, DMSO, etanol e acetona, a reação com DEDNPP foi estudada em uma reação consecutiva em meio aquoso, de forma a

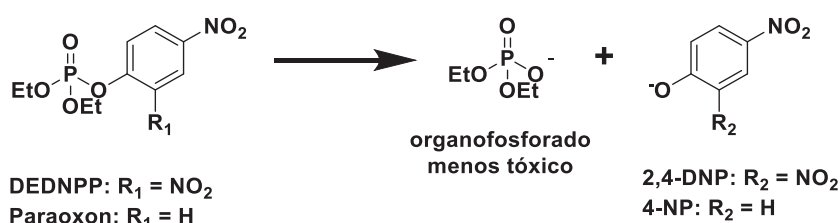
avaliar a reciclabilidade do mecanismo de sequestro do organofosforado ao trocar o solvente do meio reacional por um meio aquoso. Para isso, após a reação com uma alíquota de DEDNPP naqueles solventes, as amostras CAAMI/CCAMI foram lavadas no solvente em questão e avaliadas com uma nova alíquota de DEDNPP em meio aquoso. Ainda, as amostras CAAMI/CCAMI foram estudadas com o DEDNPP em ACN/ACN-D₃ 90/10 v/v e as reações foram acompanhadas por RMN de ¹H e ³¹P como forma de elucidar o mecanismo de sequestro.

Com relação ao pesticida Paraoxon, as amostras CAAMI/CCAMI foram estudadas em meio aquoso na faixa de pH 6-10 como forma de avaliar seu desempenho frente a um pesticida real, sendo acompanhadas por espectroscopia de UV-vis e RMN de ³¹P.

6.3.1 Estudo catalítico das amostras em meio aquoso com o DEDNPP acompanhadas por UV-vis

Inicialmente foi avaliado o desempenho das amostras CAAMI/CCAMI em meio aquoso com o DEDNPP. A reação é monitorada pelo aparecimento em 400 nm do produto 2,4-DNP, conforme FIGURA 40.

FIGURA 40 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO TRIÉSTER DE FOSFATO DEDNPP/PARAOXON EM DIETIL FOSFATO E 2,4-DNP/4-NP.

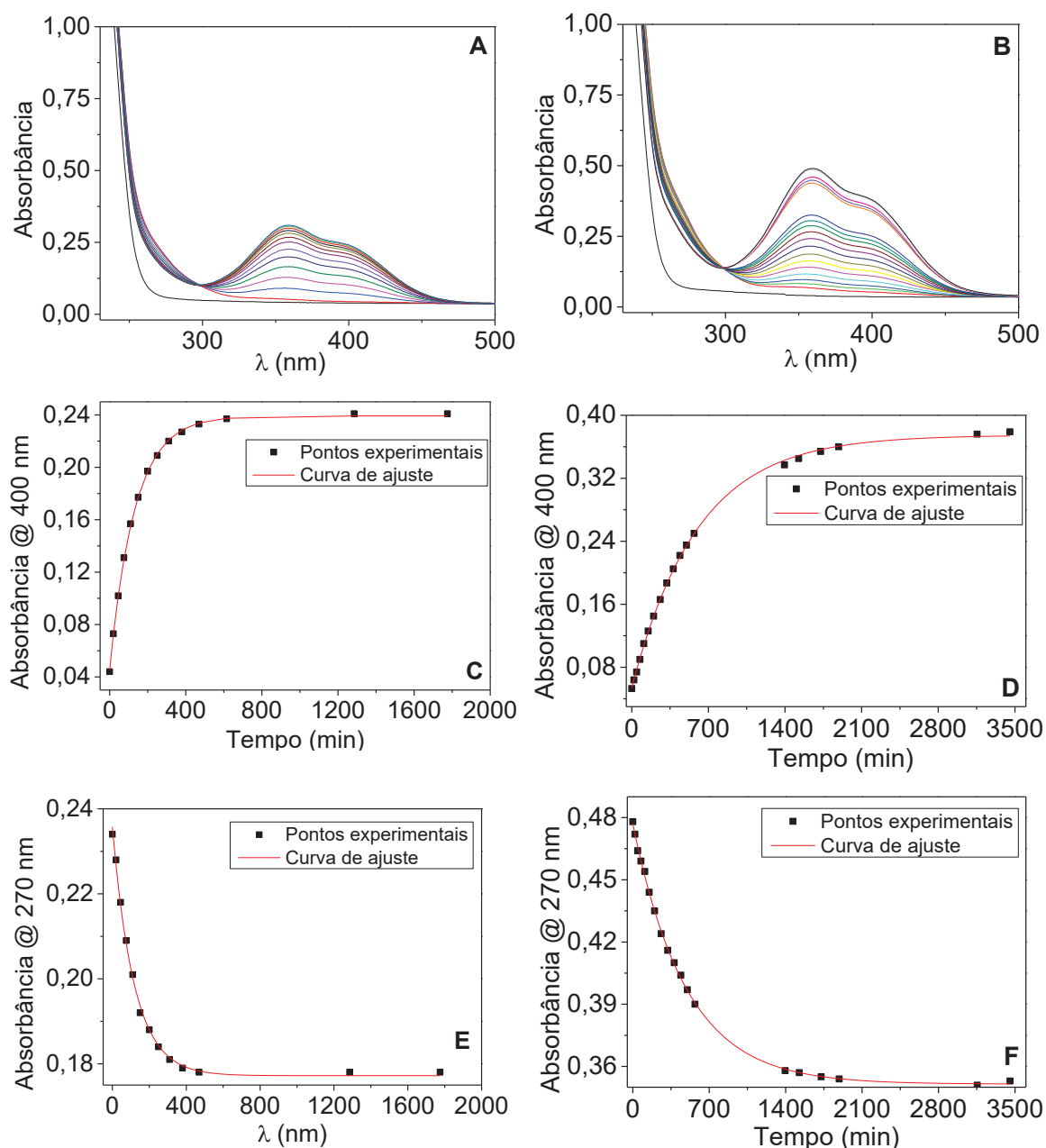


FONTE: O autor (2023).

Os espectros de UV-vis para a reação do DEDNPP com as amostras CAAMI (FIGURA 41 A) e CCAMI (FIGURA 41 B) mostram o aparecimento do 2,4-DNP (FIGURA 41 C e FIGURA 41 D, respectivamente), além do desaparecimento do DEDNPP em 270 nm (FIGURA 41 E e FIGURA 41 F, respectivamente). Observa-se que k_{obs} de consumo do reagente DEDNPP e de aparecimento do produto 2,4-DNP

são iguais dentro do desvio padrão do ajuste. Isso condiz com uma rota reacional única, em que reagente e produto são consumidos/produzidos na mesma taxa.

FIGURA 41 – ESPECTROS UV-VIS PARA A REAÇÃO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ COM ~5 mg DAS AMOSTRAS CAAMI EM PH 6,91 (A) E CCAMI EM PH 6,96 (B), AMBAS A 21 °C; CURVA CINÉTICA EM 400 nm PARA A CAAMI (C) E CCAMI (D); E CURVA CINÉTICA EM 270 nm PARA CAAMI (E) E CCAMI (F).



FONTE: O autor (2023).

Os valores de k_{obs} versus pH do meio reacional para a reação entre o substrato DEDNPP e as amostras CAAMI/CCAMI são apresentados na FIGURA 42.

Observa-se que k_{obs} é cerca de uma ordem de grandeza para a amostra CCAMI e cerca de duas ordens de grandeza para a CAAMI superiores quando comparados a reação não catalisada próximo ao pH neutro. Os incrementos catalíticos são bem acima (~uma ordem de grandeza) que a reação não catalisada na ampla faixa de pH (pH 4-10) em que as amostras atuam, além de serem obtidos em meio aquoso e temperatura branda (21 °C). O perfil da amostra CAAMI foi ajustado pela Equação 4 que considera as contribuições das seguintes espécies na clivagem do DEDNPP (FIGURA 43): (i) k_0 , a reação espontânea pela água¹⁵⁷; (ii) k_{OH^-} , a reação alcalina devido a OH^- do meio reacional¹⁵⁸; (iii) k_{a2H} , a reação devido a espécie protonada da amidoxima; (iv) k_{a2} , a reação devido a espécie desprotonada da amidoxima; e (v) k_{a4} , a reação devido a espécies fenólicas de hidroxilas desprotonadas da lignina⁹⁸. Já para a amostra CCAMI, o ajuste foi feito pela Equação 5 que leva em consideração todas as contribuições descritas na FIGURA 43, não tendo a contribuição da constante k_{lig} , pois compostos de lignina são ausentes nessa amostra. Apesar de possuir grupos amina, o perfil cinético da amostra CCAMI foi ajustado de forma satisfatória com a Equação 5 sem considerar a contribuição das aminas, uma vez que estas são nucleófilos fracos comparados as amidoximas. Por fim, as constantes de velocidade para as reações na presença dos materiais precursores CACN e CCCN foram $1,45 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $8,55 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ em pH 8,5, respectivamente. Esses valores são próximos das constantes da reação espontânea e inferior às obtidas das amostras funcionalizadas com amidoximas, evidenciando que o desempenho das amostras se deve majoritariamente as amidoximas.

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH^-} * [OH^-] + k_{a2H} * [amidH] + k_{a2} * [amid] + k_{a4} * [lig] \quad (4)$$

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH^-} * [OH^-] + k_{a2H} * [amidH] + k_{a2} * [amid] \quad (5)$$

FONTE: O autor (2023).

Do ajuste dessas curvas são obtidos os valores das constantes e pK_a 's cinéticos que são apresentados na TABELA 8. Os valores obtidos de pK_a 's cinéticos estão de acordo com o obtido pelo ajuste das titulações potenciométricas das amostras. Quanto às constantes catalíticas para as amostras CAAMI/CCAMI (TABELA 8), seus valores estão na mesma ordem de grandeza que a moléculas nucleofílicas, como por exemplo o imidazol ($8,68 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁵⁷. Apesar das constantes catalíticas da CAAMI/CCAMI serem inferiores a de alfa-nucleófilos, como por exemplo o suicida ânion benzohidroxamato ($3,65 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para clivagem no P)⁶⁰, são amostras seletivas e recicláveis, como será discutido em seguida, além de facilmente separáveis do meio reacional, ao contrário de moléculas dissolvidas em um solvente. Já quando comparado com nanomateriais e outros biocatalisadores como goma arábica funcionalizada com imidazol ($1,66 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁰⁴, CA carboximetilada com imidazol ($7,17 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁰⁵ e CA com ácidos hidroxâmicos dispersa ($2,86 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e sólida ($5,09 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁹⁸, os resultados são novamente espetaculares pois CAAMI/CCAMI tem alta atividade catalítica em uma ampla faixa de pH (4-10), ao contrário daquelas em uma faixa acima pH 7,5. Apesar da CAAMI apresentar ainda o $k_{\text{lig}} = 3,18 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor elevado e similar ao de diversos catalisadores, essa espécie só está presente em pH's altos ($pK_{\text{alig}}=8,79$), o que não é desejável em comparação a amidoxima reativa na faixa neutra. O incremento catalítico para essas amostras, dada pela razão entre a constante da reação catalisada pela reação não catalisada, é da ordem de $1,48 \times 10^4$ vezes para a CAAMI e $1,83 \times 10^3$ vezes para a CCAMI, quando comparada a reação espontânea, em pH 9. Tais incrementos estão na mesma ordem de grandeza ou próximos a de outros materiais contendo alfa-nucleófilos^{98,107} ou moléculas de alfa-nucleófilos^{58,60,159}, com a vantagem de serem obtidos a temperatura e pressão ambientes, pH próximo ao neutro, serem facilmente separáveis do meio reacional por meio físico e não necessitar da adição/utilização de outros reagentes ou técnicas como oxidantes/redutores^{160,161}, micro-ondas/foto-Fenton^{162,163}, etc.

TABELA 8 – PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS DO AJUSTE DO PERFIL CINÉTICO DAS AMOSTRAS CAAMI E CCAMI COM O DEDNPP EM ÁGUA A 21 °C.

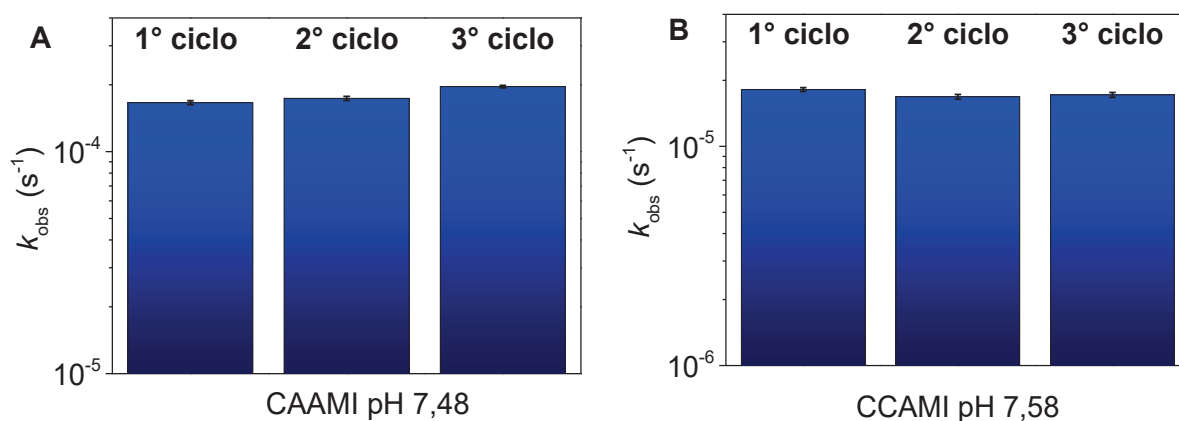
	CAAMI	CCAMI
k_{a2H}	$1,10 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,68 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{a2}	$2,39 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4,42 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
pK_{a2}	5,81	6,08
k_{a4}	$3,18 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-----
pK_{a4}	8,79	-----
k_{cat}/k_{non} em pH 9	$1,48 \times 10^4$	$1,83 \times 10^3$

NOTA: O pK_{a2} se refere a desprotonação da amidoxima de sua forma protonada à forma neutra e o pK_{a4} a desprotonação da hidroxila da lignina, conforme esquema nas FIGURA 30 e FIGURA 32. Os valores estão de acordo com o obtido por meio da titulação potenciométrica.

FONTE: O autor (2023).

Com relação a reciclabilidade das amostras CAAMI e CCAMI com o DEDNPP em meio aquoso, foram acompanhados 3 ciclos consecutivos de catálise com o organofosforado. As amostras CAAMI/CCAMI revelaram constantes cinéticas aproximadamente constantes ao longo dos ciclos de catálise e superiores a reação espontânea e alcalina esperada para o pH do meio reacional (FIGURA 44). Isso configura as amostras CAAMI e CCAMI como catalisadores de fato em meio aquoso e não somente uma espécie reativa com o organofosforado e que perde a atividade catalítica após a reação, caso de alguns alfa-nucleófilos^{58,103,164,165}.

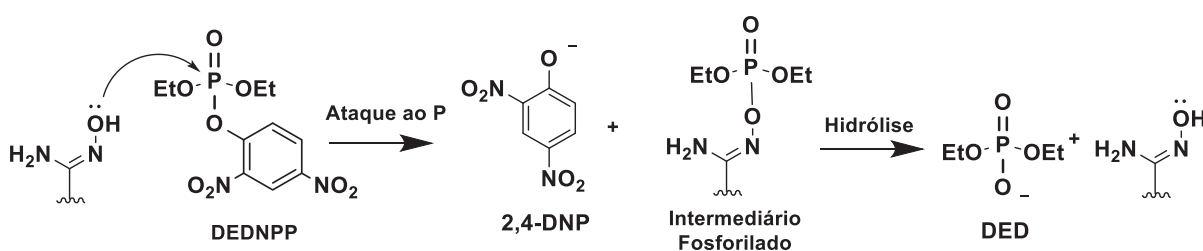
FIGURA 44 – CONSTANTES CATALÍTICAS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg CCAMI (B) DURANTE 3 CICLOS DE CATÁLISE COM O SUBSTRATO DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ A 21°C.



FONTE: O autor (2023).

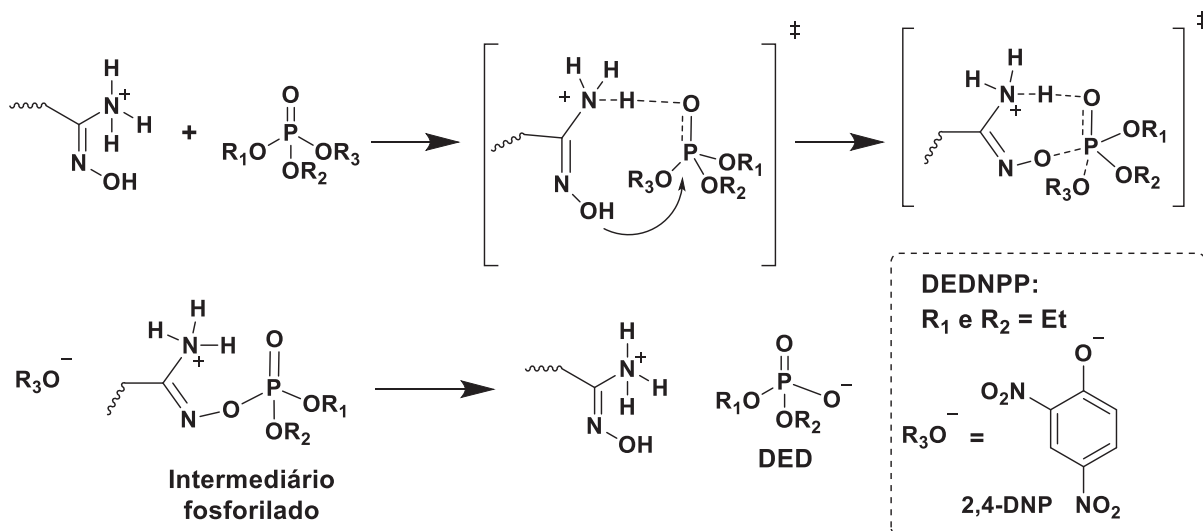
Com base no estudo cinético da CAAMI/CCAMI e o DEDNPP em meio aquoso e na reciclabilidade das amostras, conforme o observado em estudos anteriores^{67,98,110,166-168} é proposto um mecanismo para a espécie neutra da amidoxima em um ataque nucleofílico ao fósforo do organofosforado, com posterior hidrólise e regeneração do catalisador (FIGURA 45). Tal mecanismo é condizente com o observado para outras amostras funcionalizadas com imidazol, ácidos hidroxâmicos e outros grupos nucleofílicos na catálise com organofosforados^{96,98,104,105}. Quanto ao mecanismo envolvendo a amidoxima protonada e o DEDNPP, a FIGURA 46 apresenta o mecanismo proposto em que ocorre o ataque do DEDNPP pela hidroxila da amidoxima enquanto ocorre a assistência de um H do grupo NH_3^+ da amidoxima. Tal mecanismo passaria por um estado de transição do fósforo formando uma espécie bipiramidal trigonal e consequente saída do DED, levando a um intermediário novamente estabilizado por um H do grupo NH_3^+ da amidoxima. Por fim, ocorreria a clivagem desse intermediário no meio aquoso e a liberação do DED e da amidoxima protonada, atuando assim como catalisador. Esse mecanismo está de acordo com o observado por Huang e colaboradores que estudaram a reação de isomerização da glucose à frutose catalisada por PAM¹⁶⁹. Nessa reação o H do grupo NH_3^+ da amidoxima desempenhou fator crucial na formação de um enediol, catalisando assim a reação em pH's ácidos de forma mais eficaz do que meio neutro/básico¹⁶⁹. Além disso, cálculos DFT para essa reação evidenciaram que o mecanismo ocorre com a participação efetiva do H do grupo NH_3^+ da amidoxima¹⁶⁹.

FIGURA 45 – ESQUEMA PROPOSTO DE ATAQUE NUCLEOFÍLICO PELA AMIDOXIMA NEUTRA AO ORGANOFOSFORADO DEDNPP EM ÁGUA.



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 46 – ESQUEMA PROPOSTO PARA A REAÇÃO ENTRE O DEDNPP E AS AMIDOXIMAS PROTONADAS NAS AMOSTRAS CAAMI/CCAMI.



FONTE: O autor (2023).

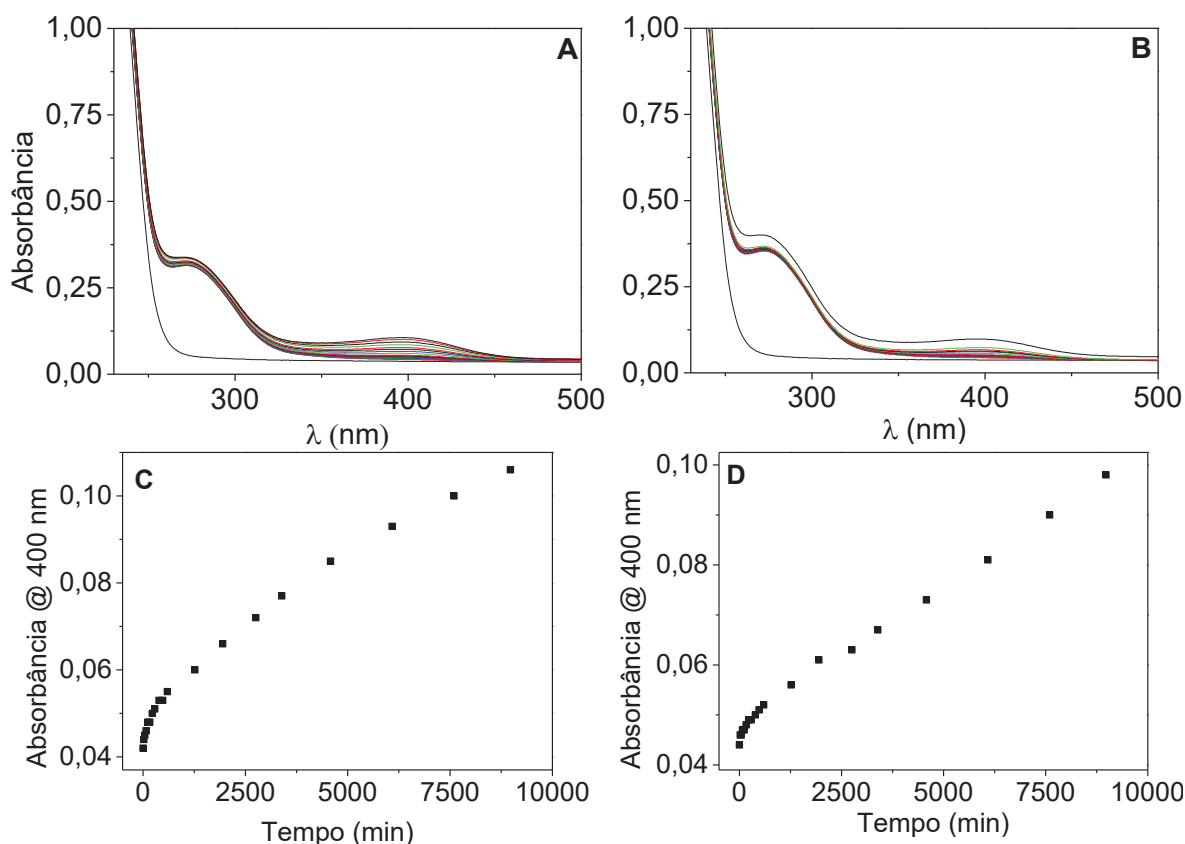
6.3.2 Estudo cinético das amostras em meio aquoso com o Paraoxon acompanhadas por UV-vis

O desempenho das amostras CAAMI/CCAMI com o organofosforado modelo DEDNPP motivaram o estudo das amostras com o pesticida real Paraoxon em meio aquoso. Apesar do Paraoxon ser um pesticida proibido em diversos países, inclusive o Brasil, ainda permanece sendo utilizado em culturas no Brasil, como atestado por estudos que o detectaram em alimentos⁸⁴. Ainda, o Paraoxon é cerca de 10^3 vezes mais tóxico agudamente e estável que o simulante DEDNPP em meio aquoso, o que o torna um desafio sua degradação.

As amostras CAAMI/CCAMI foram estudadas com o pesticida Paraoxon à 21 °C em meio aquoso na faixa de pH 6-10. Os espectros UV-vis para a reação do Paraoxon com as amostras CAAMI em pH 9,06 (FIGURA 47 A) e CCAMI em pH 9,13 (FIGURA 47 B) mostram o aparecimento do produto da reação 4-nitrofenolato (4-NP) em 400 nm (FIGURA 47 C e FIGURA 47 D, respectivamente). Observam-se curvas cinéticas que não condizem com um modelo de pseudo-primeira ordem, pois apresentam uma etapa inicial rápida e curvilínea seguida de uma segunda mais lenta e linear. Esse comportamento foi observado nas demais cinéticas na faixa de pH 6-10 para CAAMI/CCAMI e é condizente com um sistema envolvendo duas reações paralelas. Dessa forma, para a reação entre o Paraoxon com as amostras

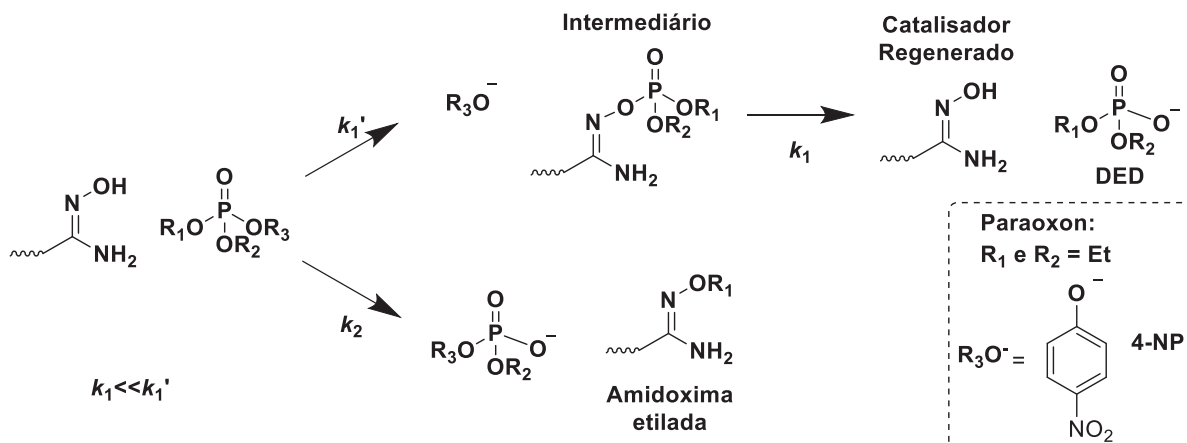
CAAMI/CCAMI é proposto o mecanismo apresentado na FIGURA 48. Nele, o Paraoxon reage com as amidoximas nas amostras CAAMI/CCAMI em duas reações paralelas: (i) um ataque nucleofílico ao centro de fósforo do Paraoxon, com o 4-NP como grupo de saída e formando um intermediário amidoxima-organofosforado que em seguida é clivado liberando o DED e a amidoxima (catalisador regenerado); e (ii) um ataque da amidoxima a uma etila do Paraoxon, liberando o diéster etil 4-nitrofenil fosfato (EtNPP) e formando a amidoxima etilada, que tem uma reatividade muito menor que a forma primária. Tais perfis são característicos de reações com dois mecanismos paralelos em que um dos mecanismos leva a uma espécie com regeneração lenta ou estável, como reportado para a reação do Paraoxon com a oxima Dekon 139¹⁷⁰. Além disso, este mecanismo está de acordo com os resultados obtidos por ³¹P RMN que serão discutidos no item 6.3.5.

FIGURA 47 – ESPECTROS DE UV-VIS PARA A REAÇÃO ENTRE O PARAOXON $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 5 \text{ mg}$ DE CAAMI EM PH 9,06 (A) E $\sim 5 \text{ mg}$ DE CCAMI EM pH 9,13 (B), AMBAS A 21°C; E CURVA CINÉTICA EM 400 nm PARA A CAAMI (C) E A CCAMI (D).



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 48 – ESQUEMA DOS MECANISMOS PROPOSTOS PARA A REAÇÃO ENTRE A AMIDOXIMA NAS AMOSTRAS CAAMI/CCAMI E O PARAOXON EM MEIO AQUOSO.



FONTE: O autor (2023).

Apesar do Paraoxon possuir estrutura similar ao DEDNPP (apenas um grupo nitro a menos), o mecanismo de ataque a etila ocorre tanto para a CAAMI quanto para a CCAMI. Tal comportamento é curioso e exemplifica a importância do estudo empírico das reações dos organofosforados e alfa-nucleófilos. A alta reatividade das amostras CAAMI/CCAMI em meio aquoso com o DEDNPP e o Paraoxon são ainda um forte indício que as amostras podem ter uma alta reatividade com outros organofosforados.

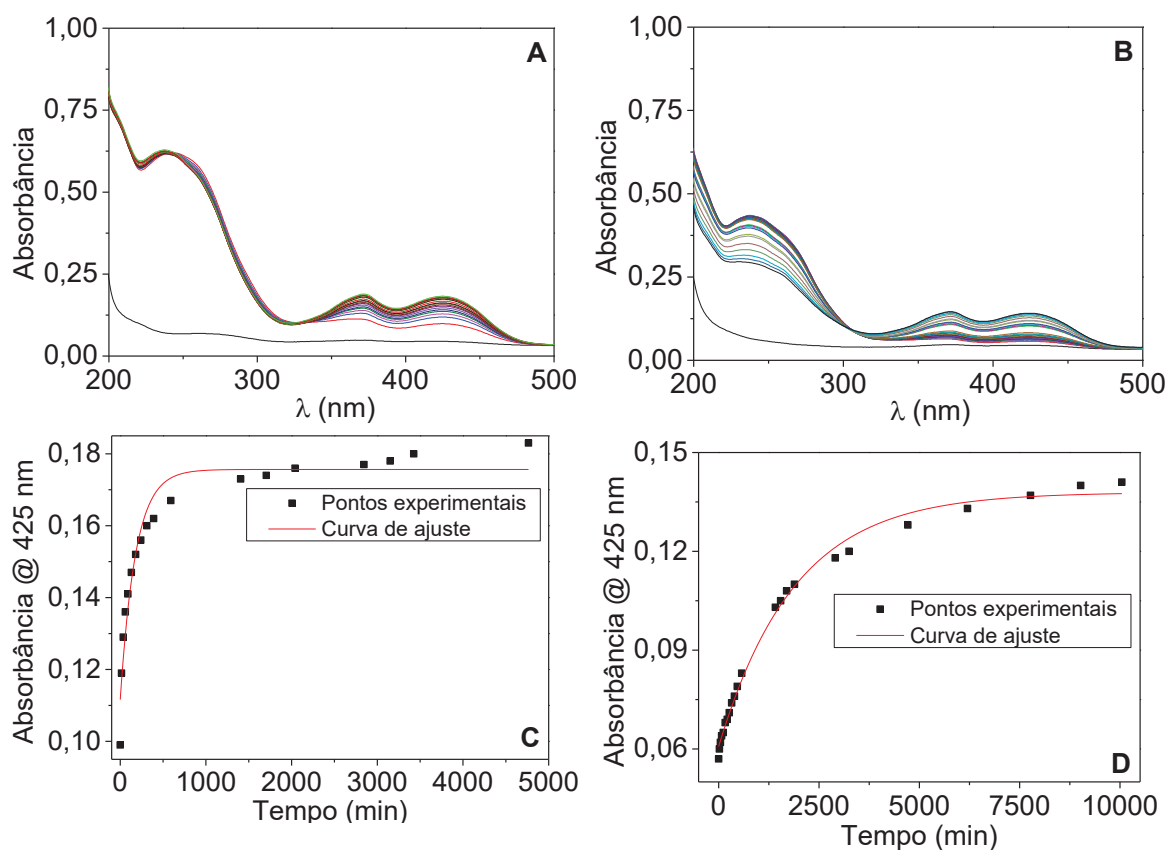
6.3.3 Estudo do sequestro do DEDNPP em outros solventes acompanhadas por UV-vis

As amostras foram estudadas em solventes polares apróticos e apolar como forma de avaliar sua aplicação no sequestro de organofosforados. Isso ocorre pois a descrição na literatura da reação entre amidoximas e organofosforados ainda não é um consenso quanto ao mecanismo reacional, podendo atuar como catalisador ou sequestrante^{67,69,70,168}. Uma série de estudos mostra relativa estabilidade de organofosforados que possuem um grupo substituinte amidoxima ou oxima^{102,109,110,170,171}, sob determinadas condições. Uma das classes de organofosforados com grupos substituintes iminas são as novas armas químicas NOVICHOK^{87,172}, o que justifica mais uma vez a importância da degradação/sequestro de organofosforados.

Dessa forma, as amostras CAAMI/CCAMI foram estudadas com os solventes polar prótico (etanol), polares apróticos (ACN, DMSO e acetona) e apolar (n-hexano) como forma de avaliar um possível comportamento dos materiais funcionalizados como sequestrantes. As reações foram conduzidas de forma análoga a feita em meio aquoso com relação a agitação magnética, temperatura e aquisição dos espectros UV-vis.

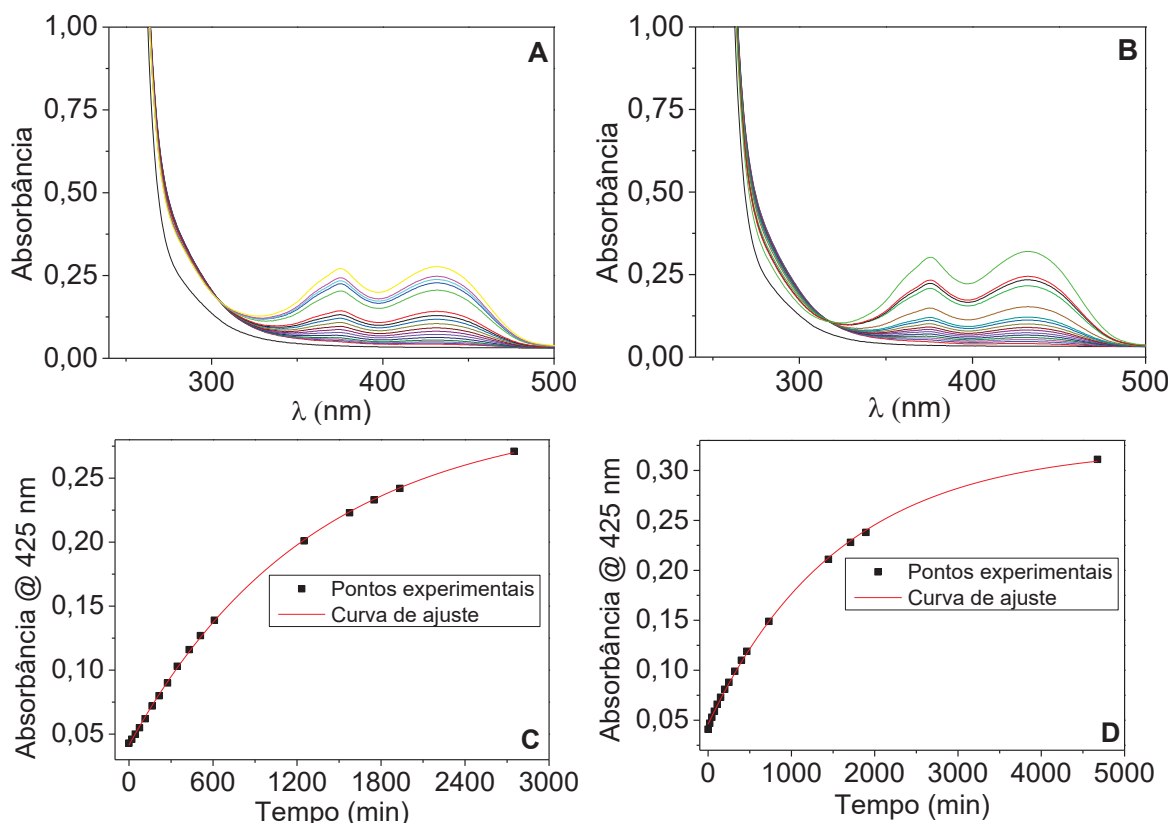
Observam-se que os perfis do DEDNPP com a CAAMI em ACN (FIGURA 49 A e C) e acetona e etanol (FIGURA A26), não seguem claramente um perfil de pseudo-primeira ordem para o aparecimento dos produtos 2,4-DNP (curva de ajuste somente para guiar) quando comparados a reação em meio aquoso. O que se observa são duas regiões no perfil, uma primeira mais rápida e curta, seguida de uma segunda região longa e linear. Esse tipo de perfil é característico de reações que ocorrem em duas etapas consecutivas com um intermediário relativamente estável entre as reações consecutivas¹⁷⁰. Dessa forma, a primeira reação é a etapa rápida e limitada pela segunda etapa mais lenta, o que sugere que o DEDNPP após reagir com a amidoxima ficaria com a fosforila ligada covalentemente a mesma de forma estável, sendo assim sequestrado. Já o perfil do DEDNPP e a CAAMI em DMSO (FIGURA 50 A e C) e os perfis para o DEDNPP e a CCAMI em ACN, DMSO, etanol e acetona (FIGURA 49 B e D, FIGURA 50 B e D e FIGURA A27, respectivamente) seguem um perfil de pseudo-primeira ordem para o aparecimento do produto 2,4-DNP. Entretanto, o desaparecimento do DEDNPP para esses perfis ocorre a uma taxa maior do que o aparecimento do 2,4-DNP. Isso pode indicar tanto a ligação do DED à amidoxima como sugerido para a amostra CAAMI quanto uma adsorção parcial do DEDNPP e/ou do 2,4-DNP nas amostras nesses solventes.

