

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VINÍCIUS DE OLIVEIRA COSTA

NANOCATALISADORES BIFUNCIONALIZADOS PARA A NEUTRALIZAÇÃO DE
ORGANOFOSFORADOS

CURITIBA

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VINÍCIUS DE OLIVEIRA COSTA

NANOCATALISADORES BIFUNCIONALIZADOS PARA NEUTRALIZAÇÃO DE
ORGANOFOSFORADOS

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

Orientadora: Prof.^a Elisa Souza Orth

Coorientador: Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin

CURITIBA

2024

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

Costa, Vinícius de Oliveira
Nanocatalisadores bifuncionalizados para neutralização de
organofosforados / Vinícius de Oliveira Costa. – Curitiba, 2024.
1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Elisa Souza Orth
Coorientador: Aldo José Gorgatti Zarbin

1. Imidazóis. 2. Ácidos hidroxâmicos. 3. Ácidos carboxílicos. 4.
Catalisadores. 5. Compostos organofosforados. I. Universidade Federal do
Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Orth, Elisa Souza.
IV. Zarbin, Aldo José Gorgatti. V. 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 Dissertação de Mestrado de **VINÍCIUS DE OLIVEIRA COSTA** intitulada: **NANOCATALISADORES BIFUNCIONALIZADOS PARA NEUTRALIZAÇÃO 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 mestre 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, 13 de Agosto de 2024.

Assinatura Eletrônica

15/08/2024 14:58:25.0

ELISA SOUZA ORTH

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

19/08/2024 10:34:47.0

MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

19/08/2024 10:37:20.0

CHRISTIAN WITTEE LOPES

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família pelos cuidados e incentivos ao longo da minha jornada, sempre me apoiando de diferentes formas. Meus pais fizeram de tudo para que eu estudasse o máximo que eu quisesse, sempre serei grato pela oportunidade que me foi dada, espero que fiquem contente com o meu desenvolvimento ao longo desses anos.

À Prof^ª. Dr^ª. Elisa S. Orth, por toda a orientação ao longo desses dois anos, os diversos conselhos, a paciência em me ensinar e responder minhas dúvidas. Mas queria agradecer principalmente a oportunidade que foi me dada no GCC, a confiança que foi me dada ao ser aceito no grupo. Fico feliz por ter entrado nesse grupo que me trouxe alegrias diariamente.

Ao Prof. Dr. Aldo J. G. Zarkin por todo o apoio ao longo desses anos, permitindo que participe do laboratório e das discussões de grupo. Também agradeço a paciência de responder minhas dúvidas, por mais simples que sejam.

Ao Prof. Sergio Humberto Domingues, por ter me aceito no laboratório dele logo no início da jornada. Também agradeço por ter fornecido o principal material de estudo do meu trabalho.

À Prof^ª. Dr^ª. Marcela Mohallem Oliveira e ao Prof. Dr. Cristian Wittee Lopes por terem aceitado o convite, além de todas as contribuições.

Agradeço imensamente o GCC, por terem me ensinado tanta coisa ao longo desses dois anos, toda a paciência, as risadas, os almoços juntos, churrascos, etc. Foi um desafio estar hoje aqui, mas o apoio de vocês foi imenso e me permitiu continuar sem desistir. Agradeço muito por todas as ajudas nas análises, interpretações e debates que tivemos a fim de compreender os resultados que foram obtidos, sei que esses momentos formaram meu conhecimento hoje. Obrigado pela companhia ao longo desses anos André, Alex, Amanda, Ana, Bernardo, Gabriel, Gabriella, Mari, Mayara, Patrícia e Thiago.

Ao GQM por todo o companheirismo, debates e ajudas no laboratório. Todas as risadas que foram compartilhadas nos eventos, por sempre me tratarem bem e conversarem comigo

diariamente. Obrigado por tudo Ariane, Anderson, Carlinha, Carlos, Denys, Duda, Karol, Mandy, Maria, Mari, Paty, Victor e Wagner.

Agradeço a todos que me ajudaram a obter os resultados do meu estudo ao longo desses dois anos, como a Leice do LabRMN, ao Ângelo do LEQUIPE e ao LAMIV por permitir o uso dos equipamentos quando precisei.

Agradeço também aos meus amigos feitos na graduação, os quais pude compartilhar as experiências as quais só a gente entendia.

Ao Departamento de Química da UFPR, professores, funcionários por toda a contribuição ao longo da minha formação.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Por fim, agradecer todos que estiveram ao meu lado ao longo dessa jornada, que me apoiaram, me fizeram evoluir, ou só me ouviram desabafar sobre algo. Obrigado por estarem ao meu lado.

ΕΠΪΓΡΑΦΕ

“DESTRUCTION IS A FORM OF CREATION”

DONIE DARKO

RESUMO

O uso de pesticidas e armas químicas à base de organofosforados tem se tornado um alarmante, com numerosos casos de intoxicação em muitos países. Assim é necessário desenvolver um método rápido e eficiente para a neutralização desses compostos. Os nanocatalisadores podem auxiliar na degradação dos organofosforados, aproveitando sua grande área superficial e capacidade de reutilização. Grupos como o imidazol e ácido hidroxâmico são conhecidos pela neutralização desses compostos. Estudos indicam que, ao ancorar grupos a um suporte adequado, como o óxido de grafeno (GO), a velocidade de reação e a seletividade do material podem ser melhorados, permitindo que ele seja regenerado. Nesse trabalho, utilizou-se o GO como suporte, com um grau de oxidação mais elevado do que normalmente reportado. Foram testadas diversas variáveis, incluindo diferentes funcionalizantes, proporções reacionais, rotas sintéticas e sítios de funcionalização. Os sítios escolhidos foram ácidos carboxílicos e epóxidos, com diferentes posicionamentos na estrutura do GO, nas bordas ou no plano basal, respectivamente. Seis nanocatalisadores monofuncionalizados e dois bifuncionalizados foram obtidos. A alteração no sítio de funcionalização foi a variável que apresentou os resultados mais significativos nesse estudo dos materiais monofuncionalizados. Como resultado foi obtido um material inédito no grupo, funcionalizado com imidazol *via* epóxidos, que trouxe o melhor resultado dos materiais monofuncionalizados para a aplicação proposta. Também foi obtido um material bifuncionalizado utilizado ambas as rotas de funcionalização (epóxidos e ácidos carboxílicos) e outro apenas ácidos carboxílicos. Os materiais foram caracterizados por várias técnicas, como espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise elementar (CHNS), ressonância magnética nuclear de alta resolução com giro no ângulo mágico (RMN HR-MAS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os estudos cinéticos utilizando a degradação do 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP), revelaram excelentes valores de constantes de velocidade, superiores às encontradas na literatura. O ganho cinético pode ser atribuído a fatores como o efeito de vizinhança dos grupos funcionais na estrutura do GO, potencializado pelo aumento no grau de oxidação. Diferentes hipóteses sobre os mecanismos de neutralização foram propostas, destacando o efeito de grupos carboxilatos presentes no GO, que podem atuar como catalisadores básicos, melhorando o desempenho dos grupos nucleofílicos ancorados, sendo que o melhor resultado foi obtido com o material bifuncionalizado, com imidazol nos grupos epóxidos e ácido hidroxâmico no ácido carboxílico. Os resultados mostraram um incremento catalítico de 10^4 vezes maior que a hidrólise espontânea do DEDNPP. O estudo confirma a eficiência dos nanocatalisadores na degradação de organofosforados, proporcionando um método mais sustentável para a neutralização de pesticidas. Além disso é esperado que esse estudo promova avanços futuros nos estudos de nanocatalisadores multifuncionais e como explicar o sinergismo catalítico, considerando o efeito do suporte.

Palavras-chave: Óxido de grafeno, Imidazol, Ácido hidroxâmico, Ácido carboxílico, Epóxido.

ABSTRACT

The use of organophosphate-based pesticides and chemical weapons has become alarming, with numerous cases of intoxication reported in many countries. Therefore, it is necessary to develop a rapid and efficient method for neutralizing these compounds. Nanocatalysts can assist in the degradation of organophosphates by taking advantage of their large surface area and reusability. Groups such as imidazole and hydroxamic acid are known for their effectiveness in neutralizing these compounds. Studies indicate that anchoring functional groups to an appropriate support, such as graphene oxide (GO), can enhance the reaction rate and selectivity of the material, allowing it to be regenerated. In this study, GO was used as a support, with a higher oxidation degree than normally reported. Various variables were tested, including different functionalizing agents, reaction proportions, synthetic routes, and functionalization sites. The chosen sites were carboxylic acids and epoxides, with different positions within the GO structure, at the edges or in the basal plane, respectively. Six monofunctionalized and two bifunctionalized nanocatalysts were obtained. The alteration in the functionalization site proved to be the most significant variable in the study of monofunctionalized materials. As a result, a novel material within the group was obtained, functionalized with imidazole via epoxides, which provided the best results among the monofunctionalized materials for the proposed application. Additionally, a bifunctionalized material was obtained using both functionalization routes (epoxides and carboxylic acids), while another was functionalized only with carboxylic acids. The materials were characterized using various techniques, such as infrared vibrational spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis (CHNS), high-resolution magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (HR-MAS NMR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Kinetic studies using the degradation of 2,4-dinitrophenyl phosphate (DEDNPP) revealed excellent rate constants, surpassing those reported in the literature. The kinetic gain can be attributed to factors such as the neighboring effect of functional groups within the GO structure, enhanced by the increased degree of oxidation. Different hypotheses regarding the neutralization mechanisms were proposed, highlighting the effect of carboxylate groups present in GO, which can act as basic catalysts, improving the performance of the anchored nucleophilic groups. The best results were obtained with the bifunctionalized material, featuring imidazole on the epoxide groups and hydroxamic acid on the carboxylic acid groups. The results demonstrated a catalytic increase of 10^4 times greater than the spontaneous hydrolysis of DEDNPP. This study confirms the efficiency of nanocatalysts in the degradation of organophosphates, providing a more sustainable method for pesticide neutralization. Furthermore, it is expected that this study will promote future advances in the research of multifunctional nanocatalysts and in understanding catalytic synergism, considering the effect of the support

Keywords: Graphene Oxide, Imidazole, Hydroxamic acid, Carboxylic acid, Epoxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um organofosforado genérico, classificando-os com base no seu grau de substituição (A) e a estrutura do Tabun e Sarin (B).....	23
Figura 2 - Mapa do consumo de agrotóxicos em 2020 por continente.....	24
Figura 3 - Representação geral da reação de Hummers.....	26
Figura 4 - Estrutura do GO e grupos oxigenados presentes em sua estrutura.	27
Figura 5 - Exemplos de diferentes rotas para a funcionalização covalente do GO.	28
Figura 6 - Diferentes catálises promovidas pelo imidazol, como ácida, básica e nucleofílica.	30
Figura 7 - Controle da reatividade pelo tautomerismo do imidazol.	31
Figura 8 - Possíveis estruturas do ácido hidroxâmico.	32
Figura 9 - Mecanismo proposto para nanocatalisadores funcionalizados sintetizados e de estudos já realizados ao reagir com um organofosforado.....	35
Figura 10 - Nanocatalisador bifuncionalizado realizando catálise nucleofílica do DEDNPP com a cisteamina auxiliada por uma catálise básica do imidazol.....	36
Figura 11 - Reação de desfosforilação do DEDNPP a partir dos nanocatalisadores propostos.	38
Figura 12- Etapas para obtenção do GO3d.....	41
Figura 13- Rota proposta para funcionalização via ácidos carboxílicos utilizando o API e a hidroxilamina como funcionalizante.....	43
Figura 14 - Funcionalização com imidazol via epóxidos.	44
Figura 15 - Rota de funcionalização realizada para cada um dos materiais sintetizados.	49
Figura 16 - Espectro FTIR do GO3d em diferentes faixas, de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (A) e de 2000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (B).....	50

Figura 17- Curva termogravimétrica do GO3d (linha preenchida), a respectiva derivada da curva (DTG) (linha tracejada).....	52
Figura 18- Imagens de MEV em diferentes regiões e ampliações do GO3d depositado na fita de cobre.....	55
Figura 19 - Imagem de MEV do GO3d com mapeamento elementar a partir do EDS (15 kx).	56
Figura 20- Espectros de alta resolução de XPS para região C 1s (A) e O 1s (B) do GO3d. ...	57
Figura 21 - FTIR das amostras monofuncionalizadas com imidazol na região de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ (A) e na faixa de 2000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ (B).	61
Figura 22 - FTIR das amostras funcionalizadas com ácido hidroxâmico via ácidos carboxílicos GOHD1, GOHD2 e GOHD3 comparado com o suporte GO3d, na região de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ (A), e na região de 2000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ (B).	64
Figura 23 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados via ácidos carboxílicos com imidazol e do GO usado como precursor (linha preenchida) com suas respectivas DTG (linha tracejada) em (A) GO3d, GOIMZ1 e GOIMZ2.....	66
Figura 24- Curva termogravimétrica do GOIMZ3, funcionalizado via epóxidos e comparado com o GO3d (linha cheia) e suas respectivas DTG (linha tracejada).	68
Figura 25- Curva termogravimétrica do GOHD1 e GOHD2, funcionalizado com ácido hidroxâmico via ácidos carboxílicos e comparado com o GO3d (linha cheia) e suas respectivas DTG (linha tracejada).	70
Figura 26- Espectro de RMN HR-MAS de ¹ H (δH 0,00 – 9,00) do GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B) e do GOIMZ3 (C).	75
Figura 27- Espectro de RMN HR-MAS de ¹ H do GOHD1 (δH 0,00-5,50), GOHD2 (B) e do GOHD3 (C) (δH 0,00-8,00).	77
Figura 28 - Imagens de MEV do GOIMZ2 em diferentes ampliações (25 e 50 kx) depositada na fita de cobre.	80

Figura 29 - Imagem de MEV do GOIMZ3 em diferentes magnificações (25 e 50 kx respectivamente).	81
Figura 30 - Imagem de MEV do GOHD3 em diferentes magnificações (25 e 50 kx).	81
Figura 31 - Imagem de MEV do GOIMZ2 da região a qual foi realizada o mapeamento do EDS, juntamente com os respectivos mapas de cada elemento (carbono, oxigênio, nitrogênio, cálcio e silício).	83
Figura 32 - Imagem de MEV do GOHD3 da região a qual foi realizada o mapeamento do EDS, juntamente com os respectivos mapas de cada elemento (carbono, oxigênio, nitrogênio e sódio).	84
Figura 33 - Espectro <i>survey</i> de XPS dos materiais monofuncionalizados.....	86
Figura 34 - Espectro de alta resolução de XPS na região de C 1s para os materiais monofuncionalizados, GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B), GOIMZ3 (C) e GOHD1 (D).....	88
Figura 35 - Espectro de alta resolução de XPS para a região do O 1s para os materiais monofuncionalizados GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B), GOIMZ3 (C) e GOHD1 (D).....	91
Figura 36 - Espectro de XPS de alta resolução na região do N 1s para os materiais monofuncionalizados GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B), GOIMZ3 (C) e GOHD1 (D).....	94
Figura 37- FTIR da amostra bifuncionalizada GOIMZ-HD e comparada com o GOIMZ3 e o GOHD na faixa de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ (A) e na faixa de 2000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ (B).	97
Figura 38- Espectro de infravermelho da amostra GOIMZ-HD2, comparada com o GOIMZ1 e GOHD2 na região de 4000 a 400 cm ⁻¹ (A) e na região de 2000 a 400 cm ⁻¹ (B).	99
Figura 39 - Quantidade de nitrogênio das amostras funcionalizadas comparadas ao seu suporte (GO3d).	102
Figura 40 - Espectro de RMN HR-MAS de ¹ H do GOIMZ-HD1 (A) e GOIMZ-HD2 (B) (δH 0,00-9,50).	104
Figura 41 - Imagem de MEV do GOIMZ-HD1 em diferentes magnificações (25 e 50 kx) depositados na fita de cobre.	105

Figura 42 - Imagem de MEV do GOIMZ-HD1 utilizando o mapeamento elementar do EDS para cada elemento observado (carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio e titânio). .	105
Figura 43 - Espectro <i>survey</i> do GOIMZ-HD1 em comparação com o GOIMZ3, GOHD1 e o GO3d.....	107
Figura 44- Espectro de alta resolução XPS do GOIMZ-HD1 de C 1s (A), O 1s (B) e N 1s (C).	110
Figura 45- Reação de desfosforilação do DEDNPP com os nanocatalisadores.	112
Figura 46- Espectros consecutivos da reação de neutralização do DEDNPP (6×10^{-5} mol L ⁻¹ , pH 8,5) na presença de um nanocatalisador (GOIMZ2).....	113
Figura 47- Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para a reação de desfosforilação do DEDNPP observando a absorvância (em 400 nm) em função do tempo para GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B) e GOIMZ3 (C).....	114
Figura 48 - Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para a reação de desfosforilação do DEDNPP observando a absorvância em 400 nm em função do tempo para o GOHD1 (A), GOHD2 (B) e GOHD3 (C).....	114
Figura 49 - Ajuste de pseudo-primeira ordem para a reação de neutralização do DEDNPP observando a absorvância (em 400 nm) pelo tempo (minutos) dos materiais bifuncionalizados GOIMZ-HD1 (A) e GOIMZ-HD2 (B).	115
Figura 50 - Constante de velocidade dos nanocatalisadores pela quantidade de nitrogênio corrigida de cada nanocatalisador.....	121
Figura 51 - Constantes de velocidade do GOIMZ-HD1 em múltiplas reações de neutralização.	123
Figura 52- Catálise nucleofílica no centro de fósforo do DEDNPP com imidazol (A), ácido hidroxâmico (B) e hidroxila, auxiliada pela catálise básica do imidazol (C) ou sinérgica com a catálise nucleofílica do imidazol (D).	124

Figura 53- Catálise nucleofílica simultânea do imidazol e do ácido hidroxâmico no centro de fósforo do DEDNPP realizada pelo GOIMZ-HD1 (A). Catálise nucleofílica do ácido hidroxâmico auxiliada pela catálise básica do imidazol (B).....125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuições do espectro de infravermelho do GO3d com os respectivos números de onda.....	51
Tabela 2 - Valores termogravimétricos do GO3d com suas respectivas perdas de massa.	53
Tabela 3 - Análise elementar (CHNS) em massa do GO3d.....	54
Tabela 4 - Atribuições dos espectros de alta resolução para C 1s e O 1s do GO3d.	58
Tabela 5 - Análise e atribuição de algumas das principais bandas observadas de FTIR para os materiais monofuncionalizados com imidazol.....	62
Tabela 6 - Análise e atribuição de algumas das principais bandas observadas de FTIR para os materiais funcionalizados com ácido hidroxâmico.....	65
Tabela 7 - Análise termogravimétrica das amostras monofuncionalizadas e suas respectivas perdas de massa para todos os nanomateriais.	71
Tabela 8 - Análise elementar (CHNS) do suporte GO3d e das amostras monofuncionalizadas. Destacando as diferentes quantidades de carbono e nitrogênio após a funcionalização.	73
Tabela 9 - Deslocamentos químicos das análises de RMN HR-MAS de ¹ H das amostras monofuncionalizadas.	78
Tabela 10 - Quantidade percentual dos elementos observados por XPS para o GO3d e os materiais monofuncionalizados.	86
Tabela 11 - Atribuição do espectro de alta resolução para C 1s dos nanocatalisadores com seus respectivos valores de energia e porcentagem.	89
Tabela 12 - Atribuição dos espectros de alta resolução de XPS na região de O 1s para os materiais monofuncionalizados.	92
Tabela 13 - Atribuição dos espectros de alta resolução de N 1s para os materiais monofuncionalizados.	95

Tabela 14 - Análise e atribuição de algumas das principais bandas observadas para o material bifuncionalizado com as duas rotas GOIMZ-HD1 em comparação com o GOIMZ3 e o GOHD1.....	98
Tabela 15 - Análise e atribuição de algumas das principais bandas observadas para o material bifuncionalizado com as duas rotas GOIMZ-HD2 em comparação com o GOIMZ1 e o GOHD2.....	100
Tabela 16 - Análise elementar (CHNS) do GOIMZ-HD1 em comparação com seu suporte GOIMZ3.	101
Tabela 17 - Quantidade percentual dos elementos de XPS para o GOIMZ-HD1.	108
Tabela 18 - Atribuições do espectro de alta resolução C 1s, O 1s e N 1s do GOIMZ-HD1 com as respectivas quantidades.	110
Tabela 19 - Constantes de velocidade e incremento catalítico para os materiais funcionalizados na reação com o DEDNPP a 21°C e pH 8,5.	118

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ACh	Acetilcolina
AChe	Acetilcolinesterase
API	1-(3-aminopropil) imidazol
ATP	Adenosina trifosfato
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DTG	Análise térmica diferencial
DEDNPP	2,4-dinitrofenil fosfato
DNP	2,4-dinitrofenol
EDC	N-(3-dimetilamonipropil) -N'-etilcarbodiimida
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
GCC	Grupo de catalise e cinética
GO	Óxido de grafeno
GO3d	Óxido de grafeno oxidado durante três dias
GOHD1	Óxido de grafeno funcionalizado com ácido hidroxâmico <i>via</i> ácidos carboxílicos
GOHD2	Óxido de grafeno funcionalizado com ácido hidroxâmico <i>via</i> ácidos carboxílicos
GOHD3	Óxido de grafeno funcionalizado com ácido hidroxâmico <i>via</i> ácidos carboxílicos
GOIMZ1	Óxido de grafeno funcionalizado com imidazol <i>via</i> ácidos carboxílicos

GOIMZ2	Óxido de grafeno funcionalizado com imidazol <i>via</i> ácidos carboxílicos
GOIMZ3	Óxido de grafeno funcionalizado com imidazol <i>via</i> epóxidos
GOIMZ-HD1	Óxido de grafeno bifuncionalizado com imidazol <i>via</i> epóxido e ácido hidroxâmico <i>via</i> ácidos carboxílicos
GOIMZ-HD2	Óxido de grafeno bifuncionalizado com imidazol e ácido hidroxâmico <i>via</i> ácidos carboxílicos
GQM	Grupo de química de materiais
GrO	Óxido de grafite
IMZ	Imidazol
k_{cat}	Constante do catalisador
k_{obs}	Constante de velocidade observada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NHS	N-hidroxisuccimida
RMN HR-MAS	Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução com Giro no Ângulo Mágico
RNA	Ácido ribonucleico
RPM	Rotações por minuto
TGA	Análise termogravimétrica
TMSP	Tetrametil silano
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 ORGANOFOSFORADOS	22
1.2 ÓXIDO DE GRAFENO	25
1.3 IMIDAZOL.....	29
1.4 ÁCIDO HIDROXÂMICO	31
1.5 NEUTRALIZAÇÃO DOS ORGANOFOSFORADOS.....	33
2. JUSTIFICATIVA	36
3. OBJETIVO GERAL	37
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 MATERIAIS.....	39
4.2 MÉTODOS	39
4.2.1 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	39
4.2.2 FUNCIONALIZAÇÃO <i>VIA</i> ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	41
4.2.3 FUNCIONALIZAÇÃO <i>VIA</i> EPÓXIDOS	43
4.2.4 BIFUNCIONALIZAÇÃO	44
4.2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
4.2.6 ESTUDO CINÉTICO	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR: GO3d.....	49

5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MONOFUNCIONALIZADOS	59
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS BIFUNCIONALIZADOS.....	95
5.4	ESTUDOS CATALÍTICOS	112
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	126
	REFERÊNCIAS.....	128

1. INTRODUÇÃO

Organofosforados são vastamente utilizados na agricultura pela sua ação pesticida^{1,2}. Contudo, devido à sua alta toxicidade, danos severos podem ser causados aos que são expostos a esses compostos². Essas características permitem que grupos militares e organizações terroristas criem armas químicas a partir de compostos organofosforados, como é o caso do Sarin, Tabun, entre outros³.

Intoxicações devido ao uso abusivo de pesticidas podem ser evitadas ao realizar a neutralização desses compostos. O ideal é realizar este tratamento de forma eficiente, rápida e limpa. Assim, o uso de um catalisador se mostra uma das melhores opções, permitindo que a reação ocorra mais rapidamente, formando produtos menos tóxicos e possivelmente inertes^{3,4,5}. Além de ser possível reutilizar este catalisador para outras reações de neutralização de organofosforados.

Uma das formas de se trabalhar com a catálise é com o uso de diferentes suportes para os catalisadores, os quais já possuem propriedades interessantes para a função proposta. Um destes materiais que podem ser utilizados como suporte é o óxido de grafeno (GO)^{6,7}. A fim de otimizar a reação é possível realizar a funcionalização em sua estrutura, assim trazendo novos grupos funcionais. Estes grupos podem ser selecionados conforme suas propriedades, assim priorizando as características que permitem a degradação dos organofosforados, fazendo com que o GO funcionalizado atue como um catalisador^{6,7,8}.

O imidazol é um composto que já apresenta bons resultados como catalisador nas reações de neutralização de compostos organofosforados^{7,9}. É possível encontrá-lo em sistemas biológicos, atuando como um catalisador nas reações de desfosforilação e desacilação¹⁰, sendo capaz de agir tanto como um catalisador ácido, básico ou nucleofílico, dependendo das condições do meio¹⁰.

O ácido hidroxâmico por sua vez é conhecido por uma alta reatividade frente aos organofosforados por constituir a classe de alfa-nucleófilos⁵. Contudo, em geral ele não age de forma catalítica, pois não regenera o nucleófilo de partida. Entretanto, ao ser ancorado num suporte adequado, esse grupo pode se tornar catalítico^{5,8,11}.

Estudos envolvendo a monofuncionalização desses grupos no GO, foram realizados, mostrando grande eficiência e excelentes resultados quanto à degradação de organofosforados^{7,8,9,12}. A funcionalização permite que o GO se torne um catalisador para a reação proposta, havendo um incremento catalítico massivo na hidrólise espontânea do

organofosforado^{7,8,12}. Contudo esses grupos ainda não foram estudados no mesmo suporte (GO). Assim, devido às características de ambos os grupos, é possível que haja um ganho sinérgico e cooperativo entre eles, permitindo maior velocidade quando esses grupos são combinados para a reação proposta. A bifuncionalização ainda não foi tão estudada, assim seus efeitos ainda não são completamente conhecidos^{7,12}. Contudo, a bifuncionalização pode ser uma forma de aproveitar as características providas da monofuncionalização de forma ampliada.

Utilizar o GO como um suporte ativo para ambos os grupos imidazol e ácido hidroxâmico pode ser promissor, aproveitando das propriedades que beneficiam a catálise de compostos organofosforados. Ao bifuncionalizar o GO, é esperado o sinergismo entre esses grupos com os grupos na superfície do GO, possibilitando novos mecanismos, com múltiplos ataques nucleofílicos realizados pelo nanocatalisador, ou até mesmo realizar o aproveitamento de características que não são totalmente exploradas na monofuncionalização desses grupos, assim gerando uma grande melhora no desempenho catalítico.

1.1 ORGANOFOSFORADOS

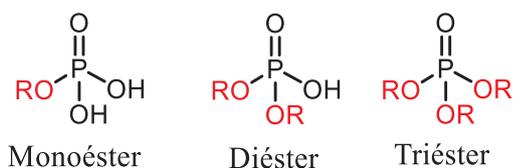
A estrutura molecular de um composto organofosforado baseia-se em um átomo de fósforo pentavalente em seu centro, realizando três ligações simples e uma dupla com um oxigênio¹³. Devido à sua grande estabilidade, eles são encontrados em diversos processos envolvendo sistemas biológicos, como no trifosfato de adenosina (ATP) que está presente em diversas formas de vida, sendo utilizado na síntese do ácido ribonucleico (RNA) e do ácido desoxirribonucleico (DNA)¹⁴. A ligação P-O é muito estável, tornando-a resistente à oxidação e hidrólise¹⁵, sendo necessário o uso de um catalisador para realizar a clivagem envolvendo o grupo fosforila¹³. Nos sistemas biológicos, é necessário o uso de enzimas que promovem reações de desfosforilação para realizar a clivagem da ligação P-O¹⁶.

Uma das formas de classificar um organofosforado é a partir de seus substituintes. Os mais comuns que podem ser encontrados em sua estrutura são os ésteres, podendo ser classificado como monoéster, diéster ou triéster com base no seu grau de substituição (Figura 1 A). Os dois primeiros podem ser encontrados na natureza, enquanto o triésteres são todos sintéticos^{13,16,17}.

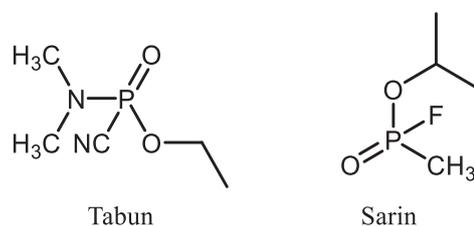
O uso de organofosforados com destaque para os triésteres foi elevado nos anos 30, com o uso de pesticidas, como o tiofosfato Paration¹⁶. Contudo, devido às características extremamente tóxicas e com a chegada da Segunda Guerra Mundial, houve um aumento nos estudos nesta área^{16,17}. Em 1936, Gerhard Schrader pesquisava um novo pesticida com uma estrutura com um centro de fósforo e um grupo cianeto, contudo, ele veio a se intoxicar, ficando no hospital durante semanas¹⁷. Este composto foi nomeado de Tabun (Figura 1 B), tornando-se o primeiro tipo de arma química com a estrutura de um organofosforado. Em apenas três anos foi criado o Sarin uma arma química ainda mais agressiva que seu antecessor¹⁷.

Figura 1 - Estrutura de um organofosforado genérico, classificando-os com base no seu grau de substituição (A) e a estrutura do Tabun e Sarin (B).

A



B



Fonte: O autor (2023).

Diversos incidentes ocorreram devido ao uso dos organofosforados, sendo um dos mais famosos o ataque no metrô de Tóquio em 1995 com o uso do gás Sarin, em que 13 pessoas morreram e muitos ficaram contaminados¹⁸. Outro ataque em 1994 foi em Matsumoto (Japão) envolvendo Sarin. Em 2017, ele foi utilizado novamente, desta vez na Síria, durante a guerra civil. O Sarin é um dos agentes nervosos da série G de armas químicas, capaz de afetar o sistema nervoso. Este é o grupo mais letal, causando perda de coordenação, convulsões e eventualmente morte^{3,4}.

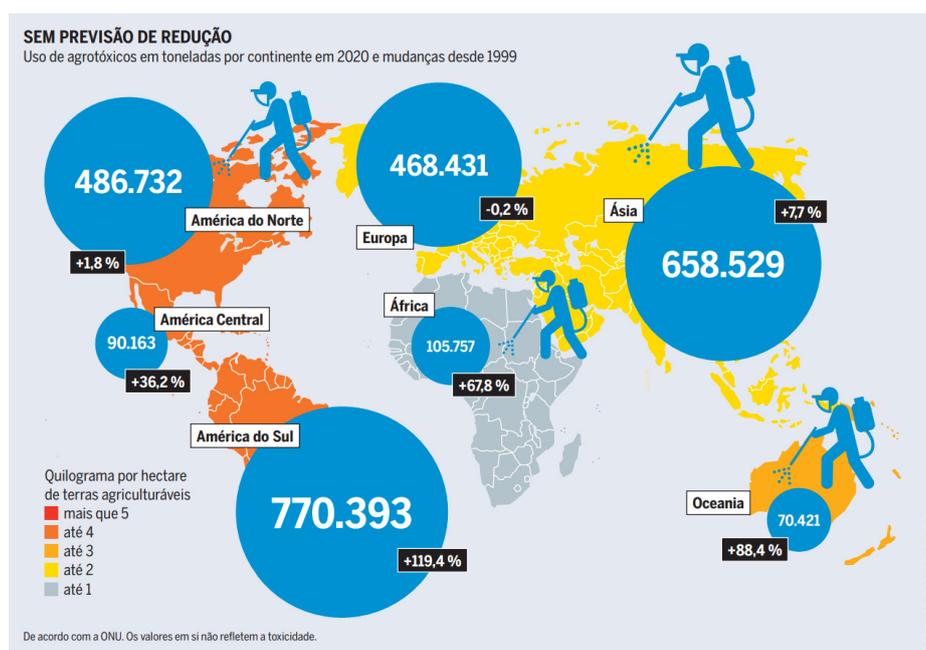
Outros casos atuais envolvem o uso do VX e do Novichock, como em 2017, no assassinato do Kim Jong-nam, o meio irmão do governante norte coreano Kim Jong-un, o qual

ocorreu no aeroporto internacional de Kuala Lumpur¹⁹. Na Inglaterra houve o envenenamento de Sergei Skipal, um ex-espião russo, no qual ele teve que ficar internado durante um mês no hospital¹⁹. Sua toxicidade é tanta, que acabou por afetar o detetive Nick Bailey e Yulia, filha de Skipal¹⁹.

A toxicidade desses compostos está relacionada à inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE), sendo ela responsável por catalisar a reação de hidrólise da acetilcolina (ACh)^{15,20}. Isso afeta a transmissão de informações entre as sinapses, inibindo a transmissão de informações pelo sistema nervoso central e periférico^{3,21}. O tratamento de desintoxicação depende de retirar o acúmulo de ACh, e para isto é necessário realizar a reativação da AChE, com o uso de fármacos a base de oximas^{3,20,22}.

Uma outra preocupação que os organofosforados causam, é seu uso como pesticida. Devido à evolução industrial econômica, houve a necessidade de maior produção de alimentos, assim o uso de agrotóxicos foi intensificado em 62% entre 1990 e 2017, causando cerca de 385 milhões casos de intoxicação anualmente em todo o globo²³. É estimado que haja o consumo de 2,6 milhões de toneladas de agrotóxicos no ano²³. Assim múltiplos casos de intoxicação ocorrem anualmente, devido ao uso inadequado e normalmente excessivo. Na Figura 2 é possível ver o consumo de agrotóxicos em toneladas em cada continente em 2020.

Figura 2 - Mapa do consumo de agrotóxicos em 2020 por continente.



Fonte: Stiftung (2023)²³.

Devido ao uso massivo desses pesticidas, tem-se o armazenamento inadequado, levando a múltiplos problemas, sendo o principal deles a intoxicação. Isso leva à apreensão de estoques proibidos, ainda que seja uma melhoria em relação ao armazenamento inicial, se mantém um armazenamento inadequado e insuficiente para controlar a contaminação. Além disso, muitos desses produtos possuem substâncias que foram proibidas e não podem mais ser comercializadas, acumulando-se em espaços não controlados. Mesmo após serem recolhidos, não há um destino adequado para o descarte, assim havendo a necessidade de arranjar uma solução rápida e adequada para esses estoques.

Os organofosforados são muito utilizados como pesticida, sendo utilizado de forma excessiva em diversos países. O Brasil se destaca como um dos maiores usuários de pesticidas e agrotóxicos do mundo, gerando múltiplos casos de intoxicações, sendo estimado que todo ano aconteça cerca de 400 mil casos e 4 mil mortes somente no país²⁰. O Brasil é um dos países que mais abusa do uso de agrotóxicos, havendo níveis de contaminação superior ao permitido na legislação brasileira nos alimentos².

Diversos casos de contaminação ocorrem anualmente, não só no Brasil, mas no mundo todo. Divido a esses problemas e considerando a possibilidade de potenciais ataques envolvendo armas químicas, como no caso de organizações terroristas, torna-se necessário estar preparado para descontaminação e realizar o descarte adequado de grandes estoques. Assim, o estudo para possíveis tratamentos de descontaminação se mostra relevante. Diante do exposto até o momento, surge a ideia do uso do óxido de grafeno modificado como um catalisador mais eficiente na degradação dos organofosforados.