FIGURA 49 – ESPECTROS DE UV-VIS PARA A REAÇÃO EM ACN ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ COM ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg DE CCAMI (B), AMBAS A 21 °C; E RESPECTIVAS CURVAS CINÉTICAS EM 425 nm PARA A CAAMI (C) E CCAMI (D).



FONTE: O autor (2023).

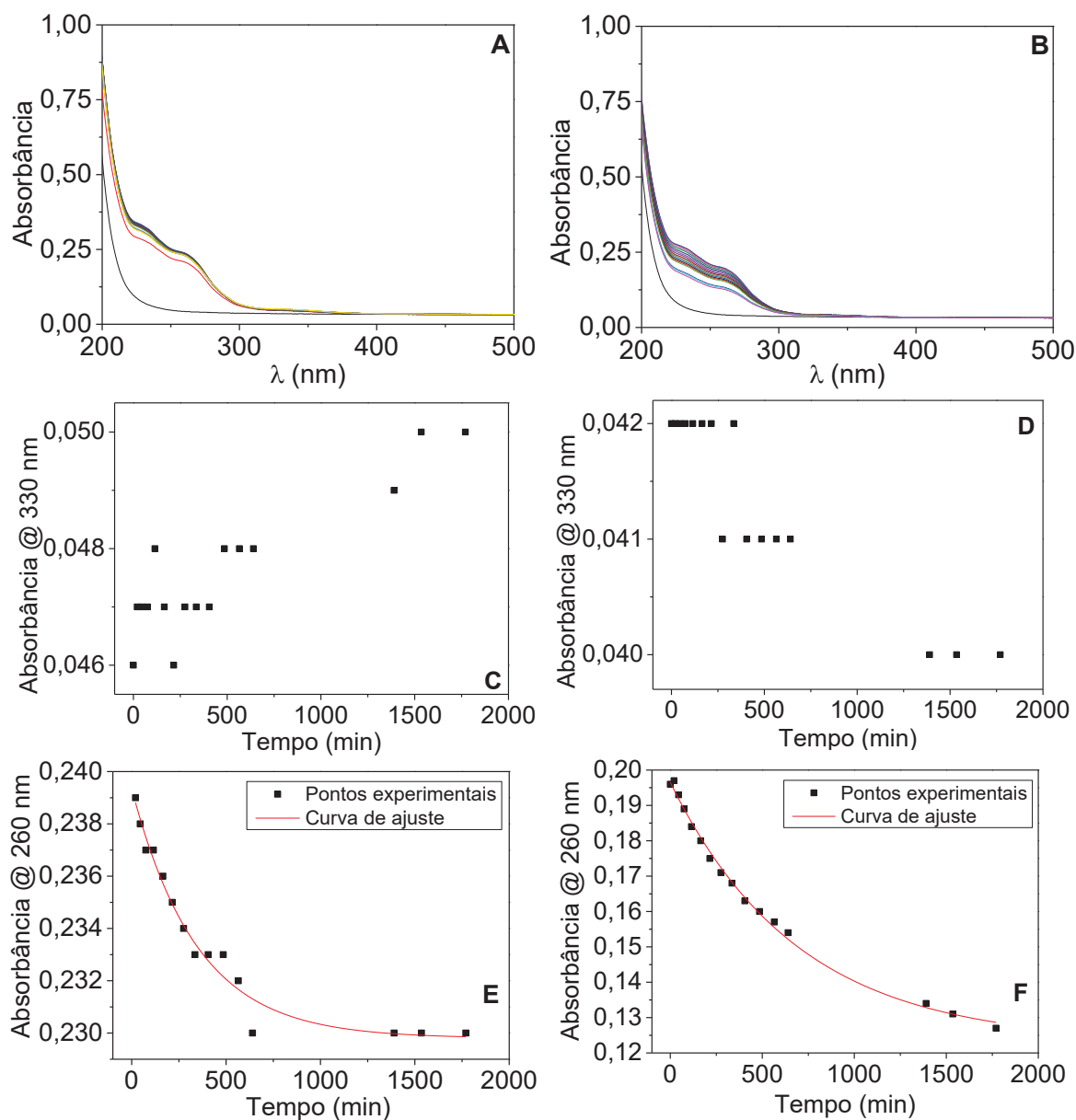
FIGURA 50 – ESPECTROS DE UV-VIS PARA A REAÇÃO EM DMSO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ COM $\sim 5 \text{ mg}$ DE CAAMI (A) E $\sim 5 \text{ mg}$ CCAMI (B), AMBAS A 21°C ; E RESPECTIVAS CURVAS CINÉTICAS EM 425 nm PARA A CAAMI (C) E CCAMI (D).



FONTE: O autor (2023).

Quanto ao comportamento das amostras CAAMI/CCAMI com o DEDNPP em um solvente polar (n-hexano), a FIGURA 51 apresenta os espectros UV-vis e perfis em 330 nm e 260 nm. Observa-se que não houve um padrão nem uma variação significativa na absorbância em 330 nm (FIGURA 51 C e D), onde deveria centrar-se a banda referente ao 2,4-DNP formado. Já a banda em 260 nm (FIGURA 51 E e F) referente ao DEDNPP apresentou um comportamento de desaparecimento de pseudo-primeira ordem. Isso pode indicar: (i) adsorção do DEDNPP; (ii) adsorção do 2,4-DNP; e/ou (iii) mecanismo de sequestro, formando a espécie de organofosforado ligado a amidoxima das amostras CAAMI/CCAMI.

FIGURA 51 – ESPECTROS DE UV-VIS PARA A REAÇÃO EM n-HEXANO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ E ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg DE CCAMI (B), AMBAS A 21°C; CURVA CINÉTICA EM 330 nm PARA A CAAMI (C) E A CCAMI (D); E CURVA CINÉTICA EM 260 nm PARA A CAAMI (E) E A CCAMI (F).



FONTE: O autor (2023).

Os perfis obtidos para a reação do DEDNPP nesses solventes com a CAAMI/CCAMI são condizentes com um mecanismo de sequestro covalente do DED pelas amidoximas (FIGURA 52). Ainda, para o caso da CAAMI em DMSO e da CCAMI nos demais solventes avaliados é condizente que na reação com o DEDNPP pode ainda ocorrer adsorção física do 2,4-DNP pelas amostras. Isso está de acordo com diversos estudos que reportam a adsorção de nitrofenóis por quitina¹⁷³⁻¹⁷⁵. Por meio da diferença entre a absorbância inicial e final do 2,4-DNP na ACN e acetona e

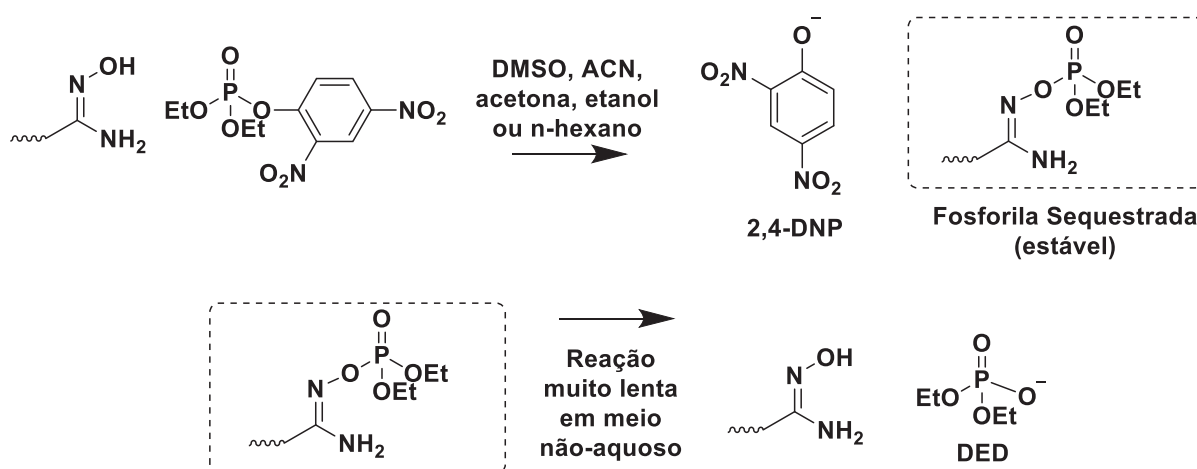
das ε 's nesses solventes foi estimado quanto de fosforila foi sequestrada pela CAAMI/CCAMI. A TABELA 9 apresenta os valores em mol de DED sequestrado por g de amostras CAAMI/CCAMI em ACN e acetona. Observa-se que os valores de fosforila sequestrada em ACN e acetona para a CAAMI são dentro do desvio padrão iguais. Isso corrobora o mecanismo de sequestro proposto em que ocorre o sequestro de uma molécula de organofosforado por grupo amidoxima. Quanto a CCAMI, apesar da diferença dentro do desvio padrão observada entre os valores de fosforila sequestrada para a acetona e ACN, estes estão dentro da ordem de grandeza ao sequestrado pela amostra CAAMI. Ainda, como descrito anteriormente, é reportado que a quitina é um bom adsorvente para nitrofenóis¹⁷³⁻¹⁷⁵, o que explicaria o valor maior de sequestro de fosforila pela amostra CCAMI. Isso exigiria estudos mais elaborados para a determinação do sequestro de fosforila pela CCAMI, uma vez que a adsorção física tem uma participação significativa nessa amostra.

TABELA 9 – QUANTIDADE DE FOSFORILA SEQUESTRADA PELA CAAMI/CCAMI (mol g^{-1}) NOS SOLVENTES ACN E ACETONA, TODOS A 21 °C.

	CAAMI (mol g^{-1})	CCAMI (mol g^{-1})
ACN	$1,14 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-5}$
Acetona	$1,16 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$

FONTE: O autor (2023).

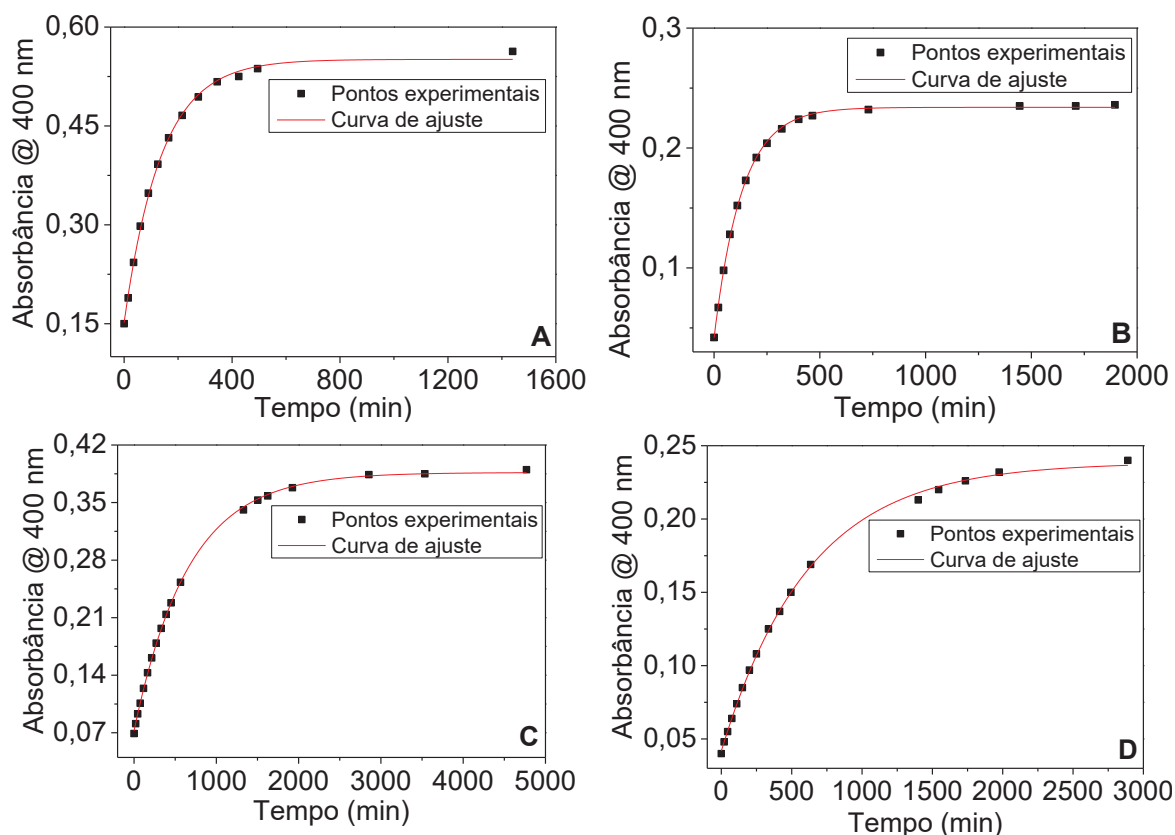
FIGURA 52 – ESQUEMA PROPOSTO PARA A REAÇÃO ENTRE O DEDNPP E AS AMIDOXIMAS NEUTRAS NAS AMOSTRAS CAAMI/CCAMI NOS SOLVENTES ACN, DMSO, ACETONA, ETANOL E n-HEXANO.



FONTE: O autor (2023).

Como forma de avaliar a reversibilidade desse mecanismo de sequestro do DEDNPP bem como avaliar sua aplicação em um sistema de sequestro e destruição em outro solvente, após a reação em ACN, DMSO, acetona e etanol, as amostras sólidas CAAMI/CCAMI foram avaliadas em meio aquoso com outra alíquota de DEDNPP. Isso foi feito como forma de comprovar o mecanismo de sequestro naqueles solventes e que tal reação é reversível após a troca do solvente do meio reacional por água. Dessa forma, após a reação nos solventes ACN/DMSO/acetona/etanol, a amostra CAAMI/CCAMI foi lavada com o mesmo solvente 3 vezes, tendo permanecido no solvente em questão por 10 minutos antes da troca. Por fim, a amostra foi seca, colocada em meio reacional aquoso e esperou-se 24 horas para que fosse feita uma nova reação com outra alíquota de DEDNPP. Os espectros UV-Vis e os perfis cinéticos para tais reações após essa lavagem em água são apresentados na FIGURA 53 para os solventes ACN e DMSO. Pode-se observar que os perfis cinéticos são característicos de uma reação de pseudo-primeira ordem e os valores de k_{obs} para as reações estão, dentro do desvio padrão do ajuste, idênticos aos da reação feita em meio aquoso sem uma etapa anterior nos solventes ACN/DMSO/acetona/etanol. Este é outra forte evidência da importância do solvente em uma das etapas da reação e que o sequestro como é proposto ocorre de forma reversível para a CAAMI/CCAMI com a troca do meio reacional (ACN, DMSO, acetona e etanol) por um meio aquoso.

FIGURA 53 – CURVAS CINÉTICAS PARA A REAÇÃO EM MEIO AQUOSO pH 8 ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ E ~5 mg DE CAAMI APÓS A REAÇÃO EM ACN (A) E DMSO (B) E ~5 mg DE CCAMI APÓS A REAÇÃO EM ACN (C) E DMSO (D), TODAS A 21 °C.



FONTE: O autor (2023).

Esse comportamento reversível e modulável das amostras CAAMI/CCAMI nos solventes avaliados pode ser explorado para o sequestro do organofosforado ligado covalentemente à amidoxima da amostra sólida e sua separação do meio reacional líquido. Por se ligar por uma ligação covalente, seria uma vantagem em relação a adsorção física da maioria dos materiais empregados com organofosforados, pois é mais estável frente a mudanças de temperatura, pressão, etc. Isso torna o sequestro mais seguro, dada a alta toxicidade dos organofosforados alvo do sequestro. Também permitiria a aplicação industrial dessa extração de forma contínua em um sistema sólido-líquido em duas etapas, na forma de um leito recheado com as amostras CAAMI/CCAMI. Num sistema assim na primeira etapa o solvente (ACN, DMSO, acetona, etanol e n-hexano) contendo o organofosforado DEDNPP passa pelas amostras com amidoxima que sequestram a fosforila. O solvente sem o organofosforado segue então com o grupo de saída 2,4-DNP e a amostra sólida contendo a fosforila passa pela segunda etapa agora em

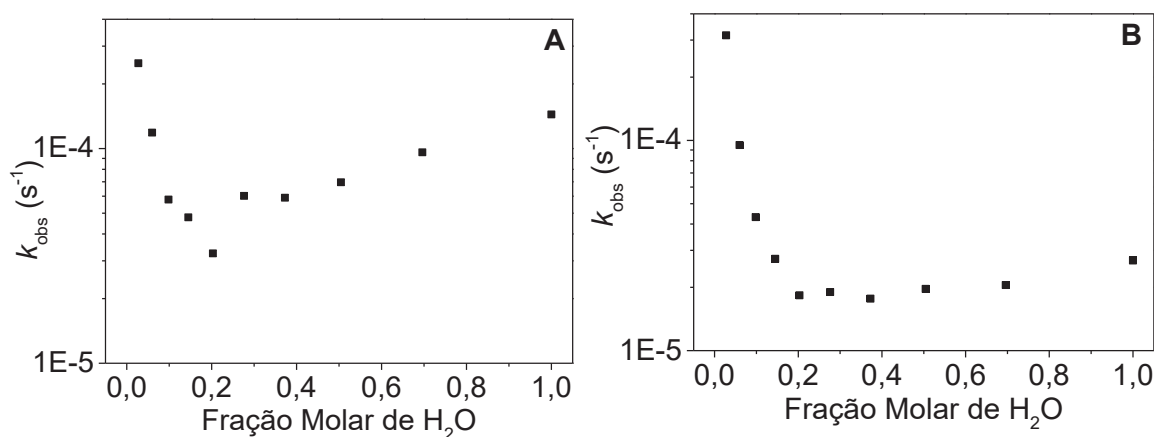
meio aquoso. Ocorre então a liberação do DED que segue com a água e as amostras CAAMI/CCAMI tem suas amidoximas regeneradas para um novo ciclo de sequestro.

Como forma de compreender melhor a importância do solvente na reação entre a CAAMI/CCAMI com o DEDNPP, procedeu-se ao estudo dessas amostras em frações de H₂O/ACN e H₂O/DMSO. Isso foi feito como forma de avaliar o comportamento das amostras em um meio reacional com diferentes graus de proticidade e diferente solvatação. A ACN e DMSO foram escolhidos por serem solventes miscíveis em qualquer proporção com H₂O e por serem amplamente estudados em frações de água em perfis cinéticos^{100,111,176-179}.

Dessa forma, a reação entre a CAAMI/CCAMI com o DEDNPP em frações H₂O/DMSO foram realizadas nas condições análogas as demais reações e acompanhadas por espectroscopia UV-vis. Os perfis cinéticos para o aparecimento do produto 2,4-DNP foram ajustados pela Equação 1 para uma reação de pseudo-primeira ordem e apresentaram $R^2 > 0,99$. Os valores de k_{obs} versus fração molar para a CAAMI (FIGURA 54 A) e CCAMI (FIGURA 54 B) apresentaram um comportamento distinto: (i) para valores da fração de H₂O menor que ~0,2 houve aumento exponencial de k_{obs} ; e (ii) para valores da fração de H₂O maior que ~0,2 houve aumento de k_{obs} aproximadamente linear. Esse comportamento é uma forte evidência da participação da H₂O e/ou da transferência/participação de H em alguma etapa da reação. O incremento de k_{obs} para a CAAMI e CCAMI em frações molares H₂O/DMSO abaixo de 0,2 pode ser explicado pelo fato das ligações de H entre a H₂O/DMSO serem mais fortes que as H₂O/H₂O. Assim, para as frações abaixo de 0,2 não existem moléculas de H₂O livres para formarem ligações de H com moléculas de H₂O ou nucleófilos. Isso leva a repulsão entre nucleófilos e o dipolo negativo presente no DMSO, o que acaba aumentando a densidade de carga negativa nos nucleófilos, tornando-os mais nucleofílicos. Esse fenômeno foi relatado para reações de oximatos em reações de desesterificação¹⁷⁹ e de desfosforilação¹⁷⁶ em misturas H₂O/DMSO. Já o incremento de k_{obs} para as frações molares H₂O/DMSO acima de 0,2 é atribuído ao aumento da “proticidade” da mistura, em outras palavras, a formação de ligações de H aumenta na mistura de solventes. Isso é outra evidência da importância do solvente reacional que tem um papel antagonista: (i) ao formar ligações de hidrogênio com o nucleófilo diminui a velocidade da reação; e (ii) ao estabilizar o estado de transição aumenta a velocidade de reação. Por fim, a diferença entre os perfis da CAAMI e CCAMI pode

estar relacionada a diferente solvatação dos *templates* frente as frações DMSO/água. Isso é comprovado por estudos que mostram a maior hidrofilicidade da celulose quando comparada a quitina, o que a torna mais bem solvatada pela água^{180,181}.

FIGURA 54 – PERFIL DE k_{obs} PARA A REAÇÃO ENTRE DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 5 \text{ mg}$ DE CAAMI (A) E $\sim 5 \text{ mg}$ DE CCAMI (B), AMBOS EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$, AMBOS A 21°C .

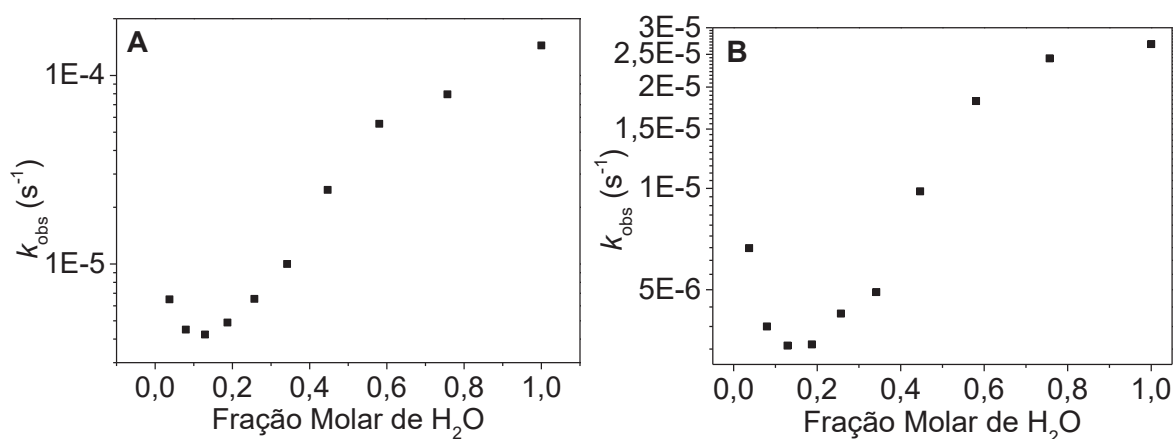


FONTE: O autor (2023).

Quanto à reação entre a CAAMI/CCAMI com o DEDNPP em frações $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$, os perfis cinéticos também foram acompanhados pelo aparecimento do produto 2,4-DNP e ajustados pela Equação 1 para uma reação de pseudo-primeira ordem e $R^2 > 0,99$ para estas reações. Os valores das constantes de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) obtidas versus respectiva fração molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ para a CAAMI (FIGURA 55 A) e CCAMI (FIGURA 55 B) mostraram um incremento para frações de $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ abaixo de 0,15. Esse comportamento também é explicado, de forma análoga a observada para as frações em DMSO, pelo fato das ligações de H entre a $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ serem mais fortes que as $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$. Isso também leva a ausência de moléculas de H_2O livres para formarem ligações de H com moléculas de H_2O ou nucleófilos, consequentemente e aumentando a densidade de carga negativa nos nucleófilos, tornando-os mais nucleofílicos, porém em menor grau na ACN do que no DMSO. Já o incremento de k_{obs} para as frações molares $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ acima de 0,15 pode ser atribuído ao aumento da “proticidade” da mistura, de forma análoga ao observado para a mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$, o que evidencia a importância do solvente na reação. Esse comportamento foi observado para reações de hidroxamatos em

reações de desesterificação^{177,178} em frações de H₂O/ACN. Como relatado nesses trabalhos, a variação da reatividade frente a fração molar H₂O/ACN também pode ter contribuição e ser explicada pela variação na proporção entre os isômeros do alfa-nucleófilo em questão no solvente^{177,178}.

FIGURA 55 – PERFIL DE k_{obs} PARA A REAÇÃO ENTRE DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ E ~5 mg DE CAAMI (A) E ~5 mg DE CCAMI (B), AMBOS EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE H₂O/ACN, AMBOS A 21°C.

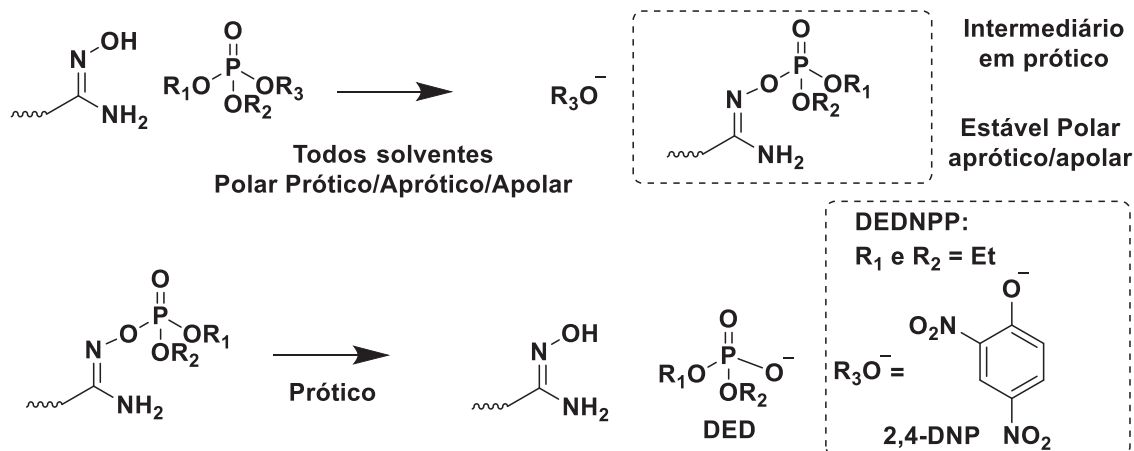


FONTE: O autor (2023).

Com base: (i) nos perfis de frações de H₂O/DMSO e H₂O/ACN para o DEDNPP e a CAAMI/CCAMI; (ii) nas reações entre CAAMI/CCAMI com acetona, etanol e n-hexano com o DEDNPP; (iii) nos perfis para a reação entre o Paraoxon e a CAAMI/CCAMI em meio aquoso e (iv) em dados da literatura para a reação de amidoximas e organofosforados em meio aquoso e em solventes apróticos^{35-37,65}, é proposto o mecanismo apresentado na FIGURA 56. Neste mecanismo, nos solventes polar prótico/aprótico e apolar ocorre uma primeira etapa de ataque nucleofílico da amidoxima ao organofosforado, liberando o grupo de saída (2,4-DNP ou 4-NP) e formando um organofosforado com o grupo amidoxima, ocorrendo assim o sequestro do organofosforado. Nos solventes n-hexano (ambas amostras) e ACN, acetona e etanol (CAAMI) esse intermediário seria relativamente estável, situação em que a amostra atuaria como sequestrante. Já em água (ou frações de H₂O/DMSO e H₂O/ACN), ocorreria a clivagem desse intermediário, regenerando a amidoxima, fazendo com que a amostra atuasse como catalisador. De fato a necessidade de um solvente prótico para a reação prosseguir de forma catalítica foi descrita por Chen e colaboradores em que a PAM foi estudada com o

organofosforado di-isopropil fluorofosfato (DFP) por RMN de ^{31}P e a amostra foi umedecida com H_2O ¹⁴⁸. Organofosforados com um substituinte imina estáveis em solventes polares apróticos e apolares está implícito na patente "*Phosphorus esters of amidoximes, and compositions for and methods of controlling insects using them*"¹⁰⁹, que descreve a síntese de uma série de organofosforados com esses substituintes imina como possíveis agrotóxicos. Ainda, organofosforados derivados das armas químicas VX, GB e GA com um substituinte oxima foram sintetizados nos solventes éter, tolueno, diclorometano e tetrahidrofurano (THF), isolados e caracterizados, comprovando a estabilidade de organofosforados com substituinte oxima em solventes apolares e polares apróticos¹⁸². De fato, Lamb e colaboradores sintetizaram, isolaram e caracterizaram o organofosforado com substituinte oxima iodeto de O-(isopropil metil fosfonato)-4-formil-1-metilpiridínio oxima (4-PPAM) a partir da reação do 4-PAM com o GB¹⁸³. Os autores determinaram um $t_{1/2}$ na ordem de 75-16000 minutos do 4-PPAM em meio aquoso pH 6-8 à 30 C, comprovando o mecanismo de reação entre o 4-PAM e o GB e a relativa estabilidade do 4-PPAM¹⁸³. Ainda, o estudo de diversas amidoximas com ésteres de carbono revelou um plot de Bronsted com um coeficiente angular relativamente alto ($\alpha=0,85$), o que sugere a um mecanismo intramolecular com a transferência de um próton da hidroxila da amidoxima ao nitrogênio alfa no estado de transição, o que é facilitado por solventes próticos^{67,167}. Por fim, intermediários envolvendo amidoximas¹⁰² e oximas¹¹⁰ na reação com organofosforados já foram detectados por RMN de ^{31}P e HPLC. Já em um solvente prótico, como a água, tal intermediário de organofosforado com o grupo amidoxima seria facilmente clivado, regenerando o grupo amidoxima que poderia continuar atuando como um catalisador. Isto explica os elevados valores de k_{obs} observados para a reação em meio aquoso e com valores idênticos para as amostras que primeiro reagiram em solventes apróticos e depois passaram por um ciclo com o DEDNPP em meio aquoso (FIGURA 53). A TABELA 10 apresenta um resumo do comportamento das amostras CAAMI/CCAMI com o DEDNPP de acordo com o solvente do meio reacional. O estudo da CAAMI/CCAMI com os organofosforados por UV-VIS motivou o estudo mecanístico dessas reações por RMN de ^1H e ^{31}P como forma de comprovar o mecanismo reacional.

FIGURA 56 – ESQUEMA PROPOSTO PARA A REAÇÃO ENTRE O DEDNPP E AS AMIDOXIMAS NEUTRAS NAS AMOSTRAS CAAMI/CCAMI.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 10 – RESUMO DO COMPORTAMENTO OBSERVADO POR UV-VIS DAS AMOSTRAS CAAMI E CCAMI COM O DEDNPP DE ACORDO COM O SOLVENTE (OU MISTURA DE SOLVENTES) DO MEIO REACIONAL.

Solvente (ou mistura)	Comportamento CAAMI com DEDNPP	Comportamento CCAMI com DEDNPP
Água	Catalisador	Catalisador
Água/DMSO	Catalisador	Catalisador
Água/ACN	Catalisador	Catalisador
DMSO	Catalisador (reação lenta)	Catalisador (reação lenta)
ACN	Sequestrante	Sequestrante
Etanol	Sequestrante	Sequestrante
Acetona	Sequestrante	Sequestrante
n-hexano	Sequestrante	Sequestrante

NOTA: Apesar das constantes para as amostras serem superiores a da reação sem elas em DMSO puro e os perfis seguirem pseudo-primeira ordem, a velocidade da reação é uma ordem de grandeza inferior a da mistura molar com apenas H₂O/DMSO 0,0275/0,9125, um indício da importância da proticidade.

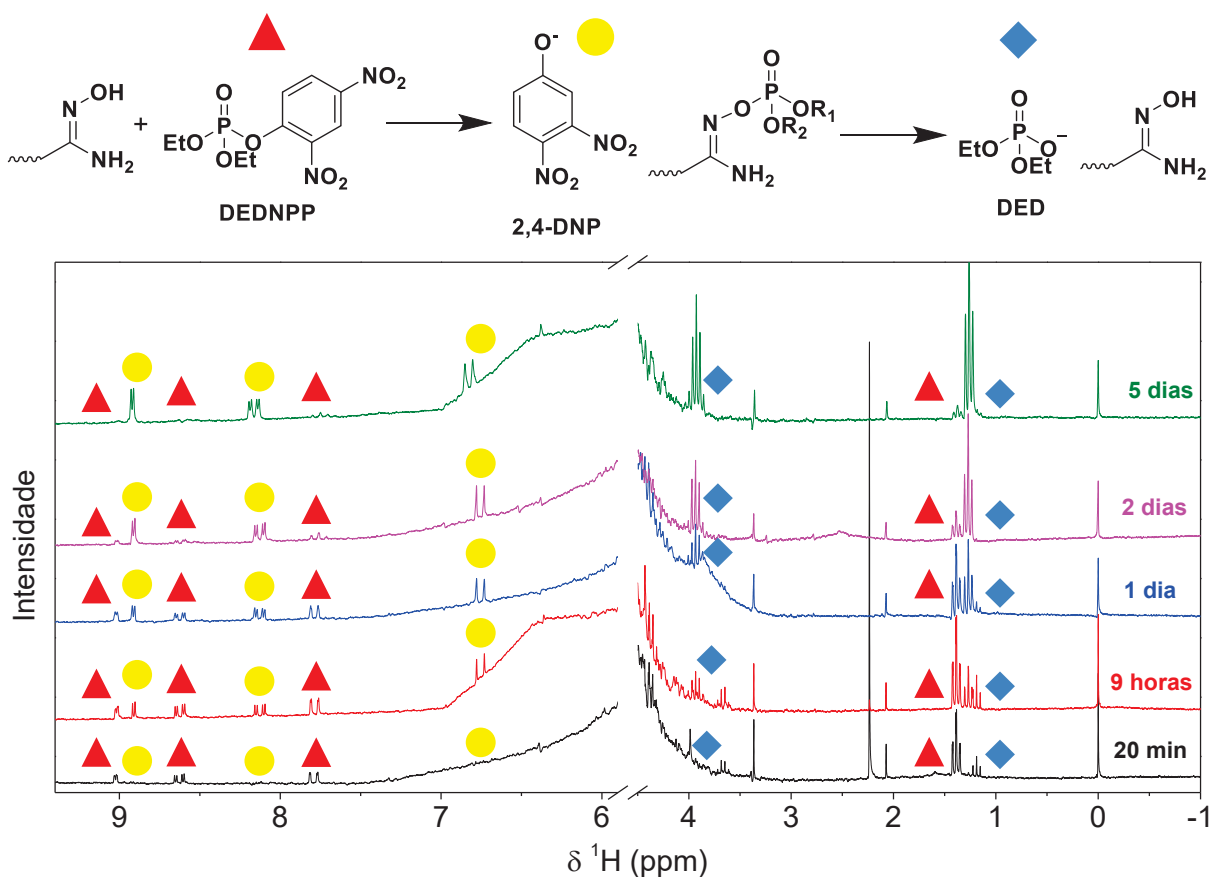
6.3.4 Estudo mecanístico por RMN da atividade catalítica das amostras em meio aquoso com DEDNPP

Como forma de investigar o mecanismo proposto, a reação da CAAMI/CCAMI com o DEDNPP foi estudada por RMN de ¹H e ³¹P. As reações foram feitas em tubos de vidro de 5 mm de diâmetro próprios para análises de RMN que continham o solvente, ~1,2 mg de CAAMI/CCAMI, 1 µL de DEDNPP/Paraoxon e o

tubo foi selado contendo em seu interior um capilar selado contendo H_3PO_4 em D_2O 85% m/m (padrão 0 ppm ^{31}P).