1.2 ÓXIDO DE GRAFENO

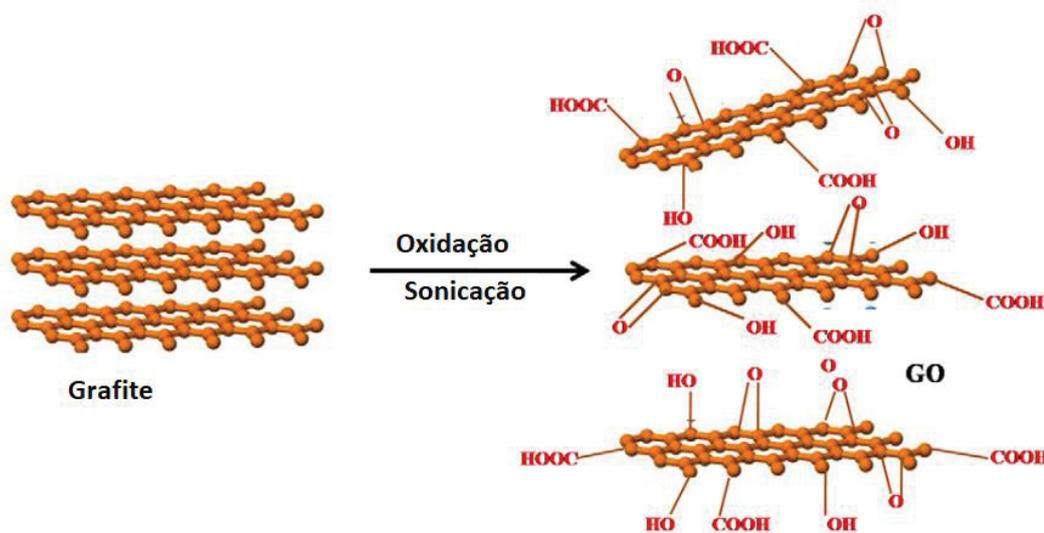
As propriedades diferenciadas dos materiais derivados do grafeno, como a grande área superficial, reatividade e capacidade de modulação da superfície, são alguns dos fatores que fazem com que esses materiais sejam amplamente utilizados na área de catálise^{7,8,9,12,24,25}. Um dos derivados do grafeno é o óxido de grafeno (GO), apresentando uma estrutura com diversos grupos oxigenados que podem ser utilizados como sítios de funcionalização^{7,8,9,12,24,25}.

O GO possui uma grande área superficial ($2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)²⁶, sendo possível aproveitar dessa característica para promover a nanocatálise, permitindo que certas reações sejam

possíveis em condições mais brandas, com uma menor energia de ativação^{27,28,29}. A nanocatálise aproveita-se de algumas propriedades da catálise homogênea, como alta velocidade/seletividade/rendimento^{27,28,30}. Contudo, nanocatalisadores derivados de GO conseguem manter uma importante característica da catálise heterogênea: apresentando mais de uma fase em solução, facilitando a retirada do catalisador e seu reuso^{27,28}.

A obtenção do GO pode ser feita por diversos processos³¹, sendo que a maioria deles consiste na oxidação química do grafite. Fatores como a natureza dos reagentes de oxidação utilizados, temperatura e tempo reacional, podem trazer diferentes resultados quanto à dimensão, defeitos e cristalinidade do GO. A síntese de Hummers modificada é o método mais comum devido ao seu alto rendimento¹³. Nesse processo, o grafite é utilizado como matéria prima, passando por uma oxidação química para formação do óxido de grafite (GrO) e então esfoliação para obtenção do GO (Figura 3).

Figura 3 - Representação geral da reação de Hummers.



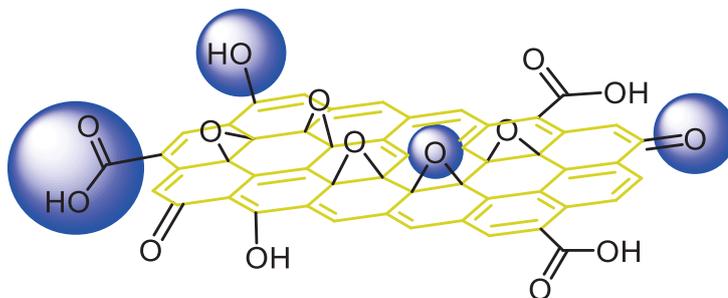
Fonte: Adaptado de Kuila *et al* (2012)³².

O controle na etapa de oxidação se mostra essencial para o controle de defeitos do GO, como reportado em estudos na produção de um GO de alta qualidade, com poucos defeitos estruturais ao realizar a oxidação de forma lenta³³. Obtendo um GO uniforme, com poucos defeitos estruturais, permite a produção posterior de um óxido de grafeno reduzido (rGO), atingindo características mais adequadas para aplicações as quais as propriedades do grafeno são desejadas³³. Logo, em aplicações que as propriedades do grafeno são procuradas,

apresentar uma estrutura com poucos defeitos estruturais auxilia a mimetizar ao máximo as características desejadas³³. Da mesma forma, o contrário também é possível, ao realizar a etapa de oxidação do material de forma rápida, mais defeitos estruturais serão obtidos, assim a folha do GO terá muitos defeitos, sendo necessário um controle para atingir um meio termo adequado.

Na estrutura do GO é possível encontrar diversos grupos oxigenados, como os epóxidos, que estão espalhados de forma uniforme no centro do plano do GO^{25,34,35,36,37,38,39,40} e os ácidos carboxílicos presentes nas bordas da folha de GO^{37,38,40}. Também há a presença de hidroxilas localizadas nas bordas e grupos cetonas em menor quantidade, podendo ser encontradas nas bordas e nos locais com defeitos estruturais do GO (Figura 4)^{13,31,37,38}.

Figura 4 - Estrutura do GO e grupos oxigenados presentes em sua estrutura.



Fonte: O autor (2023).

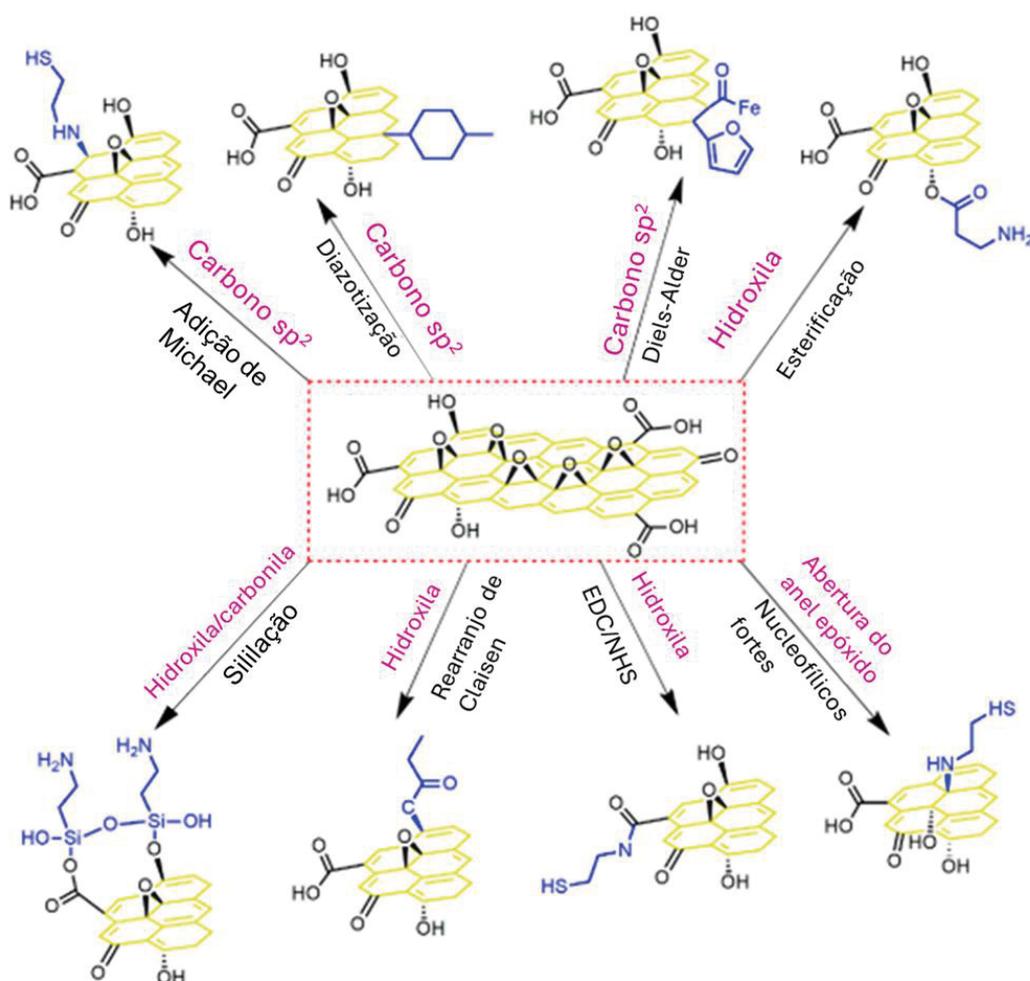
Existem outras formas para se obter o GO, com uso de métodos cada vez mais complexos e com diferentes resultados, que podem ser ajustados conforme a aplicação proposta, atingindo as características desejadas. Por exemplo, podem ser obtidos por métodos eletroquímicos, que fazem tanto a oxidação quanto a esfoliação do grafite, até mesmo com o uso de sistemas biológicos capazes de realizar a oxidação do grafite, contudo, ocorrendo de forma mais branda¹³.

A funcionalização do GO tem como objetivo adicionar grupos no precursor em questão podendo modular suas propriedades, assim agregando com as propriedades do GO juntamente com o funcionalizante. Isso permite novas aplicações, ou a própria otimização de uma já existente. A funcionalização pode ocorrer tanto no plano basal dos carbonos sp^2 como nos grupos oxigenados, contudo há preferência pelos grupos oxigenados, por ser mais eficiente^{13,41}. O uso da funcionalização é muito amplo, com diversas aplicações que variam

com o funcionalizante utilizado, possibilitando até mesmo realizar múltiplas funcionalizações^{8,30,35,37,38,39,40,41,42}.

Reações de funcionalização no ácido carboxílico já são bem consolidadas, principalmente usando os reagentes de acoplamento como N-(3-dimetilaminopropil) -N'-etilcarbodiimida (EDC) e N-hidroxisuccinimida (NHS), levando a formação de ligações ésteres ou amidas^{7,8,9,24,25,38,40}. Ela é utilizada para múltiplas aplicações, apresentando um alto grau de funcionalização, com a caracterização conhecida na literatura. Os ácidos carboxílicos estão localizados nas bordas do GO. Como é uma rota mais conhecida, existem estudos que abordam até mesmo funcionalizações as quais aumentam a quantidade de ácidos para aumentar o rendimento da reação³⁸. Na Figura 5 é possível observar exemplos de múltiplas rotas que podem ser utilizadas para funcionalizar a estrutura do GO⁴³.

Figura 5 - Exemplos de diferentes rotas para a funcionalização covalente do GO.



Fonte: Adaptado de Gonçalves (2024)⁴³.

A funcionalização utilizando os grupos epóxidos ainda é algo consideravelmente novo, que tem crescido conforme novos estudos são realizados^{7,25,35,37,38,40,43}. Ela pode ser feita sob condições normalmente mais brandas ao ser comparada com outras rotas de funcionalização, havendo a possibilidade de se utilizar diferentes solventes orgânicos, ou até mesmo a água, sem a necessidade de utilizar temperatura elevadas e nem condições de pH muito ácidas ou básicas^{25,44,45}. O principal diferencial dessa rota é o fato de não ser necessário o uso de reagentes de acoplamento como no caso da funcionalização *via* ácidos carboxílicos^{7,35,37,38,43}. Pelo fato de os grupos estarem localizados no plano basal, os grupos funcionais adicionados em sua estrutura terão diferentes interações envolvendo os outros grupos oxigenados (hidroxilas, cetonas, ácidos carboxílicos), assim afetando diretamente as propriedades desejadas e sua eficácia na aplicação proposta^{7,37,38,43}.

Estudos quanto às variáveis da funcionalização *via* epóxido se mostram promissores, mas ainda faltam estudos mais específicos para determinar o comportamento de cada variável, como mudanças na temperatura, as quais demonstram alteração a velocidade de reação,^{43,46} ou o uso de diferentes solventes, que podem ser mais adequados para diferentes grupos a serem funcionalizados. O pH é uma das variáveis que mais influenciam a funcionalização, havendo estudos quanto à sua influência^{25,43,44,45,47}. Ele possibilita diferentes mecanismos, permitindo reações que normalmente não poderiam ser realizadas sem esse controle na faixa de pH. Essas reações podem ocorrer em pH ácido ou alcalino, embora a maioria seja em pH mais básico^{25,43}.

Trabalhos mais recentes mostram como os grupos oxigenados restantes na estrutura do GO após a funcionalização podem influenciar na aplicação desejada, no caso da catalise é visto um ganho cinético na reação de desfosforilação^{7,12}. Novos mecanismos reacionais podem ser realizados, dessa forma podendo haver reações com o meio ou com o grupo que foi funcionalizado.

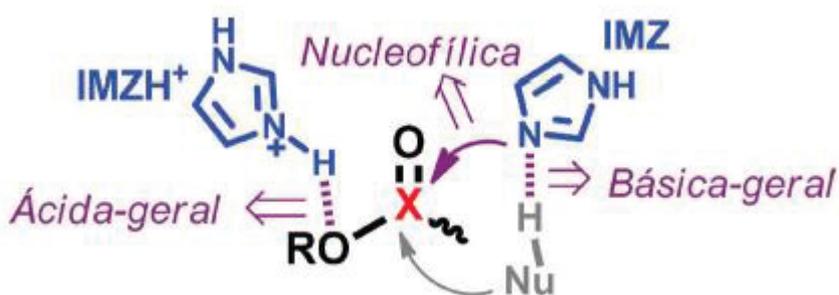
1.3. IMIDAZOL

O imidazol é um composto formado por um anel aromático heterocíclico, contendo cinco membros, apresentando dois nitrogênios sp^2 , além de apresentar solubilidade em solventes polares^{48,49}. Uma das características mais interessantes desta molécula é seu caráter anfótero, permitindo atuar tanto como ácido ($pK_a = 14,5$) ou como base ($pK_{aH} = 7,0$), além de

apresentar o tautomerismo^{48,50}. A formação da espécie aniônica do imidazol depende de condições básicas consideravelmente fortes, enquanto a protonação acontece em um meio neutro, havendo então uma proporção de 50% entre sua espécie protonada e neutra¹⁰.

Diversas enzimas apresentam estruturas derivadas do imidazol que bioinspiram diversos catalisadores devido ao seu grande incremento catalítico¹⁰. Estudos mostram que o imidazol e seus derivados são catalisadores nucleofílicos eficazes em reações de desfosforilação (neutralização de organofosforados ou clivagem P-O)¹⁰. O imidazol pode se comportar tanto como um catalisador básico ou nucleofílico em sua forma neutra, ou como um catalisador ácido em sua forma protonada como representado na Figura 6¹⁰.

Figura 6 - Diferentes catálises promovidas pelo imidazol, como ácida, básica e nucleofílica.



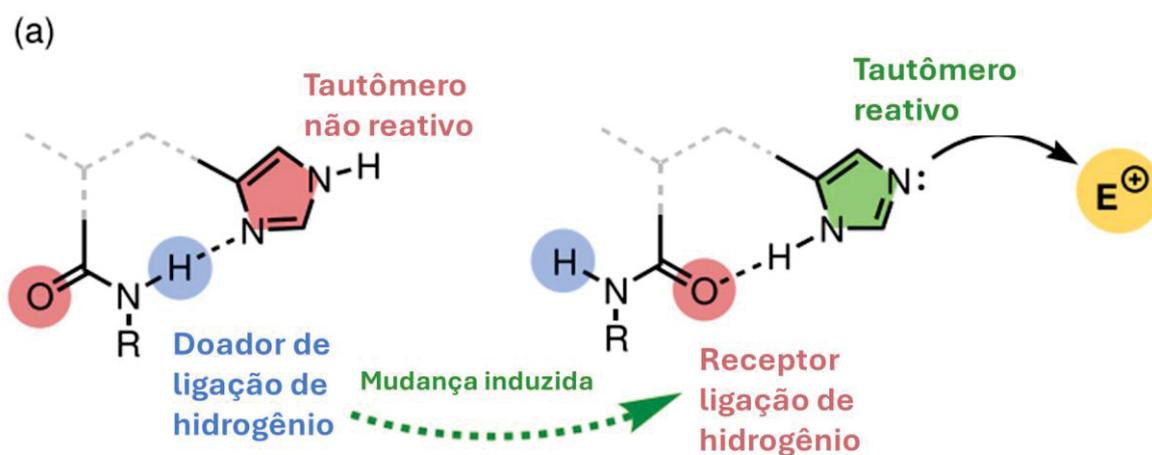
Fonte: Silva e Orth (2021)¹⁰.

Estudos que tentam modelar as propriedades enzimáticas em diferentes materiais têm demonstrado um grande ganho catalítico, com o imidazol sendo um dos grupos mais estudados^{10,51,52,53}. Em sistemas biológicos, ataques nucleofílicos são assistidos por uma catálise básica ou ácida geral conforme o estado do grupo^{52,53}. O imidazol é encontrado em várias dessas estruturas enzimáticas, sendo um excelente catalisador básico que pode auxiliar a catálise nucleofílica de outro grupo¹⁰. Esse processo leva a um efeito sinérgico, amplificando a reatividade do grupo nucleofílico. Estudos mostram que, quanto maior a nucleofilicidade do grupo auxiliado pelo imidazol, maior o ganho na reatividade, caso não haja impedimento estérico¹⁰.

Estudos recentes mostram como o tautomerismo do imidazol é capaz de influenciar na catálise nucleofílica, sendo possível priorizar o tautômero mais reativo com base dos grupos

próximos, causando um aumento na reatividade⁵⁴. Nesse mesmo estudo foi visto que para priorizar a estrutura mais reativa, os grupos funcionais próximos ao imidazol devem ser receptores de ligações de hidrogênio, assim o ataque nucleofílico do nitrogênio presente na estrutura, pode ocorrer livremente (Figura 7)⁵⁴.

Figura 7 - Controle da reatividade pelo tautomerismo do imidazol.



Fonte: Adaptado de Tilly D. P.; et al (2023)⁵⁴.

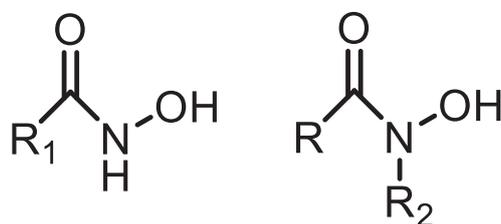
Além do Imidazol outras moléculas podem ser usadas para a neutralização de organofosforados, cada uma apresentando suas propriedades, assim acelerando a reação para obter um produto menos tóxico^{7,8,12}. Outros grupos que podem ser usados para esse propósito são cisteamina e o ácido hidroxâmico^{7,8,12}. Contudo eles possuem características diferentes do imidazol, afetando a própria reação de neutralização^{7,8,12}.

1.4 ÁCIDO HIDROXÂMICO

A estrutura do ácido hidroxâmico consiste em um nitrogênio central ligado a uma hidroxila (Figura 8), tendo assim um par de elétrons livres adjacente a um grupo nucleofílico, criando o efeito alfa-nucleófilo. Esse efeito está associado a uma maior reatividade ao se comparar com nucleófilos de mesma basicidade^{5,8,11}. O ácido hidroxâmico possui propriedades interessantes para reação de desfosforilação, sendo visto como um dos melhores grupos para reagir com um organofosforado⁸. Contudo não é possível explorar todo seu potencial como uma molécula isolada pois por ser tão reativo, ele acaba não sendo seletivo, podendo reagir

tanto no centro de fósforo ou no carbono na reação de neutralização. Isso leva a diversos caminhos reacionais e produtos diferentes, podendo gerar até mesmo produtos mais tóxicos e estáveis que o organofosforado inicial^{5,8}. Outro problema ao utilizar o ácido hidroxâmico neste tipo de reação é que ele não é catalítico, fazendo um “ataque suicida”, não podendo ser recuperado para ser utilizado como um catalisador novamente⁵. Entretanto existem estudos mostrando a capacidade catalítica e seletiva do ácido hidroxâmico ao ser acoplada com um suporte, como o GO^{5,8}.

Figura 8 - Possíveis estruturas do ácido hidroxâmico.



Fonte: O autor (2022).

O ácido hidroxâmico também apresenta estruturas tautoméricas, assim como o imidazol⁵⁵. Existem três possíveis formas, a primeira como representada na Figura 8, podendo haver uma mudança na posição da hidroxila com o hidrogênio acoplado no nitrogênio. Outra possibilidade é a desprotonação do nitrogênio ao realizar uma ligação dupla com o carbono adjacente, assim realizando a formação uma de uma hidroxila no lugar da carbonila⁵⁵.

O ácido hidroxâmico também possui a possibilidade de ser complexado com diversos tipos de metais, como Fe (III), Cr (III), Co (III), In (III), Si (IV), Ge (IV) etc. Essa complexação permite a detecção colorimétrica de diferentes reagentes, sendo uma característica utilizada em várias áreas, sendo uma caracterização qualitativa⁵⁵.

Este grupo também pode ser utilizado de forma medicinal, sendo que o caso mais conhecido é a inibição de histona deacetilase, a partir de ácidos hidroxâmicos, realizando o tratamento de câncer e linfomas cutâneos⁵⁵. Aproveitando-se das propriedades do grupo, foi estudado a possibilidade da funcionalização de biopolímeros com ácido hidroxâmico, realizando o uso de agentes de acoplamento, assim funcionalizando os ácidos carboxílicos na estrutura do biopolímero⁵⁵. Assim outros estudos quanto a funcionalização do material foram

realizados em outros biopolímeros, como a casca de arroz, apresentando excelentes resultados para neutralização de organofosforados⁵.

1.5 NEUTRALIZAÇÃO DOS ORGANOFOSFORADOS

Existem algumas formas para neutralização dos compostos organofosforados, como a pirólise ou solvólise, contudo as reações de hidrólise e oxidação são as melhores para a degradação⁵⁶. A reação de neutralização espontânea dos organofosforados é extremamente lenta, podendo demorar milhares de anos para acontecer dependendo da estabilidade do composto¹³. Assim, uma das formas de lidar com esta grande estabilidade, é com o uso de catalisadores, assim tornando a neutralização viável, obtendo produtos menos tóxicos e preferencialmente inertes^{7,13}.

Os compostos que têm gerado resultados promissores na neutralização dos organofosforados são o próprio imidazol e o ácido hidroxâmico^{5,7,8,9}. Eles já foram estudados como funcionalizantes para a estrutura do GO em monofuncionalizações *via* ácidos carboxílicos, mostrando incremento catalítico para a degradação do organofosforado estudado, assim como a capacidade de ser reutilizado múltiplas vezes (Figura 9).

O imidazol pode reagir com o centro eletrofílico do fósforo do organofosforado, levando a formação de um intermediário de imidazol fosforilado que é então hidrolisado, formando um derivado de ácido fosfórico e regenerando o imidazol¹⁰. Alguns trabalhos dentro do Grupo de Catálise e Cinética (GCC-UFPR) exaltam o uso do imidazol, utilizando-o como funcionalizante em diversos suportes, como o GO^{7,9} ou até mesmo um biopolímero⁵. Com o uso do GO como um suporte ativo, é observado um ganho nas propriedades catalíticas, acelerando ainda mais a reação de neutralização, mantendo a principal característica de ser regenerado (Figura 9)⁷.

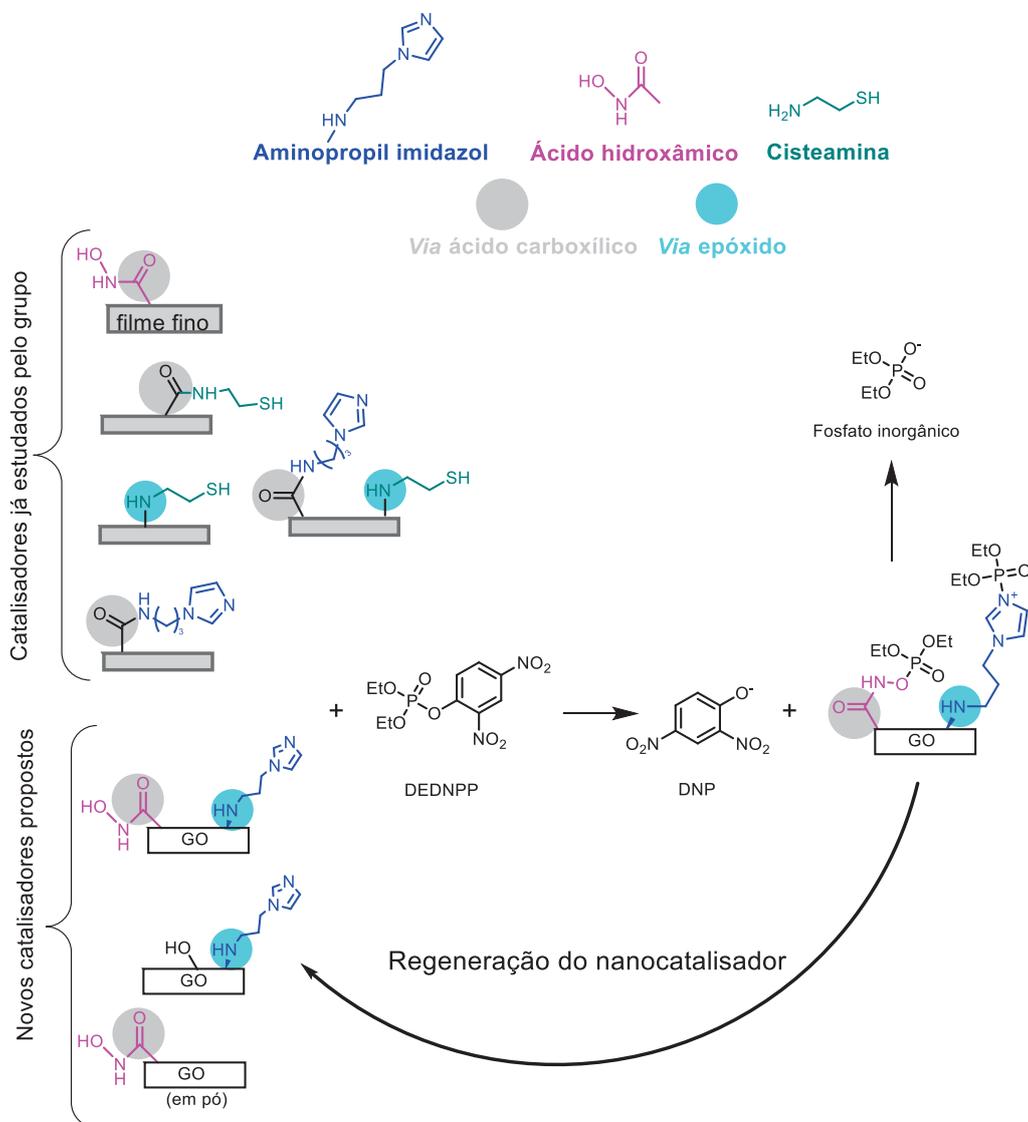
A monofuncionalização do imidazol na estrutura do GO *via* ácidos carboxílicos, mostrou a apropriação das características do grupo, permitindo a catálise de organofosforados em diferentes condições^{7,9,12,25}. A catálise desse material também já foi estudada em diferentes estados, como um pó ou até mesmo como filme fino, sendo que ambos mostraram excelentes resultados^{7,9,12}. Essa funcionalização é mais conhecida, permitindo a comparação tanto dos resultados cinéticos quanto da caracterização. Um estudo quanto a funcionalização do GO com

o imidazol *via* epóxidos, apresentou sinergismo com nanopartículas de paládio para a catálise para reação de amidação oxidativa em aldeídos, havendo um ganho cinético considerável²⁵.

O estudo da monofuncionalização do ácido hidroxâmico no GO *via* ácido carboxílico, também mostrou apropriação das características do grupo funcional para a estrutura do GO, realizando a degradação de organofosforados. mostrou excelentes resultados⁸. Até o momento o único estado que essa funcionalização foi estudada foi em filme fino, logo não é possível fazer uma comparação direta com outros materiais funcionalizados em pó. Ao realizar o estudo cinético desse material, foi observado que o nanocatalisador produzido foi capaz de superar os maiores defeitos do ácido hidroxâmico, como a falta de seletividade e o “ataque suicida”, podendo ser reutilizado múltiplas vezes, como representado na Figura 9⁸. O ácido hidroxâmico apresentou sinergismo com o GO, melhorando as capacidades do material. Contudo a literatura ainda carece de estudos quanto a bifuncionalização deste grupo num suporte como o GO.

A degradação dos organofosforados pode ser auxiliada por nanocatalisadores a base de GO funcionalizado, variando a eficiência conforme o funcionalizante e o sítio de funcionalização. No caso da funcionalização *via* epóxidos, foi observado um ganho cinético em relação a funcionalização *via* ácidos carboxílicos, essa variação pode estar associada as interações dos grupos funcionais adicionados com os grupos oxigenados na vizinhança. Esse fenômeno é estudado como o efeito de vizinhança, em que os ácidos carboxílicos vizinhos, na forma de carboxilato podem atuar como catalisadores básicos-gerais^{7,12}. Essa simples mudança na funcionalização resultou em um ganho cinético tão grande, que materiais bifuncionalizados apresentaram constantes de velocidades inferiores ao se comparar com um material monofuncionalizado *via* epóxido^{7,12}. Assim é esperado aproveitar essa qualidade em um material com uma maior quantidade de grupos oxigenados, com uma maior quantidade de grupos carboxilatos, possibilitando um incremento na velocidade de degradação.

Figura 9 - Mecanismo proposto para nanocatalisadores funcionalizados sintetizados e de estudos já realizados ao reagir com um organofosforado.



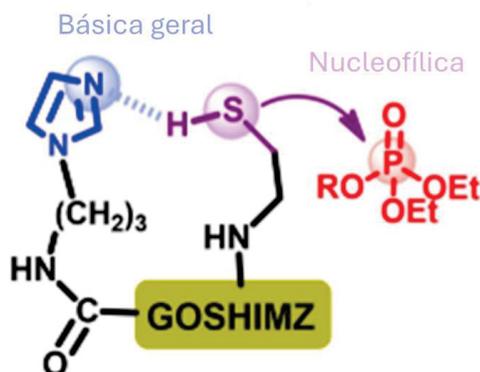
Fonte: O autor (2023).

A funcionalização covalente realizada na estrutura do GO, permite novas aplicações, ou melhorando aplicações já conhecidas^{7,8,25,44}. Contudo, a maioria das funcionalizações nos grupos epóxidos dependem de condições reacionais diferentes para serem realizadas, contudo ainda são necessários mais estudos quanto a influência de cada condição.

Aproveitando das características tanto do imidazol quanto do ácido hidroxâmico, é possível que haja um grande incremento catalítico entre eles. O imidazol além de ser capaz de realizar catálise nucleofílica, apresenta a capacidade de ser um excelente catalisador básico

para auxiliar a catálise nucleofílica de um grupo mais nucleofílico do que ele¹⁰. Quanto ao ácido hidroxâmico é um alfa-nucleófilo, apresentando uma maior nucleofilicidade ao que é esperado desse grupo^{5,8}. Assim a interação entre esses grupos parece ser assertiva, trazendo um grande incremento catalítico para a estrutura^{8,9,12,25}. A interação entre esses grupos é defendida pelo estudo em que foi realizada a bifuncionalização do GO com a cisteamina funcionalizada *via* epóxidos e o imidazol *via* ácido carboxílico¹². O estudo mostrou a cooperação entre esses grupos, com o imidazol sendo capaz de auxiliar a catálise nucleofílica da cisteamina a partir de uma catálise básica, como representado na Figura 10.

Figura 10 - Nanocatalisador bifuncionalizado realizando catálise nucleofílica do DEDNPP com a cisteamina auxiliada por uma catálise básica do imidazol.



Fonte: Adaptado de Santos (2023)¹².

2. JUSTIFICATIVA

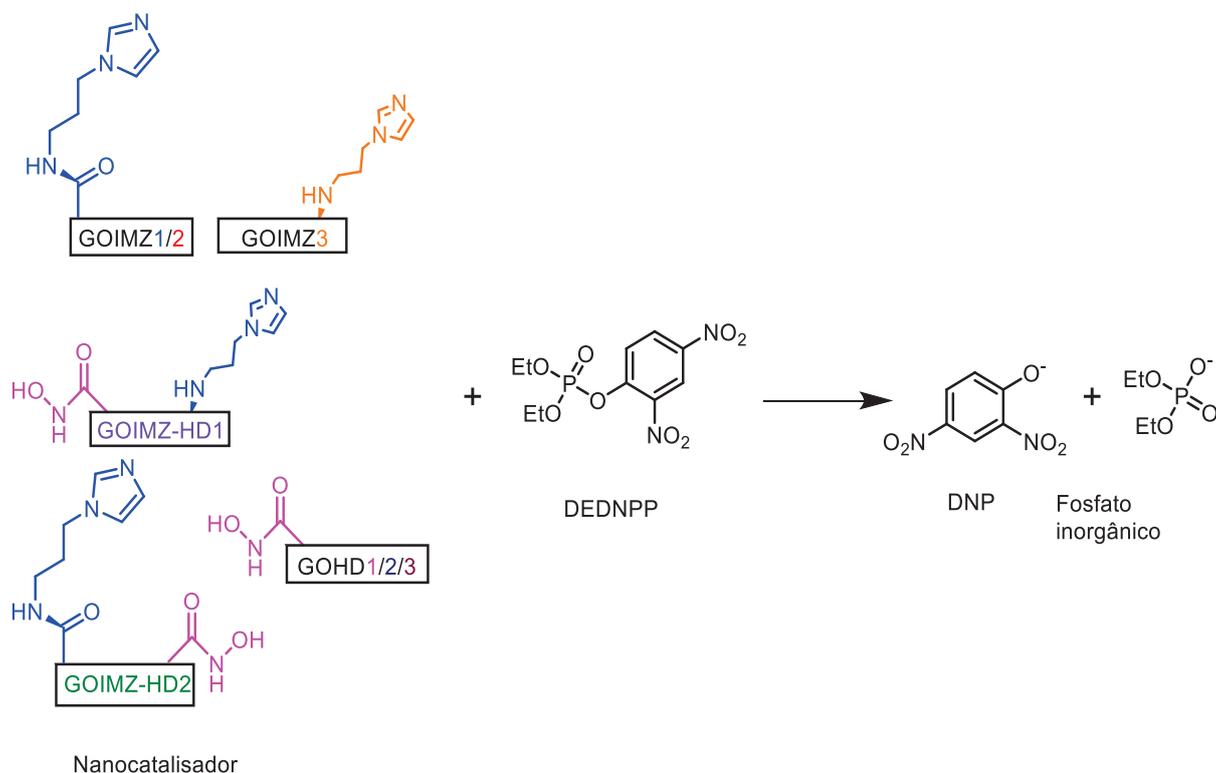
Os organofosforados dominam o mercado dos agrotóxicos, e devido às suas características tóxicas acabam por causar intoxicação, decorrente do armazenamento de forma incorreta, do uso abusivo, da alta toxicidade inerente e da ocorrência de apreensões¹⁶. Organofosforados também são encontrados em diferentes armas químicas, como o Tabun e o Sarin^{18,57}. Devido à sua alta estabilidade, a hidrólise espontânea demanda muito tempo para acontecer. Assim, um método para a neutralização destes compostos é necessário. As principais

características desejadas para isso incluem rapidez, eficiência e durabilidade, assim um material que possa ser utilizado múltiplas vezes para incrementar a velocidade de neutralização. Um catalisador pode atender esses requisitos, promovendo uma solução eficaz para a neutralização dos organofosforados. Grupos orgânicos que têm se destacado na neutralização dos organofosforados são o imidazol e o ácido hidroxâmico^{5,7,8,12,13,16,24}. Esses grupos já foram explorados na funcionalização do GO, abordando a monofuncionalização desses grupos^{7,8,9}. Esse estudo propõe avaliar a bifuncionalização desses grupos no GO e analisar seu potencial catalítico nas reações de neutralização de organofosforados. A bifuncionalização ainda é um estudo recente, que precisa ser aprofundado para melhor compreensão, considerando as novas interações presentes na estrutura do GO após a funcionalização, influenciando a reação de neutralização. Assim foi possível avaliar os efeitos de cooperação e sinergismo desses grupos e com outros grupos no suporte. Para isso, também foram estudados os materiais monofuncionalizados para comparação, alterando a proporção de reagentes a fim de avaliar os diferentes graus de funcionalização. Também foi explorada a funcionalização em diferentes sítios, como epóxidos e ácidos carboxílicos presentes na estrutura do GO, que podem trazer diferentes resultados⁴³. Embora existam poucos estudos que abordem as diferenças ao alterar o sítio de funcionalização, os resultados obtidos foram excelentes. Isso porque a estratégia de funcionalização quanto à aplicação final ainda é pouca compreendida. Assim as diferentes interações obtidas na estrutura do GO após a sua funcionalização foram estudadas, considerando as diferentes regiões que estes grupos oxigenados são encontrados. Associado a isso e buscando compreender efeito de grupos vizinhos e os sítios de funcionalizações, foi utilizado como suporte um GO com maior grau de oxidação e assim analisou-se como esse grau de oxidação (ter mais ou menos grupos oxigenados) afetou na funcionalização e na sua aplicação.