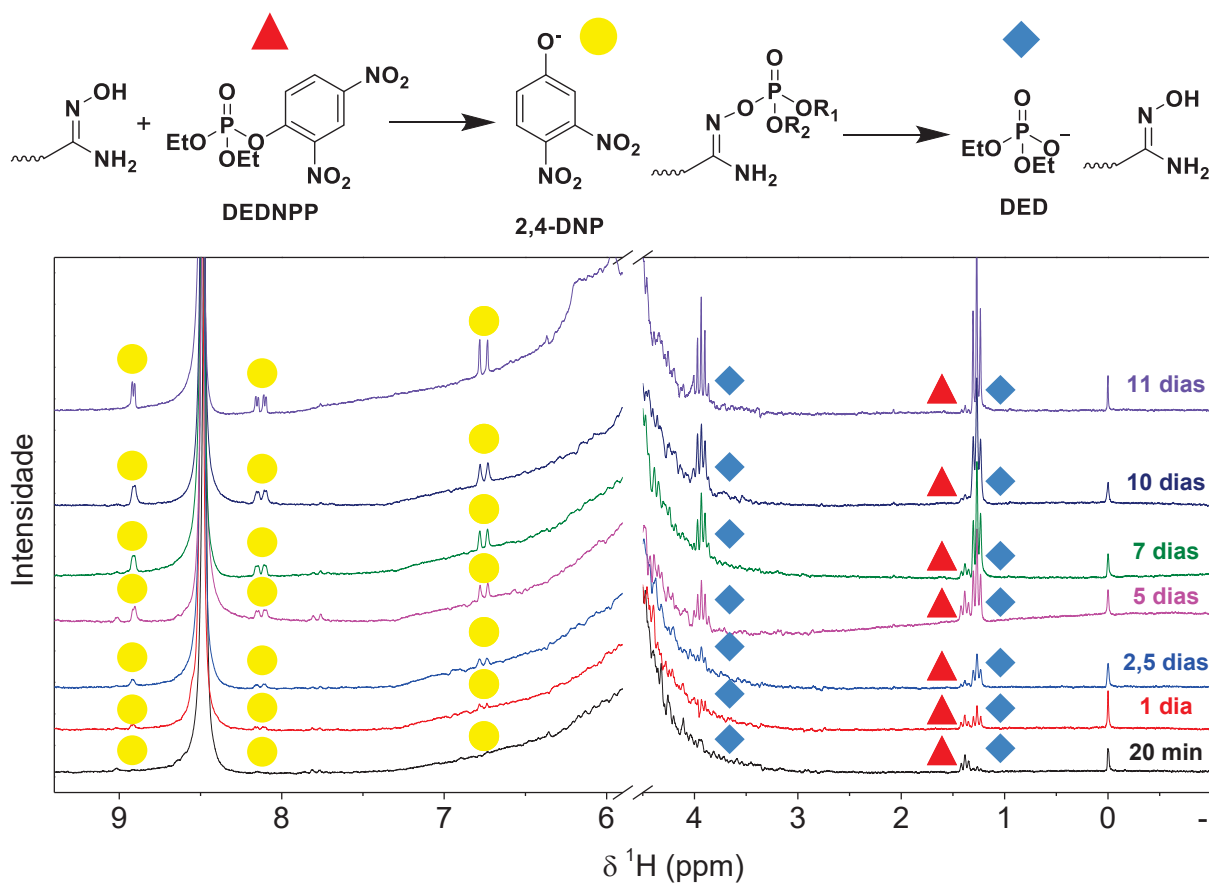
Os espectros de RMN de ^1H da reação entre a amostra CAAMI e CCAMI com o DEDNPP em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v pH 8,5 são apresentados nas FIGURA 57 e FIGURA 58, respectivamente. Observa-se com o decorrer da reação o aparecimento e aumento de intensidade dos deslocamentos atribuídos ao DED e ao 2,4-DNP¹⁰⁰. De forma análoga, os deslocamentos químicos atribuídos ao DEDNPP diminuem de intensidade e desaparecem com o decorrer da reação¹⁰⁰. Esses dados estão de acordo com o mecanismo proposto e são fortes indícios da seletividade no ataque da amidoxima ao centro de fósforo, seletividade esta que não é a regra como atestado para outros nucleófilos como ácidos hidroxâmicos, imidazol, oximas, entre outros na reação com organofosforados^{60,90,103,165,184,185}.

FIGURA 57 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^1H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



FONTE: O autor (2023).

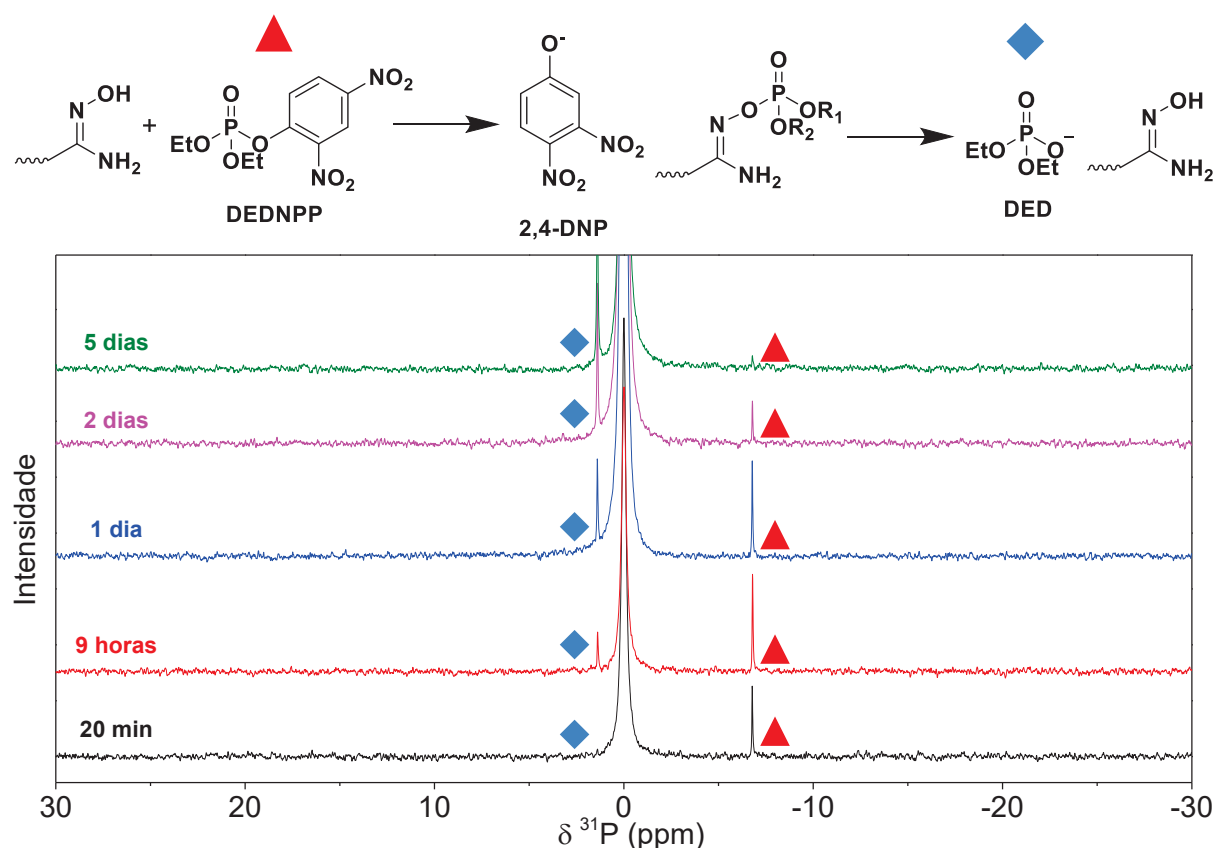
FIGURA 58 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^1H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



FONTE: O autor (2023).

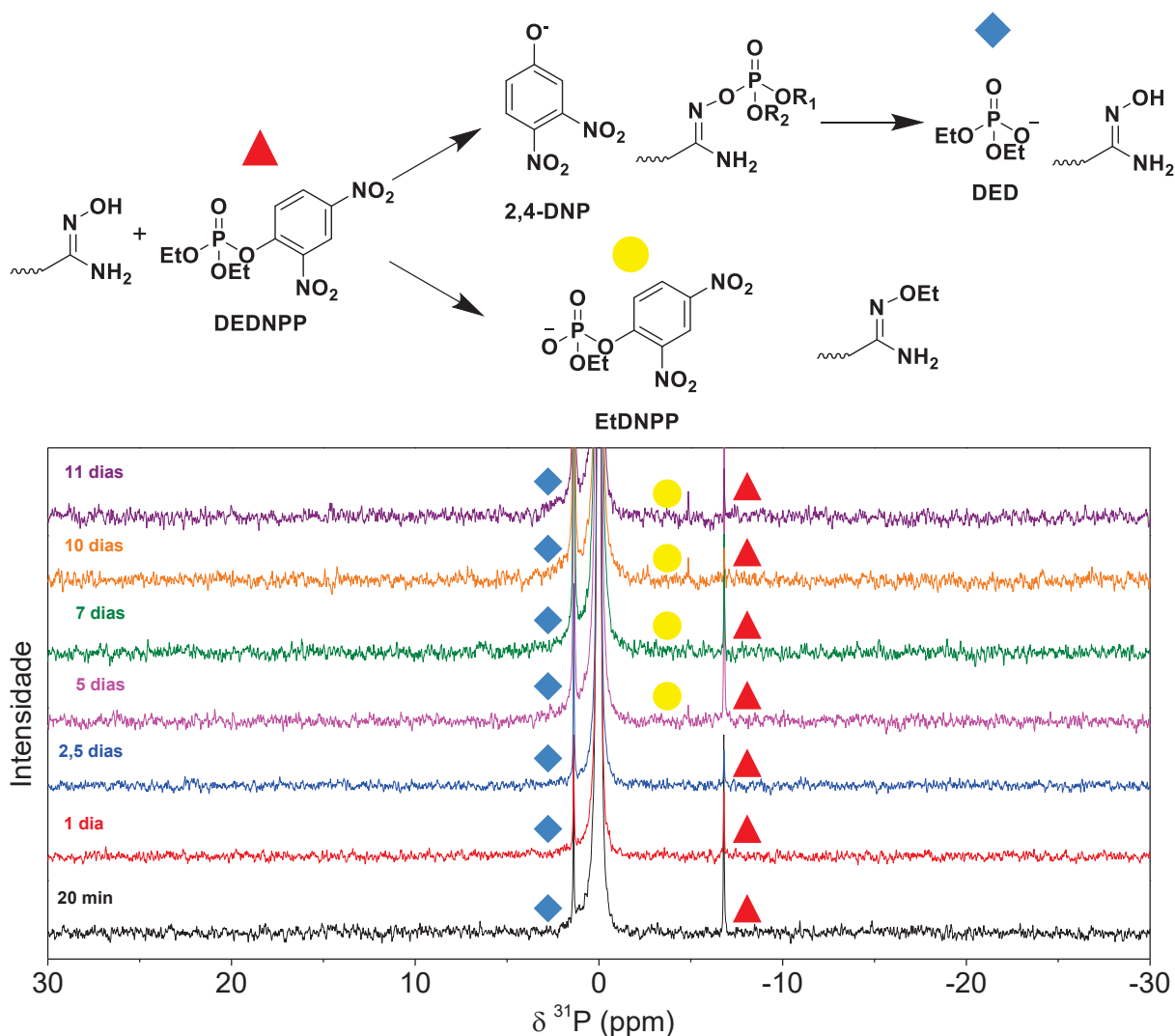
Os espectros de RMN de ^{31}P para a reação entre CAAMI/CCAMI e DEDNPP em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v pH 8,5 são apresentados na FIGURA 59 e FIGURA 60, respectivamente. Corroborando o observado nos espectros de RMN ^1H , ocorre o desaparecimento do deslocamento em -6,79 ppm atribuído ao DEDNPP¹⁰⁰ que é acompanhado do aparecimento do sinal em 1,40 ppm que é atribuído ao DED¹⁰⁰. Além disso, para a CAAMI nenhum outro deslocamento químico foi observado na janela espectral de -130 à 330 ppm, um forte indício da seletividade do ataque da amidoxima ao centro de fósforo levando a uma única espécie fosforilada. Quanto à CCAMI, o deslocamento em -4,9 ppm é atribuído ao EtDNPP¹⁵⁷, um indício de um ataque minoritário a etila do DEDNPP pela amostra CCAMI, sendo o ataque principal ao centro de fósforo. Isso mostra a importância da elucidação das reações, pois apesar de ter o mesmo grupo amidoxima ancorada a amostra, a CCAMI consegue atacar de forma minoritária a etila do DEDNPP ao contrário da CAAMI.

FIGURA 59 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 60 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



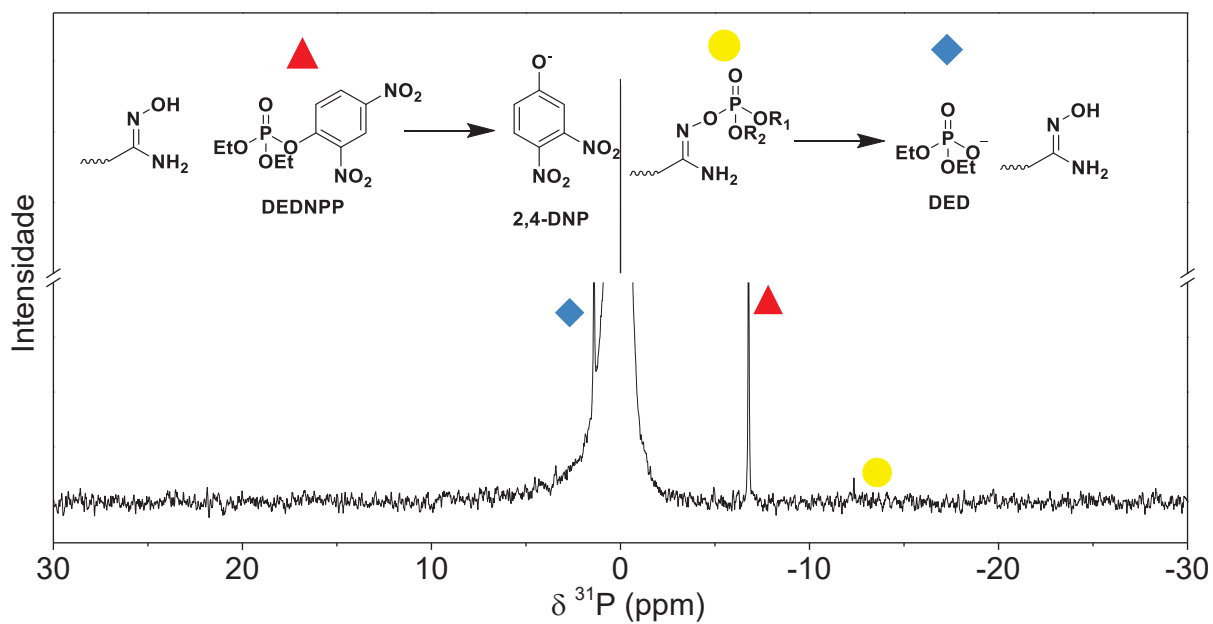
FONTE: O autor (2023).

Como observado nos espectros de RMN de ^1H e ^{31}P , após 5 dias de reação para CAAMI (FIGURA 57 e FIGURA 59) e 11 dias para CCAMI (FIGURA 58 e FIGURA 60), o DEDNPP é completamente clivado ao DED e DNP em meio aquoso. Porém, como forma de melhor compreender o mecanismo reacional, foram adquiridos espectros durante as primeiras 24 horas da reação com parâmetros visando a identificação de um possível intermediário (com tempo de reciclo 5 vezes o tempo de aquisição = 1 s). A aquisição do espectro de RMN de ^{31}P em estado líquido das amostras CAAMI/CCAMI não dispersas, apesar de não usual, é possível¹⁸⁶. Isso ocorre devido ao fato das cadeias de modificação estarem ramificadas nas cadeias de celulose ou quitina/quitosana, para fora do plano

superficial da amostra sólida. Assim, as cadeias poliméricas estariam bem solvatadas, eliminando anisotropias, além do fato dos experimentos terem sido executados com um tempo de reciclo entre as aquisições de pelo menos 5 vezes o tempo de aquisição, permitindo assim a relaxação adequada de tal amostra¹⁸⁶. Dessa forma, as ramificações se comportariam como um semi-sólido/polímero disperso, como já ocorre em espectros de RMM de amostra de géis, tecidos biológicos, proteínas, cristais líquidos, PMI's, sistemas micro e nanoestruturados e outras amostras que não estão totalmente dispersas no solvente¹⁸⁷⁻¹⁹⁰.

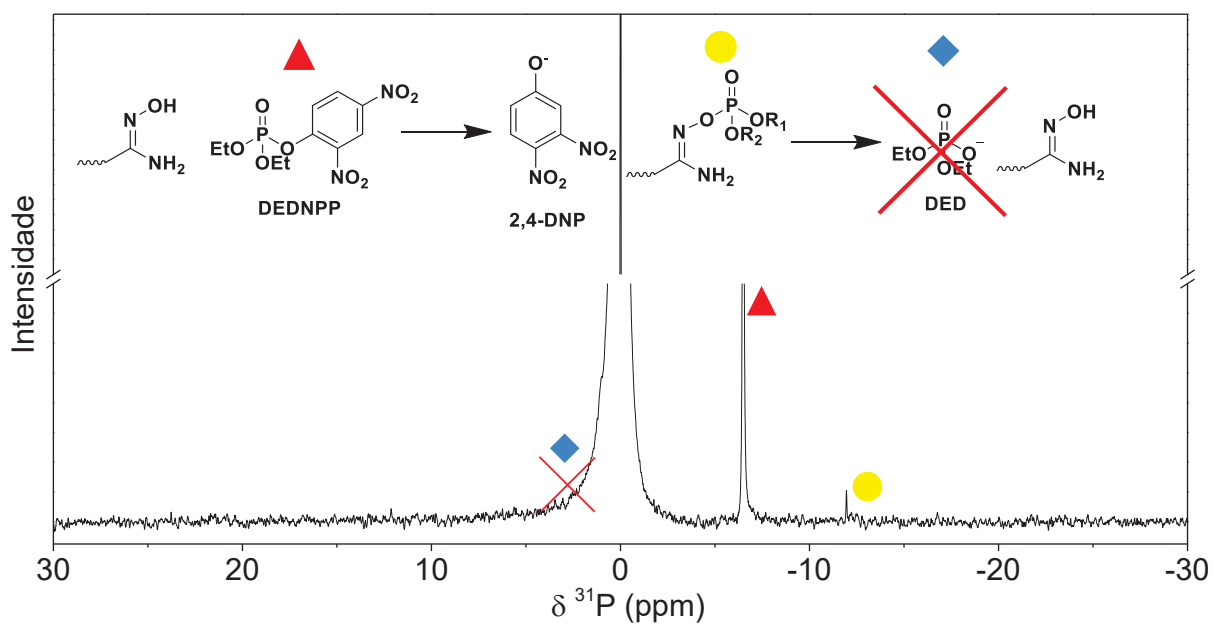
A FIGURA 61 e a FIGURA 62 apresentam os espectros para essa reação entre o DEDNPP em H₂O/D₂O 90/10 v/v pH 8,0 e a CAAMI e a CCAMI, respectivamente, adquiridos nas primeiras 24 horas de reação. Esses parâmetros foram escolhidos de forma a possibilitar a detecção de um possível intermediário que teria um tempo de relaxação alto. Para a CAAMI observam-se 3 deslocamentos bem definidos na FIGURA 61: (i) -6,79 ppm (DEDNPP)¹⁰⁰; (ii) 1,40 ppm (DED)¹⁰⁰ e (iii) -12,33 ppm. Os dois primeiros deslocamentos químicos são atribuídos ao DEDNPP e DED no meio reacional, porém é evidente um deslocamento em -12,33 ppm que pode ser atribuído ao organofosforado ligado a amidoxima e que no início da reação seria abundante. Outra forte evidência em favor de tal hipótese é o desaparecimento deste sinal -12,33 ppm após 7 dias da reação, havendo somente sinal do DED. Quanto a CCAMI, observam-se 2 deslocamentos bem definidos na FIGURA 62: (i) -6,79 ppm (DEDNPP)¹⁰⁰; e (ii) -12,33 ppm, que também pode ser atribuído ao organofosforado ligado a amidoxima. Esse sinal mais blindado que o do reagente DEDNPP está de acordo para o observado entre intermediários de nucleófilos e o DEDNPP como o observado por Fernandes e colaboradores para o intermediário na reação entre o 1,2,4-triazol e o DEDNPP¹⁹¹. O fato de não ter sido observado o deslocamento em 1,40 ppm do DED no começo da reação pode ser explicado pela adsorção deste pela amostra CCAMI. De fato, com o decorrer da reação o sinal em 1,40 ppm é observado como foi descrito na FIGURA 60. A TABELA 11 apresenta todos os deslocamentos químicos observados pelo RMN de ¹H e ³¹P para as moléculas DEDNPP, DED, 2,4-DNP e o intermediário entre amidoxima e DEDNPP em H₂O/D₂O 90/10 v/v pH 8,5 para a CAAMI/CCAMI.

FIGURA 61 – ESPECTRO DE RMN ^{31}P (80 MHz) DURANTE 24 HORAS PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



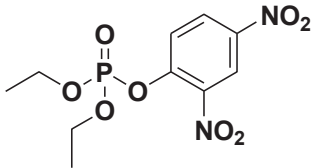
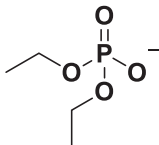
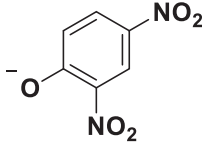
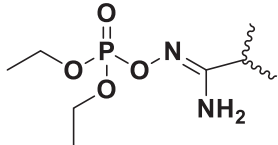
FONTE: O autor (2023).

FIGURA 62 - ESPECTRO DE RMN ^{31}P (80 MHz) DURANTE 24 HORAS PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



FONTE: O autor (2023).

TABELA 11 – DESLOCAMENTOS δ ^1H EM RELAÇÃO AO PADRÃO TMSP (0 ppm) E ^{31}P EM RELAÇÃO AO PADRÃO H_3PO_4 EM D_2O 85% m/m (0 ppm) PARA O DEDNPP, DED E 2,4-DNP EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v.

Molécula	 DEDNPP
δ ^1H (ppm)	9,01 (1H), 8,64 (1H), 7,81 (1H), 4,39 (4H) e 1,39 (6H)
δ ^{31}P (ppm)	-6,79
Molécula	 DED
δ ^1H (ppm)	3,93 (4H) e 1,26 (6H)
δ ^{31}P (ppm)	1,40
Molécula	 2,4-DNP
δ ^1H (ppm)	8,89 (1H), 8,12 (1H) e 6,75 (1H)
δ ^{31}P (ppm)	-----
Molécula	
δ ^1H (ppm)	Não observado nas condições de aquisição dos espectros
δ ^{31}P (ppm)	-12,33

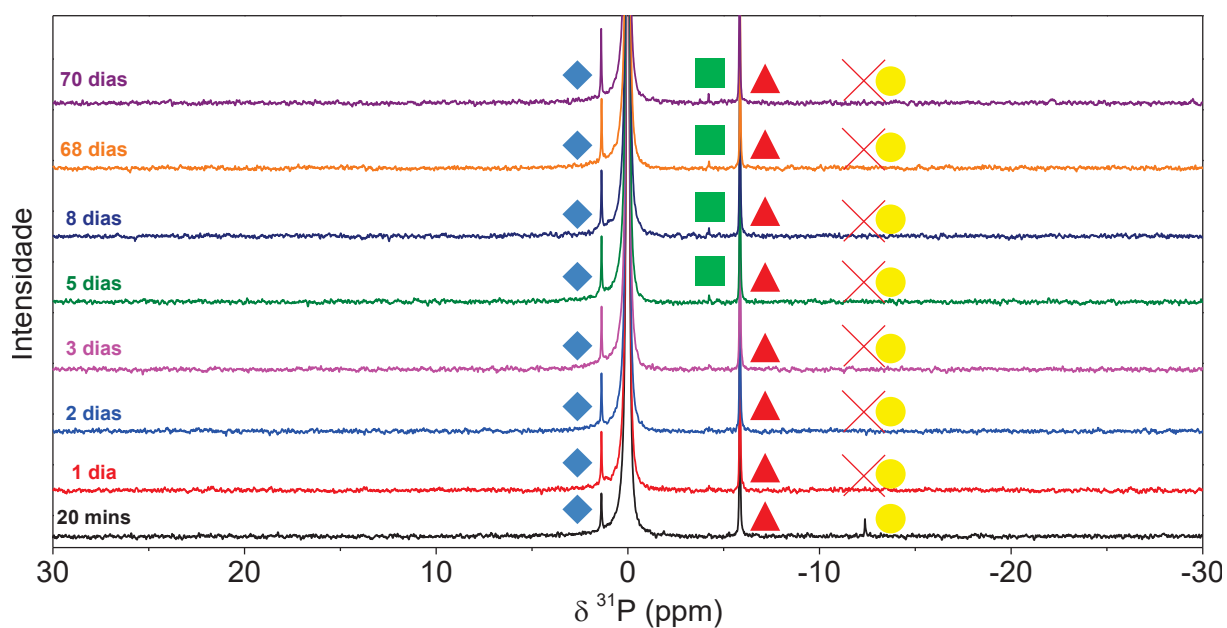
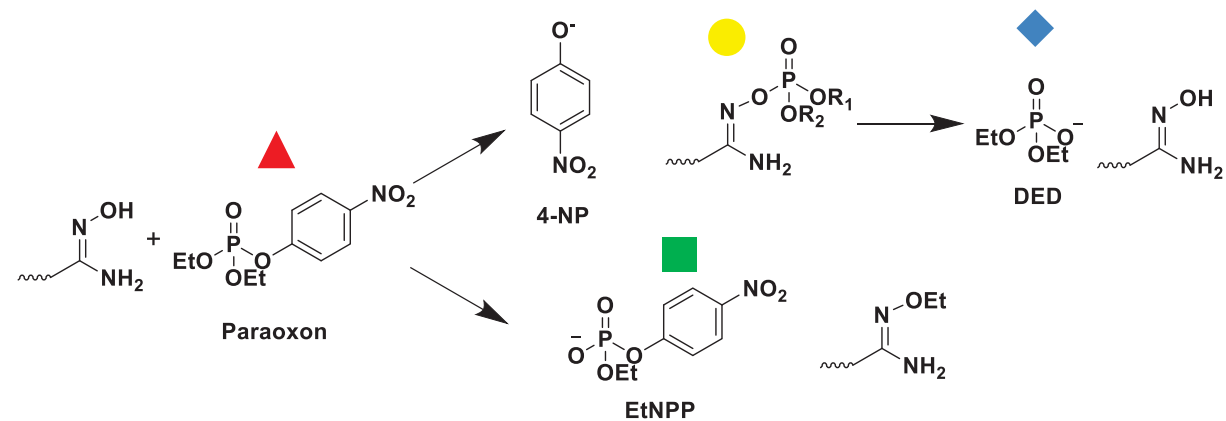
FONTE: O autor (2023).

6.3.5 Estudo mecanístico por RMN das amostras em meio aquoso com o Paraoxon

Como forma de verificar a hipótese de formação do intermediário e elucidação do mecanismo de ataque, a reação entre o Paraoxon e as amostras CAAMI/CCAMI foi acompanhada por espectroscopia de RMN de ^{31}P em meio aquoso. Devido a estrutura do Paraoxon ser similar a do DEDNPP, espera-se em tal reação os produtos 4-NP, o DED e o mesmo intermediário fosforilado com a

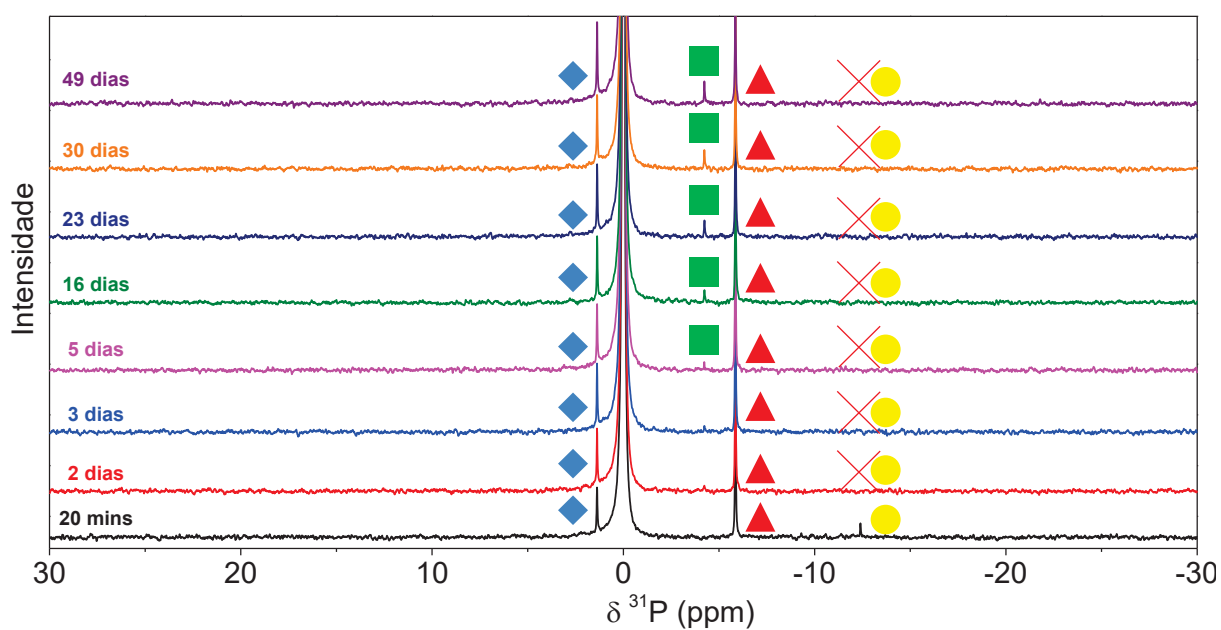
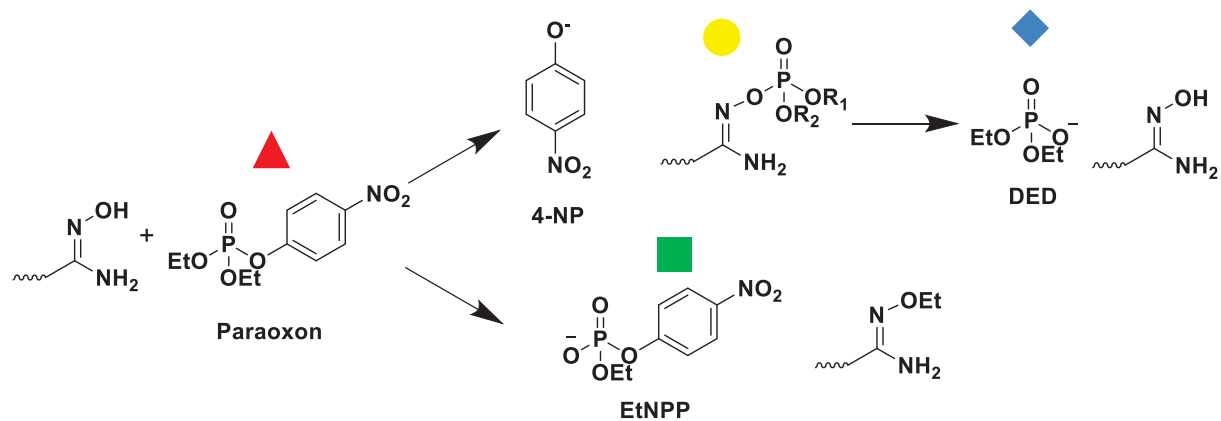
amidoxima, como visto no mecanismo proposto na FIGURA 56. De fato, observou-se na reação entre o Paraoxon e as amostras CAAMI/CCAMI o deslocamento em -5,81 ppm atribuído ao Paraoxon¹⁹², o deslocamento em 1,40 ppm atribuído ao DED¹⁹² e em menor intensidade e mais blindado um sinal em -12,33 ppm (FIGURA 63 e FIGURA 64). Este último é na mesma frequência do observado para o DEDNPP na reação com a CAAMI (FIGURA 61) e a CCAMI (FIGURA 62) em meio aquoso, o que é esperado no caso do mesmo intermediário fosforilado em ambas reações, outra forte evidência do mecanismo proposto. Esta hipótese está de acordo com o relatado por Pan e colaboradores, que observaram um sinal em -7,14 ppm atribuído a um intermediário formado pela clivagem do Paraoxon por uma amidoxima presente em um PMI com discutido no item 2.2.1⁶⁹. Ainda, possíveis intermediários entre o organofosforado DFP e o polímero PAM^{148,193} e entre o GD e o PAM^{68,193} foram observados por RMN de ³¹P. Observa-se também um deslocamento em -4,20 ppm atribuído ao 1-etil-4-nitrofenilfosfato¹⁹², indício do ataque da amidoxima à etila do Paraoxon. Apesar de ser um ataque minoritário é um mecanismo pouco usual para o Paraoxon que normalmente é atacado no centro de fósforo ou no anel aromático⁵⁸.

FIGURA 63 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO PARAOXON $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



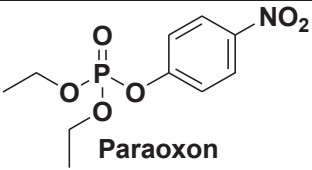
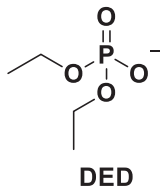
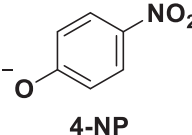
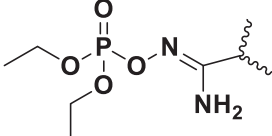
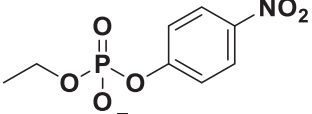
FONTE: O autor (2023).

FIGURA 64 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO PARAOXON $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



FONTE: O autor (2023).

TABELA 12 – DESLOCAMENTOS $\delta^1\text{H}$ EM RELAÇÃO AO PADRÃO TMSP (0 ppm) E ^{31}P EM RELAÇÃO AO PADRÃO H_3PO_4 EM D_2O 85% m/m (0 ppm) PARA O PARAOXON, DED E 4-NP EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v.