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver nanocatalisadores ativos e seletivos derivados de GO mono- e bifuncionalizado com imidazol e ácido hidroxâmico e avaliar sua eficiência na reação de neutralização de compostos organofosforados, como exemplificado na Figura 11.

Figura 11 - Reação de desfosforilação do DEDNPP a partir dos nanocatalisadores propostos.



Fonte: O autor (2022).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de atingir o objetivo geral do trabalho foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Obter GO com diferentes graus de oxidação.
- Funcionalizar (mono- e bi-) o GO com grupos imidazol e com grupos ácidos hidroxâmicos: variar as condições reacionais, grau de funcionalização e sítios de funcionalização.
- Caracterizar as amostras por meio da ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises

termogravimétricas (TGA), análise elementar (CHNS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

- Avaliar a eficácia catalítica dessas amostras sintetizadas através de estudo cinético das amostras na reação com compostos organofosforados por meio de espectroscopia UV-VIS.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para funcionalização foram o 1-(3-aminopropil) imidazol (API), cloridrato de hidroxilamina, N-(3-dimetilaminopropil) -N'-etilcarbodiimida (EDC) e N-hidroxisuccinimida (NHS). Ácidos, sais e bases foram obtidos comercialmente. Para todos os experimentos foi utilizada água ultrapura (tipo 1), disponível no GCC. Os organofosforados foram obtidos no GCC ou sintetizados conforme demanda⁵⁸.

4.2 MÉTODOS

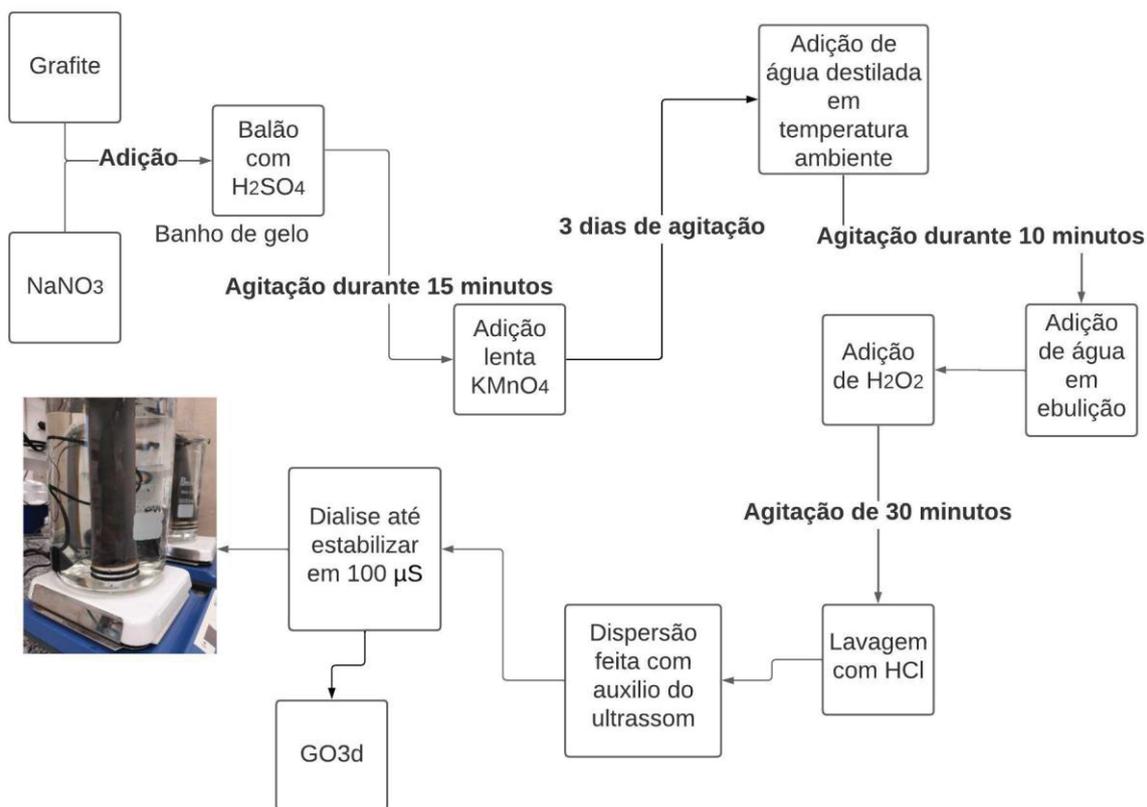
4.2.1 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A obtenção do GO foi realizada com auxílio do Prof. Sérgio Humberto Domingues, seguindo o método de Hummers modificado, no centro de pesquisa Mackgraph-São Paulo, conforme procedimento descrito na literatura^{13,31}. Buscou-se com esse método, um maior grau de oxidação, comparado com os métodos usuais de Hummers. O método consiste no preparo do GrO para sua esfoliação e assim obtenção do GO. 2 g de grafite e 1 g de NaNO₃ foram

adicionados em um balão com 46 mL de H_2SO_4 (p.a.). A mistura foi agitada durante 15 minutos em banho de gelo. Durante a agitação foi adicionado 6 g de KMnO_4 vagorosamente ao sistema. A fim de obter maior oxidação do que o usual, houve a agitação da dispersão por 3 dias. Após esta etapa, houve a adição lenta de 92 mL de água destilada a temperatura ambiente, mantendo a agitação durante 10 min, então foi retirado o banho de gelo. Foi feita a adição de 280 mL de água destilada em ebulição. Para finalizar, foi adicionado 10 mL de H_2O_2 (30%) na dispersão resultante, mantendo em agitação magnética durante 30 minutos.

A lavagem da dispersão final foi feita com 2 L de uma solução de HCl (1 mol L^{-1}), usando cerca de 250 mL a cada lavagem. Uma dispersão do GO em água foi preparada com auxílio de um banho de ultrassom durante 10 minutos. Em seguida, a dispersão foi submetida a uma diálise com auxílio de uma membrana de diálise. A água do recipiente foi substituída por água destilada duas vezes por dia. Essas trocas foram feitas até a condutividade da dispersão estabilizar em $100 \mu\text{S}$. Após estes procedimentos foi obtido a dispersão de GO a qual foi utilizada neste trabalho: uma dispersão do GO3d com uma concentração de $6,33 \text{ mg mL}^{-1}$ (GO/água). Todas estas etapas estão ilustradas na Figura 12.

Figura 12- Etapas para obtenção do GO3d.



Fonte: O autor (2023).

4.2.2 FUNCIONALIZAÇÃO VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Neste tipo de funcionalização foi utilizado o método EDC/NHS^{7,9,13}. Com o uso de um balão volumétrico, previamente limpo e vedado, contendo uma dispersão de 20 mL do GO3d (4 mg mL^{-1}), foi feita a adição de 1,14 g (5,94 mmol) de EDC para ativação da hidroxila do ácido carboxílico. Após, foi adicionado 0,68 g (5,91 mmol) de NHS, que age como um estabilizante para a formação de um intermediário. Então a reação foi agitada constantemente sob banho de gelo durante uma hora, a dispersão foi agitada durante mais uma hora sem o banho de gelo, após isto o pH foi ajustado para 10, com o auxílio de uma solução de hidróxido de sódio (4 mol L^{-1}). Para a monofuncionalização com o imidazol, houve a adição de 376 μL (3 mmol) de API levando à amostra GOIMZ1. O segundo material monofuncionalizado

(GOIMZ2), seguiu o mesmo método, contudo com uma proporção de 1,5 vezes de reagentes, 1,71 g (8,91 mmol) de EDC 1,02 g (8,865 mmol) de NHS e 564 μL (4,5 mmol) de API.

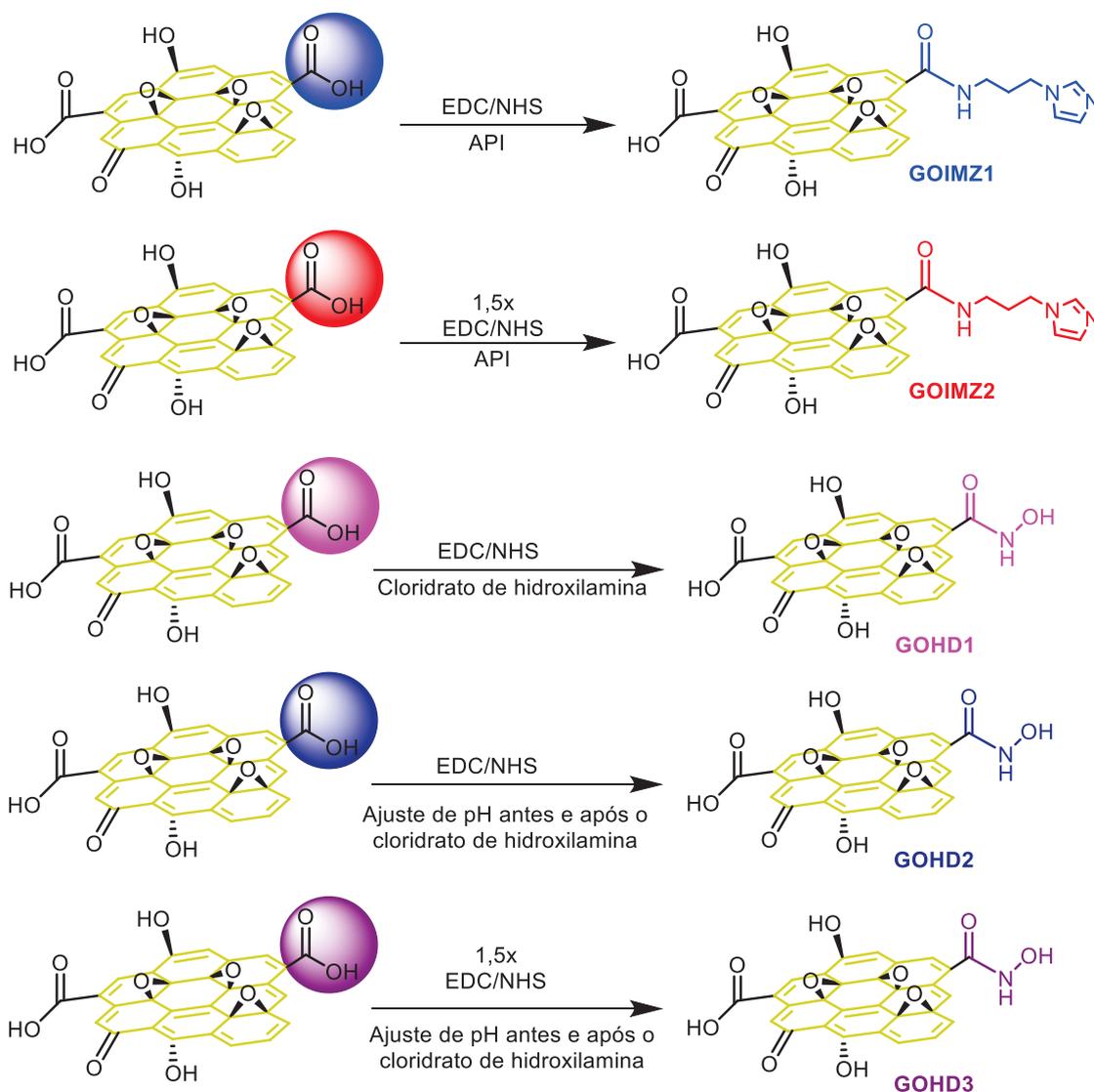
Para a funcionalização com o grupo ácido hidroxâmico, utilizou-se o mesmo método e uma proporção padrão de reagentes, utilizando 20 mL de uma dispersão do GO3d (4 mg/mL) havendo adição de 1,14 g (5,94 mmol) de EDC e 0,68 g (5,91 mmol) de NHS. Seguindo os mesmos tempos de agitação com e sem o banho de gelo. Então, depois de adicionar o funcionalizante, foi realizado o ajuste para o pH 10 com o auxílio de uma solução de hidróxido de sódio (4 mol L^{-1}). Então houve a adição de 0,41 g (5,91 mmol) de cloridrato de hidroxilamina, levando à amostra GOHD1.

Uma variação testada na síntese, em relação a adição do funcionalizante, realizando a preparação de uma solução com cloridrato de hidroxilamina em água, fazendo o ajuste do pH desta solução para 10. A dispersão de GO seguiu os procedimentos padrões do método EDC/NHS, realizando a adição do EDC e do NHS, então havendo agitação com e sem o banho de gelo. Os mesmos períodos e quantidades de reagentes que foram utilizados na síntese do GOHD1 também foram utilizados nessa rota. Após o tempo de agitação, com auxílio de uma solução de hidróxido de sódio o pH da dispersão foi ajustado para 10. Então foi realizado a adição da solução de hidroxilamina na dispersão de GO, após isto o pH da dispersão foi ajustado novamente para 10, assim obtendo o GOHD2. Seguindo essa mesma síntese, foram obtidos dois materiais. O primeiro seguiu a mesma proporção de reagentes que o GOHD1, obtendo o GOHD2. Enquanto o segundo utilizou uma proporção de 1,5 vezes mais reagentes, obtendo o GOHD3.

Todos os materiais foram submetidos a oito ciclos de lavagem. Em cada ciclo de lavagem eles foram centrifugados por 30 minutos a 4000 RPM com água Milli-Q. Após cada centrifugação, foi observado a precipitação dos materiais. Em seguida eles foram filtrados a vácuo e então seco na estufa a 50 °C durante a noite, obtendo um material em pó.

Na Figura 13 podem ser observadas as reações propostas para a funcionalização do GO3d seguindo a rota EDC/NHS, obtendo os materiais monofuncionalizados.

Figura 13- Rota proposta para funcionalização *via* ácidos carboxílicos utilizando o API e a hidroxilamina como funcionalizante.



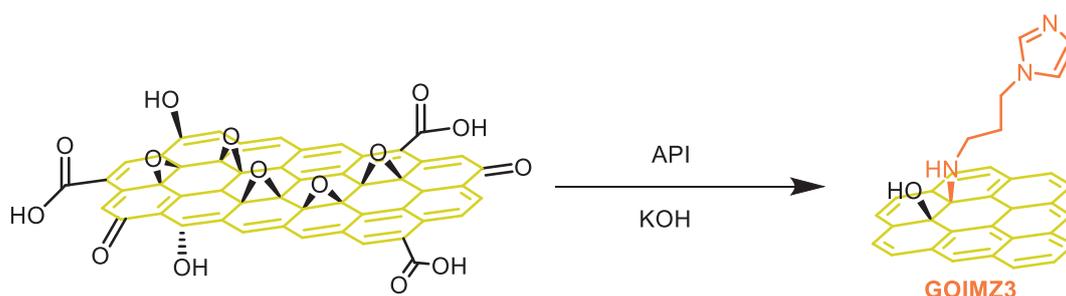
Fonte: O autor (2023).

4.2.3 FUNCIONALIZAÇÃO *VIA* EPÓXIDOS

A funcionalização *via* epóxidos foi realizada em um balão reacional com 20 mL de uma dispersão do GO3d (4 mg mL^{-1}). Foi realizada a adição de 0,71 mL de KOH 1 mol L^{-1} ^{25,34,39}, seguida da adição de 282 μL (2,35 mmol) de API. Então houve a agitação da dispersão durante 6 horas em banho de óleo a 60 °C. Foi realizada a lavagem do material, com 4 ciclos de

centrifugação com etanol durante 15 minutos a 4000 RPM. Posteriormente foi realizado mais 4 ciclos de centrifugação com água MiliQ durante 45 minutos a 4000 RPM. Por fim, o material foi filtrado a vácuo e seco na estufa a 50 °C durante a noite, obtendo o sólido GOIMZ3 (Figura 14).

Figura 14 - Funcionalização com imidazol *via* epóxidos.



Fonte: O autor (2023).

4.2.4 BIFUNCIONALIZAÇÃO

Utilizando o GOIMZ3 o qual foi previamente funcionalizado nos grupos epóxidos, foi acrescentado o ácido hidroxâmico em sua estrutura nos grupos ácidos carboxílicos, seguindo o método EDC/NHS. Para isso, 5 mg do sólido GOIMZ3 foi disperso com auxílio do ultrassom de ponta e banho de gelo, seguindo períodos de 10 minutos de sonicação, com intervalos de 10 minutos, para evitar o aquecimento da dispersão, totalizando um tempo de 3 horas. Durante a noite foi feita a agitação magnética da dispersão. Após isso, foi feita a adição de 0,07 g (0,36 mmol) de EDC e 0,04 g (0,34 mmol) de NHS nessa dispersão, mantendo agitação durante uma hora com banho de gelo. Então foi retirado o banho de gelo e mantido a agitação durante mais uma hora. Foi adicionado 0,02 g (0,28 mmol) de cloridrato de hidroxilamina, então o pH da dispersão foi ajustado para 10 com o uso de uma solução de hidróxido de sódio (1 mol L⁻¹). Este material não foi centrifugado devido à baixa massa obtida, logo ele foi filtrado a vácuo, após o término da síntese, e secando ele na estufa a 50 °C durante a noite, assim obtendo o sólido GOIMZ-HD1

A partir do GOIMZ1, que foi funcionalizado *via* ácidos carboxílicos, foi feito o acoplamento do grupo ácido hidroxâmico com os ácidos carboxílicos livres, que ainda não foram funcionalizados. Seguindo o método EDC/NHS foi realizado uma bifuncionalização, a partir de 30 mg do GOIMZ1. O sólido foi disperso com o auxílio de um ultrassom de ponta, utilizando um banho de gelo para controlar a temperatura, assim foram utilizados períodos de sonicação de 10 minutos, com intervalos de 10 minutos para evitar aquecimento da amostra e potencial redução, assim totalizando um tempo de 6 horas de uso. Então foi feito a adição de 0,428 g (2,23 mmol) de EDC e 0,255 g (2,22 mmol) de NHS, mantendo em agitação durante uma hora com um banho de gelo, então o banho de gelo foi retirado e mantido em agitação durante mais uma hora. Após isso, foi preparado uma solução de hidroxilamina com 0,154 g (2,21 mmol), esta solução teve seu pH ajustado para 10, a partir de uma solução de hidróxido de sódio, então foi feito o ajuste da dispersão de GO para pH 10. A solução de hidroxilamina de foi adicionada na dispersão de GO, após isto foi realizando o ajuste para pH 10 novamente. O material passou por um processo de centrifugação 8 vezes apenas com água, então foi filtrado a vácuo e seco na estufa a 50 °C durante a noite, levando ao sólido GOIMZ-HD2

4.2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram feitas no modo transmissão, com o uso de pastilhas de KBr, utilizando um equipamento Bruker (Invenio R) com uma resolução de 2 cm⁻¹ e 128 scans na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

Análise Termogravimétrica (TGA): As medidas de análise térmica, TGA, foram realizadas em equipamento TA-Instruments modelo SDT Q600, realizadas com uma atmosfera de ar sintético. Seguindo uma isoterma de uma hora em 70 °C para diminuir ao máximo a quantidade de água nas amostras, seguindo uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto até 1000 °C com uma atmosfera de ar sintético. Sendo utilizada a amostra em pó previamente seca.

Análise elementar (CHNS): O equipamento utilizado foi o vario Micro cube (elementar), do Laboratório de Química de Polímeros e Síntese Orgânica do Departamento de Química da

UFPR (LEQUIPE/UFPR). As análises foram realizadas em duplicatas, com 2 mg de amostra com 70 s de O₂. Para determinar a quantidade de oxigênio, foi feita a soma da quantidade de cada um dos elementos e relacionado com o resíduo obtido da TGA. A partir da adição desses elementos, é possível realizar a subtração do valor total (100%) e obter uma porcentagem complementar, que está associada ao oxigênio. A análise foi realizada com a amostra em pó, previamente seca com o auxílio de uma estufa a 60°C.

Ressonância magnética nuclear de alta resolução com giro no ângulo mágico (RMN HR-MAS): As análises foram feitas no Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear no departamento de química da UFPR (LabRMN/UFPR) num espectrômetro de RMN Bruker AVANCE 400, operando a 9,4 Tesla, equipado com uma sonda de alta resolução com giro no ângulo mágico de quatro canais (¹H/²H/¹³C/¹⁵N) de 4 mm, e gradiente de campo na direção do ângulo mágico, observando o núcleo de ¹H a 400,13 MHz. O ângulo mágico foi ajustado diariamente usando o KBr como referência (sinal de referência: ⁷⁹Br). As amostras foram pulverizadas com auxílio de nitrogênio líquido em almofariz e pistilo de cerâmica. Após isso elas foram transferidas para um rotor de óxido de zircônio de 4 mm com volume de 50 mL (porta amostra de RMN HR-MAS), então houve adição de 40 µL de óxido de deutério (D₂O, 99,9% D, contendo 0,02% m/v tetrametil silano [TMSP]-*d*4). Devido ao GO3d estar líquido, houve a transferência de 35 µL da amostra para o rotor HR-MAS, seguido da adição de 5 µL de D₂O/TMSP.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As imagens foram obtidas em um equipamento Mira FEG-SEM da TESCAN, utilizando detector In Beam (voltagem de 10 kV) no GQM/UFPR. O material em pó foi depositado no substrato de fita de cobre. Os espectros de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foram obtidos em um detector da OXFORD Instruments acoplado ao microscópio.

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS): Os espectros XPS foram adquiridos na Universidade Federal do Rio de Janeiro pela Prof.^a Dr.^a Maria Luiza Rocco utilizando um espectrômetro Scalab 250Xi da Thermo Scientific. A energia de excitação monocomponente Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) com tamanho de ponto de raios X de 650 µm foi

usada para as medidas de XPS. As deconvoluções foram feitas por combinação linear de formas de linhas Gaussianas e Lorentzianas para selecionar o ajuste de espectros, enquanto a função de Shirley foi usada para correção de fundo.

4.2.6 ESTUDO CINÉTICO

Os estudos cinéticos foram realizados utilizando espectrofotômetro Agilent modelo Cary 60 UV-Vis sob temperatura controlada. A atividade catalítica foi avaliada com a adição do organofosforado (solução estoque mantida no freezer) ao meio reacional, sob condições de pseudo-primeira ordem. O acompanhamento da reação se deu pelo aparecimento de bandas, por exemplo em 400 nm nos espectros, correspondentes ao produto 2,4-dinitrofenolato (DNP) produto da degradação do organofosforado dietil-2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP). Para o estudo foram utilizados 2 mL de uma solução tampão de pH 8,5, 20 μ L de DEDNPP e \sim 2 mg do material proposto para catálise. Como os materiais são catalisadores heterogêneos, foi realizada a agitação da solução durante 15 minutos a 1000 RPM com o uso de um thermo shaker a 21 °C. Então a solução foi centrifugada durante 30 minutos para não haver influência do particulado nas medidas UV-vis e assim não afetando a linha base. Após, foram obtidos espectros da solução com sólido decantado.

Os parâmetros cinéticos da reação foram determinados por meio de gráficos dos valores de absorvância em 400 nm *versus* tempo utilizando o software Origin 8.5 e ajustados pela seguinte equação:

$$A = A_0 + [(A_\infty - A_0) * (1 - e^{-k_{obs}*t})]$$

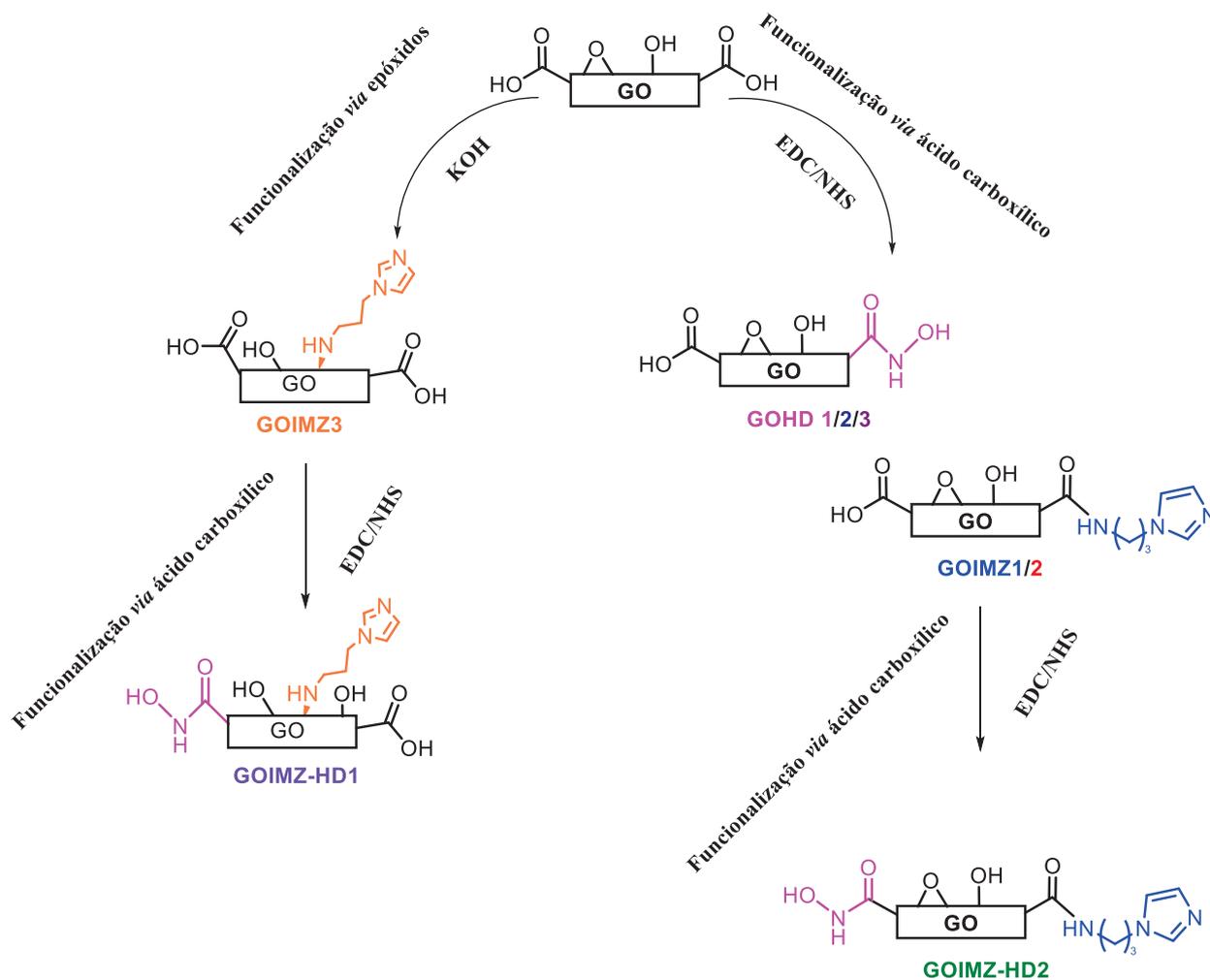
Onde: A é a absorvância no tempo t; A_0 é a absorvância em t=0; A_∞ é a absorvância no infinito e k_{obs} é a constante de velocidade observada para a cinética de pseudo-primeira ordem.

O estudo do reuso dos materiais, foi realizado com cinco ciclos de degradação, seguindo as mesmas condições e temperaturas nas quais foram realizadas o estudo cinético. Cada ciclo foi feito em um dia, sendo realizado cinco ciclos de limpeza do material, no qual ele foi centrifugado e o sobrenadante descartado. Dois dos cinco ciclos de limpeza foram realizados logo após ao final da reação, para evitar adsorção do DEDNPP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O suporte para os estudos desse trabalho é o GO3d, sendo que é proposto que ele possui um maior grau de oxidação que outros GOs produzidos pela rota usual, já que o período de oxidação foi prolongado. Assim, o GO3d deve disponibilizar mais sítios para funcionalização. Os materiais foram funcionalizados por dois métodos, sendo o primeiro deles *via* ácidos carboxílicos onde foram sintetizadas 5 amostras, sendo elas GOIMZ1, GOIMZ2, GOHD1, GOHD2 e GOHD3. O GOIMZ2 e o GOHD3 seguiram uma proporção 1,5 vezes maior de reagentes e funcionalizantes ao se comparar com o GOIMZ1, GOHD1 e GOHD2. O segundo método utilizado para funcionalizar foi *via* epóxidos, obtendo o GOIMZ3. Estes materiais foram caracterizados por técnicas de FTIR, TGA, CHNS, RMN, MEV e XPS. Para a bifuncionalização, foram adotadas duas estratégias funcionalizando com dois grupos diferentes (imidazol e ácido hidroxâmico) focando: (i) em dois sítios de grupos oxigenados diferentes do GO (epóxido e ácido carboxílico); e (ii) apenas nos sítios de ácidos carboxílicos do GO. O GOIMZ-HD1 foi obtido a partir do GOIMZ3 (funcionalizado *via* epóxido), no qual foram ancorados ácidos hidroxâmicos aos sítios de ácidos carboxílicos do GO. Quanto ao GOIMZ-HD2, utilizou o GOIMZ1 como precursor (funcionalizado *via* ácidos carboxílicos), fazendo o acoplamento do ácido hidroxâmico nos sítios de ácidos carboxílicos ainda não funcionalizados. A Figura 15 resume as rotas de funcionalização seguida para cada um dos materiais sintetizados. Estudos catalíticos foram realizados para avaliar o potencial catalítico dos materiais. Os grandes diferenciais desse trabalho foram: (i) partir de um precursor mais oxidado (GO3d); (ii) funcionalizar com grupos imidazóis *via* epóxidos, que ainda não havia sido feito no grupo e (iii) obter material bifuncionalizado contendo grupos imidazóis e ácidos hidroxâmicos, também inédito.

Figura 15 - Rota de funcionalização realizada para cada um dos materiais sintetizados.



Fonte: O autor (2023).

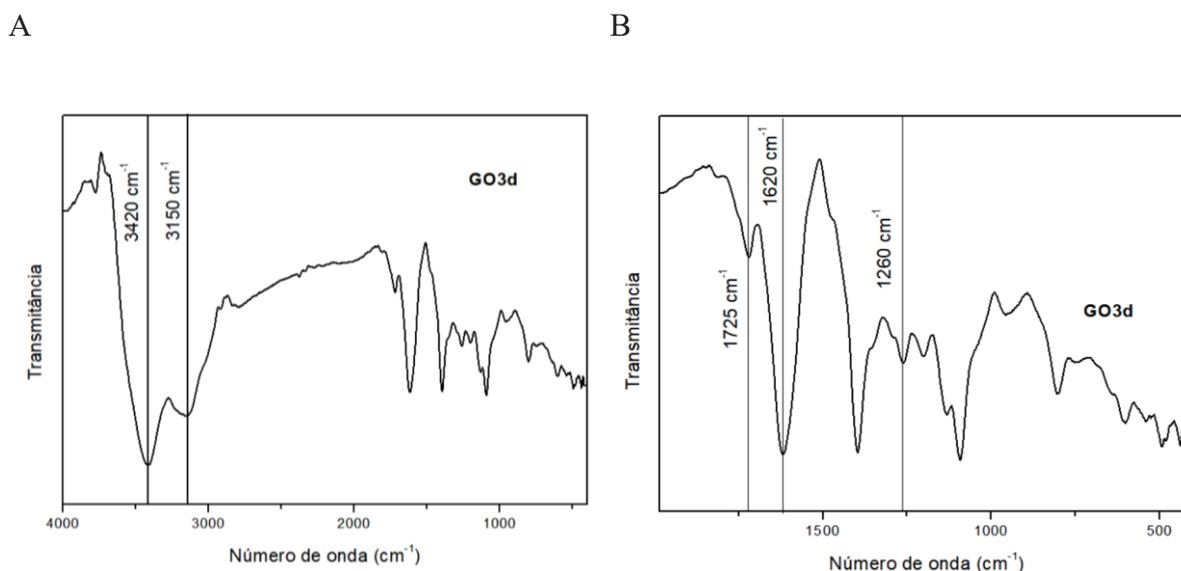
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR: GO3d

O GO3d foi obtido com o propósito de ter maior grau de oxidação que outros GOs já feitos no grupo. Com maiores tempos de oxidação espera-se que existam mais grupos oxigenados, assim possibilitando uma maior quantidade de sítios de funcionalização.

Análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas, observando-se diferentes bandas do GO3d, como pode ser visto na Figura 16. Algumas bandas, típicas de materiais derivados de grafeno, começando pela região de 3420 cm^{-1} a 3150 cm^{-1} , atribuídas a

estiramentos envolvendo os grupos OH, tanto de água adsorvida como de OH presentes na superfície do GO^{7,8,58}. A banda de 1720 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento da ligação C=O dos ácidos carboxílicos^{7,8,12,25,59,60,61}. A banda em 1620 cm⁻¹ é devida à deformação angular H-O-H da água^{8,12}. A banda 1260 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento dos grupos epóxidos^{59,61}. Já a região de 1250 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹ se torna mais complexa, tornando difícil a distinção de bandas e com diversas possíveis atribuições de diferentes grupos oxigenados, que podem ser encontradas na estrutura do GO, como hidroxilas, epóxido e cetonas^{7,8,12,59}. Algumas atribuições que foram feitas nessa região são as de 1110 cm⁻¹ para o estiramento das hidroxilas e em 1050 cm⁻¹ para o estiramento dos epóxidos^{59,61,62}. Comparando com outros espectros de FTIR do GO na literatura^{7,8,12,59,60}, o espectro obtido (Figura 16) se mostra semelhante, contudo algumas bandas na região de 1200 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹ se mostram um pouco diferentes, como no caso da banda de 850 cm⁻¹, que não foi observada no espectro obtido (Figura 16), que normalmente está relacionada aos epóxidos. Na Tabela 1 é possível ver algumas das atribuições feitas para o espectro de infravermelho do GO3d.