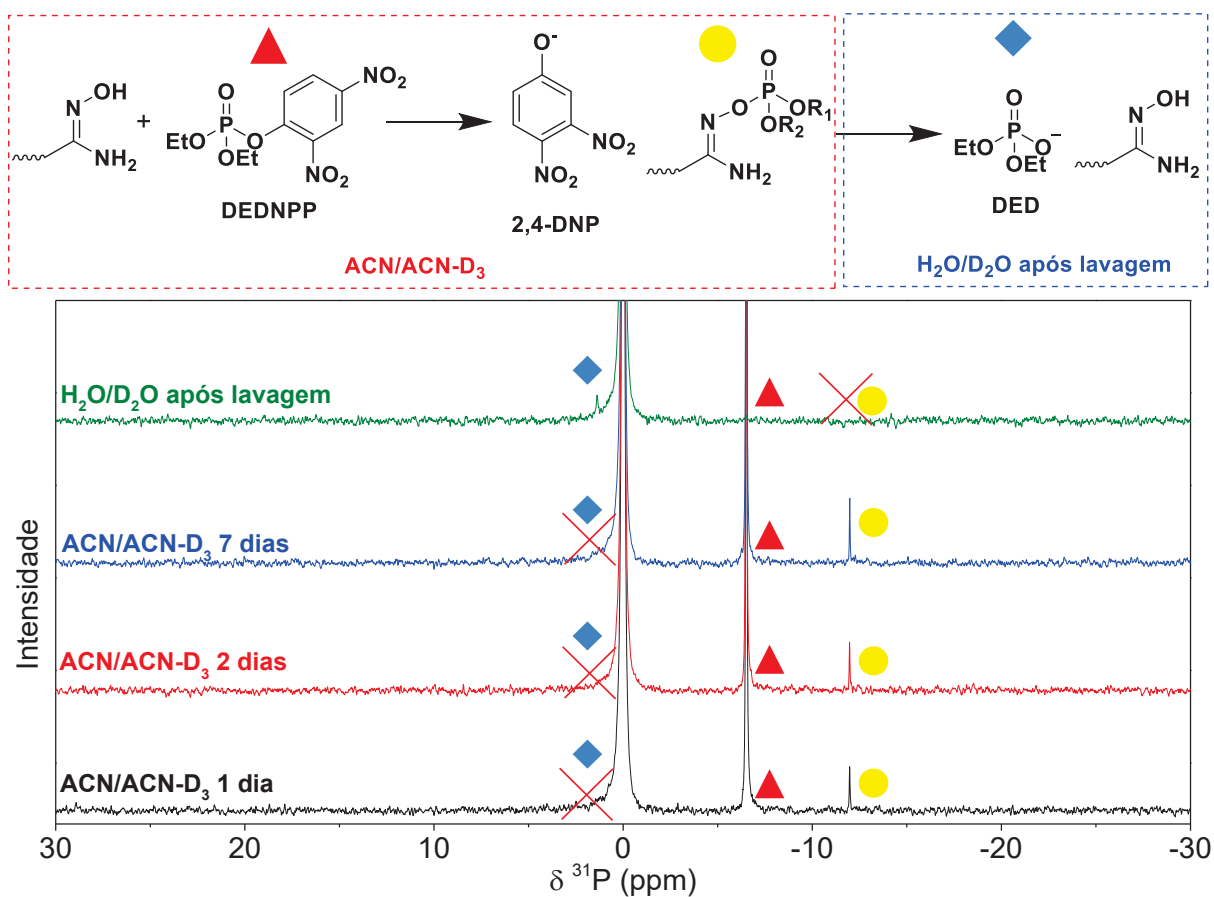
Molécula	 Paraoxon
$\delta^1\text{H}$ (ppm)	8,35 (2H), 7,45 (2H), 4,32 (4H) e 1,38 (6H)
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	-5,85
Molécula	 DED
$\delta^1\text{H}$ (ppm)	3,93 (4H) e 1,26 (6H)
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	1,40
Molécula	 4-NP
$\delta^1\text{H}$ (ppm)	Não observado nas condições de aquisição dos espectros
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	-----
Molécula	
$\delta^1\text{H}$ (ppm)	Não observado nas condições de aquisição dos espectros
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	-12,33
Molécula	
$\delta^1\text{H}$ (ppm)	-----
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	-4,81

FONTE: O autor (2023).

6.3.6 Estudo mecanístico por RMN do sequestro do DEDNPP pelas amostras em ACN

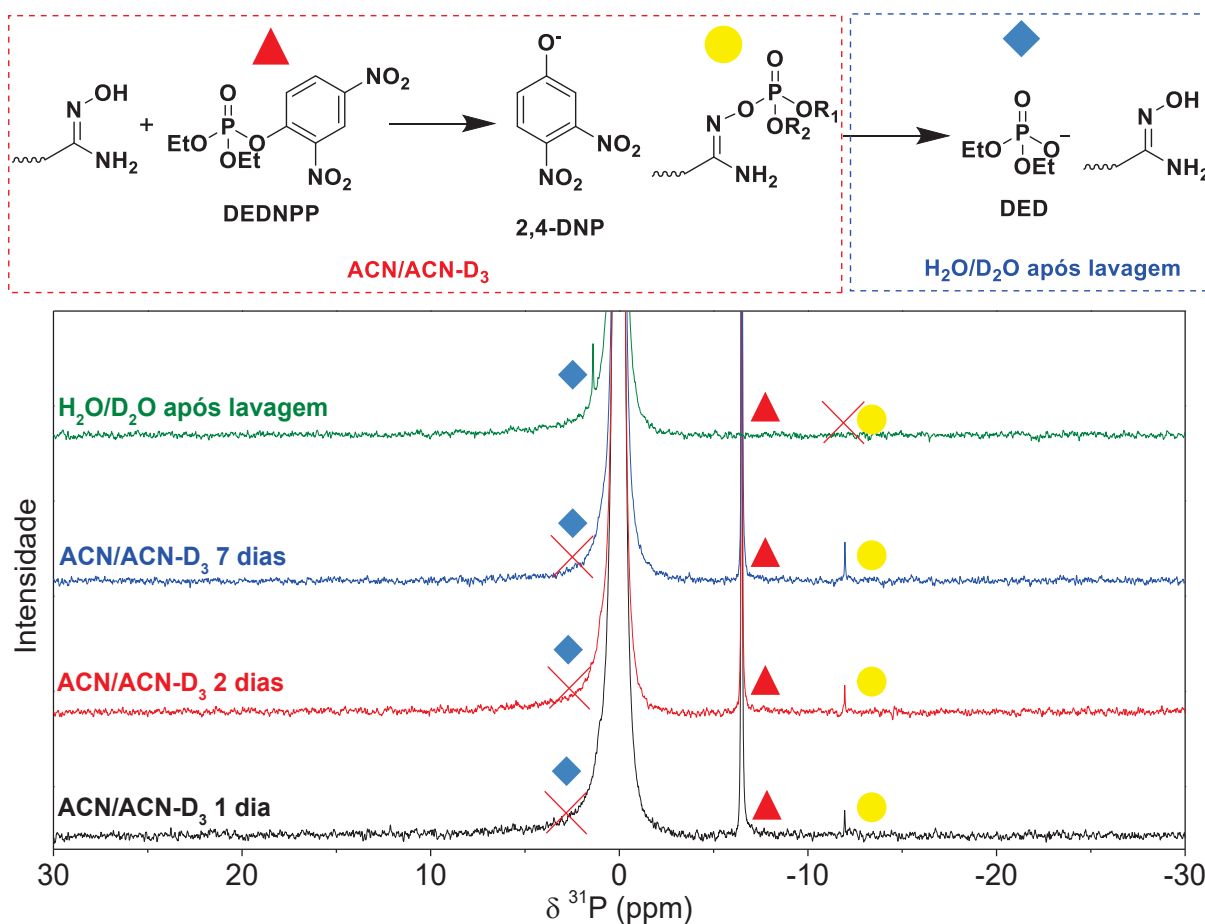
A reação do DEDNPP com as amostras CAAMI (FIGURA 65) e CCAMI (FIGURA 66) foi acompanhada ainda em ACN/ACN-D₃ 90/10 v/v por RMN de ³¹P, sendo realizada de forma análoga a em meio aquoso. Observa-se tanto para CAAMI quanto CCAMI em 1, 2 e 7 dias de reação em ACN/ACN-D₃ 90/10 v/v o deslocamento químico em -6,49 ppm atribuído ao DEDNPP¹⁰⁰, além de um sinal em -11,96 ppm, mais blindado que o DEDNPP e que pode ser atribuído a um intermediário formado pela espécie fosforilada com a amidoxima. A ausência do deslocamento em torno de 1,40 ppm para o DED¹⁰⁰, mesmo após 1 semana de reação, está de acordo com o mecanismo proposto na FIGURA 56, em que a amidoxima atuaria como um sequestrante, ligando-se covalentemente a fosforila de forma estável nesse solvente. No 8º dia de reação, o meio reacional de ACN/ACN-D₃ 90/10 v/v foi removido e a amostra CAAMI/CCAMI foi lavada com ACN 3 vezes com intervalo de 1 hora entre cada lavagem. Por fim, a amostra foi seca 30 minutos em vácuo e foi acrescentado meio aquoso pH 8 H₂O/D₂O 90/10 v/v e foi adquirido o espectro em verde nas FIGURA 65 e FIGURA 66. O deslocamento referente ao DEDNPP e ao intermediário fosforilado estão ausentes nesse espectro e o que se observa é um sinal em 1,40 ppm que é atribuído ao DED¹⁰⁰. Esse DED pode ser explicado tanto por uma dessorção física de DED no meio aquoso, a qual não pode ser descartada, quanto pela clivagem da fosforila ligada a amidoxima com a liberação do DED no meio aquoso.

FIGURA 65 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{ACN}/\text{ACN-D}_3$ APÓS 1, 2 E 7 DIAS E APÓS 8 DIAS EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ APÓS LAVAGEM DA AMOSTRA, A 21°C .



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 66 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM ACN/ACN- D_3 APÓS 1, 2 E 7 DIAS E APÓS 8 DIAS EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ APÓS LAVAGEM DA AMOSTRA, A 21°C .



FONTE: O autor (2023).

6.3.7 Conclusões parciais do estudo com organofosforados

Os resultados mostraram excelente desempenho das amostras CAAMI/CCAMI seja como catalisador quanto como sequestrante. Em meio aquoso a amostra CAAMI mostrou-se seletiva na reação com o DEDNPP, enquanto a CCAMI apresentou uma pequena proporção de não-seletividade na reação com o DEDNPP em meio aquoso, atuando ambas como catalisadores. Esses incrementos catalíticos em meio aquoso entre os maiores relatados na literatura em uma ampla faixa de pH ($\sim 4,5-10,5$) para as condições brandas em que a reação foi conduzida. Nos solventes apróticos puros acetona, ACN e no solvente apolar n-hexano, os dados sugerem que a CAAMI atua como sequestrante do DEDNPP. Já em DMSO para a CAAMI e acetona, ACN e no solvente apolar n-hexano para a CCAMI, apesar dos perfis se comportarem como pseudo-primeira ordem para o aparecimento do

produto, o desaparecimento do DEDNPP ocorre a uma taxa maior, podendo isso ser devido a adsorção física de DEDNPP e/ou 2,4-DNP e/ou sequestro do DED. Assim, a CCAMI nesses solventes atuaria como um sequestrante havendo tanto o sequestro pela ligação química amidoxima/organofosforado quanto pela adsorção física do organofosforado na amostra. Já em frações ACN/H₂O e DMSO/H₂O as amostras CAAMI/CCAMI apresentaram comportamento de catalisador frente ao DEDNPP. Ainda, os perfis obtidos nas frações ACN/H₂O e DMSO/H₂O com o DEDNPP e a CAAMI/CCAMI sugerem que a participação da H₂O na reação é crucial. Também foi possível comprovar que o comportamento de sequestrante das amostras CAAMI/CCAMI com o DEDNPP é reversível após o solvente (ACN/DMSO/etanol/acetona) do meio reacional ser trocado por H₂O, o que comprova o comportamento modulável das amostras frente ao solvente do meio reacional. Por fim, o acompanhamento da reação por espectroscopia de ¹H e ³¹P corroboraram os resultados observados pela espectroscopia UV-vis, confirmando que a reação com o DEDNPP em meio aquoso é seletiva para a CAAMI e ocorre com a participação de um segundo mecanismo minoritário para o caso da CCAMI. Ainda, foi possível observar detectar uma espécie que é atribuída ao intermediário para a reação entre o DEDNPP e as amostras CAAMI/CCAMI. Quanto ao acompanhamento por RMN de ³¹P da reação entre o DEDNPP e as amostras CAAMI/CCAMI no solvente ACN/ACN-D₃ observou-se um deslocamento químico condizente com o mesmo intermediário observado em meio aquoso e que a reação de fato não prossegue até a total conversão do DEDNPP em 2,4-DNP e DED. Entretanto quando o solvente foi trocado por meio aquoso novamente a reação prosseguiu até total conversão do DEDNPP em 2,4-DNP e DED e o completo desaparecimento do sinal referente ao intermediário.

Quanto a reação entre a CAAMI/CCAMI com o Paraoxon em meio aquoso, os perfis cinéticos obtidos por UV-Vis revelaram um comportamento não-condizente com uma única reação ocorrendo em condições de pseudo-primeira ordem. Isso foi comprovado pelo acompanhamento dessa reação por RMN de ³¹P que indicou a presença de dois produtos organofosforados indicando assim que ocorrem dois mecanismos reacionais paralelos das amidoximas com o Paraoxon. Um destes mecanismos leva à uma amidoxima etilada que teria uma reatividade menor comparada a não etilada, o que explicaria a não-geração imediata da amidoxima

após a reação e o perfil cinético anômalo observado para a reação entre a CAAMI/CCAMI e o Paraoxon.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As sínteses das amostras derivadas da CC e da CA foram bem sucedidas, com a cianoetilação da CANaOH (CACN) e CCNaOH (CCIANO), e posterior funcionalização com grupos amidoxima (CAAMI e CCAMI, respectivamente). Essas modificações foram comprovadas para as amostras derivadas da CA e CC por MEV, EDS, titulações potenciométricas, FTIR e ^{13}C RMN, e para as derivadas da CA também por termogravimetria.

Os estudos cinéticos da CAAMI/CCAMI com o DEDNPP em meio aquoso comprovaram que elas atuam como um catalisador excelente em uma ampla faixa de pH (~4,5-10,5), sendo as amostras recicladas ao final como comprovado em 3 ciclos consecutivos de reação. Ainda, a CAAMI mostrou-se seletiva, enquanto a CCAMI atacou de forma minoritária a etila do DEDNPP. Os resultados estão entre os melhores já relatados na literatura para condições brandas de reação: pH próximo ao neutro, meio aquoso, temperatura e pressão ambientes e sem adição de outras espécies/emprego de outras técnicas.

Quanto aos estudos de sequestro da CAAMI/CCAMI com o DEDNPP nos demais solventes, o acompanhamento cinético por UV-vis nos solventes apróticos puros acetona, ACN e no solvente apolar n-hexano, sugerem que a CAAMI/CAAMI atuam como sequestrantes. Já em DMSO puro as amostras atuariam catalisadores, porém com baixa atividade catalítica. Ainda, a CAAMI/CCAMI após a reação em DMSO, ACN, acetona e etanol, após serem lavadas no solvente em questão e avaliadas em um novo ciclo de reação com o DEDNPP em meio aquoso, obtiveram um desempenho igual ao da amostra avaliada inicialmente em água. Isso evidencia o comportamento da CAAMI/CCAMI como catalisador em meio aquoso e como sequestrante em outro solvente, sendo reversível e facilmente modulável pela troca do solvente.

Quanto aos estudos da CAAMI/CCAMI com o Paraoxon em meio aquoso, as amostras atacaram de forma majoritária o centro de fósforo e de forma minoritária a etila do Paraoxon, conforme observado por UV-vis e RMN. Isso mostra a importância do estudo mecanístico das reações de desfosforilação, pois apesar da diferença de apenas um grupo nitro entre DEDNPP e Paraoxon, para este último o mecanismo de ataque a etila torna-se importante na reação com as amostras em meio aquoso.

Com relação aos estudos por RMN de ^1H e ^{31}P da CAAMI/CCAMI em meio aquoso com DEDNPP, os espectros de ^1H evidenciaram os deslocamentos químicos característicos do DEDNPP, DED e 2,4-DNP ao longo da reação. Já os experimentos de ^{31}P mostraram a presença de uma espécie mais blindada que as demais que atribui-se ao intermediário da amidoxima com o organofosforado. Isso é corroborada pelos experimentos de RMN ^{31}P da CAAMI/CCAMI com o DEDNPP em ACN/ACN- D_3 90/10 v/v, em que observou-se o DEDNPP e uma espécie mais blindada entre a fosforila ligada a amidoxima, estando ausente o deslocamento para o DED.

Em conclusão, os resultados da CAAMI/CCAMI com o DEDNPP são inovadores ao permitir que as amostras atuem tanto como catalisador quanto como sequestrante apenas com a modulação do solvente reacional. Pelo mecanismo proposto, ocorre um ataque nucleofílico da amidoxima ao DEDNPP, liberando o 2,4-DNP e levando a um intermediário fosforilado com a amidoxima que: (i) em meio aquoso é hidrolisado regenerando a amidoxima e atuando como um catalisador com reciclabilidade e alta atividade catalítica; e (ii) em um solvente aprótico/solvente apolar tal intermediário permanece estável, podendo a amostra sólida (sequestrante) ser facilmente separada do meio reacional líquido que contém o grupo de saída do organofosforado. Para o Paraoxon, as amostras CAAMI/CCAMI em meio aquoso poderiam atuar como catalisadores, sequestrantes e detectores ao mesmo tempo.

Por fim, os materiais sintetizados tem grande potencial na detoxificação, sequestro e detecção com outros organofosforados. Ainda, existe a possibilidade de ancoramento de outros alfa-nucleófilos poucos estudados com organofosforados, como amidrazonas e guanidinas, bem como a combinação de grupos de forma a avaliar sinergismos. Também é possível utilizar outras fontes de celulose e quitina bem como outros polissacarídeos como *template*, o que expande ainda mais a gama de aplicações desses materiais que são baratos, disponíveis em uma gama de fontes renováveis e biodegradáveis, o que aumenta ainda mais o apelo verde e sustentável da proposta.

REFERÊNCIAS

1. HUANG, J.; CHANG, P. R.; LIN, N.; DUFRESNE, A. **Polysaccharide-based nanocrystals: chemistry and applications**. John Wiley & Sons. 2014. p.
2. FRENCH, A. D. Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important. **Cellulose**, v.24, n.11, p.4605. 2017.
3. CHEN, H. Biotechnology of lignocellulose. **sl: sn**, p.73. 2005.
4. LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v.59, p.302. 2014.
5. DUMITRIU, S. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. CRC press. 2004. p.
6. PETTIGNANO, A.; CHARLOT, A.; FLEURY, E. Carboxyl-functionalized derivatives of carboxymethyl cellulose: Towards advanced biomedical applications. **Polymer Reviews**, v.59, n.3, p.510. 2019.
7. DACRORY, S.; ABOU-YOUSEF, H.; KAMEL, S.; ABOU-ZEID, R. E.; ABDEL-AZIZ, M. S.; ELBADRY, M. Functionalization and cross-linking of carboxymethyl cellulose in aqueous media. **Cell Chem Technol**, v.53, n.1-2, p.23. 2019.
8. JEDVERT, K.; HEINZE, T. Cellulose modification and shaping—a review. **Journal of Polymer Engineering**, v.37, n.9, p.845. 2017.
9. JACKSON, M. G. Rice Straw as Livestock Feed. **World Animal Review**, n.23, p.25. 1977.
10. SHEN, Y. Rice husk silica-derived nanomaterials for battery applications: a literature review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.65, n.5, p.995. 2017.
11. GUO, W.; LI, G.; ZHENG, Y.; LI, K. Nano-silica extracted from rice husk and its application in acetic acid steam reforming. **Rsc Advances**, v.11, n.55, p.34915. 2021.
12. HOSSAIN, N.; NIZAMUDDIN, S.; GRIFFIN, G.; SELVAKANNAN, P.; MUBARAK, N. M.; MAHLIA, T. M. I. Synthesis and characterization of rice husk biochar via hydrothermal carbonization for wastewater treatment and biofuel production. **Scientific reports**, v.10, n.1, p.1. 2020.
13. PATEL, M.; KARERA, A.; PRASANNA, P. Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. **Journal of Materials Science**, v.22, n.7, p.2457. 1987.
14. FAOSTAT <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>, 2023; Vol. 2023.

15. LIM, J. S.; ABDUL MANAN, Z.; WAN ALWI, S. R.; HASHIM, H. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n.5, p.3084. 2012.
16. KAUR, R.; SINGH, H. Bio-ethanol Production from Rice-Husk using Simultaneous Saccharification and Fermentation and Optimization of Pre-treatment Methods. **Der Pharma Chemica**, v.9, n.7, p.1. 2017.
17. WU, J.; ELLISTON, A.; LE GALL, G.; COLQUHOUN, I. J.; COLLINS, S. R.; WOOD, I. P.; DICKS, J.; ROBERTS, I. N.; WALDRON, K. W. Optimising conditions for bioethanol production from rice husk and rice straw: effects of pre-treatment on liquor composition and fermentation inhibitors. **Biotechnology for biofuels**, v.11, n.1, p.1. 2018.
18. CHEN, Y.; ZHU, Y. C.; WANG, Z. C.; LI, Y.; WANG, L. L.; DING, L. L.; GAO, X. Y.; MA, Y. J.; GUO, Y. P. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process-A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.163, n.1, p.39. 2011.
19. TABATA, S.; IIDA, H.; HORIE, T.; YAMADA, S. Hierarchical porous carbon from cell assemblies of rice husk for in vivo applications. **MedChemComm**, v.1, n.2, p.136. 2010.
20. KARAM, D. S.; NAGABOVANALLI, P.; RAJOO, K. S.; ISHAK, C. F.; ABDU, A.; ROSLI, Z.; MUHARAM, F. M.; ZULPERI, D. An overview on the preparation of rice husk biochar, factors affecting its properties, and its agriculture application. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**. 2021.
21. BATTEGAZZORE, D.; BOCCHINI, S.; ALONGI, J.; FRACHE, A. Rice husk as bio-source of silica: preparation and characterization of PLA–silica bio-composites. **Rsc Advances**, v.4, n.97, p.54703. 2014.
22. ADAM, F.; APPATURI, J. N.; IQBAL, A. The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress. **Catalysis Today**, v.190, n.1, p.2. 2012.
23. SARONG, M. M.; ORGE, R. F.; EUGENIO, P. J. G.; MONSERATE, J. J. Utilization of rice husks into biochar and nanosilica: For clean energy, soil fertility and green nanotechnology. **Journal homepage: <http://iieta.org/journals/ijidne>**, v.15, n.1, p.97. 2020.
24. ZHANG, M.; HAGA, A.; SEKIGUCHI, H.; HIRANO, S. Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (*Bombyx mori*) pupa exuvia. **International journal of biological macromolecules**, v.27, n.1, p.99. 2000.
25. YAN, N.; CHEN, X. Sustainability: Don't waste seafood waste. **Nature**, v.524, n.7564, p.155. 2015.
26. BEREZINA, N. Production and application of chitin. **Physical Sciences Reviews**, v.1, n.9. 2016.

27. RAABE, D.; SACHS, C.; ROMANO, P. The crustacean exoskeleton as an example of a structurally and mechanically graded biological nanocomposite material. **Acta Materialia**, v.53, n.15, p.4281. 2005.
28. XU, Y.; BAJAJ, M.; SCHNEIDER, R.; GRAGE, S. L.; ULRICH, A. S.; WINTER, J.; GALLERT, C. Transformation of the matrix structure of shrimp shells during bacterial deproteinization and demineralization. **Microbial cell factories**, v.12, n.1, p.1. 2013.
29. ARANAZ, I.; MENGÍBAR, M.; HARRIS, R.; PAÑOS, I.; MIRALLES, B.; ACOSTA, N.; GALED, G.; HERAS, Á. Functional characterization of chitin and chitosan. **Current chemical biology**, v.3, n.2, p.203. 2009.
30. GBENEBOR, O.; ADEOSUN, S.; LAWAL, G.; JUN, S.; OLALEYE, S. Acetylation, crystalline and morphological properties of structural polysaccharide from shrimp exoskeleton. **Engineering science and technology, an international journal**, v.20, n.3, p.1155. 2017.
31. VICENTE, F. A.; VENTURA, S. P.; PASSOS, H.; DIAS, A. C.; TORRES-ACOSTA, M. A.; NOVAK, U.; LIKOZAR, B. Crustacean waste biorefinery as a sustainable cost-effective business model. **Chemical Engineering Journal**, v.442, p.135937. 2022.
32. FAO, F. Agriculture Organization of the United Nations. The State of World Fisheries and Aquaculture (SOFIA). **World Review of fisheries and aquaculture, Part I**, v.4. 2014.
33. MATHEW, G. M.; MATHEW, D. C.; SUKUMARAN, R. K.; SINDHU, R.; HUANG, C.-C.; BINOD, P.; SIROHI, R.; KIM, S.-H.; PANDEY, A. Sustainable and eco-friendly strategies for shrimp shell valorization. **Environmental Pollution**, v.267, p.115656. 2020.
34. THIRUNAVUKKARASU, N.; SHANMUGAM, A. Extraction of chitin and chitosan from mud crab *Scylla tranquebarica* (Fabricius, 1798). **International Journal on Applied Bioengineering**, v.4, n.2, p.31. 2009.
35. BAUTISTA, J.; JOVER, M.; GUTIERREZ, J.; CORPAS, R.; CREMADES, O.; FONTIVEROS, E.; IGLESIAS, F.; VEGA, J. Preparation of crayfish chitin by in situ lactic acid production. **Process Biochemistry**, v.37, n.3, p.229. 2001.
36. SHUKLA, S. K.; MISHRA, A. K.; AROTIBA, O. A.; MAMBA, B. B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. **International journal of biological macromolecules**, v.59, p.46. 2013.
37. ISOGAI, A.; KATO, Y. Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. **Cellulose**, v.5, n.3, p.153. 1998.
38. DE NOOY, A.; BESEMER, A.; VAN BEKKUM, H. Highly selective TEMPO mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v.113, n.3, p.165. 1994.

39. MUZZARELLI, R.; MUZZARELLI, C.; COSANI, A.; TERBOJEVICH, M. 6-Oxychitins, novel hyaluronan-like regiospecifically carboxylated chitins. **Carbohydrate Polymers**, v.39, n.4, p.361. 1999.
40. BARBER, P. S.; KELLEY, S. P.; GRIGGS, C. S.; WALLACE, S.; ROGERS, R. D. Surface modification of ionic liquid-spun chitin fibers for the extraction of uranium from seawater: seeking the strength of chitin and the chemical functionality of chitosan. **Green Chemistry**, v.16, n.4, p.1828. 2014.
41. CUMPSTEY, I. Chemical modification of polysaccharides. **International scholarly research notices**, v.2013. 2013.
42. PUROHIT, P.; BHATT, A.; MITTAL, R. K.; ABDELLATTIF, M. H.; FARGHALY, T. A. Polymer Grafting and its chemical reactions. 2023.
43. PULAT, M.; ISAKOCA, C. Chemically induced graft copolymerization of vinyl monomers onto cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.100, n.3, p.2343. 2006.
44. KATO, Y.; KAMINAGA, J.; MATSUO, R.; ISOGAI, A. TEMPO-mediated oxidation of chitin, regenerated chitin and N-acetylated chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v.58, n.4, p.421. 2004.
45. HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. C.; VIVALDO-LIMA, E. Crosslinking. **Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing**, p.187. 2013.
46. ASTRINI, N.; ANAH, L.; HARYONO, A. Crosslinking Parameter on the preparation of cellulose based hydrogel with divinylsulfone. **Procedia Chemistry**, v.4, p.275. 2012.
47. MARTINS, B. F.; DE TOLEDO, P. V.; PETRI, D. F. Hydroxypropyl methylcellulose based aerogels: Synthesis, characterization and application as adsorbents for wastewater pollutants. **Carbohydrate Polymers**, v.155, p.173. 2017.
48. WANG, J.; CHEN, Z.; NAGUIB, H. E. Preparation of a novel double crosslinked chitin aerogel via etherification with high strength. **Carbohydrate Polymers**, v.265, p.118014. 2021.
49. YANG, X.; YANG, H.; JIANG, X.; YANG, B.; ZHU, K.; LAI, N. C.-H.; HUANG, C.; CHANG, C.; BIAN, L.; ZHANG, L. Injectable chitin hydrogels with self-healing property and biodegradability as stem cell carriers. **Carbohydrate Polymers**, v.256, p.117574. 2021.
50. PARSELL, T.; YOHE, S.; DEGENSTEIN, J.; JARRELL, T.; KLEIN, I.; GENCER, E.; HEWETSON, B.; HURT, M.; IM KIM, J.; CHOUDHARI, H. A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v.17, n.3, p.1492. 2015.

51. BILAL, M.; ASGHER, M.; IQBAL, H. M.; HU, H.; ZHANG, X. Biotransformation of lignocellulosic materials into value-added products—a review. **International journal of biological macromolecules**, v.98, p.447. 2017.
52. ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, v.6, n.25, p.4497. 2015.
53. DAI, J.; LI, F.; FU, X. Towards Shell Biorefinery: Advances in Chemical-Catalytic Conversion of Chitin Biomass to Organonitrogen Chemicals. **ChemSusChem**, v.13, n.24, p.6498. 2020.
54. SIEBER, V.; HOFER, M.; BRÜCK, W. M.; GARBE, D.; BRÜCK, T.; LYNCH, C. A. In *Grand Challenges in Marine Biotechnology*; Springer: 2018, p 555.
55. CHEN, X.; YANG, H.; YAN, N. Shell biorefinery: dream or reality? **Chemistry—A European Journal**, v.22, n.38, p.13402. 2016.
56. KIRBY, A. J.; MANFREDI, A. M.; SOUZA, B. S.; MEDEIROS, M.; PRIEBE, J. P.; BRANDÃO, T. A.; NOME, F. Reactions of alpha-nucleophiles with a model phosphate diester. **ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry**. 2009.
57. KLOPMAN, G.; TSUDA, K.; LOUIS, J.; DAVIS, R. Supernucleophiles—I: The alpha effect. **Tetrahedron**, v.26, n.19, p.4549. 1970.
58. SILVA, V. B.; CAMPOS, R. B.; PAVEZ, P.; MEDEIROS, M.; ORTH, E. S. Nucleophilic Neutralization of Organophosphates: Lack of Selectivity or Plenty of Versatility? **The Chemical Record**, v.21, n.10, p.2638. 2021.
59. THIERMANN, H.; WOREK, F. Pro: Oximes should be used routinely in organophosphate poisoning. **British Journal of Clinical Pharmacology**. 2022.
60. MEDEIROS, M.; ORTH, E. S.; MANFREDI, A. M.; PAVEZ, P.; MICKE, G. A.; KIRBY, A. J.; NOME, F. Dephosphorylation reactions of mono-, di-, and triesters of 2, 4-dinitrophenyl phosphate with deferoxamine and benzohydroxamic acid. **The Journal of organic chemistry**, v.77, n.23, p.10907. 2012.
61. SCIENCE, W. O.; Thompson Reuters: <https://www.webofknowledge.com/>, 2023; Vol. 2023.
62. BOLOTIN, D. S.; BOKACH, N. A.; KUKUSHKIN, V. Y. Coordination chemistry and metal-involving reactions of amidoximes: Relevance to the chemistry of oximes and oxime ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v.313, p.62. 2016.
63. LI, W.; LIU, R.; KANG, H.; SUN, Y.; DONG, F.; HUANG, Y. Synthesis of amidoxime functionalized cellulose derivatives as a reducing agent and stabilizer for preparing gold nanoparticles. **Polymer Chemistry**, v.4, n.8, p.2556. 2013.
64. CHYLEWSKA, A.; BIEDULSKA, M.; GŁĘBOCKA, A.; RACZYŃSKA, E. D.; MAKOWSKI, M. Drug-like properties and complete physicochemical profile of

pyrazine-2-amidoxime: a combined multi-experimental and computational studies. **Journal of Molecular Liquids**, v.276, p.453. 2019.

65. MEHIO, N.; LASHELY, M. A.; NUGENT, J. W.; TUCKER, L.; CORREIA, B.; DO-THANH, C.-L.; DAI, S.; HANCOCK, R. D.; BRYANTSEV, V. S. Acidity of the amidoxime functional group in aqueous solution: a combined experimental and computational study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.119, n.8, p.3567. 2015.

66. NICOLAIDES, D. N.; VARELLA, E. A. The chemistry of amidoximes. **PATAI'S Chemistry of Functional Groups**, v.Chapter 16, p.875. 1992.

67. PROKOP'EVA, T.; SIMANENKO, Y. S.; KARPICHEV, E.; SAVELOVA, V.; POPOV, A. O-nucleophilic features of amidoximes in acyl group transfer reactions. **Russian Journal of Organic Chemistry**, v.40, n.11, p.1617. 2004.

68. BROMBERG, L.; SCHREUDER-GIBSON, H.; CREASY, W. R.; MCGARVEY, D. J.; FRY, R. A.; HATTON, T. A. Degradation of chemical warfare agents by reactive polymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, n.3, p.1650. 2008.

69. PAN, J.; LIU, S.; JIA, H.; YANG, J.; QIN, M.; ZHOU, T.; CHEN, Z.; JIA, X.; GUO, T. Rapid hydrolysis of nerve agent simulants by molecularly imprinted porous crosslinked polymer incorporating mononuclear zinc (II)-picolinamine-amidoxime module. **Journal of Catalysis**, v.380, p.83. 2019.

70. ZHENG, S.; PAN, J.; WANG, J.; LIU, S.; ZHOU, T.; WANG, L.; JIA, H.; CHEN, Z.; PENG, Q.; GUO, T. Ag (I) Pyridine–Amidoxime Complex as the Catalysis Activity Domain for the Rapid Hydrolysis of Organothiophosphate-Based Nerve Agents: Mechanistic Evaluation and Application. **ACS applied materials & interfaces**, v.13, n.29, p.34428. 2021.

71. GUPTA, R. C. In *Toxicology of Organophosphate & Carbamate Compounds*; Academic Press: Burlington, 2006, p 5.

72. DU, J.; GRIDNEVA, Z.; GAY, M. C.; LAI, C. T.; TRENGOVE, R. D.; HARTMANN, P. E.; GEDDES, D. T. Longitudinal study of pesticide residue levels in human milk from Western Australia during 12 months of lactation: Exposure assessment for infants. **Scientific reports**, v.6, p.38355. 2016.

73. KIM, J.-W.; ISOBE, T.; MUTO, M.; TUE, N. M.; KATSURA, K.; MALARVANNAN, G.; SUDARYANTO, A.; CHANG, K.-H.; PRUDENTE, M.; VIET, P. H. Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries. **Chemosphere**, v.116, p.91. 2014.

74. ESKENAZI, B.; MARKS, A. R.; BRADMAN, A.; HARLEY, K.; BARR, D. B.; JOHNSON, C.; MORGA, N.; JEWELL, N. P. Organophosphate pesticide exposure and neurodevelopment in young Mexican-American children. **Environmental Health Perspectives**, v.115, n.5, p.792. 2007.

75. LIZÉ, M.; MONFORT, C.; ROUGET, F.; LIMON, G.; DURAND, G.; TILLAUT, H.; CHEVRIER, C. Prenatal exposure to organophosphate pesticides and autism spectrum disorders in 11-year-old children in the French PELAGIE cohort. **Environmental Research**, v.212, p.113348. 2022.
76. MALI, H.; SHAH, C.; RAGHUNANDAN, B.; PRAJAPATI, A. S.; PATEL, D. H.; TRIVEDI, U.; SUBRAMANIAN, R. Organophosphate pesticides an emerging environmental contaminant: Pollution, toxicity, bioremediation progress, and remaining challenges. **Journal of Environmental Sciences**. 2022.
77. BENAVIDES-PIRACÓN, J. A.; HERNÁNDEZ-BONILLA, D.; MENEZES-FILHO, J. A.; DE JOODE, B. V. W.; LOZADA, Y. A. V.; BAHIA, T. C.; CORTES, M. A. Q.; ACHURY, N. J. M.; MUÑOZ, I. A. M.; PARDO, M. A. H. Prenatal and postnatal exposure to pesticides and school-age children's cognitive ability in rural Bogotá, Colombia. **NeuroToxicology**, v.90, p.112. 2022.
78. KRAMER, N. E.; BARNETT, L. M. A.; CUMMINGS, B. S. Nephrotoxicity of Flame Retardants: An Understudied but Critical Toxic Endpoint. **Current Opinion in Toxicology**, p.100359. 2022.
79. SAQUIB, Q.; AL-SALEM, A. M.; SIDDIQUI, M. A.; ANSARI, S. M.; ZHANG, X.; AL-KHEDHAIRY, A. A. Tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBEP): A flame retardant in solid waste display hepatotoxic and carcinogenic risks for humans. **Chemosphere**, v.296, p.133977. 2022.
80. YU, K.; DU, Z.; XUAN, H.; CHEN, Q. Comprehensive analysis based in silico study of organophosphate flame retardants-environmental explanation of bladder cancer progression. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.92, p.103851. 2022.
81. ZHOU, X.; ZHOU, X.; YAO, L.; ZHANG, X.; CONG, R.; LUAN, J.; ZHANG, T.; SONG, N. Organophosphate flame retardant TDCPP: A risk factor for renal cancer? **Chemosphere**, v.305, p.135485. 2022.
82. HOFFMAN, K.; LORENZO, A.; BUTT, C. M.; HAMMEL, S. C.; HENDERSON, B. B.; ROMAN, S. A.; SCHERI, R. P.; STAPLETON, H. M.; SOSA, J. A. Exposure to flame retardant chemicals and occurrence and severity of papillary thyroid cancer: A case-control study. **Environment international**, v.107, p.235. 2017.
83. INTELLIGENCE, M. *Global Organophosphate Pesticide Market - Segmented by Active Ingredients, Product Type, Application, and Geography - Growth, Trends, and Forecast (2019 - 2024)*, 2018.
84. ANVISA RELATÓRIO DAS ANÁLISES DE AMOSTRAS MONITORADAS NO PERÍODO DE 2017 A 2018, ANVISA, 2019.
85. DELFINO, R. T.; RIBEIRO, T. S.; FIGUEROA-VILLAR, J. D. Organophosphorus compounds as chemical warfare agents: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.20, n.3, p.407. 2009.

86. JOHN, H.; VAN DER SCHANS, M. J.; KOLLER, M.; SPRUIT, H. E.; WOREK, F.; THIERMANN, H.; NOORT, D. Fatal sarin poisoning in Syria 2013: forensic verification within an international laboratory network. **Forensic toxicology**, v.36, n.1, p.61. 2018.
87. NEPOVIMOVA, E.; KUCA, K. Chemical warfare agent NOVICHOK-mini-review of available data. **Food and Chemical Toxicology**, v.121, p.343. 2018.
88. COSTANZI, S.; KOBLENTZ, G. D. Strengthening controls on Novichoks: a family-based approach to covering A-series agents and precursors under the chemical-weapons nonproliferation regime. **The Nonproliferation Review**, p.1. 2022.
89. OPCW <https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/2020/10/s-1906-2020%28e%29.pdf>, 2020; Vol. 2022.
90. 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.
91. SILVA, V. B.; NASCIMENTO, L. L.; NUNES, M. C.; CAMPOS, R. B.; OLIVEIRA, A. R.; ORTH, E. S. Puzzling Reaction of Imidazole with Methyl Parathion: P= S versus P= O Mechanistic Shift Dilemma in Organophosphates. **Chemistry–A European Journal**, v.25, n.3, p.817. 2019.
92. EDDLESTON, M. Novel clinical toxicology and pharmacology of organophosphorus insecticide self-poisoning. **Annual review of pharmacology and toxicology**, v.59, p.341. 2019.
93. MUNRO, N. B.; TALMAGE, S. S.; GRIFFIN, G. D.; WATERS, L. C.; WATSON, A. P.; KING, J. F.; HAUSCHILD, V. The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products. **Environmental Health Perspectives**, v.107, n.12, p.933. 1999.
94. SMITH, B. M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions. **Chemical Society Reviews**, v.37, n.3, p.470. 2008.
95. SNIDER, V. G.; HILL, C. L. Functionalized reactive polymers for the removal of chemical warfare agents: A review. **Journal of hazardous materials**, p.130015. 2022.
96. FERREIRA, J. G. L. O., E. S. **Catalisadores sustentáveis para degradação de organofosforados: funcionalização de resíduos celulósicos**. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2019. p.
97. THORAT, K.; PANDEY, S.; CHANDRASHEKHARAPPA, S.; VAVILTHOTA, N.; HIWALE, A. A.; SHAH, P.; SREEKUMAR, S.; UPADHYAY, S.; PHUNTSOK, T.; MAHATO, M. Prevention of pesticide-induced neuronal dysfunction and mortality with nucleophilic poly-Oxime topical gel. **Science advances**, v.4, n.10, p.eaau1780. 2018.

98. FERREIRA, J. G.; TAKARADA, W. H.; ORTH, E. S. Waste-derived biocatalysts for pesticide degradation. **Journal of hazardous materials**, v.427, p.127885. 2022.
99. SILLA, E.; ARNAU, A.; TUÑÓN, I. Fundamental principles governing solvents use. **Handbook of Solvents**, v.7. 2001.
100. CAMPOS, R. B.; SANTOS, E. H.; OLIVEIRA, A. R.; OCAMPOS, F. M. M.; SOUZA, B. S.; BARISON, A.; ORTH, E. S. Reactivity of imidazole derivatives toward phosphate triester in DMSO/water mixtures: a comprehensive study on the solvent effect. **The Journal of organic chemistry**, v.80, n.15, p.7572. 2015.
101. JACOBS, A. K.; MENEZES, L. R.; FERNANDES, J. M.; KOSTECZKA, G. L.; SASSAKI, G. L.; CAMPOS, R. B. Mechanistic insights into the amidolysis of a phosphate triester: the antagonistic role of water. **Organic & biomolecular chemistry**, v.20, n.12, p.2462. 2022.
102. JUHLIN, L.; MIKAELSSON, T.; HAKONEN, A.; SCHMIDT, M. S.; RINDZEVICIUS, T.; BOISEN, A.; KÄLL, M.; ANDERSSON, P. O. Selective surface-enhanced Raman scattering detection of Tabun, VX and Cyclosarin nerve agents using 4-pyridine amide oxime functionalized gold nanopillars. **Talanta**, v.211, p.120721. 2020.
103. BRANDHUBER, F.; ZENGERLE, M.; PORWOL, L.; BIERWISCH, A.; KOLLER, M.; REITER, G.; WOREK, F.; KUBIK, S. Tabun scavengers based on hydroxamic acid containing cyclodextrins. **Chemical Communications**, v.49, n.33, p.3425. 2013.
104. 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.
105. FERREIRA, J. G. L.; ORTH, E. S. Degrading Pesticides with Waste Product: Imidazole-Functionalized Rice Husk Catalyst for Organophosphate Detoxification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.28, p.1760. 2017.
106. HOSTERT, L.; BLASKIEVICZ, S. F.; FONSACA, J. E.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J.; ORTH, E. S. Imidazole-derived graphene nanocatalysts for organophosphate destruction: Powder and thin film heterogeneous reactions. **Journal of Catalysis**, v.356, p.75. 2017.
107. TAKARADA, W. H.; FERREIRA, J. G.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; ORTH, E. S. Functionalization of gum Arabic derivatives for catalytic neutralization of organophosphates. **Reactive and Functional Polymers**, p.105422. 2022.
108. BHARATHI, S.; WONG, P. T.; DESAI, A.; LYKHITSKA, O.; CHOE, V.; KIM, H.; THOMAS, T. P.; BAKER, J. R.; CHOI, S. K. Design and mechanistic investigation

of oxime-conjugated PAMAM dendrimers as the catalytic scavenger of reactive organophosphate. **Journal of Materials Chemistry B**, v.2, n.8, p.1068. 2014.

109. HODAKOWSKI, L. E.; BUSHEY, D. F.; Google Patents: 1984; Vol. US4479946A.

110. SAINT-ANDRÉ, G.; KLIACHYNA, M.; KODEPELLE, S.; LOUISE-LERICHE, L.; GILLON, E.; RENARD, P.-Y.; NACHON, F.; BAATI, R.; WAGNER, A. Design, synthesis and evaluation of new α -nucleophiles for the hydrolysis of organophosphorus nerve agents: application to the reactivation of phosphorylated acetylcholinesterase. **Tetrahedron**, v.67, n.34, p.6352. 2011.

111. CAMPOS, R. B.; MENEZES, L. R. A.; BARISON, A.; TANTILLO, D. J.; ORTH, E. S. The Importance of Methyl Positioning and Tautomeric Equilibria for Imidazole Nucleophilicity. **Chemistry – A European Journal**, v.22, n.43, p.15521. 2016.

112. CAO, X.; DING, B.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.90, n.2, p.1075. 2012.

113. NDAZI, B. S.; KARLSSON, S.; TESHA, J. V.; NYAHUMWA, C. W. Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v.38, n.3, p.925. 2007.

114. ALVES, H. J.; GASPARRINI, L. J.; SILVA, F. E. B.; CACIANO, L.; DE MUNIZ, G. I. B.; BALLESTER, E. L. C.; CREMONEZ, P. A.; ARANTES, M. K. Alternative methods for the pilot-scale production and characterization of chitosan nanoparticles. **Environmental Science and Pollution Research**, v.28, n.9, p.10977. 2021.

115. SILVA, F. B.; GASPARRINI, L. J.; CREMONEZ, P. A.; BURIN, G. R.; MACHADO, B.; POLINARSKI, M. A.; ARANTES, M. K.; ALVES, H. J. Chitosan preparations with improved fat-binding capacity. **Journal of Applied Polymer Science**, v.138, n.34, p.50841. 2021.

116. ZHOU, J.; LI, Q.; SONG, Y.; ZHANG, L.; LIN, X. A facile method for the homogeneous synthesis of cyanoethyl cellulose in NaOH/urea aqueous solutions. **Polymer Chemistry**, v.1, n.10, p.1662. 2010.

117. MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. **Determination and use of stability constants**. VCH publishers. 1992. p.

118. DE SOUZA, A. C.; RIETKERK, T.; SELIN, C. G.; LANKHORST, P. P. A robust and universal NMR method for the compositional analysis of polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v.95, n.2, p.657. 2013.

119. WALTERS, M. G.; MANDO, A. D.; REICHERT, W. M.; WEST, C. W.; WEST, K. N.; RABIDEAU, B. D. The role of urea in the solubility of cellulose in aqueous quaternary ammonium hydroxide. **Rsc Advances**, v.10, n.10, p.5919. 2020.

120. JANOŠ, P.; TOKAR, O.; DOŠEK, M.; MAZANEC, K.; RYŠÁNEK, P.; KORMUNDA, M.; HENYCH, J. Amidoxime-functionalized bead cellulose for the decomposition of highly toxic organophosphates. **Rsc Advances**, v.11, n.29, p.17976. 2021.
121. ZHUANG, S.; CHENG, R.; KANG, M.; WANG, J. Kinetic and equilibrium of U (VI) adsorption onto magnetic amidoxime-functionalized chitosan beads. **Journal of Cleaner Production**, v.188, p.655. 2018.
122. GOU, S.; ZHOU, Y.; DUAN, M.; PENG, C.; YANG, X.; WANG, J. Amidoxime-modified chitosan for pigment red 224 enrichment through reversible assembly. **New Journal of Chemistry**, v.42, n.2, p.1492. 2018.
123. MOHAMED, R. R.; SABAA, M. W. Graft copolymerization of acrylonitrile and its amidoxime derivative onto chitosan. **Journal of Applied Polymer Science**, v.116, n.1, p.413. 2010.
124. SABAA, M. W.; MOHAMED, N. A.; ALI, R.; ABD EL LATIF, S. M. Chemically induced graft copolymerization of acrylonitrile onto carboxymethyl chitosan and its modification to amidoxime derivative. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.49, n.11, p.1055. 2010.
125. ANIRUDHAN, T.; LEKSHMI, G.; SHAINY, F. Synthesis and characterization of amidoxime modified chitosan/bentonite composite for the adsorptive removal and recovery of uranium from seawater. **Journal of colloid and interface science**, v.534, p.248. 2019.
126. DRAGAN, E. S.; APOPEI LOGHIN, D. F.; COCARTA, A. I. Efficient sorption of Cu²⁺ by composite chelating sorbents based on potato starch-graft-polyamidoxime embedded in chitosan beads. **ACS applied materials & interfaces**, v.6, n.19, p.16577. 2014.
127. ELWAKEEL, K.; EL-BINDARY, A.; KOUTA, E.; GUIBAL, E. Functionalization of polyacrylonitrile/Na-Y-zeolite composite with amidoxime groups for the sorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v.332, p.727. 2018.
128. CHEN, J.; QU, R.; ZHANG, Y.; SUN, C.; WANG, C.; JI, C.; YIN, P.; CHEN, H.; NIU, Y. Preparation of silica gel supported amidoxime adsorbents for selective adsorption of Hg (II) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.209, p.235. 2012.
129. ZHAO, Y.; LI, J.; ZHANG, S.; WANG, X. Amidoxime-functionalized magnetic mesoporous silica for selective sorption of U (VI). **Rsc Advances**, v.4, n.62, p.32710. 2014.
130. WU, J.; TIAN, K.; WANG, J. Adsorption of uranium (VI) by amidoxime modified multiwalled carbon nanotubes. **Progress in Nuclear Energy**, v.106, p.79. 2018.

131. CHEN, H.; SHAO, D.; LI, J.; WANG, X. The uptake of radionuclides from aqueous solution by poly (amidoxime) modified reduced graphene oxide. **Chemical Engineering Journal**, v.254, p.623. 2014.
132. DE LHONEUX, B.; GERLACHE, L.; CLEMENTE, A.; RODA-SANTOS, M.; MENAIA, J.; FERNANDES, T. Ultrastructural characterization of rice husk submitted to different pretreatments to optimize its fermentation. **Biological wastes**, v.23, n.3, p.163. 1988.
133. TAKAHASHI, N.; KATO, Y.; ISOGAI, A.; KURATA, K. Silica distribution on the husk epidermis at different parts of the panicle in rice (*Oryza sativa* L.) determined by X-ray microanalysis. **Plant production science**, v.9, n.2, p.168. 2006.
134. WATSON, C.; DIKEMAN, E. Structure of the rice grain shown by scanning electron microscopy. **Cereal Chemistry**, v.54, n.1, p.120. 1977.
135. SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M.; GONZÁLEZ, L. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v.264, p.899. 2015.
136. SINGH, A.; BENJAKUL, S.; NUTHONG, P.; PRODPRAN, T. Elemental and structural changes associated with white spot formation in sun-dried Pacific white shrimp shells. **International Journal of Food Science & Technology**, v.56, n.6, p.2760. 2021.
137. PAKIZEH, M.; MORADI, A.; GHASSEMI, T. Chemical extraction and modification of chitin and chitosan from shrimp shells. **European Polymer Journal**, v.159, p.110709. 2021.
138. IBRAHIM, H.; SALAMA, M.; EL-BANNA, H. Shrimp's waste: Chemical composition, nutritional value and utilization. **Food/Nahrung**, v.43, n.6, p.418. 1999.
139. BODE-ALUKO, C. A.; PEREAO, O.; NDAYAMBAJE, G.; PETRIK, L. Adsorption of toxic metals on modified polyacrylonitrile nanofibres: a review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.228, p.1. 2017.
140. MA, P.; FU, S.; ZHAI, H.; LAW, K.; DANEULT, C. Influence of TEMPO-mediated oxidation on the lignin of thermomechanical pulp. **Bioresource Technology**, v.118, p.607. 2012.
141. MAITI, S.; DEY, S.; PURAKAYASTHA, S.; GHOSH, B. Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source. **Bioresource Technology**, v.97, n.16, p.2065. 2006.
142. RAJESH, S.; MAHESWARI, P.; SENTHILKUMAR, S.; JAYALAKSHMI, A.; MOHAN, D. Preparation and characterisation of poly (amide-imide) incorporated cellulose acetate membranes for polymer enhanced ultrafiltration of metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.1, p.33. 2011.

143. ALY, A.; SOKKER, H.; HASHEM, A.; HEBEISH, A. Preparation of cellulosic membrane containing pyrrolidone moiety via radiation induced grafting and its application in wastewater treatment. 2005.
144. ZHANG, Y.; REN, Y.; LIU, X.; HUO, T.; QIN, Y. Preparation of durable flame retardant PAN fabrics based on amidoximation and phosphorylation. **Applied Surface Science**, v.428, p.395. 2018.
145. PRASHANTH, K. H.; THARANATHAN, R. Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers. **Carbohydrate Polymers**, v.54, n.3, p.343. 2003.
146. SINGH, V.; TRIPATHI, D. N.; TIWARI, A.; SANGHI, R. Microwave promoted synthesis of chitosan-graft-poly (acrylonitrile). **Journal of Applied Polymer Science**, v.95, n.4, p.820. 2005.
147. HAMZA, M. F.; ROUX, J.-C.; GUIBAL, E. Uranium and europium sorption on amidoxime-functionalized magnetic chitosan micro-particles. **Chemical Engineering Journal**, v.344, p.124. 2018.
148. CHEN, L.; BROMBERG, L.; SCHREUDER-GIBSON, H.; WALKER, J.; HATTON, T. A.; RUTLEDGE, G. C. Chemical protection fabrics via surface oximation of electrospun polyacrylonitrile fiber mats. **Journal of Materials Chemistry**, v.19, n.16, p.2432. 2009.
149. SANTOS, L. R.; MARINO, C. E.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C. Silica/chitosan hybrid particles for smart release of the corrosion inhibitor benzotriazole. **European Polymer Journal**, v.115, p.86. 2019.
150. KOVALEVA, E.; PESTOV, A.; STEPANOVA, D.; MOLOCHNIKOV, L. Characterization of chitin and its complexes extracted from natural raw sources. AIP conference proceedings. AIP Publishing LLC. 2016. 050007 p.
151. KUMIRSKA, J.; CZERWICKA, M.; KACZYŃSKI, Z.; BYCHOWSKA, A.; BRZOZOWSKI, K.; THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P. Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. **Marine drugs**, v.8, n.5, p.1567. 2010.
152. AMARAL, I.; GRANJA, P.; BARBOSA, M. Chemical modification of chitosan by phosphorylation: an XPS, FT-IR and SEM study. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v.16, n.12, p.1575. 2005.
153. KASAAI, M. R. A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v.71, n.4, p.497. 2008.
154. AONO, R. The poly- α -and- β -1, 4-glucuronic acid moiety of teichuronopeptide from the cell wall of the alkalophilic *Bacillus* strain C-125. **Biochemical Journal**, v.270, n.2, p.363. 1990.

155. WALKER, T.; LONDON, R.; WHALEY, T.; BARKER, R.; MATWIYOFF, N. A. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of [1-¹³C] enriched monosaccharides. Signal assignments and orientational dependence of geminal and vicinal carbon-carbon and carbon-hydrogen spin-spin coupling constants. **Journal of the American Chemical Society**, v.98, n.19, p.5807. 1976.
156. BERTUZZI, D. L.; BECHER, T. B.; CAPRETI, N. M.; AMORIM, J.; JURBERG, I. D.; MEGIATTO JR, J. D.; ORNELAS, C. General Protocol to Obtain D-Glucosamine from Biomass Residues: Shrimp Shells, Cicada Sloughs and Cockroaches. **Global Challenges**, v.2, n.11, p.1800046. 2018.
157. 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.
158. WANDERLIND, E. H. **Master's Thesis "Cinética e mecanismo de hidrólise do triéster dietil 2, 4-dinitrofenil fosfato"**. Chemistry, Federal University of Santa Catarina, <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/123350>, 2014. p.
159. LIMA, M. F.; DA CRUZ, P. A. U.; FERNANDES, M. E. C.; POLAQUINI, C.; MIGUEL, E. L.; PLIEGO JR, J. R.; SCORSIN, L.; OLIVEIRA, B. S.; NOME, F. Cleaving paraoxon with hydroxylamine: Ammonium oxide isomer favors a Frontside attack mechanism. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v.32, n.1, p.e3866. 2018.
160. CHANDA, A.; KHETAN, S. K.; BANERJEE, D.; GHOSH, A.; COLLINS, T. J. Total degradation of fenitrothion and other organophosphorus pesticides by catalytic oxidation employing Fe-TAML peroxide activators. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, n.37, p.12058. 2006.
161. DA ROCHA, O. R.; DANTAS, R. F.; NASCIMENTO JÚNIOR, W.; DUARTE-COELHO, A.; SILVA, R. Organophosphate esters removal by UV/H₂O₂ process monitored by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.35, p.521. 2018.
162. SILVA, M.; BALTRUSAITIS, J. Destruction of emerging organophosphate contaminants in wastewater using the heterogeneous iron-based photo-Fenton-like process. **Journal of Hazardous Materials Letters**, v.2, p.100012. 2021.
163. ZEKKAoui, C.; BERRAMA, T.; DUMOULIN, D.; BILLON, G.; KADMI, Y. Optimal degradation of organophosphorus pesticide at low levels in water using fenton and photo-fenton processes and identification of by-products by GC-MS/MS. **Chemosphere**, v.279, p.130544. 2021.
164. COX JR, J. R.; RAMSAY, O. B. Mechanisms of nucleophilic substitution in phosphate esters. **Chemical Reviews**, v.64, n.4, p.317. 1964.
165. 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.

166. COTTIER, L.; FAURE, R.; DESCOTES, G.; SRIVASTAVA, R. M. Synthesis of [4'R]-and [4'S]-5-[2', 2'-dimethyl-1', 3'-dioxolan-4'-yl]-3-phenyl-4, 5-dihydro-1, 2, 4-oxadiazoles and [4'R]-5-[2', 2'-dimethyl-1', 3'-dioxolan-4'-yl]-3-phenyl-1, 2, 4-oxadiazole. **Heterocycles (Sendai)**, v.31, n.2, p.233. 1990.

167. AUBORT, J.; HUDSON, R. Intramolecular catalysis in the acylation of amidoximes. **Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications**, n.22, p.1342. 1969.

168. BUNTON, C. A.; CERICHIELLI, G. Dephosphorylation by amidoximate. **The Journal of organic chemistry**, v.44, n.11, p.1880. 1979.

169. HUANG, H.; MENG, X.-G.; YU, W.-W.; CHEN, L.-Y.; WU, Y.-Y. High Selective Isomerization of Glucose to Fructose Catalyzed by Amidoximed Polyacrylonitrile. **ACS omega**, v.6, n.30, p.19860. 2021.

170. WONG, P. T.; BHATTACHARJEE, S.; CANNON, J.; TANG, S.; YANG, K.; BOWDEN, S.; VARNAU, V.; O'KONEK, J. J.; CHOI, S. K. Reactivity and mechanism of α -nucleophile scaffolds as catalytic organophosphate scavengers. **Organic & biomolecular chemistry**, v.17, n.16, p.3951. 2019.

171. PLAPINGER, R.; OWENS, O. The reaction of phosphorous-containing enzyme inhibitors with some hydroxylamine derivatives. **The Journal of organic chemistry**, v.21, n.10, p.1186. 1956.

172. KLOSKE, M.; WITKIEWICZ, Z. Novichoks—The A group of organophosphorus chemical warfare agents. **Chemosphere**, v.221, p.672. 2019.

173. SAMOILOVA, N.; KRAYUKHINA, M. Chitin-based magnetic composite for the removal of contaminating substances from aqueous media. **Russian Chemical Bulletin**, v.69, n.6, p.1157. 2020.

174. SAINI, S. S.; COPELLO, G. J.; RAO, A. L. HPLC-UV platform for trace analysis of three isomeric mononitrophenols in water with chitin based solid phase extraction. **Analytical methods**, v.9, n.28, p.4143. 2017.

175. CHO, C.-W.; LIM, C.-R.; CHO, B.-G.; MUN, S.-B.; CHOI, J.-W.; ZHAO, Y.; KIM, S.; YUN, Y.-S. Development of prediction models for adsorption properties of chitin and chitosan for micropollutants. **Chemical Engineering Journal**, v.426, p.131341. 2021.

176. TARKKA, R. M.; BUNCEL, E. Origin of the bell-shaped. α -effect-solvent composition plots. pK_a -solvent dependence of the. α -effect at a phosphorus center. **Journal of the American Chemical Society**, v.117, n.5, p.1503. 1995.

177. UM, I.-H.; YOON, H.-W.; LEE, J.-S.; MOON, H.-J.; KWON, D.-S. Effect of Solvent on the α -Effect: Nucleophilic Substitution Reactions of p-Nitrophenyl Acetate

with m-Chlorophenoxide and Benzohydroxamates in MeCN– H₂O Mixtures of Varying Compositions. **The Journal of organic chemistry**, v.62, n.17, p.5939. 1997.

178. UM, I.-H.; DONG-SOOK, K. Solvent Effect on the α -Effect in Nucleophilic Substitution Reaction of 4-Nitrophenyl Acetate in MeCN–H₂O Mixtures. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v.14, n.4, p.425. 1993.

179. UM, I.-H.; OH, S.-J.; KWON, D.-S. The effect of solvent on the α -effect: Abnormal nucleophilic reactivity of substituted acetophenone oximate anions in aqueous DMSO. **Tetrahedron Letters**, v.36, n.38, p.6903. 1995.

180. MILLER, A. F.; DONALD, A. M. Surface and interfacial tension of cellulose suspensions. **Langmuir**, v.18, n.26, p.10155. 2002.

181. NAWAWI, W. M.; JONES, M. P.; KONTTURI, E.; MAUTNER, A.; BISMARCK, A. Plastic to elastic: fungi-derived composite nanopapers with tunable tensile properties. **Composites Science and Technology**, v.198, p.108327. 2020.

182. BOULET, C. A.; HANSEN, A. S. Synthesis and structure of some phosphonylated oximes related to organophosphate nerve agents. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v.57, n.3-4, p.147. 1991.

183. LAMB, J.; STEINBERG, G.; SOLOMON, S.; HACKLEY JR, B. Reaction of 4-formyl-1-methylpyridinium iodide oxime with isopropyl methylphosphonofluoridate. **Biochemistry**, v.4, n.11, p.2475. 1965.

184. DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E.; BRANDAO, T. A.; SANTOS, L. S.; EBERLIN, M. N.; BUNTON, C. A.; NOME, F. Reaction of bis (2, 4-dinitrophenyl) phosphate with hydrazine and hydrogen peroxide. Comparison of O- and N-phosphorylation. **The Journal of organic chemistry**, v.69, n.23, p.7898. 2004.

185. SILVA, M.; MELLO, R. S.; FARRUKH, M. A.; VENTURINI, J.; BUNTON, C. A.; MILAGRE, H. M.; EBERLIN, M. N.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. The mechanism of dephosphorylation of bis (2, 4-dinitrophenyl) phosphate in mixed micelles of cationic surfactants and lauryl hydroxamic acid. **The Journal of organic chemistry**, v.74, n.21, p.8254. 2009.

186. GAUGLITZ, G.; MOORE, D. S. **Handbook of spectroscopy**. Wiley Online Library, v.1. 2014. p.

187. YALPANI, M. Industrial polysaccharides. Genetic engineering, structure/property relations and applications. Proceedings. 1987.

188. DASH, R.; FOSTON, M.; RAGAUSKAS, A. J. Improving the mechanical and thermal properties of gelatin hydrogels cross-linked by cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v.91, n.2, p.638. 2013.

189. VAN DER MEER, S. B.; LOZA, K.; WEY, K.; HEGGEN, M.; BEUCK, C.; BAYER, P.; EPPEL, M. Click chemistry on the surface of ultrasmall gold

nanoparticles (2 nm) for covalent ligand attachment followed by NMR spectroscopy. **Langmuir**, v.35, n.22, p.7191. 2019.

190. HUANG, B.; ZHAO, Z.; HUANG, C.; ZHAO, M.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; LIAO, X.; HUANG, S.; ZHAO, Y. Role of metal cations and oxyanions in the regulation of protein arginine phosphatase activity of YwlE from *Bacillus subtilis*. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects**, v.1864, n.11, p.129698. 2020.

191. FERNANDES, J. M.; SOEK, R. N.; DO NASCIMENTO, T. C.; MENEZES, L. R.; SASSAKI, G. L.; CAMPOS, R. B. Degradation of organophosphates promoted by 1, 2, 4-triazole anion: exploring scaffolds for efficient catalytic systems. **The Journal of organic chemistry**, v.86, n.5, p.4027. 2021.

192. ORTH, E. S.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, V. B.; OLIVEIRA, A. R.; 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.

193. CHEN, L. *Next generation of electrospun textiles for chemical and biological protection and air filtration*, Massachusetts Inst of Tech Cambridge, 2009.

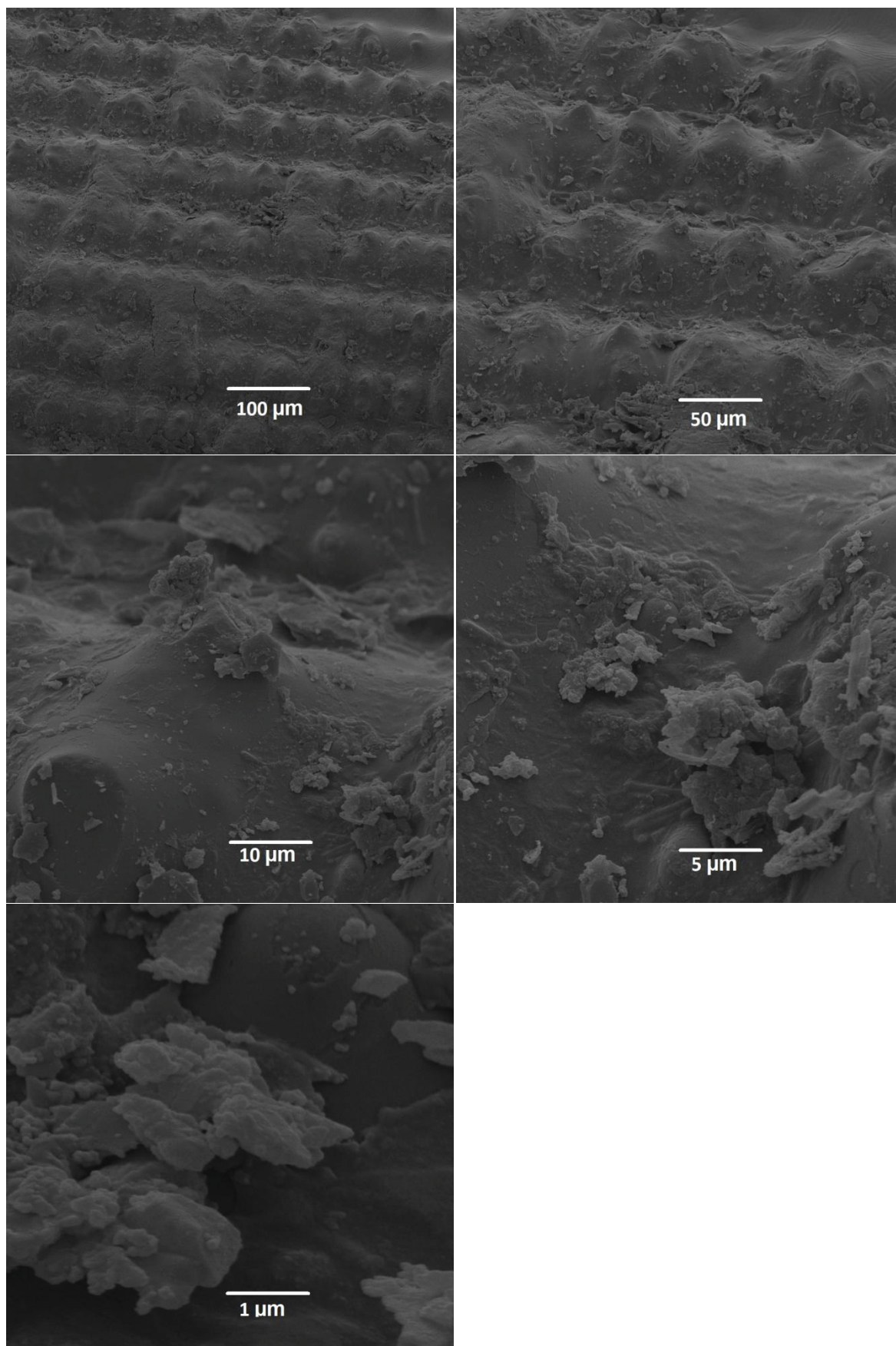
APÊNDICE 1 – FIGURAS E IMAGENS COMPLEMENTARES

Sumário	Página
FIGURA A1 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CA.	142
FIGURA A2 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CANaOH.	143
FIGURA A3 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CACN.	144
FIGURA A4 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CAAMI.	145
FIGURA A5 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CC.	146
FIGURA A6 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CCNaOH.	147
FIGURA A7 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CCCN.	148
FIGURA A8 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CCAMI.	149
FIGURA A9 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, Si E Na SÉRIE K PARA CA.	150
FIGURA A10 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, Si E Na SÉRIE K PARA CANaOH.	151
FIGURA A11 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, N E Na SÉRIE K PARA CACN.	152
FIGURA A12 – IMAGENS DE EDS PARA C, O E N SÉRIE K PARA CAAMI.	153
FIGURA A13 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CA.	154
FIGURA A14 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CANaOH.	154
FIGURA A15 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CACN.	155
FIGURA A16 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CAAMI.	155
FIGURA A17 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, Ca E P NA SÉRIE K PARA CC.	156
FIGURA A18 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, N, Ca E P SÉRIE K PARA CCNaOH.	157
FIGURA A19 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, N, Ca E P SÉRIE K	158

PARA CCCN.	
FIGURA A20 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, N, Ca E P SÉRIE K PARA CCAMI.	159
FIGURA A21 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CC.	160
FIGURA A22 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CCNaOH.	160
FIGURA A23 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CCCN.	161
FIGURA A24 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CCAMI.	161
FIGURA A25 – ESQUEMA DE HIDRÓLISE DE NITRILA À AMIDA E À ÁCIDO CARBOXÍLICO.	162
FIGURA A26 – ESPECTROS DE UV-VIS E PERFIS CINÉTICOS DA REAÇÃO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ E ~5 mg DE CAAMI EM ACETONA (A E B) E ETANOL (C E D), RESPECTIVAMENTE, A 21°C.	162
FIGURA A27 – ESPECTROS DE UV-VIS E PERFIS CINÉTICOS DA REAÇÃO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ E ~5 mg DE CCAMI EM ACETONA (A E B) E ETANOL (C E D), RESPECTIVAMENTE, A 21°C.	163
FIGURA A28 – ESPECTROS DE UV-VIS E PERFIS CINÉTICOS DA REAÇÃO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ E ~5 mg DE CAAMI EM MEIO AQUOSO PH 8,50 APÓS A REAÇÃO NOS SOLVENTES ACETONA (A E B) E ETANOL (C E D), RESPECTIVAMENTE, A 21°C.	164
FIGURA A29 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ¹ H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ E ~1,2 mg DE CAAMI EM H ₂ O/D ₂ O 90/10 v/v A 21°C.	164
FIGURA A30 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ¹ H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ E ~1,2 mg DE CCAMI EM H ₂ O/D ₂ O 90/10 v/v A 21°C.	165
FIGURA A31 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ³¹ P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ E ~1,2 mg DE CAAMI EM H ₂ O/D ₂ O 90/10 v/v A 21°C.	165

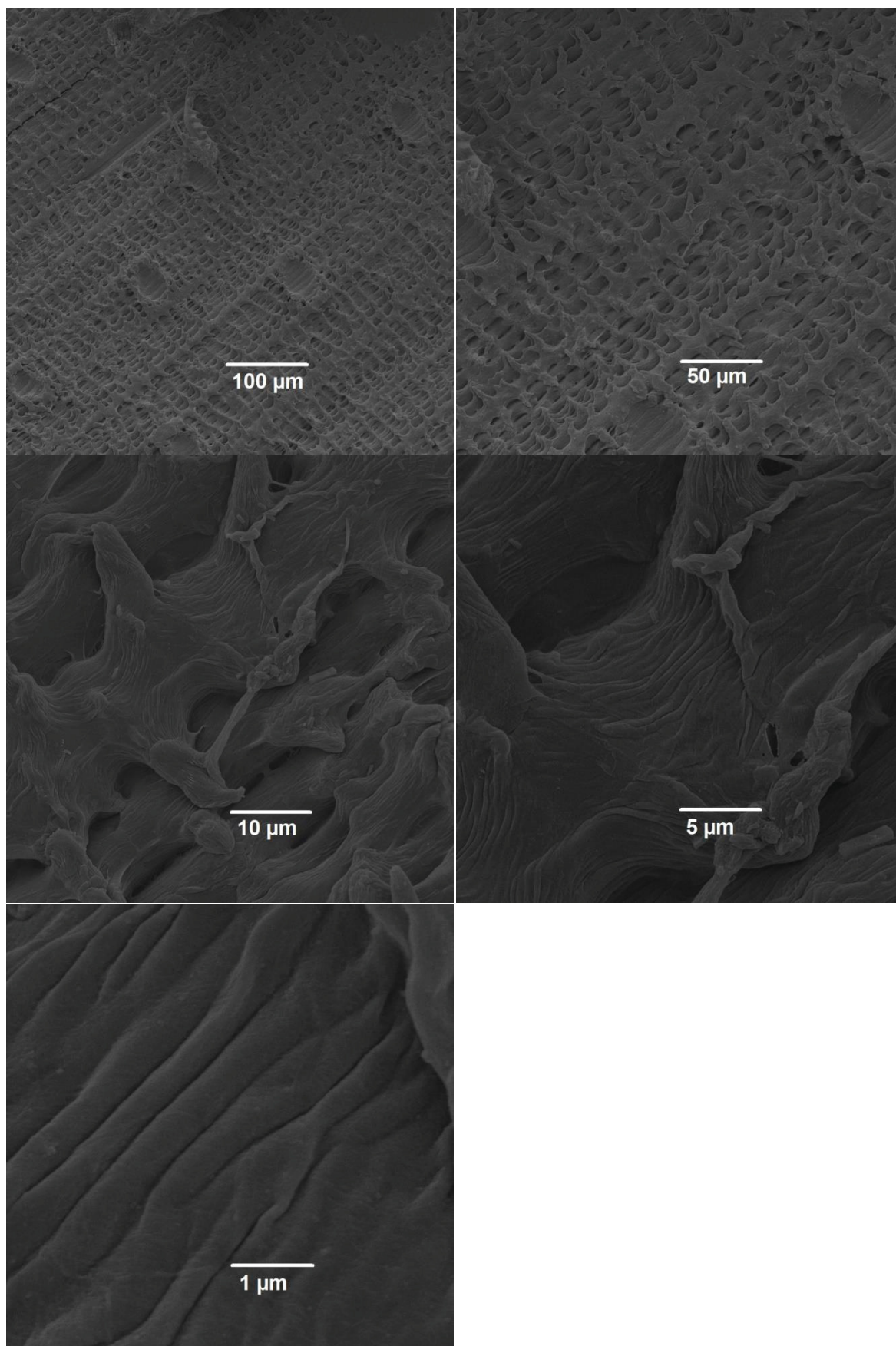
FIGURA A32 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$ E ~1,2 mg DE CCAMI EM H $_2$ O/D $_2$ O 90/10 v/v A 21°C.	166
FIGURA A33 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$ E ~1,2 mg DE CAAMI EM ACN/ACN-D $_3$ À 21°C APÓS 1, 2 E 7 DIAS E APÓS 8 DIAS EM H $_2$ O/D $_2$ O APÓS LAVAGEM DA AMOSTRA, TODOS A 21°C.	166
FIGURA A34 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$ E ~1,2 mg DE CCAMI EM ACN/ACN-D $_3$ À 21°C APÓS 1, 2 E 7 DIAS E APÓS 8 DIAS EM H $_2$ O/D $_2$ O APÓS LAVAGEM DA AMOSTRA, TODOS A 21°C.	167
FIGURA A35 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^1H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO PARAOXON $7,29 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$ E ~1,2 mg DE CAAMI EM H $_2$ O/D $_2$ O 90/10 v/v, A 21°C.	167
FIGURA A36 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^1H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO PARAOXON $7,29 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$ E ~1,2 mg DE CCAMI EM H $_2$ O/D $_2$ O 90/10 v/v, A 21°C.	168

FIGURA A1 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CA.