Figura 16 - Espectro FTIR do GO3d em diferentes faixas, de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ (A) e de 2000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ (B).



Fonte: O autor (2023).

Tabela 1 - Atribuições do espectro de infravermelho do GO3d com os respectivos números de onda.

Número de onda (cm ⁻¹) / Grupo funcional	
	GO3d
	F - 3420 cm ⁻¹ a 3150 cm ⁻¹ / hidroxilas ou água adsorvida
	m - 1720 cm ⁻¹ / ácidos carboxílicos
	F - 1620 cm ⁻¹ / carbono não oxidado ou água adsorvida
	m - 1260 cm ⁻¹ / epóxidos
	m - 1110 cm ⁻¹ / hidroxilas
	m - 1050 cm ⁻¹ / epóxidos

Legenda: F-sinal intenso; f-sinal de baixa intensidade; m-médio.

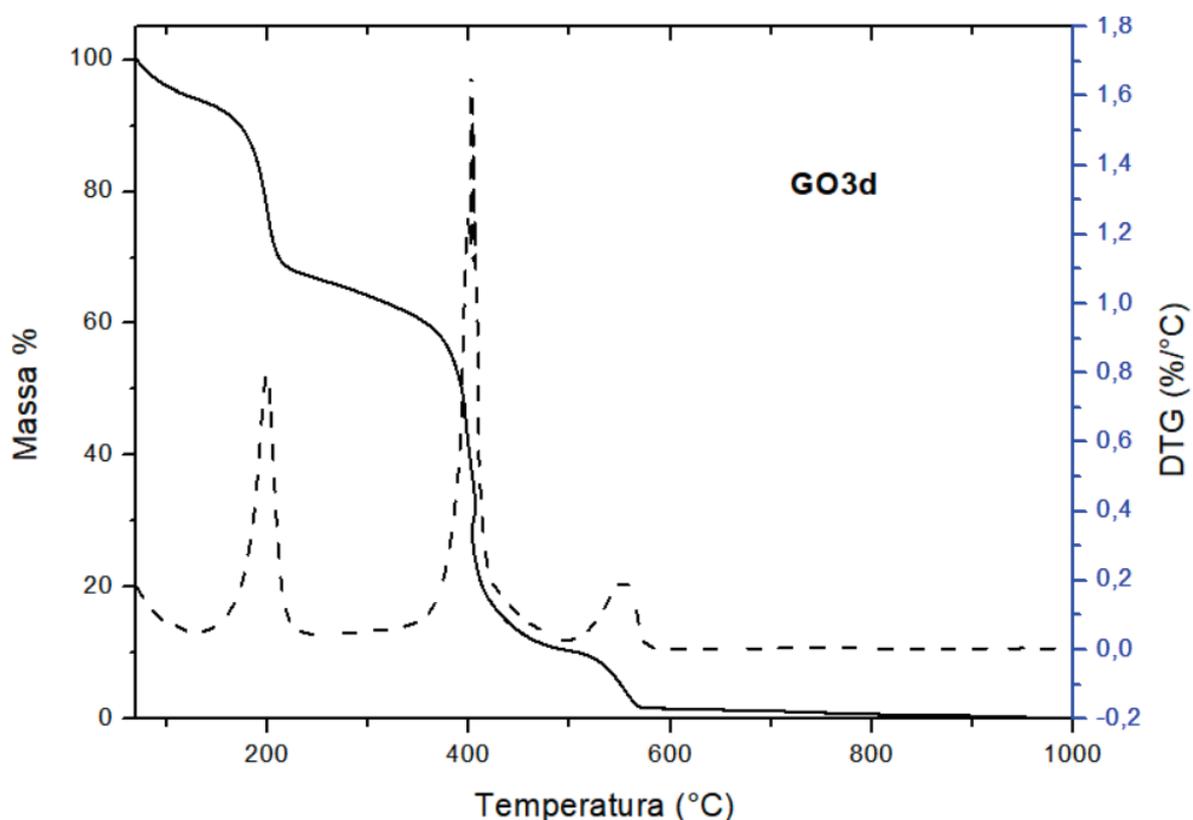
Fonte: O autor (2024)

A curva de TGA da amostra GO3d está apresentada na Figura 17, onde foi realizada uma isoterma de 70 °C durante uma hora, para remover a água e então foi realizada uma rampa de 5°C/min até 1000 °C. Foi possível observar três eventos de perda de massa, que estão associados à perda de água residual, aos grupos oxigenados e ao esqueleto carbonáceo. Com o auxílio da derivada da curva (DTG) é possível acompanhar a variação da massa em função da temperatura, permitindo analisar as perdas de massas e determinar o início e o fim delas^{7,12,63,64}. A primeira perda no GO3d acontece na faixa de 70 °C a 140 °C sendo observado uma perda de 12%, relacionada a água adsorvida. Quanto à segunda, que pode ser observada com o auxílio da DTG, acontece na faixa de 170 °C a 280 °C, apresentando uma perda de 24% e se refere aos grupos oxigenados. Isso está de acordo com a literatura, onde se observa a perda de grupos oxigenados em torno de 200 °C^{13,63,64}. Outro evento que pode ser observado na faixa de 390 °C a 520 °C, representando uma perda de 44%, que está associada à oxidação do esqueleto carbonáceo, sendo que esse evento ocorre em uma única etapa. Observado a DTG é possível ver que essa perda acontece em duas etapas, que é diferente do que é visto para GOs menos oxidados na literatura, que tem essa perda em apenas uma etapa^{9,13,63,64}. O último evento visto acontece entre 550°C e 600°C, sendo provavelmente associadas à átomos de carbono não

oxidados (estrutura sp^2) que acabam oxidando ao decorrer da análise⁶³. O resíduo observado após o último evento em 550°C chegou ao valor de 1% da massa inicial e em 1000 °C foi atingido o valor de 0% da massa inicial.

O comportamento térmico do GO3d está um pouco diferente ao se comparar com a literatura^{7,12}, principalmente na região referente ao esqueleto carbonáceo. Mostrando que o tempo de oxidação não afeta apenas a perda dos grupos oxigenados, mas que afeta o comportamento térmico de todo material. Mais estudos ainda são necessários para complementar a análise de TGA, sendo que apenas com essa técnica não foi possível determinar o grau de oxidação do material. Na Tabela 2 estão agrupados os resultados obtidos através da análise de TGA do GO3d.

Figura 17- Curva termogravimétrica do GO3d (linha preenchida), a respectiva derivada da curva (DTG) (linha tracejada).



Fonte: O autor (2023).

Tabela 2 - Valores termogravimétricos do GO3d com suas respectivas perdas de massa.

Temperatura/ Perda de massa	GO3d	Atribuição
	70 °C a 140 °C/ 12%	Água residual
	170 °C a 280 °C/ 24%	Grupos oxigenados
	380 °C a 510 °C/ 40%	Esqueleto carbonáceo
	1000 °C/ 0%	Resíduo

Fonte: O autor (2023).

A análise elementar (CHNS) é capaz de quantificar carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3. A média de massa de carbono obtida no GO3d foi $41,5 \pm 1,3\%$ e de hidrogênio de $2,6 \pm 0,1\%$. O nitrogênio apresentou uma quantidade de massa consideravelmente baixa de $0,02 \pm 0,01$, enquanto para o enxofre com $1,2 \pm 0,1\%$. Como o resíduo do GO3d foi de 0% (obtido pelo TGA), foi possível determinar a quantidade de oxigênio presente, sendo de $54,6 \pm 1,1\%$. Determinando as frações molares de cada elemento, observou-se que o GO3d possui 1,01 de carbono a cada 1 de oxigênio (C/O), tendo uma relação quase que direta entre carbono e oxigênio. Essa proporção indica uma quantidade maior de oxigênio em comparação com o que é visto na literatura, onde há normalmente uma predominância de carbono sobre oxigênio, portanto o GO3d é mais oxidado que um GO comum^{65,66}. Isso é condizente com o maior grau de oxidação do GO3d que é proposto. A relação carbono nitrogênio é de $2,42 \times 10^4$. Como pode ser observado na Tabela 3, o GO3d apresenta um baixo percentual de nitrogênio e de enxofre, que pode ser devido a impurezas do procedimento de Hummers^{13,65,66}.

Tabela 3 - Análise elementar (CHNS) em massa do GO3d.

Amostra	C%	H%	N%	S%	O%	Resíduo*
GO3d	41,5±1,3	2,6±0,1	0,02±0,01	1,2±0,1	54,6±1,1	0%

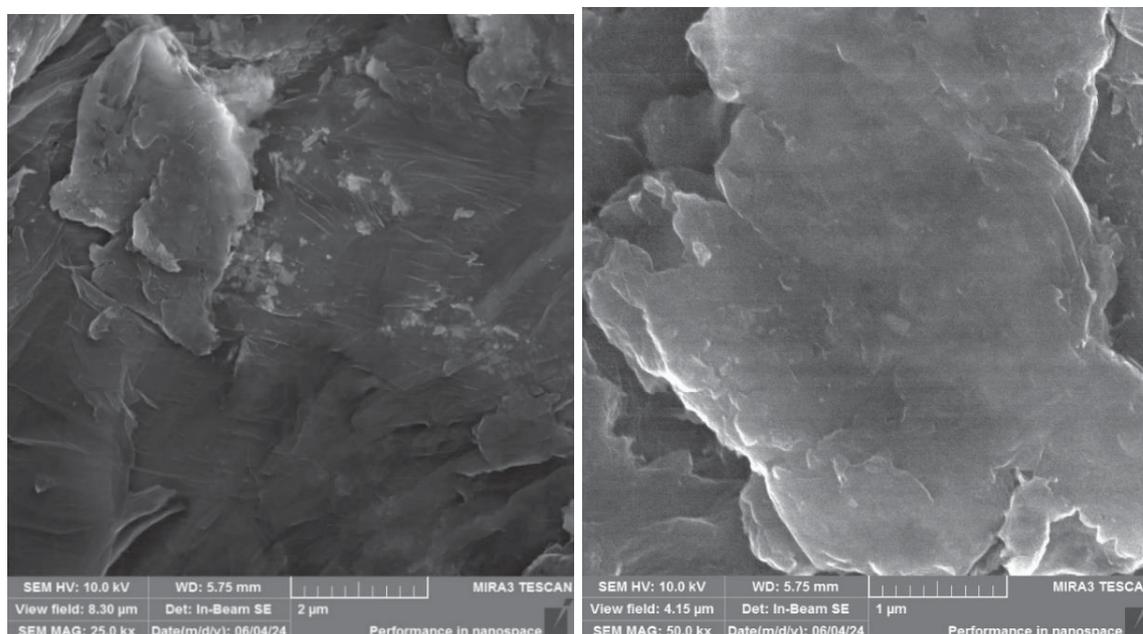
*Resíduo obtido a partir do TGA.

Fonte: O autor (2024)

A ressonância magnética nuclear de alta resolução com rotação no ângulo mágico (RMN HR-MAS) de ^1H do GO3d não apresentou sinais (Figura S1) assim como o de ^{13}C (Figura S2), não sendo possível observar sinais no espectro do GO, apenas de impurezas e do solvente ⁶⁷.

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível analisar a morfologia do GO3d (Figura 18 e Figura S3), sendo possível observar a estrutura de folha, típica de materiais derivados do grafite, também como o empilhamento de múltiplas camadas podem ser vistas pela borda do material^{8,9,44,68}. O material também mostra algumas folhas assim como irregularidades e rugosidades presentes na amostra⁶⁹. A morfologia é condizente com outros GOs observados na literatura, apresentando a morfologia esperada de um material bidimensional⁶⁹.

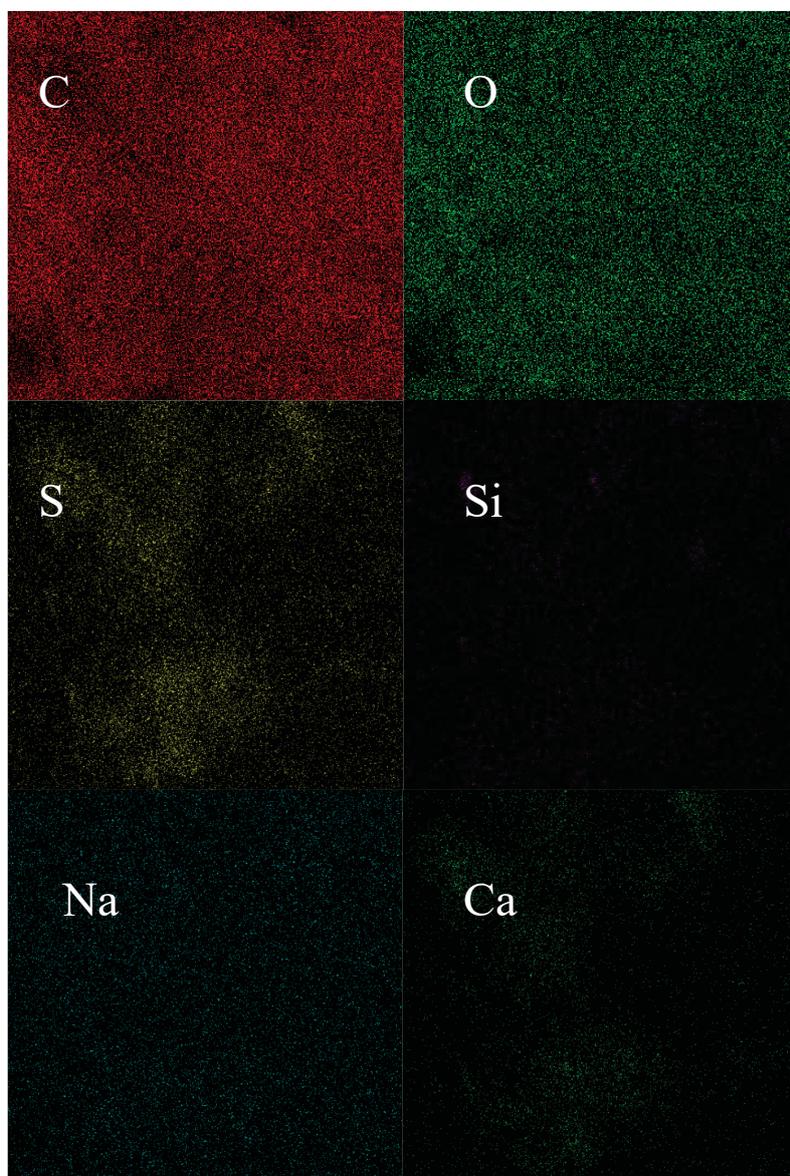
Figura 18- Imagens de MEV em diferentes regiões e magnificações do GO3d depositado na fita de cobre.



Fonte: O autor (2024).

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) possibilita a detecção e quantificação dos elementos na morfologia analisada. Assim foi observado no GO3d (Figura 19) a presença de grandes quantidades de carbono e oxigênio no material, assim como alguns elementos contaminantes, como sódio, silício, enxofre, cálcio e cloro (Figura S4 e Figura S5), possivelmente são resquícios da síntese de Hummers.

Figura 19 - Imagem de MEV do GO3d com mapeamento elemental a partir do EDS (15 kx).



Fonte: O autor

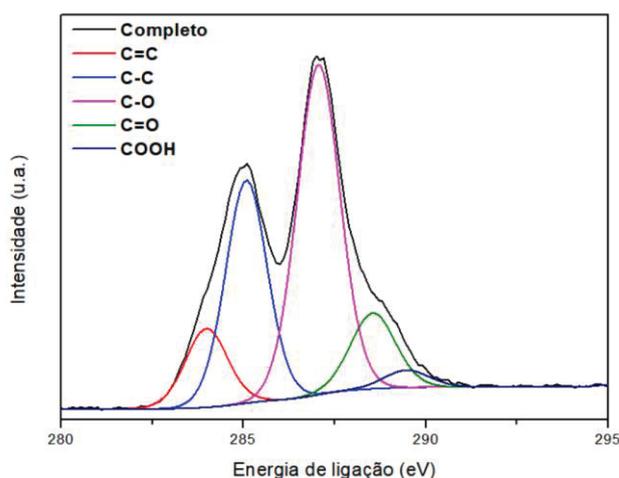
O espectro obtido pela análise de espectroscopia fotoeletrônica de raio X (XPS), traz diversos resultados, tanto quantitativos como qualitativos. O espectro de baixa resolução do tipo *survey* mostra a presença de 58,43% de carbono e 31,53% de oxigênio (Figura S6 e Tabela S1). Algumas bandas referentes a impurezas também foram identificadas, incluindo 4,72% de sódio, provenientes do método de Hummers modificado.

As duas principais regiões observadas estão em 285 eV e 532 eV, que correspondem aos espectros de C 1s (Figura 20-A) e O 1s (Figura 20-B), respectivamente^{7,12,70}. Os espectros de alta resolução de C 1s e O 1s mostram diferentes bandas, como pode ser visto na Figura 20. O espectro C 1s mostra uma banda em 284,0 eV, que está associada à ligação C=C^{7,12,70}; uma em 285,1 eV relacionada à ligação C-C¹², uma em 287,1 eV referente à ligação C-O^{12,70,71}; uma banda em 288,5 eV; relacionada a C=O de carbonila, podendo estar associada a cetonas/quinonas^{7,12,70} e por fim uma banda em 289,5 eV para os ácidos carboxílicos^{7,12,70}.