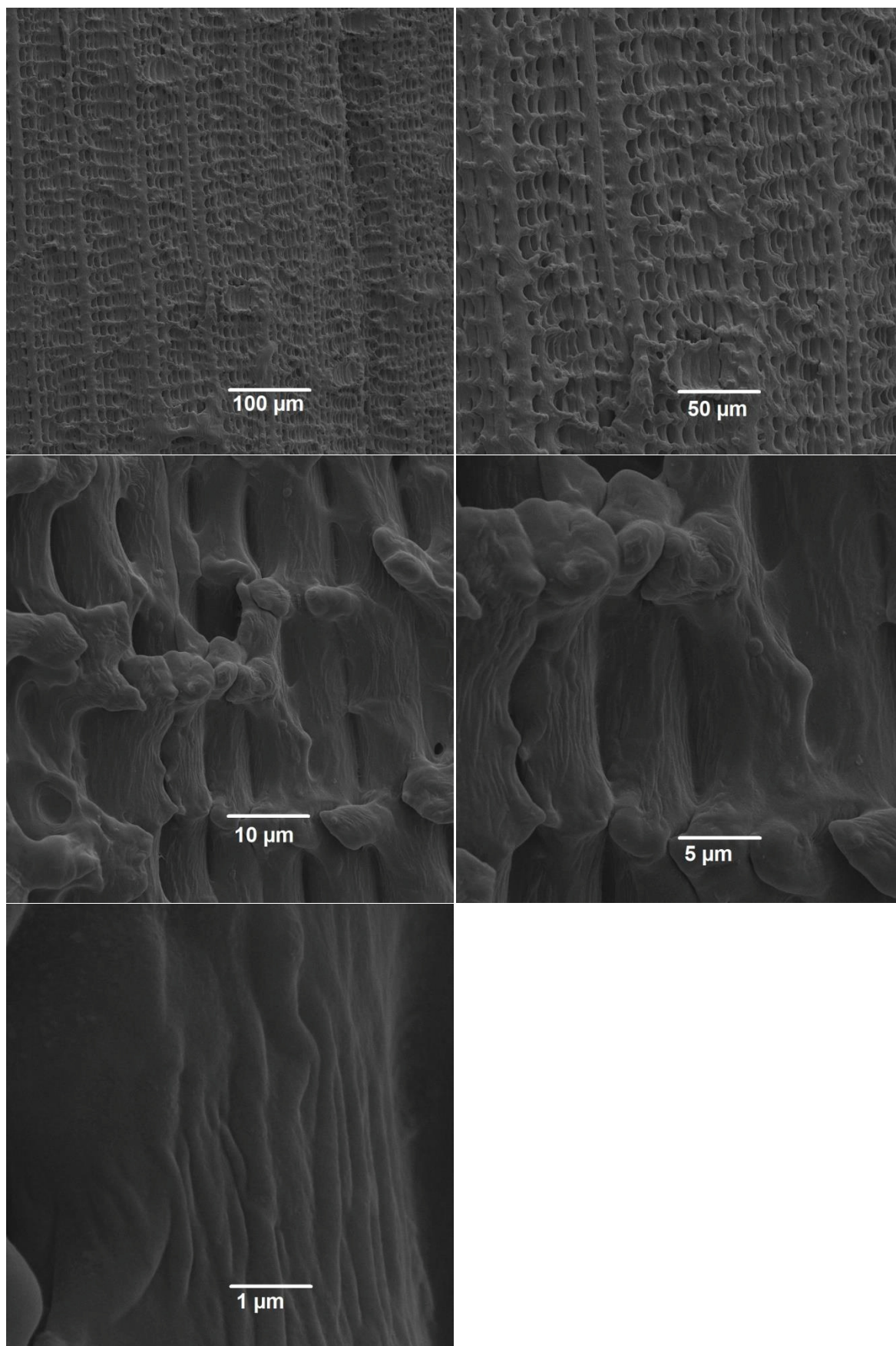
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A2 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CANaOH.



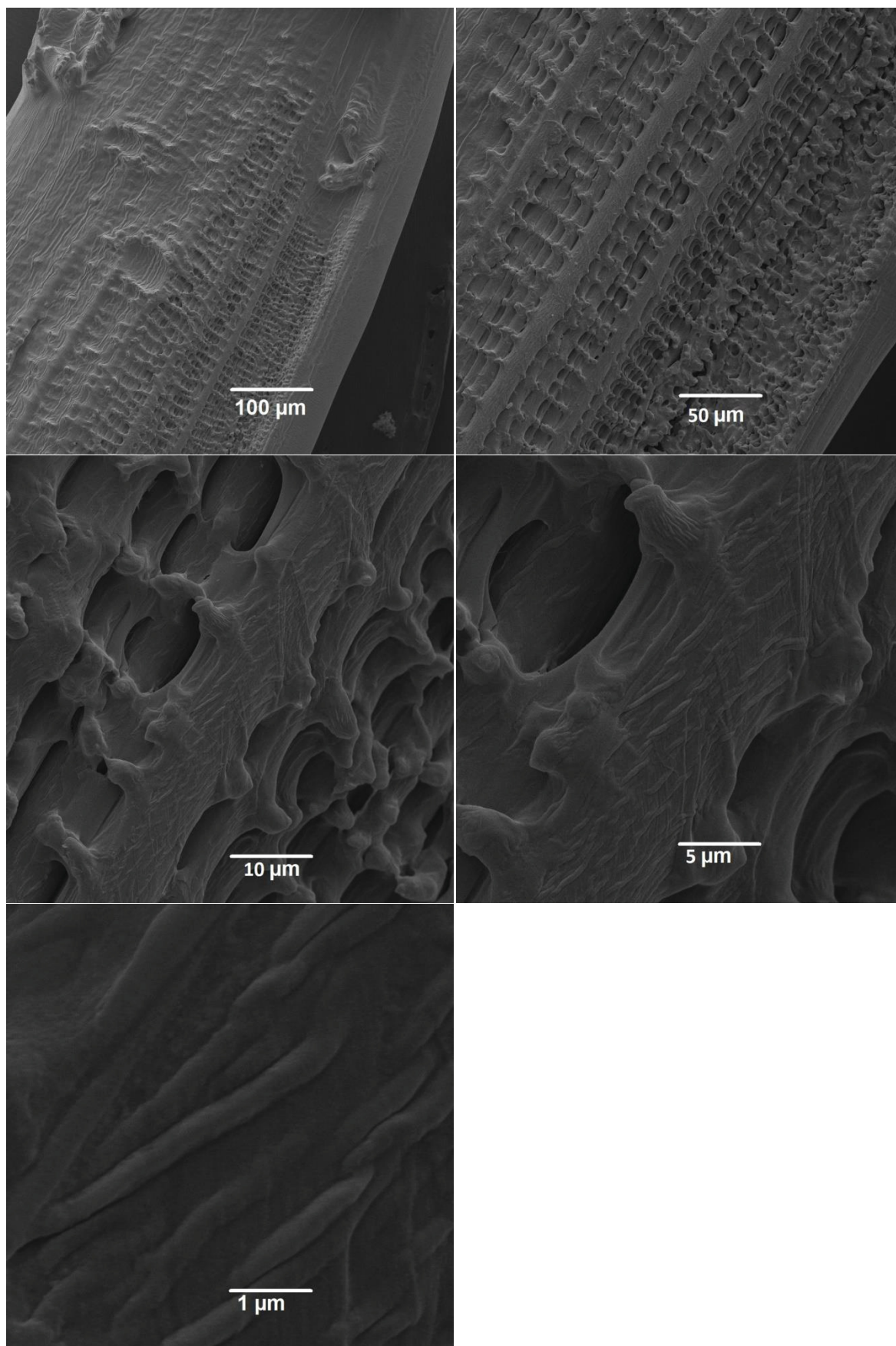
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A3 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CACN.



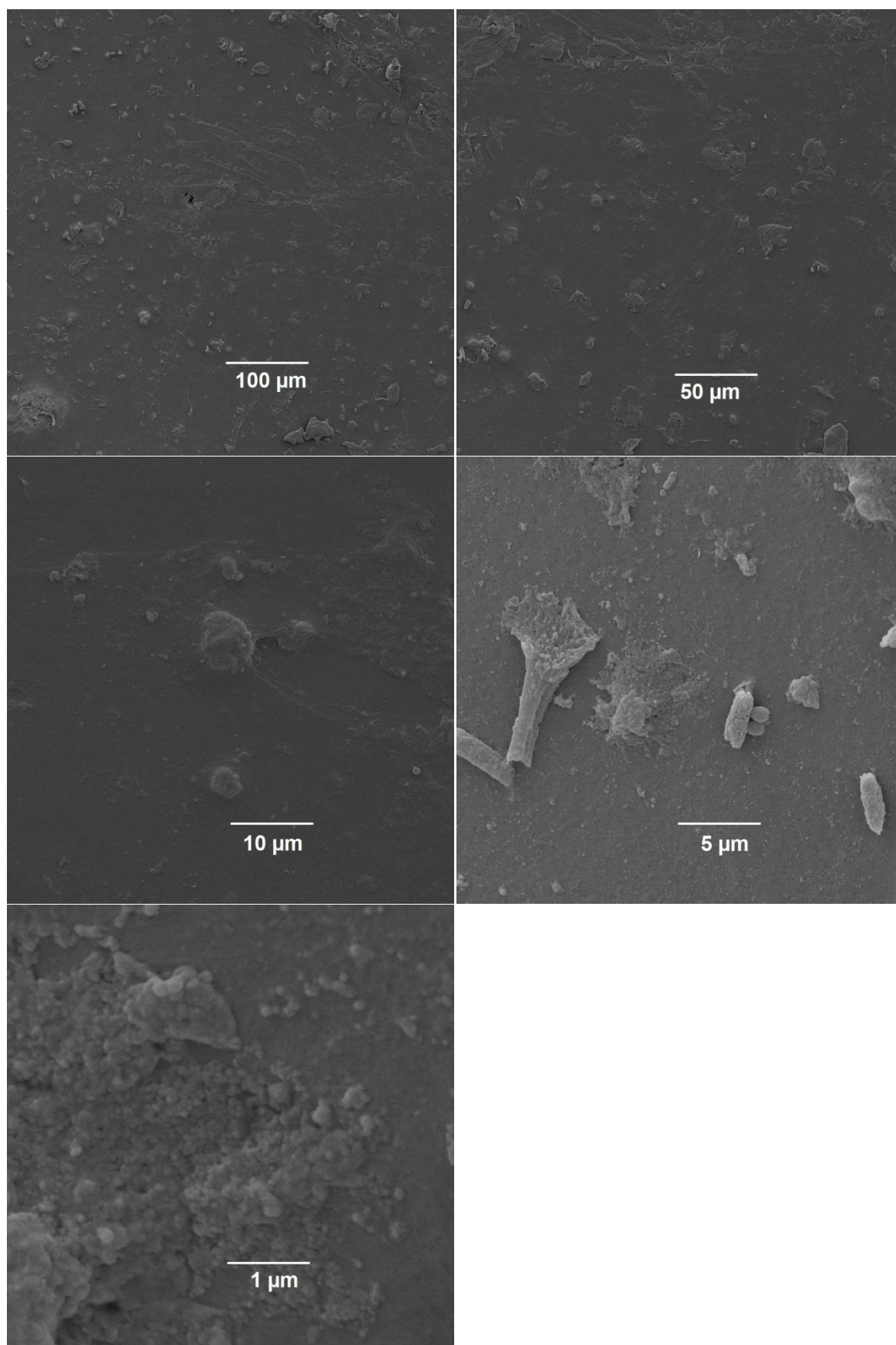
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A4 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CAAMI.



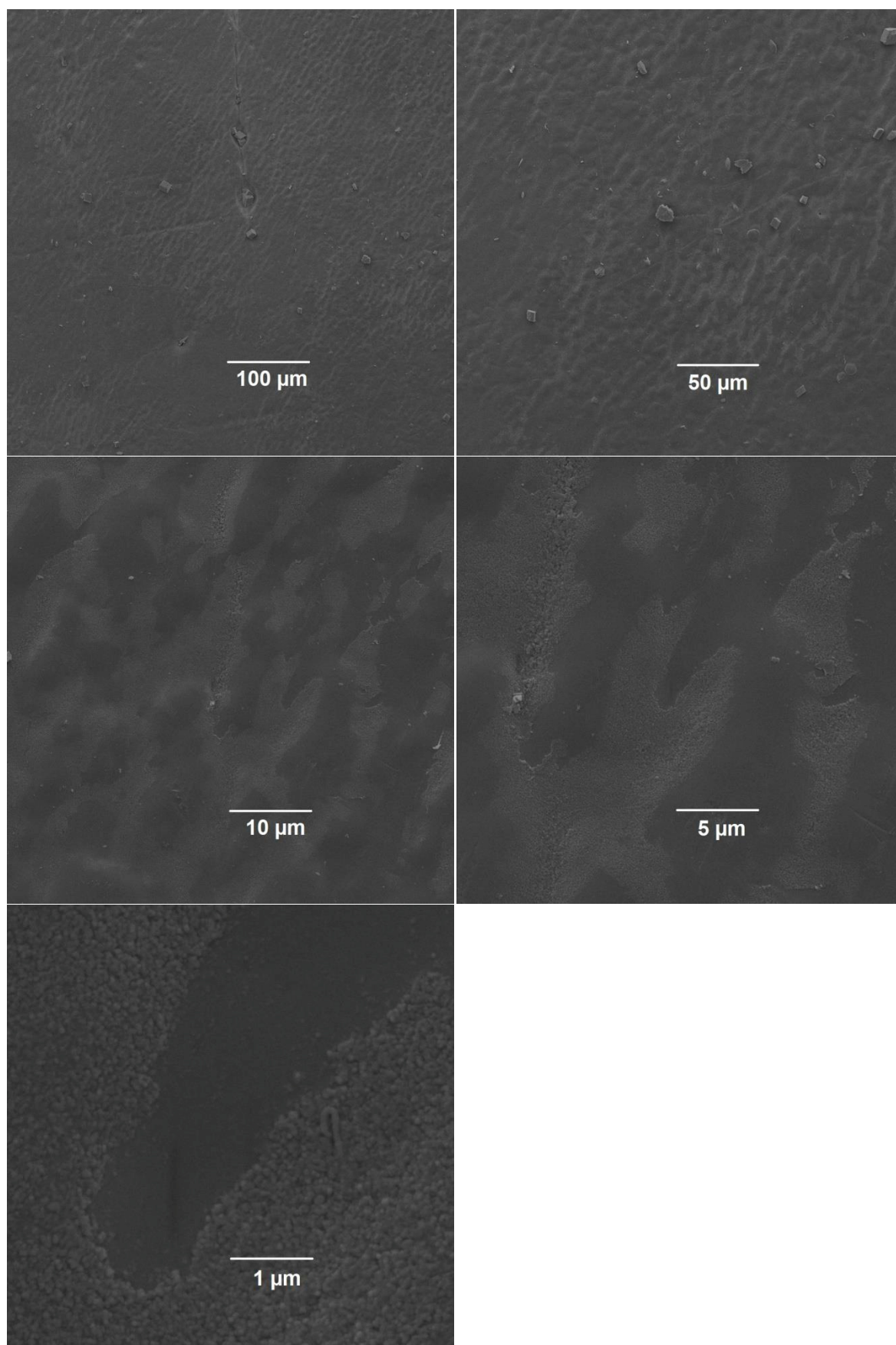
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A5 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CC.



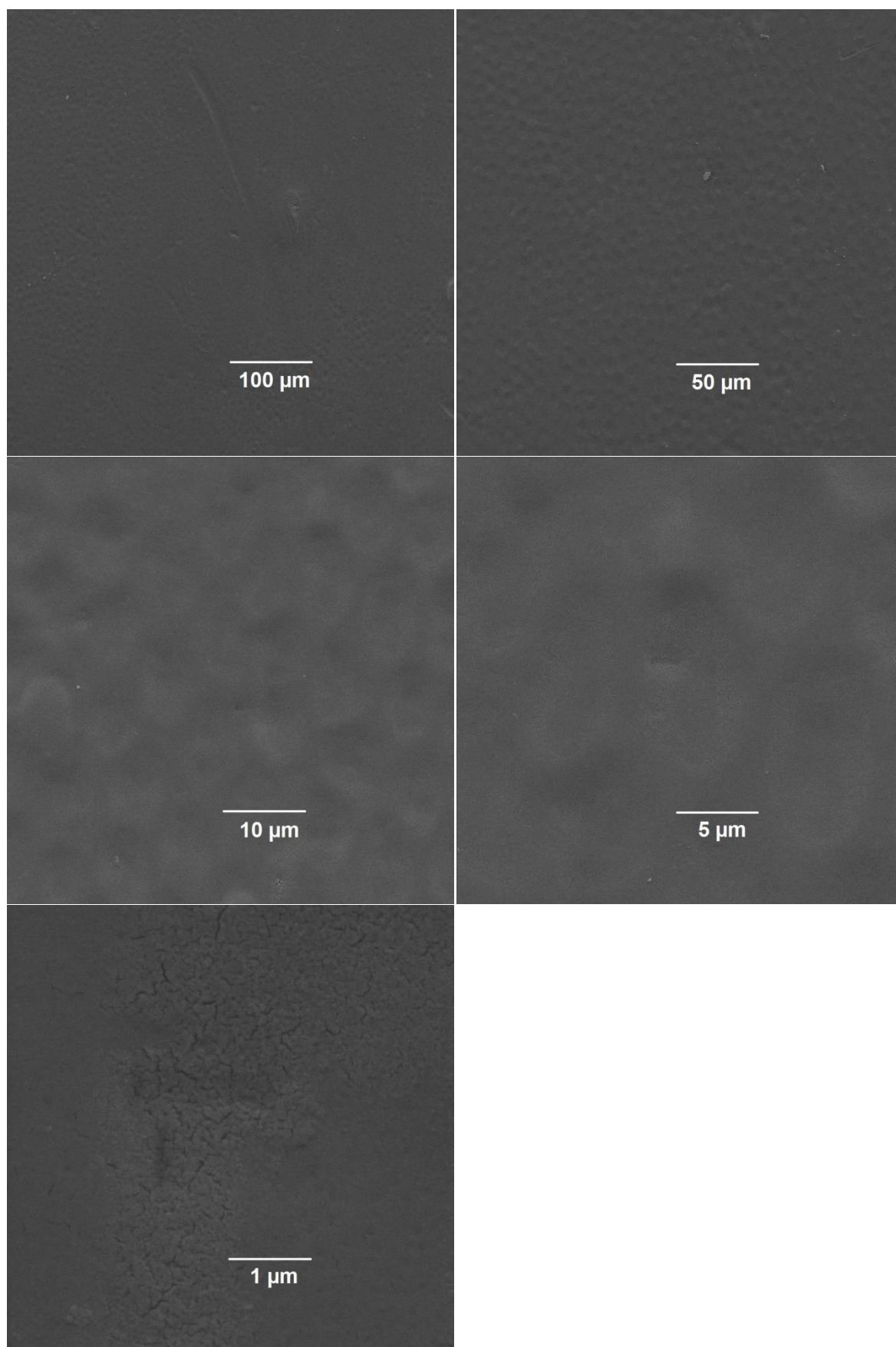
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A6 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CCNaOH.



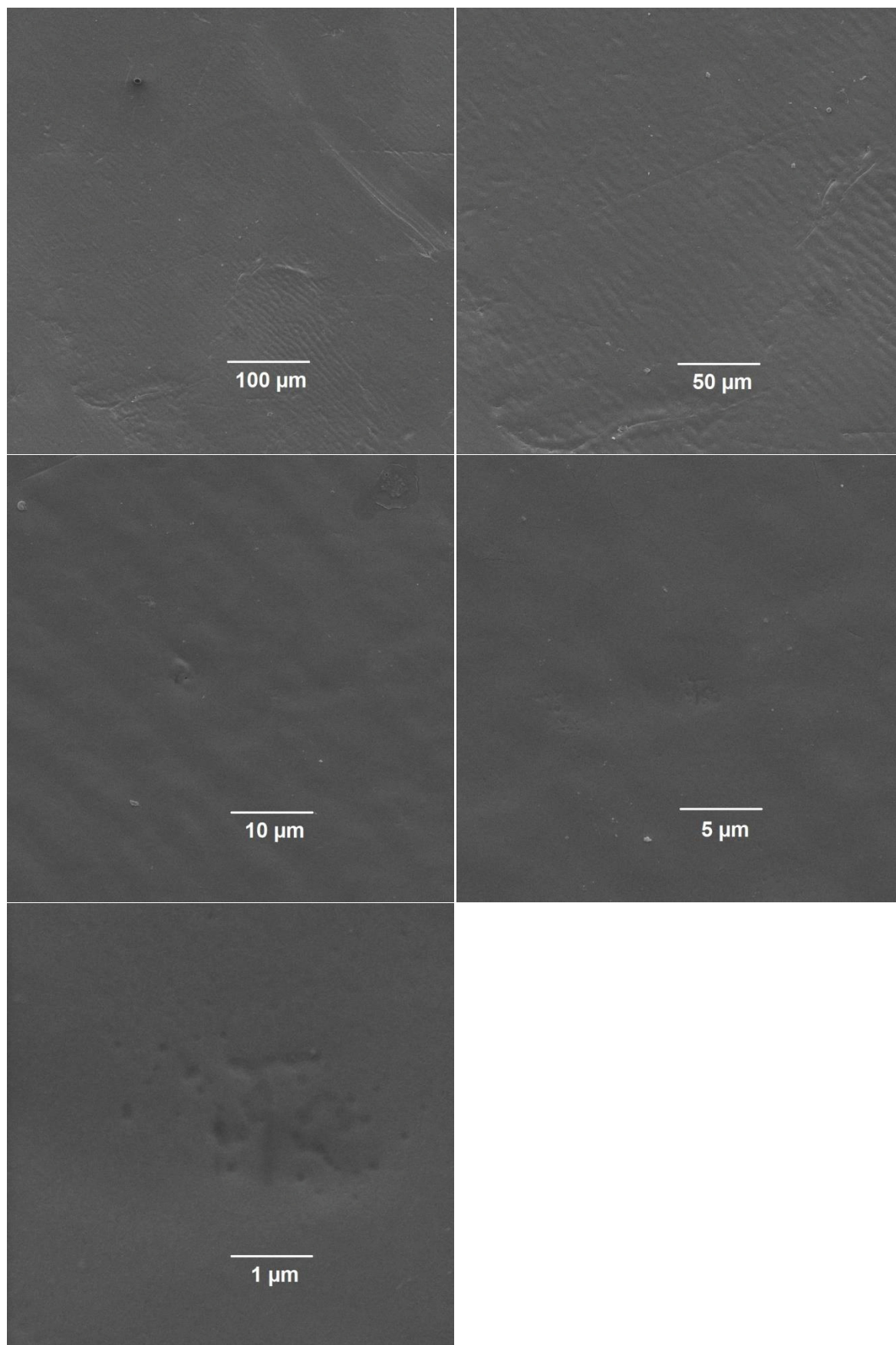
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A7 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CCCN.



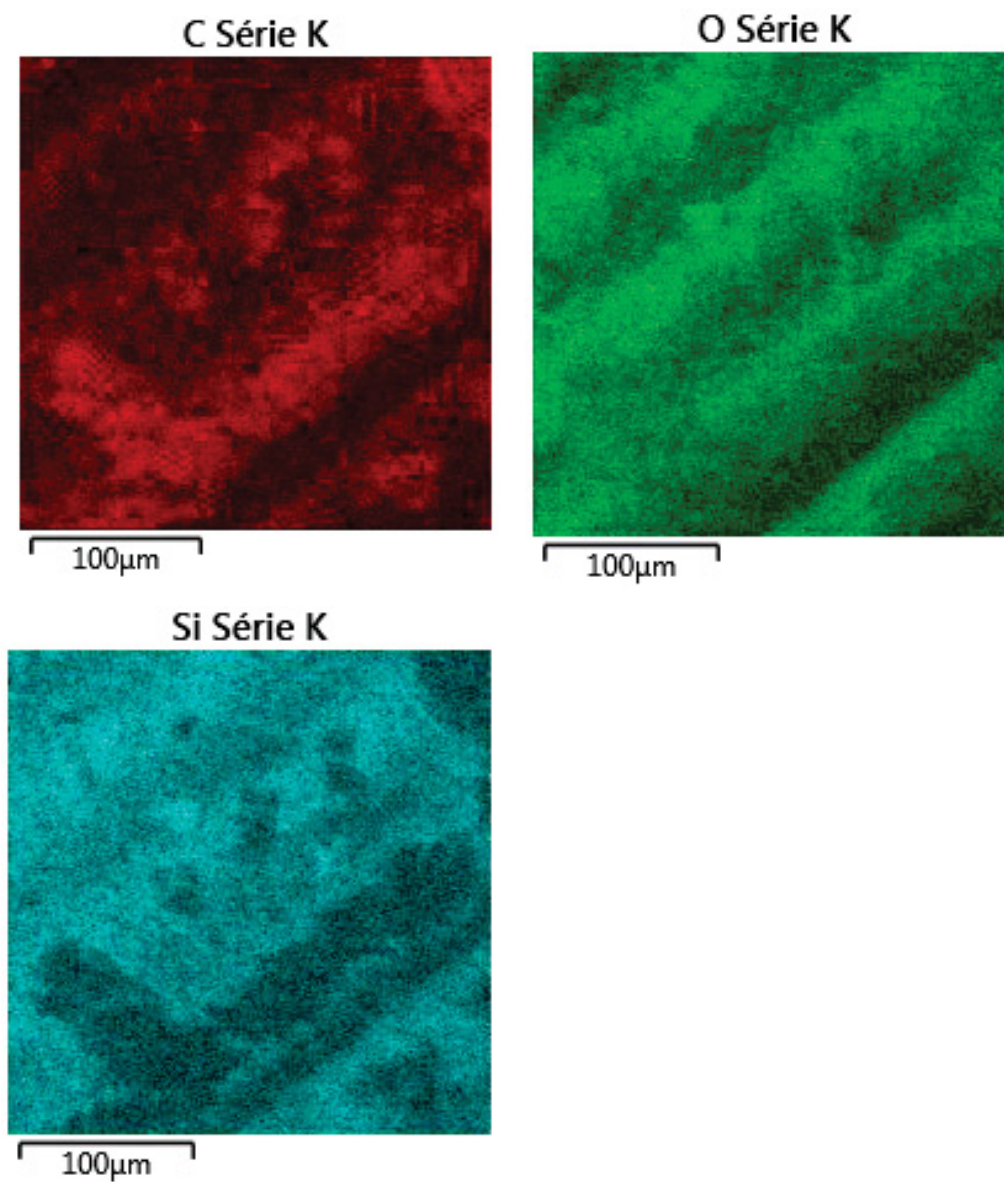
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A8 – IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA CCAMI.



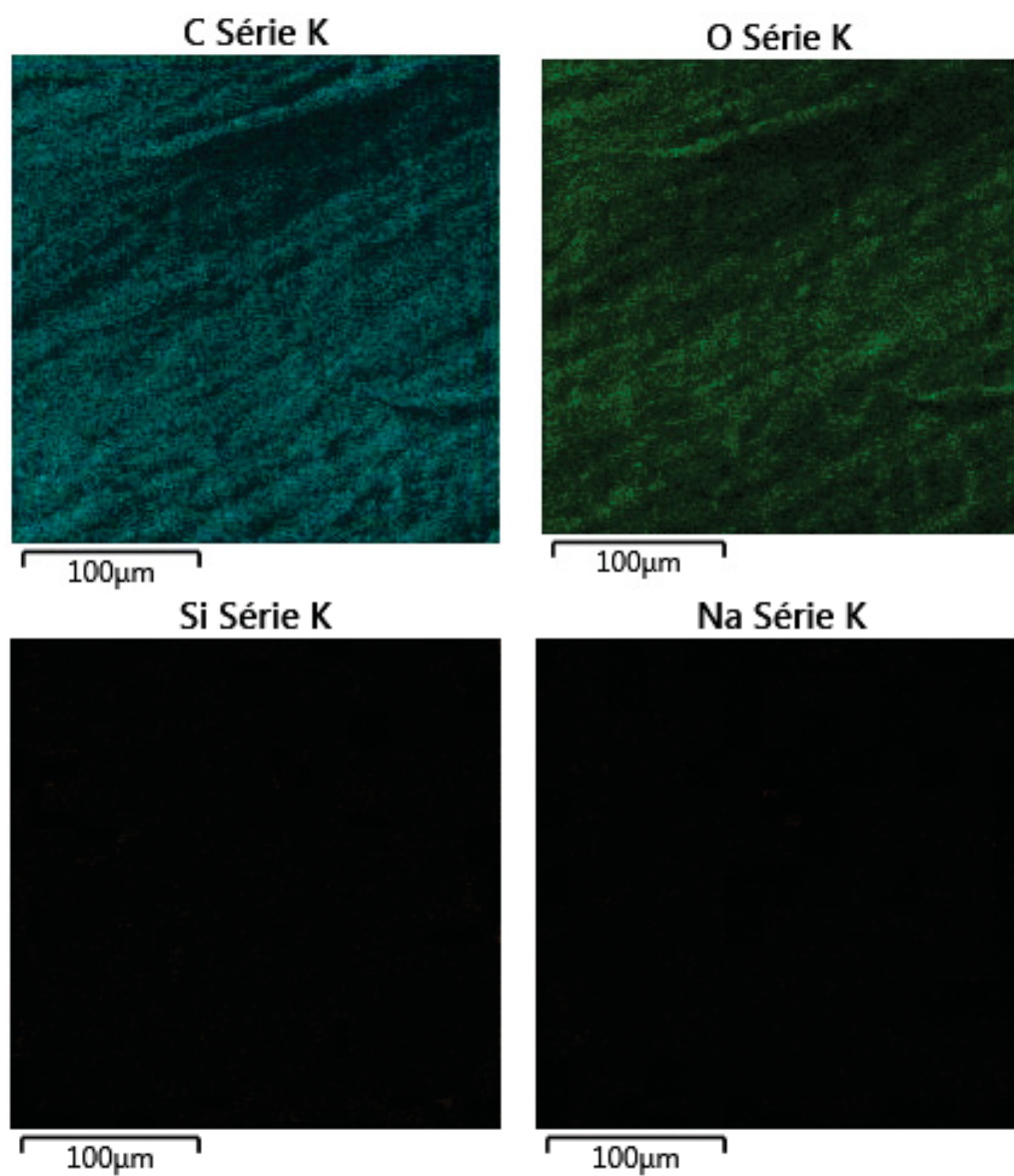
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A9 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, Si E Na SÉRIE K PARA CA.



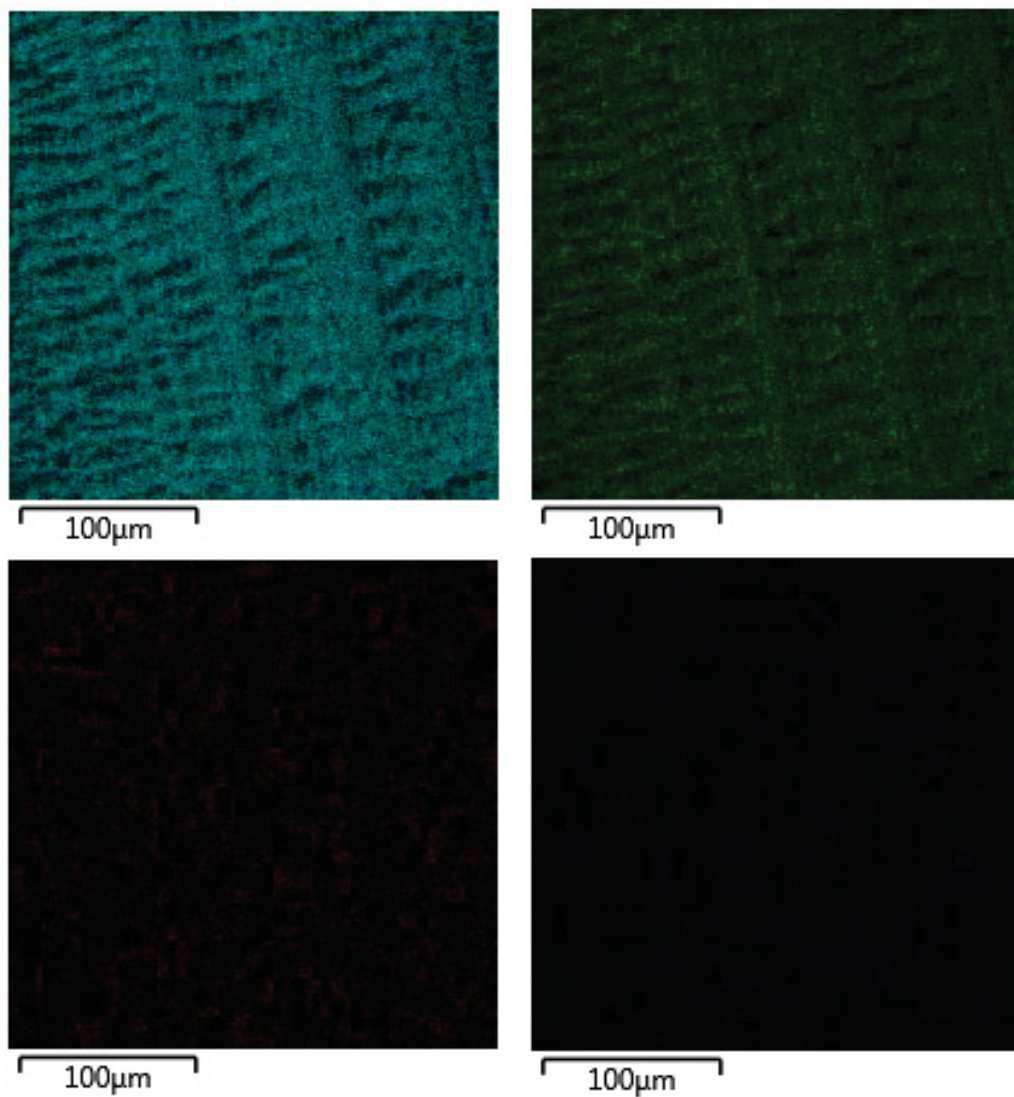
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A10 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, Si E Na SÉRIE K PARA CANaOH.



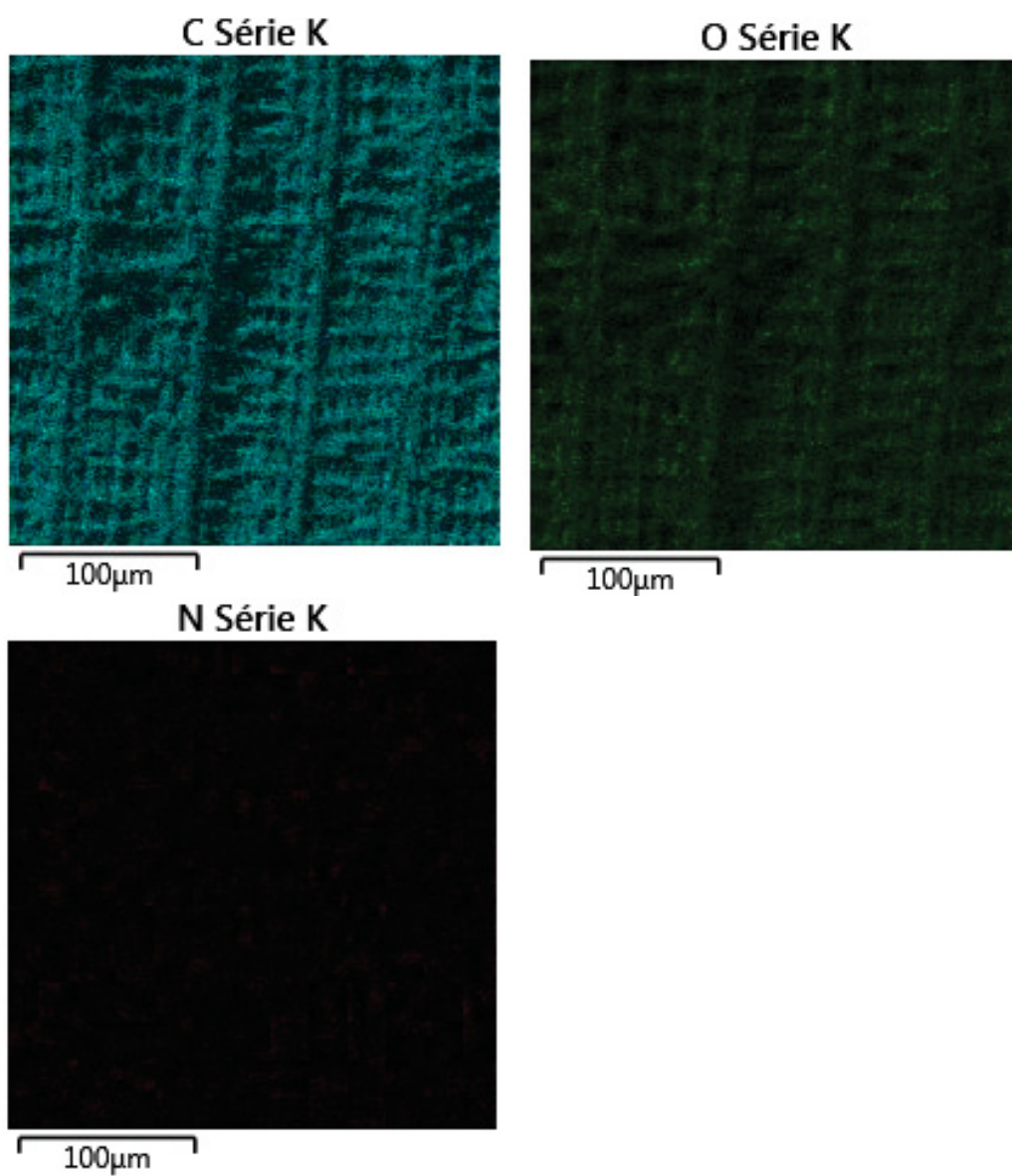
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A11 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, N E Na SÉRIE K PARA CACN.



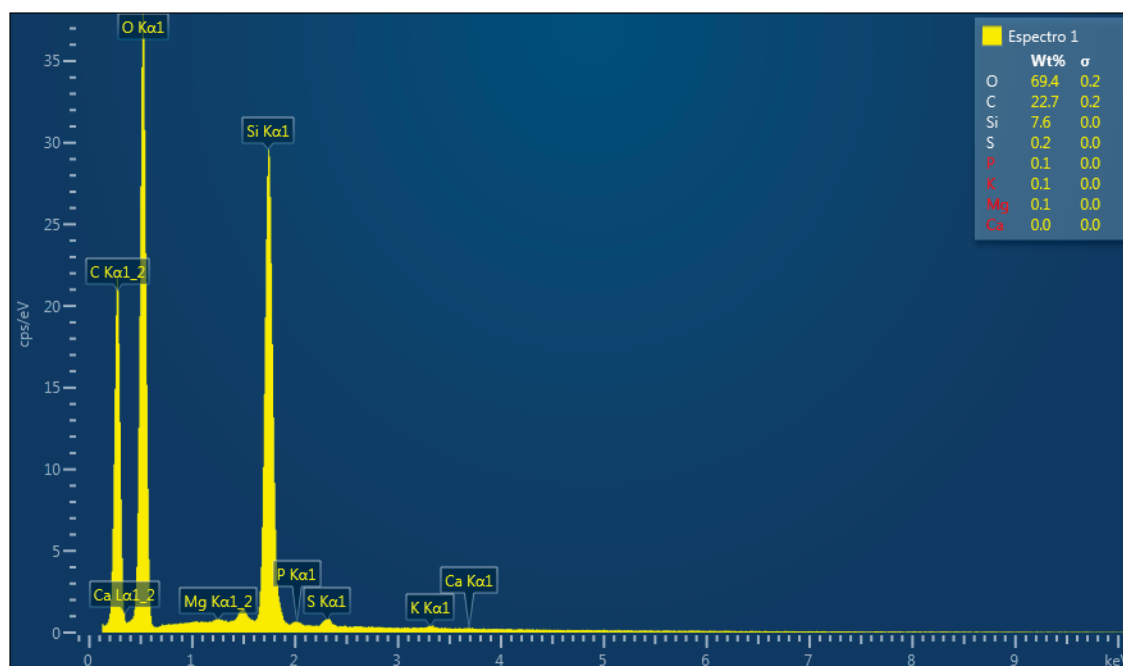
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A12 – IMAGENS DE EDS PARA C, O E N SÉRIE K PARA CAAMI.



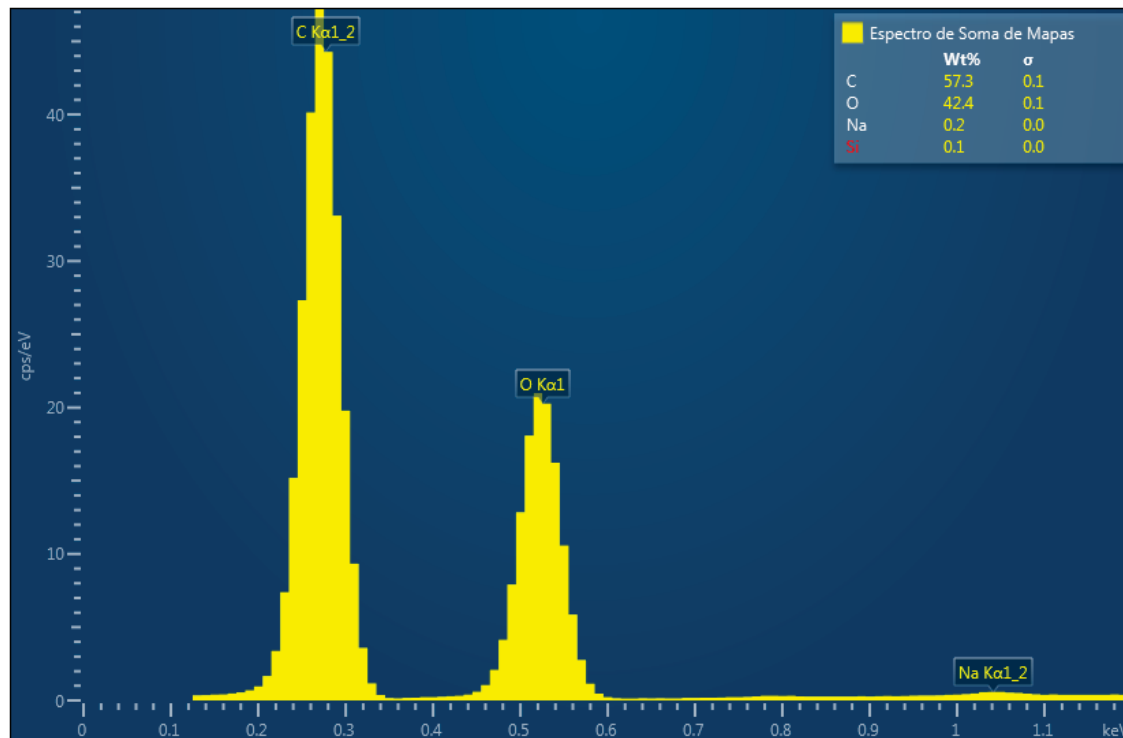
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A13 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CA.



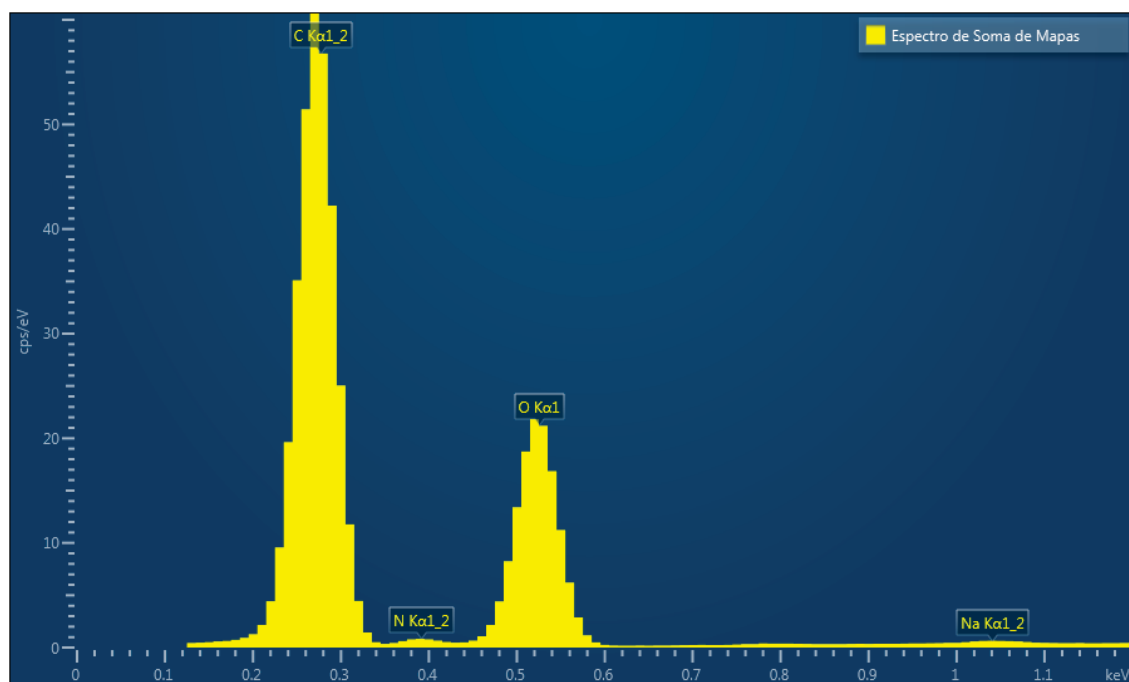
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A14 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CANaOH.



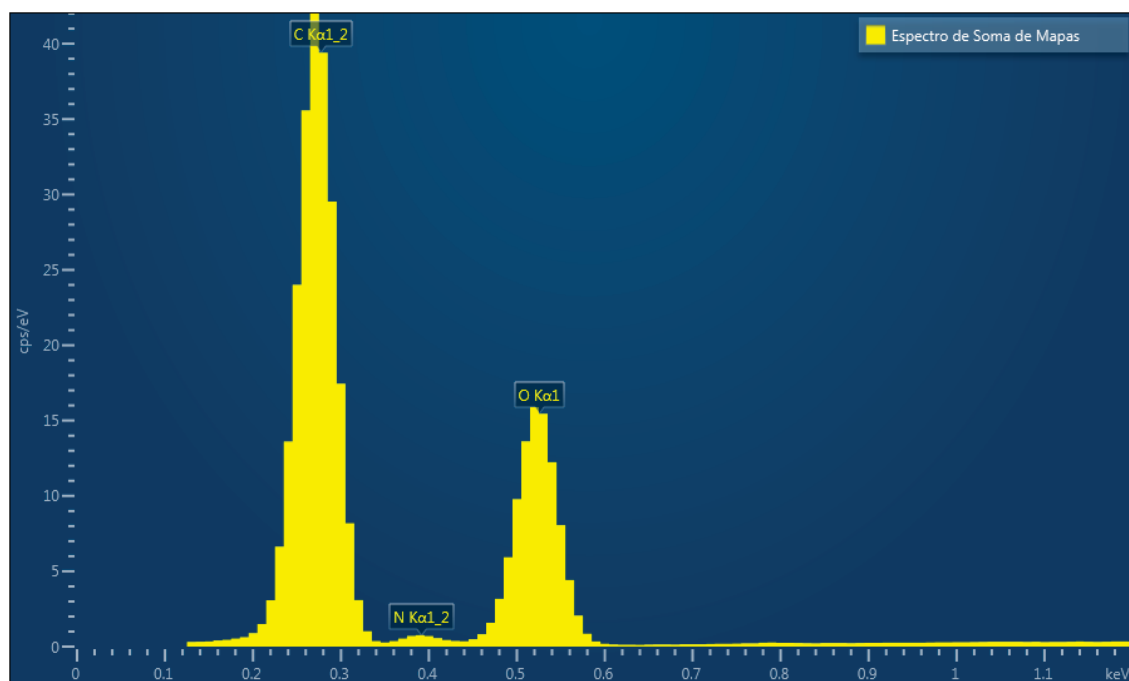
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A15 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CACN.



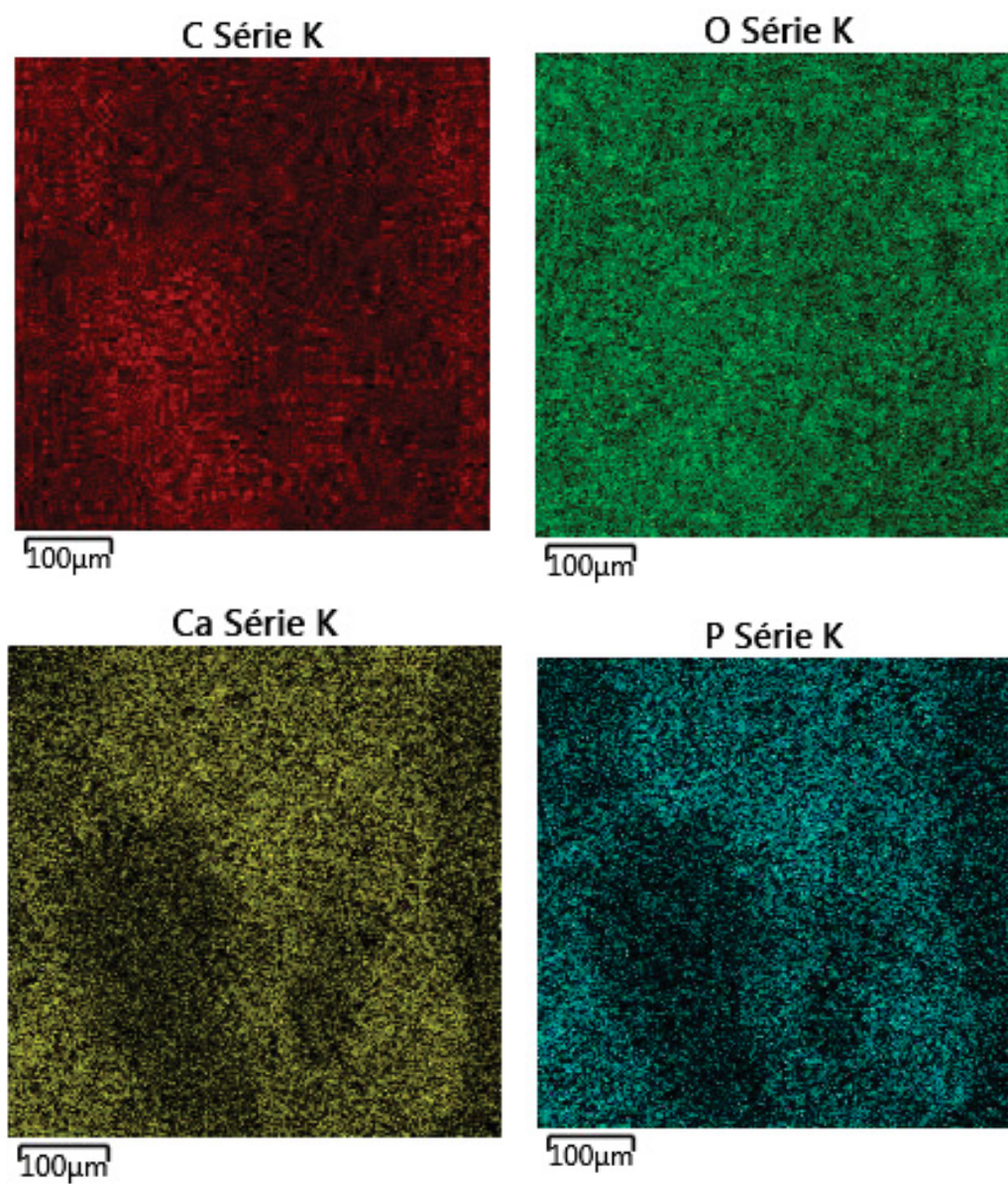
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A16 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CAAMI.



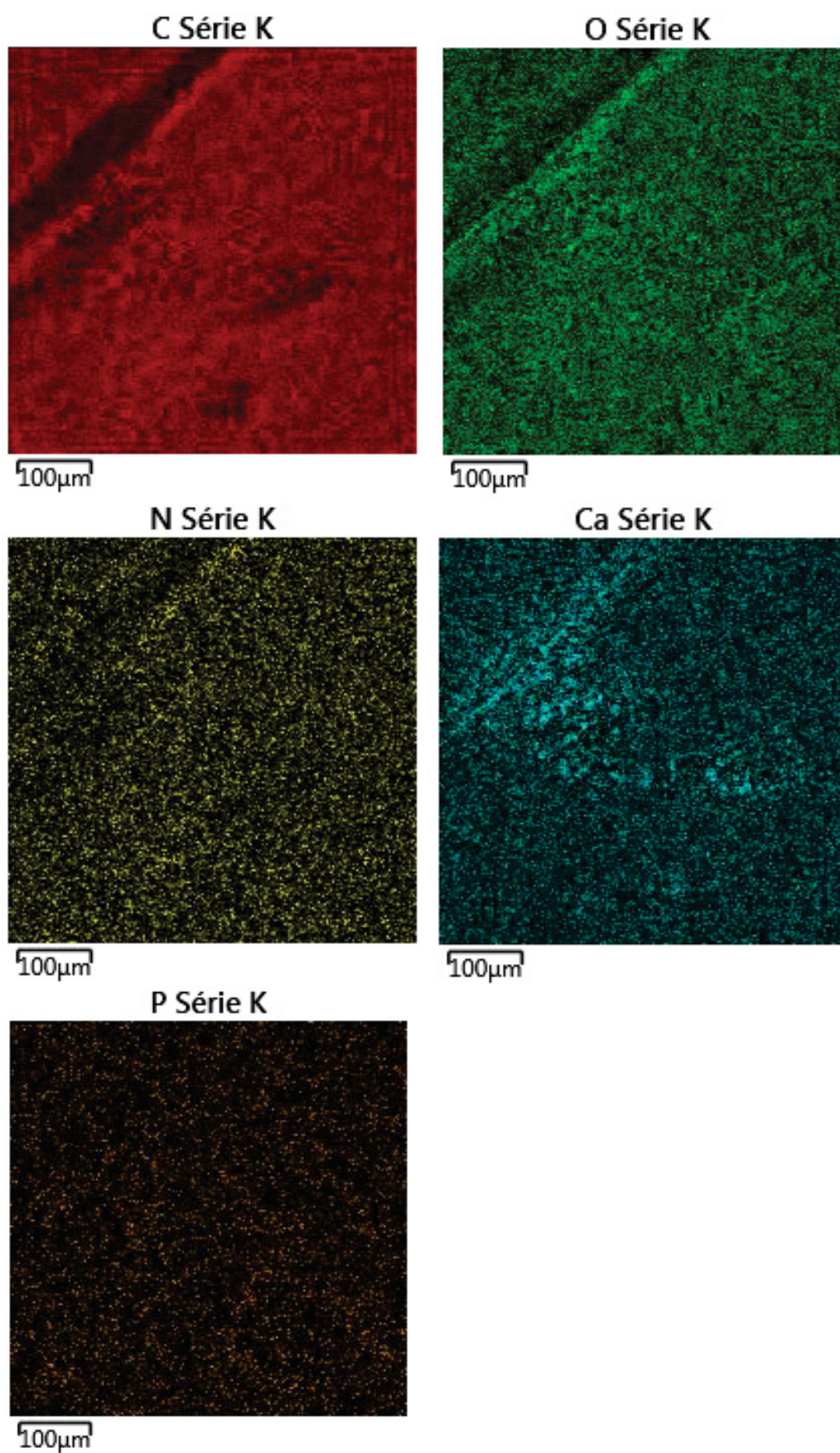
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A17 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, Ca E P NA SÉRIE K PARA CC.



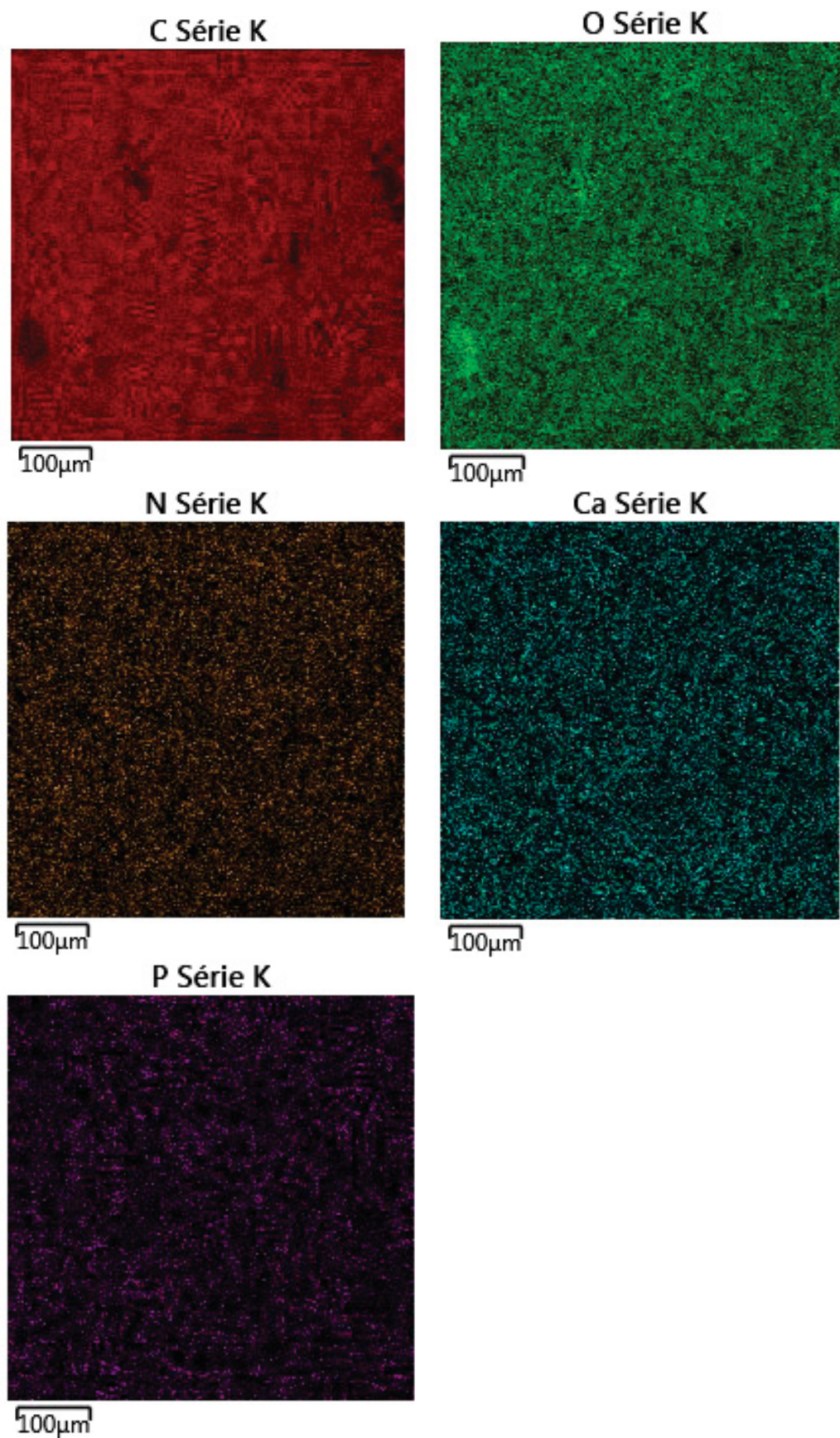
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A18 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, N, Ca E P SÉRIE K PARA CCNaOH.



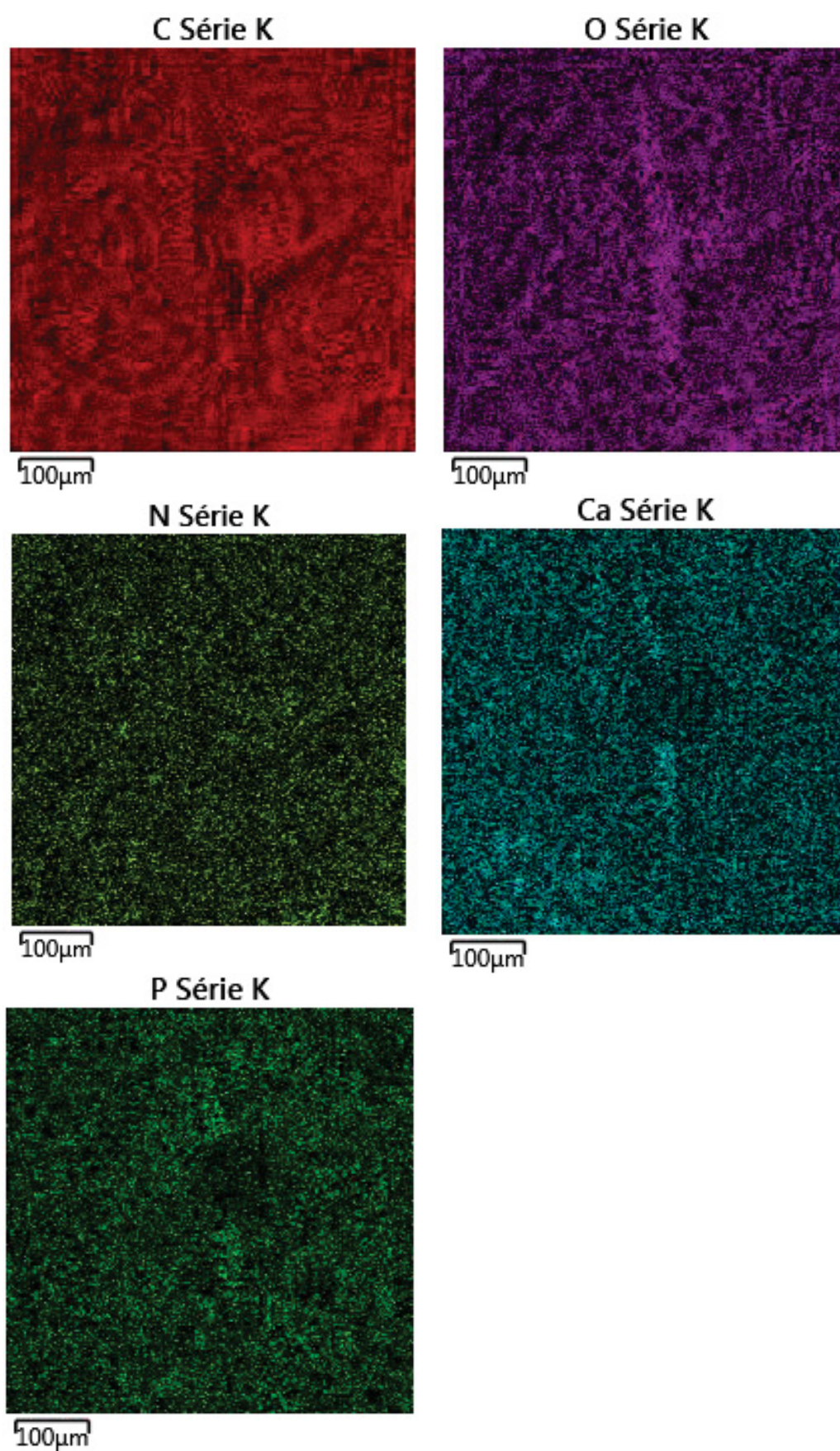
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A19 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, N, Ca E P SÉRIE K PARA CCCN.



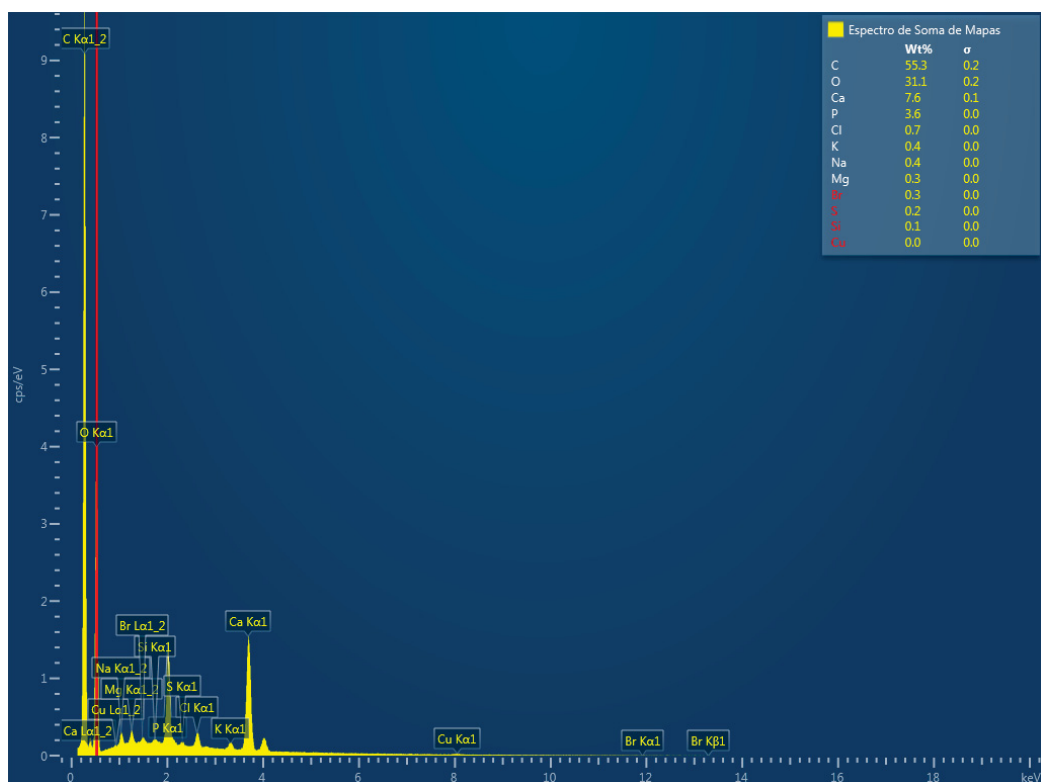
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A20 – IMAGENS DE EDS PARA C, O, N, Ca E P SÉRIE K PARA CCAMI.



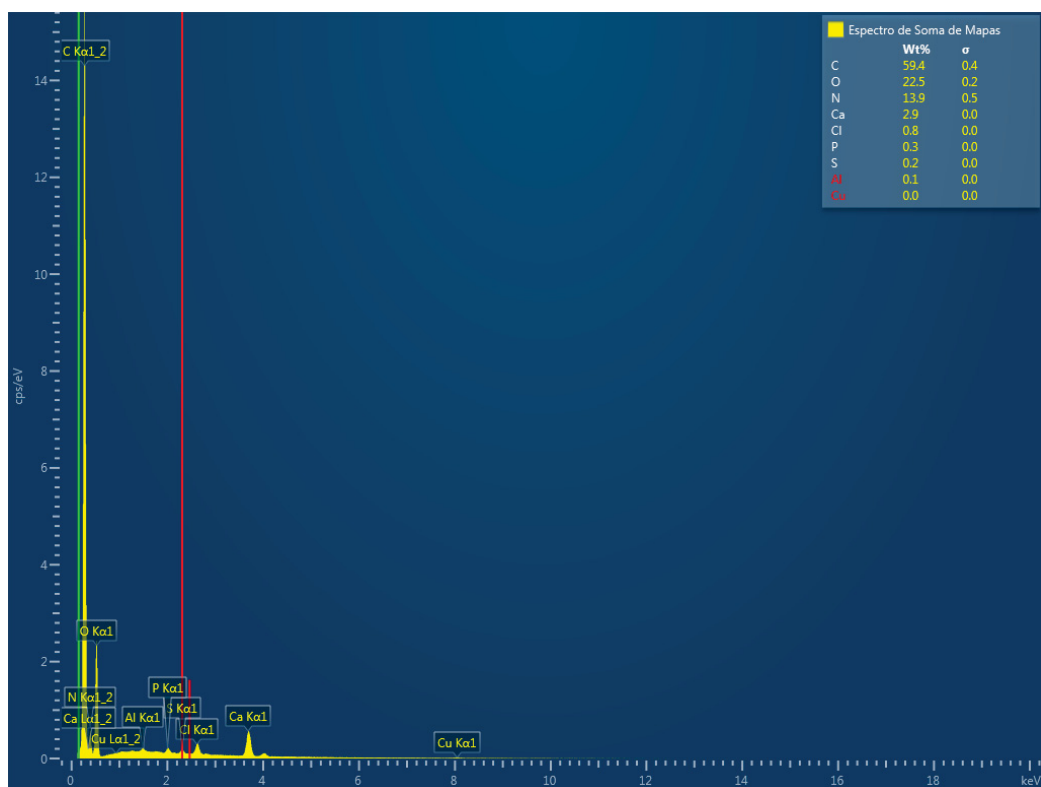
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A21 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CC.



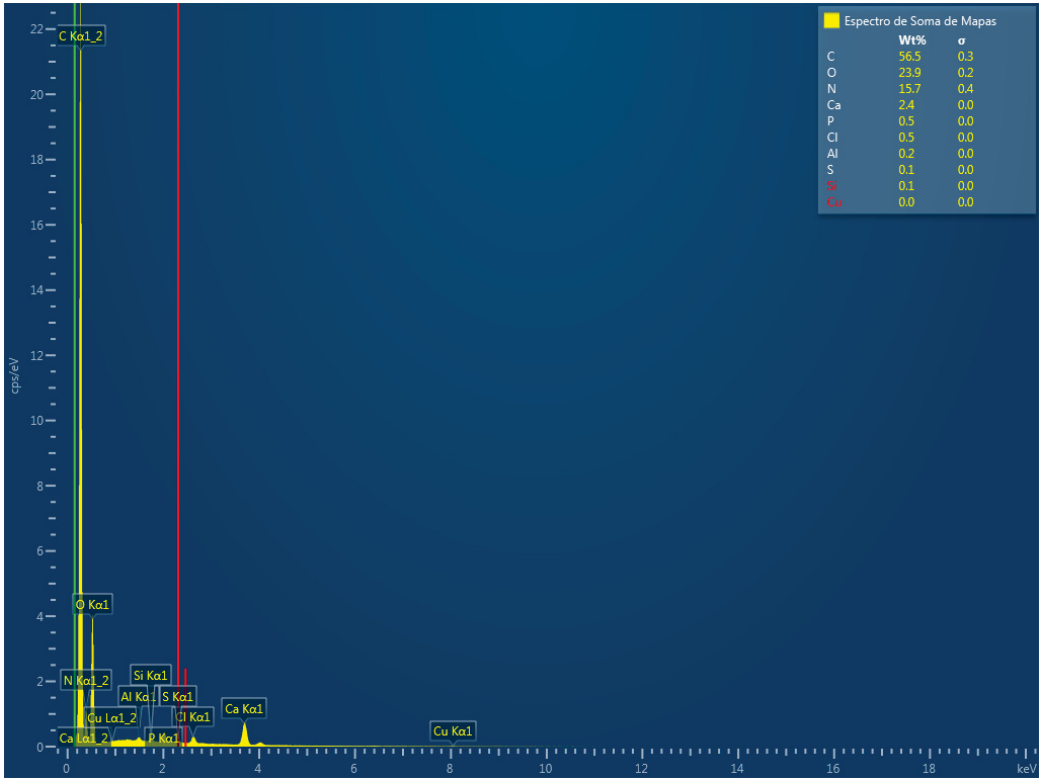
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A22 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CCNaOH.



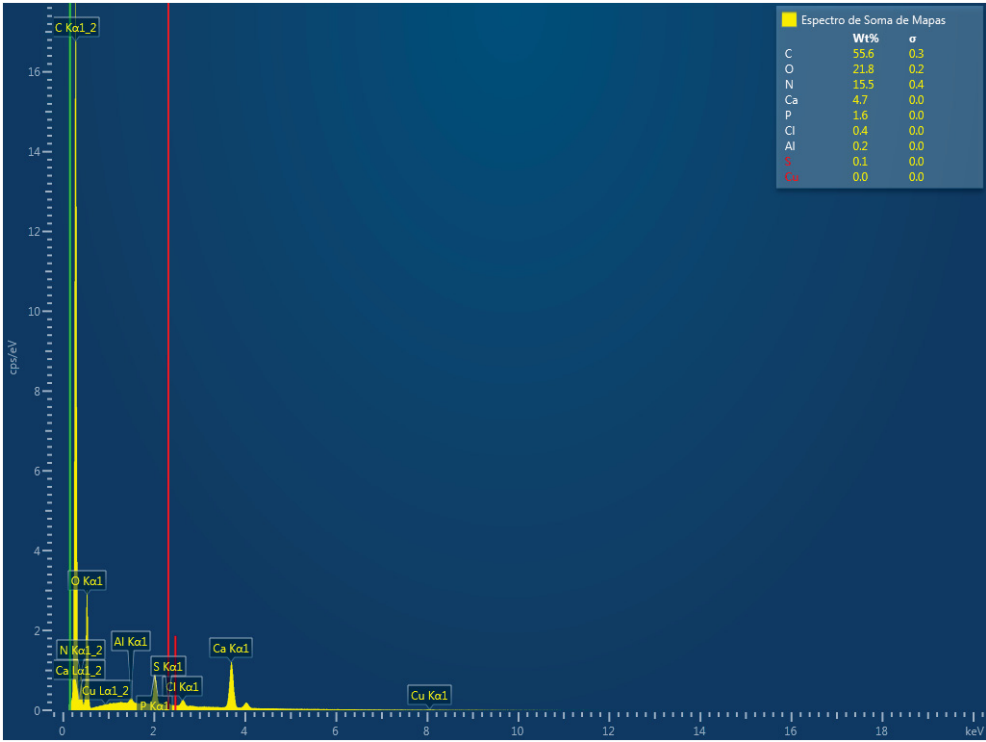
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A23 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CCCN.



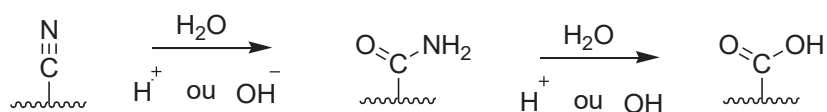
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A24 – ESPECTRO DE EDS PARA A AMOSTRA CCAMI.

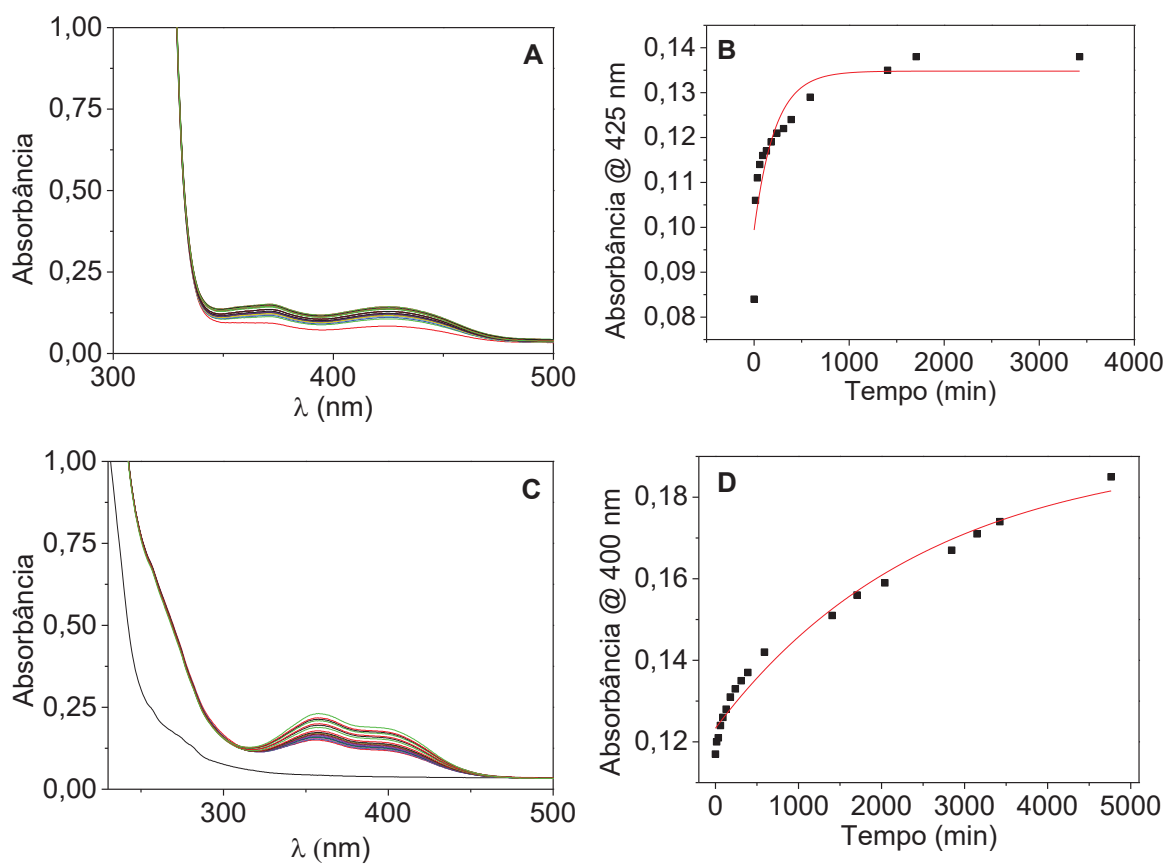


FONTE: O autor (2023).

FIGURA A25 – ESQUEMA DE HIDRÓLISE DE NITRILA À AMIDA E À ÁCIDO CARBOXÍLICO.

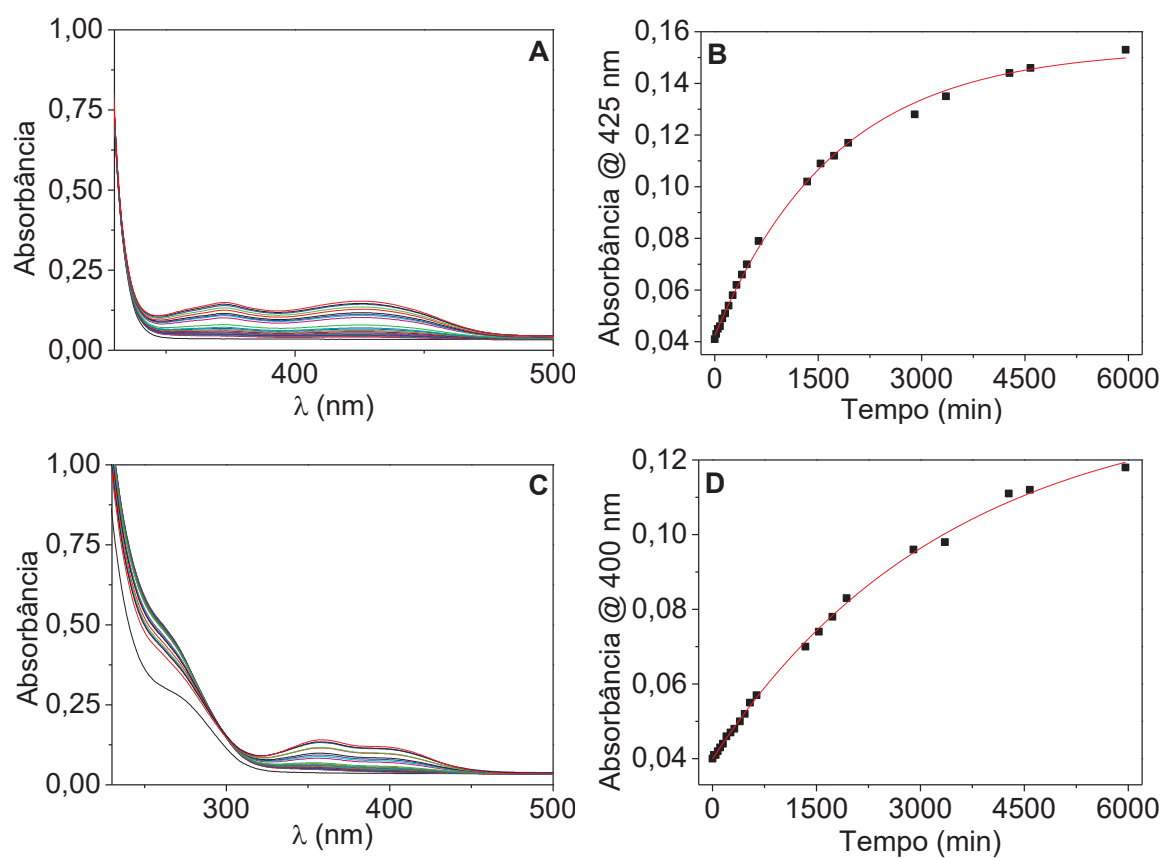


FONTE: O autor (2023).

FIGURA A26 – ESPECTROS DE UV-VIS E PERFIS CINÉTICOS DA REAÇÃO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 5 \text{ mg}$ DE CAAMI EM ACETONA (A E B) E ETANOL (C E D), RESPECTIVAMENTE, A 21°C .

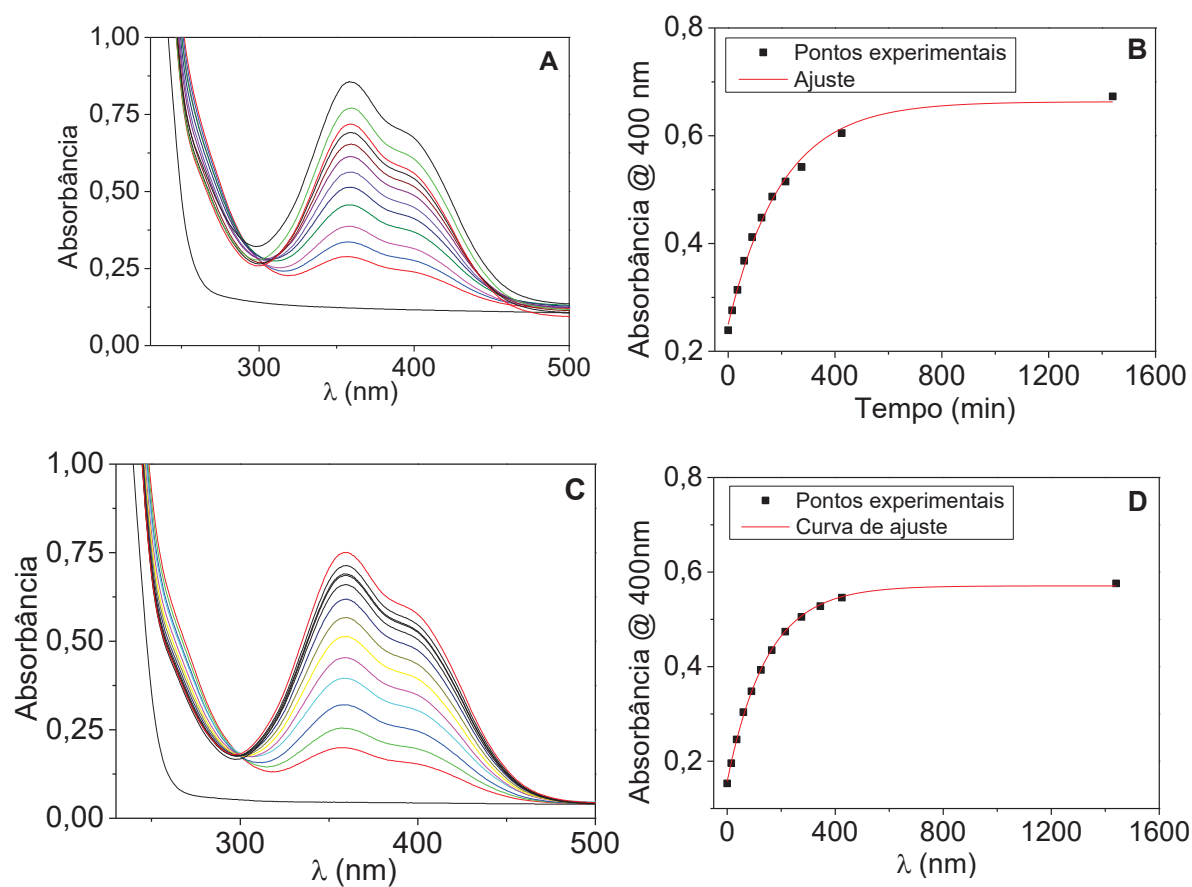
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A27 – ESPECTROS DE UV-VIS E PERFIS CINÉTICOS DA REAÇÃO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 5 \text{ mg}$ DE CCAMI EM ACETONA (A E B) E ETANOL (C E D), RESPECTIVAMENTE, A 21°C .



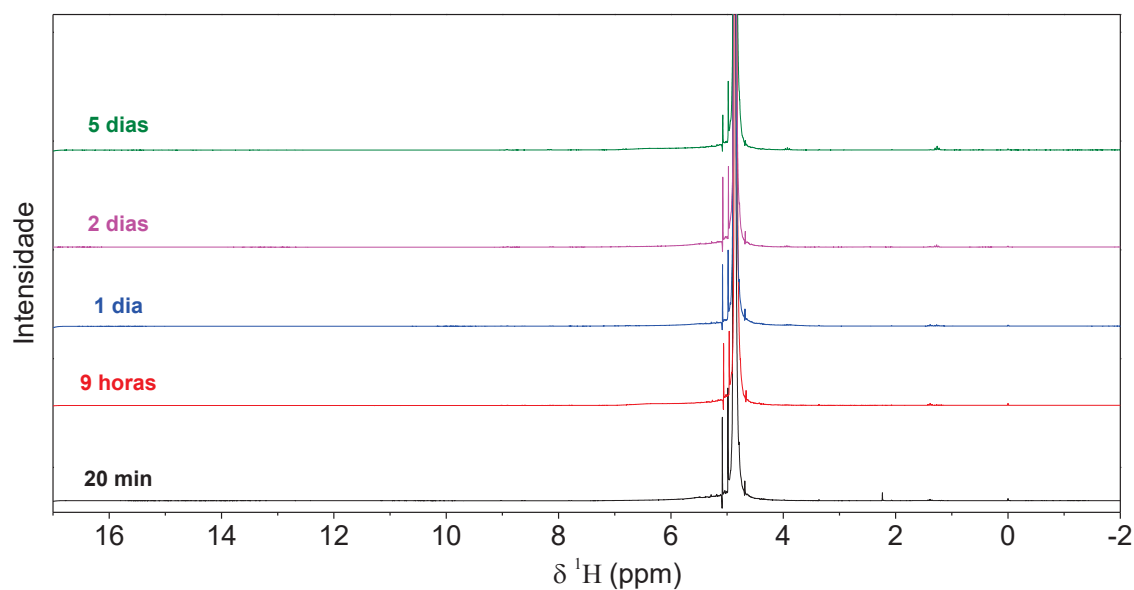
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A28 – ESPECTROS DE UV-VIS E PERFIS CINÉTICOS DA REAÇÃO ENTRE O DEDNPP $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 5 \text{ mg}$ DE CAAMI EM MEIO AQUOSO PH 8,50 APÓS A REAÇÃO NOS SOLVENTES ACETONA (A E B) E ETANOL (C E D), RESPECTIVAMENTE, A 21°C .



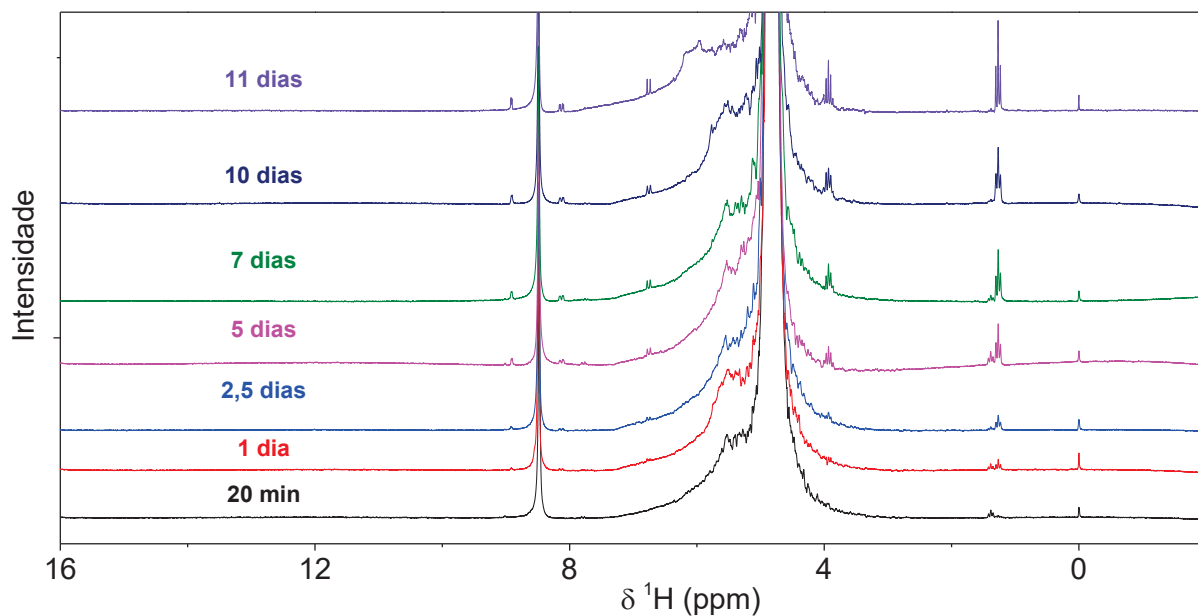
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A29 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^1H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v A 21°C .



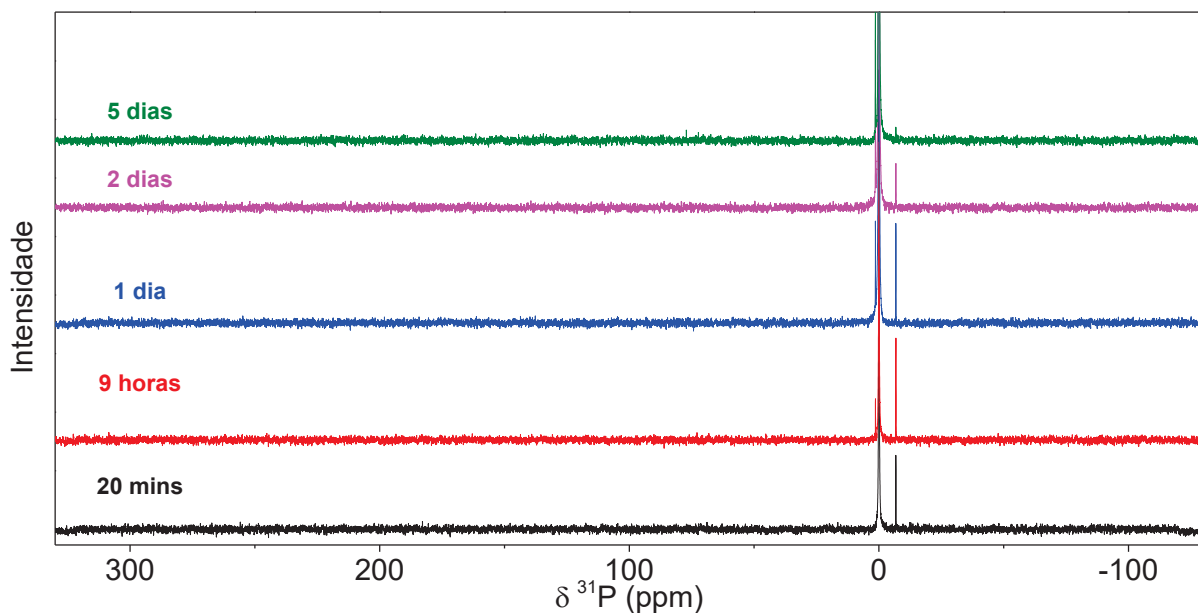
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A30 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^1H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v A 21°C .



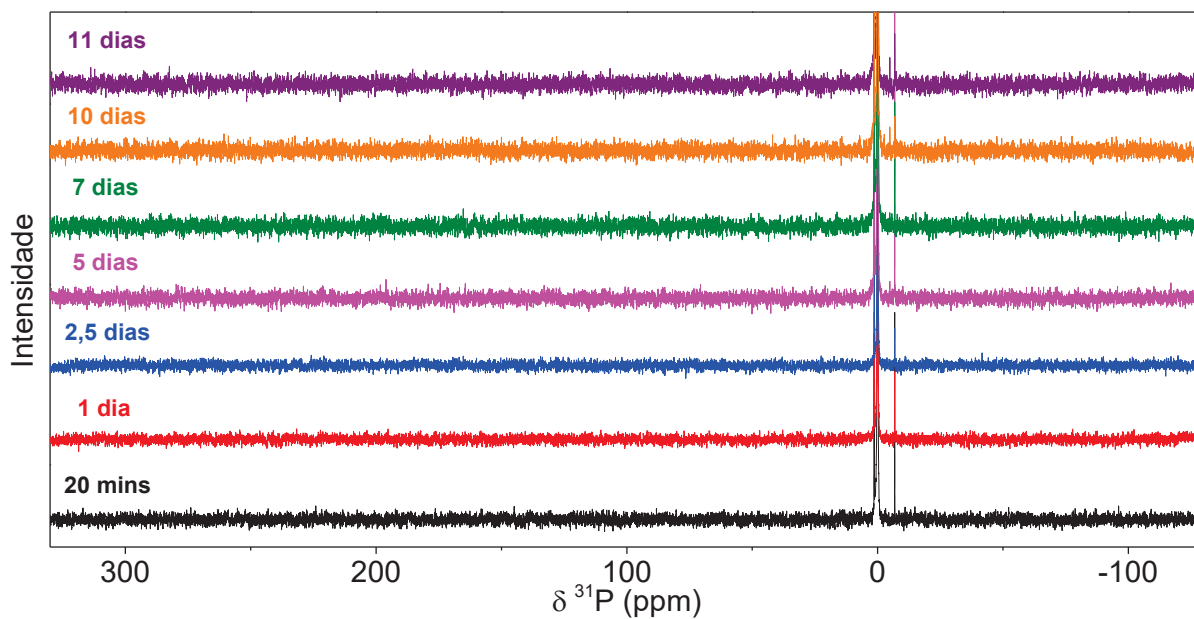
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A31 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v A 21°C .



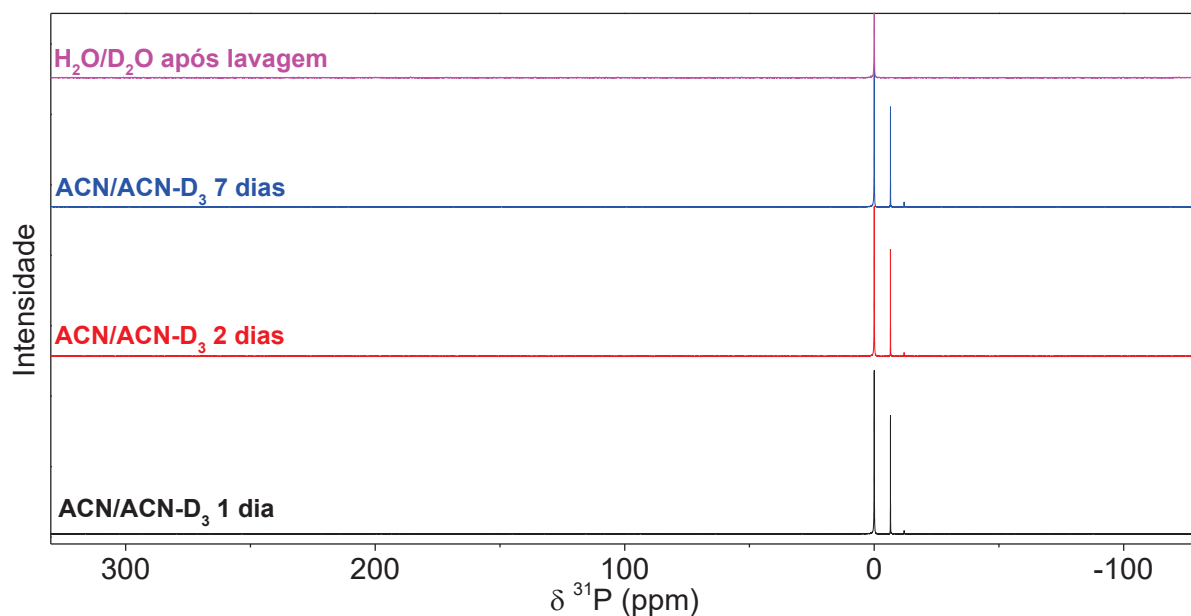
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A32 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v A 21°C .



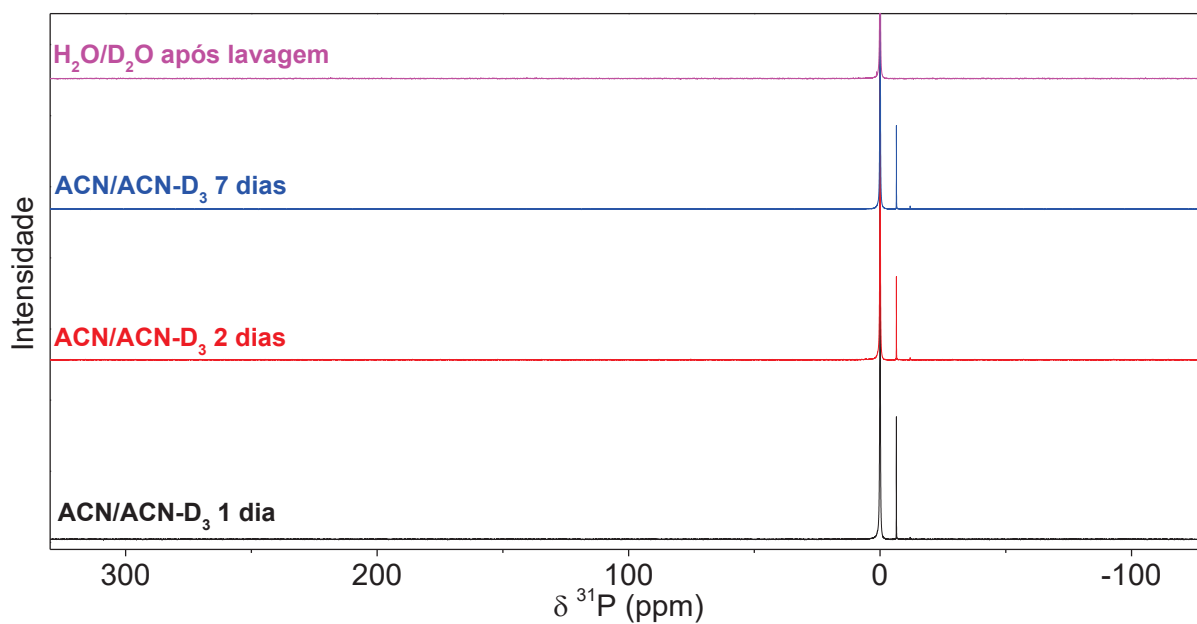
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A33 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{ACN}/\text{ACN}-\text{D}_3$ À 21°C APÓS 1, 2 E 7 DIAS E APÓS 8 DIAS EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ APÓS LAVAGEM DA AMOSTRA, TODOS A 21°C .



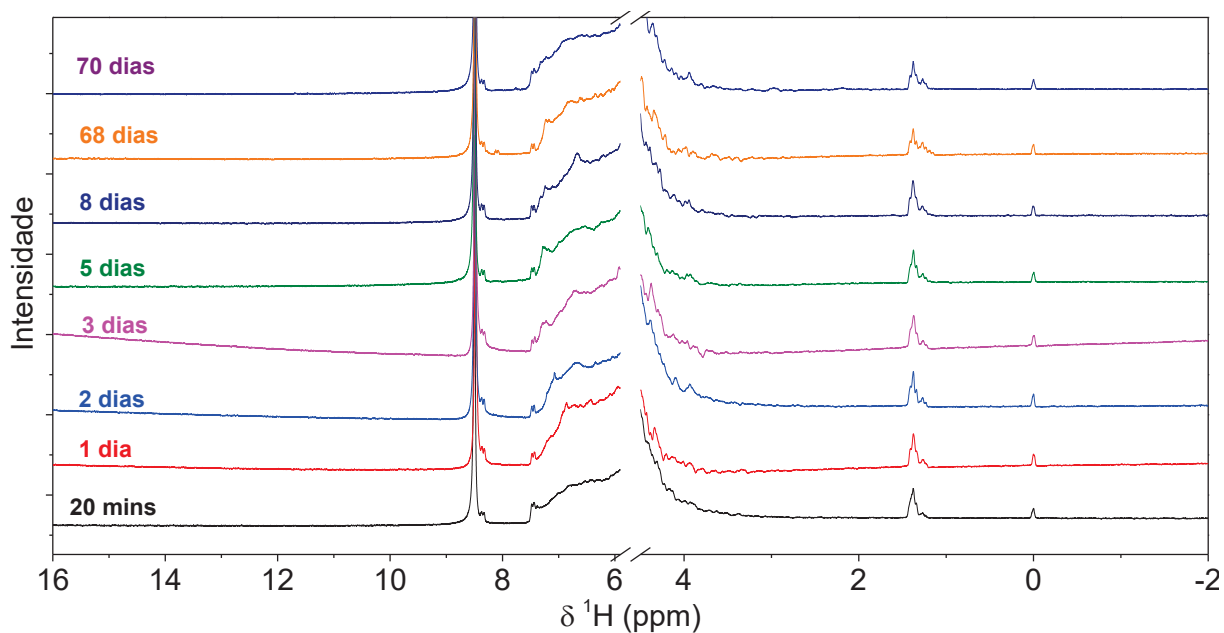
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A34 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^{31}P (80 MHz) PARA A REAÇÃO DO DEDNPP $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM ACN/ACN- D_3 À 21°C APÓS 1, 2 E 7 DIAS E APÓS 8 DIAS EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ APÓS LAVAGEM DA AMOSTRA, TODOS A 21°C .



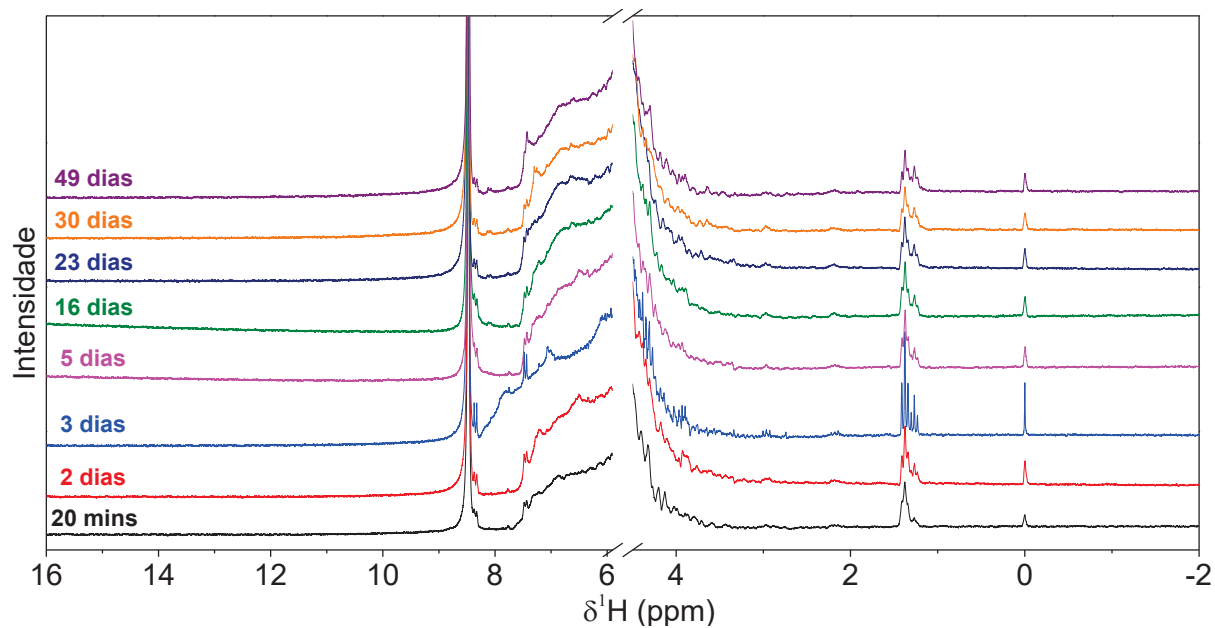
FONTE: O autor (2023).

FIGURA A35 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^1H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO PARAOXON $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CAAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



FONTE: O autor (2023).

FIGURA A36 – ESPECTROS SUCESSIVOS DE RMN ^1H (200 MHz) PARA A REAÇÃO DO PARAOXON $7,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ E $\sim 1,2 \text{ mg}$ DE CCAMI EM $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 v/v, A 21°C .



FONTE: O autor (2023).