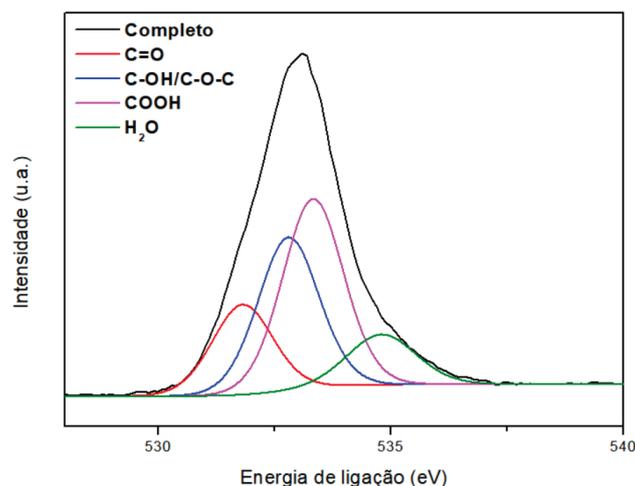
Foram realizadas quatro deconvoluções do espectro de O 1s (Figura 20-B), sendo duas delas em 531,8 eV e 534,8 eV, referente a ligação C=O de grupos quinona e água adsorvida, respectivamente^{12,70,71}. A deconvolução em 532,8 eV, pode ser atribuída aos grupos oxigenados encontrados no GO, como a hidroxila e os grupos epóxidos^{12,70,71}. Quanto à deconvolução em 533,3 eV, está associado a ligação de grupos ácidos carboxílicos^{12,71}. Os resultados estão de acordo com a literatura^{7,12,70,71}, é possível observar na Tabela 4 as atribuições do espectro de alta resolução de C 1s e O 1s juntamente com as respectivas quantidades.

Figura 20- Espectros de alta resolução de XPS para região C 1s (A) e O 1s (B) do GO3d.

A

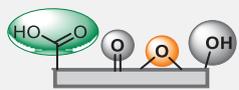


B



Fonte: O autor (2024).

Tabela 4 - Atribuições dos espectros de alta resolução para C 1s e O 1s do GO3d.

				
Elemento	Grupo funcional	Função orgânica	eV	%
Carbono	C=C	Hidrocarboneto	283,98	10,72
	C-C		285,08	30
	C-O	Epóxido/hidroxila	287,06	45,83
	C=O	Cetona/quinona	288,55	10,95
	COOH	Ácido carboxílico	289,47	2,5
Oxigênio	C=O	Quinona/Cetona	531,82	15,09
	C-OH/C-O-C	Hidroxila/epóxido	532,8	25,75
	O*-(C=O) -C	Ácido carboxílico	533,33	31,8
	H ₂ O adsorvida	-	534,8	27,36

Fonte: O autor (2024).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MONOFUNCIONALIZADOS

Foram sintetizadas três amostras monofuncionalizadas com imidazol, sendo elas GOIMZ1, GOIMZ2 e GOIMZ3. O GOIMZ1 e o GOIMZ2 foram sintetizados a partir do GO3d e funcionalizadas *via* ácidos carboxílicos e a diferença delas é que o GOIMZ2 foi sintetizado seguindo uma proporção 1,5 vezes maior de reagentes. Quanto ao GOIMZ3 também utilizou o GO3d como precursor, porém pela funcionalização *via* os epóxidos. Foram obtidos outros três materiais monofuncionalizados, que partiram do GO3d e rotas de funcionalização *via* ácidos carboxílicos, utilizando o cloridrato de hidroxilamina que levou a formação de ácido hidroxâmico: (i) GOHD1: em que houve um ajuste de pH antes da adição do funcionalizante (ii) GOHD2 e GOHD3 em que foi feito o ajuste de pH antes e depois de adicionar o funcionalizante, contudo o GOHD3 utilizou uma proporção 1,5 vezes maior de reagentes ao se comparar com o GOHD1 e GOHD2. Os resultados serão apresentados nessa seguinte ordem: materiais funcionalizados com imidazol, seguido dos funcionalizados com ácido hidroxâmico. Quanto as caracterizações serão apresentadas e discutidas na ordem de: FTIR, TGA, CHNS, RMN, MEV/EDS e XPS.

A análise por FTIR das amostras funcionalizadas com imidazol (Figura 21), mostram o surgimento de novas bandas ao se comparar com o GO3d que foi utilizado como suporte para as funcionalizações. Em 3285 cm^{-1} é possível ver uma banda bem definida no GOIMZ2, a qual é relacionada ao estiramento da ligação N-H^{7,8,59}. Outras bandas que surgiram após a reação de funcionalização podem ser observadas no GOIMZ1 e GOIMZ2 em 1550 cm^{-1} 1440 cm^{-1} sendo referentes ao estiramento N-H e C-N respectivamente^{7,8,9,12,59}. Um deslocamento que pode ser observado nestas duas amostras é na região de 1640 cm^{-1} , que pode estar relacionado ao estiramento da ligação C=O de amida^{7,12,59}. Tanto GO3d quanto GOIMZ3 não apresentam essa banda de 1640 cm^{-1} , contudo o GO3d apresenta uma banda em 1620 cm^{-1} referente a deformação angular da água. Algumas das bandas referentes ao precursor (GO3d) foram mantidas no espectro, contudo tiveram mudanças na intensidade e alguns deslocamentos, como a banda de 1715 cm^{-1} referente ao estiramento de ácidos carboxílicos, apresentou um pequeno deslocamento⁶¹. Quanto a banda de 1050 cm^{-1} associada ao estiramento de epóxidos, teve sua intensidade afetada após as reações de funcionalização, sendo que ao ser funcionalizado *via* ácido (GOIMZ1 e GOIMZ2), a intensidade aparenta ser a mesma, quanto *via* epóxidos

(GOIMZ3) a intensidade relativa da banda está menor ao se relacionar com outras bandas do mesmo espectro^{7,12,25,59}.

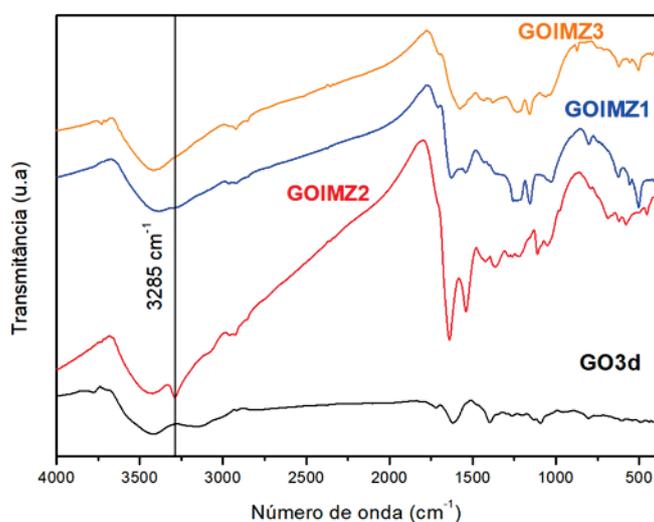
O GOIMZ3 apresenta menos bandas características que podem ser relacionadas ao imidazol, o que é esperado de uma funcionalização *via* epóxidos pois o grau de funcionalização tende a ser menor^{7,12}. Contudo ainda é possível observar algumas, como o deslocamento da banda do estiramento N-H para a região de 1570 cm^{-1} . Também é possível analisar a banda de 1440 cm^{-1} da ligação C-N^{7,12,25}. As bandas que caracterizam a estrutura do precursor (GO3d) também podem ser vistas no espectro, como as bandas de 2930 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} do estiramento simétrico e antissimétrico do C-H^{59,72}. Também é possível atribuir a banda de 1715 cm^{-1} ao estiramento dos ácidos carboxílicos como nas amostras anteriores, assim como as bandas de 1260 cm^{-1} e em 1050 cm^{-1} referentes ao estiramento dos epóxidos^{25,61}. Outras bandas de grupos oxigenados na estrutura podem ser vistas, como em 1110 cm^{-1} para os grupos hidroxilas, em 1350 cm^{-1} para a deformação angular da ligação C-O^{7,59}.

Um comportamento diferente no espectro do GOIMZ3 que pode ser observado, acontece na banda de 1110 cm^{-1} , que está relacionada ao estiramento das hidroxilas, sendo ela consideravelmente mais intensa ao se comparar com o GO3d e com as amostras funcionalizadas *via* ácido carboxílico (GOIMZ1 e GOIMZ2)⁶¹. Isso pode indicar que houve formação de C-OH, após a funcionalização *via* epóxidos, o que corrobora com a funcionalização do material nos seguindo a rota de funcionalização dos epóxidos⁴⁷.

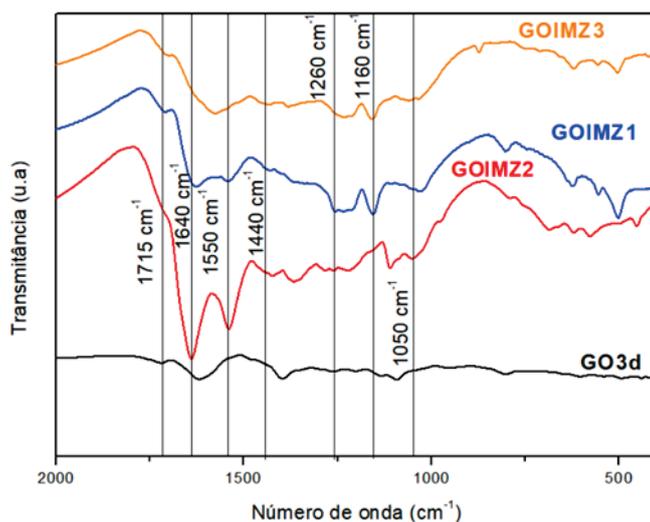
Figura 21 - FTIR das amostras monofuncionalizadas com imidazol na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (A) e na faixa de 2000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (B).



A



B

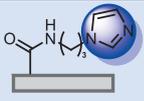
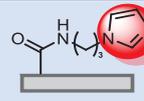
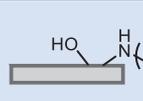


Fonte: O autor (2023).

Na Tabela 5 é possível observar as novas bandas dos nanocatalisadores funcionalizados com imidazol, além de algumas bandas que foram mantidas. De maneira geral, a análise do espectro corrobora com a funcionalização dos materiais, com o aparecimento de bandas que

não estavam presentes na estrutura inicial do precursor (GO3d). Considerando a intensidade relativa de cada banda, também é possível observar que os ácidos carboxílicos foram consideravelmente afetados após a funcionalização para os nanocatalisadores funcionalizados *via* ácidos (GOIMZ1 e GOIMZ2).

Tabela 5 - Análise e atribuição de algumas das principais bandas observadas de FTIR para os materiais monofuncionalizados com imidazol.

Número de onda (cm ⁻¹) / Grupo funcional			
	GOIMZ1	GOIMZ2	GOIMZ3
	–	F - 3280/ Flexão (N-H)	–
	M - 1715/ C=O de ácido carboxílico	sh - 1715/ C=O de ácido carboxílico	m - 1715/ C=O de ácido carboxílico
	F - 1630/ OH ou C=O de amida	F - 1640/ OH ou C=O de amida	–
	m - 1620/ OH	m - 1620/ OH	m - 1620/ OH
	m - 1550/ N-H	F - 1550/ N-H	m - 1570/ N-H
	f - 1440/ C-N	f - 1440/ C-N	f - 1440/ C-N
	m - 1260/ C-O de epóxido	f - 1260/ C-O de epóxido	m - 1260/ C-O de epóxido
	m - 1050/ C-O-C de epóxido	m - 1050/ C-O-C de epóxido	f - 1050/ C-O-C de epóxido

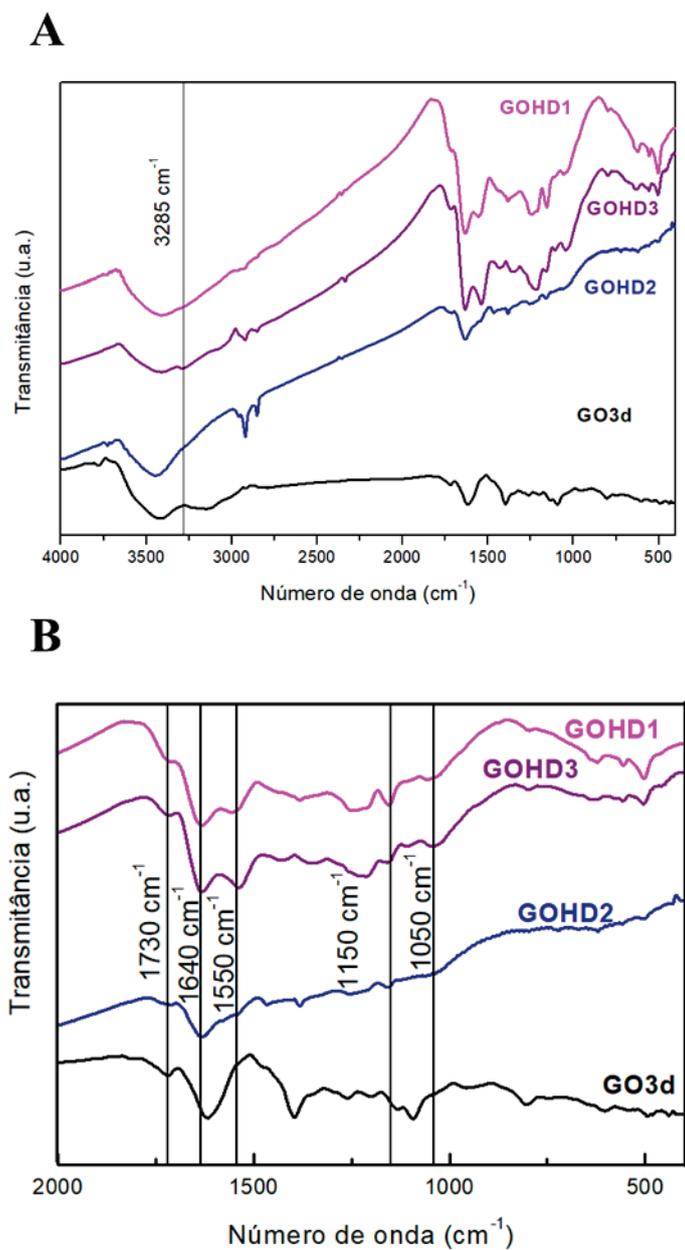
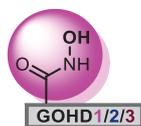
Legenda: verde-bandas novas; amarelo-bandas mantidas; azul-bandas não presentes; F-sinal intenso; f-sinal de baixa intensidade; m – sinal de intensidade média; sh - ombro – banda não presente.

Fonte: O autor (2024).

A análise dos espectros FTIR dos materiais funcionalizados com ácido hidroxâmico está apresentada na Figura 22. Sendo possível observar o aparecimento de novas bandas em comparação com o GO3d. O GOHD3 é o único que apresenta a banda na região de 3285 cm⁻¹ que está relacionada ao estiramento da ligação N-H^{7,8,59}. Isso pode ser pois nesse material houve o aumento de 1,5 vezes a quantidade de reagentes o que pode aumentar o grau de funcionalização, permitindo que está banda apareça no espectro. Assim como pode ser visto no espectro do GOIMZ2, o qual também teve o uso de uma proporção de 1,5 vezes mais

reagentes. As bandas que também dão indício de funcionalização dos materiais podem ser vistas na região de 1550 cm^{-1} referente a deformação N-H e em 1640 cm^{-1} do estiramento da ligação C=O de amidas, sendo que elas são encontradas tanto no GOHD1, GOHD2 e GOHD3. No GOHD2, a banda de 1540 cm^{-1} é apenas um ombro, com baixa intensidade^{7,8,12,59,61}. Outras bandas que também podem ser observadas são as bandas dos grupos oxigenados que foram mantidas^{7,8,12}, como em 1715 cm^{-1} que representa o estiramento da ligação C=O de ácido carboxílico⁷². Assim como a de 1050 cm^{-1} do estiramento anel C-O-C de epóxidos, em 1412 cm^{-1} a qual pode ser atribuída para a deformação angular da hidroxila e na faixa de 1250 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} são bandas que estão associadas ao estiramento dos epóxidos^{25,59}. Os espectros de FTIR não mostraram diferenças significativas ao realizar o ajuste de pH antes e depois (GOH2 e GOHD3), os espectros do GOHD1 e do GOHD2 se mostraram consideravelmente semelhantes, sendo que a maior diferença observada nos espectros é causada pelo aumento de reagentes, realizando o aparecimento da banda de 3280 cm^{-1} . Na Tabela 6 podem ser visto os resultados compilados das amostras monofuncionalizadas com ácido hidroxâmico.

Figura 22 - FTIR das amostras funcionalizadas com ácido hidroxâmico *via* ácidos carboxílicos GOHD1, GOHD2 e GOHD3 comparado com o suporte GO3d, na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (A), e na região de 2000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (B).



Fonte: O autor (2024)

Tabela 6 - Análise e atribuição de algumas das principais bandas observadas de FTIR para os materiais funcionalizados com ácido hidroxâmico.

Número de onda (cm ⁻¹) / Grupo funcional			
	GOHD1	GOHD2	GOHD3
	-	-	F - 3280/ Flexão N-H
	sh - 1720/ C=O ácido carboxílico	sh - 1720/ C=O ácido carboxílico	sh - 1720/ C=O ácido carboxílico
	F - 1640/ C=O de amida	f - 1640/ C=O de amida	F - 1640/ C=O de amida
	F - 1540/ deformação N-H	sh - 1540/ deformação N-H	F - 1540/ deformação N-H
	m - 1250/ C-O-C	sh - 1250/ C-O-C	m - 1250/ C-O-C
	m - 1150/ C-O de epóxido	sh - 1150/ C-O de epóxido	m - 1150/ C-O de epóxido
	m - 1050/ C-O-C de epóxido	sh - 1050/ C-O-C de epóxido	m - 1050/ C-O-C de epóxido

Legenda: verde-bandas novas; amarelo-bandas mantidas; azul-bandas não presentes; F-sinal intenso; f-sinal de baixa intensidade; m – sinal de intensidade média; sh - ombro – banda não presente.

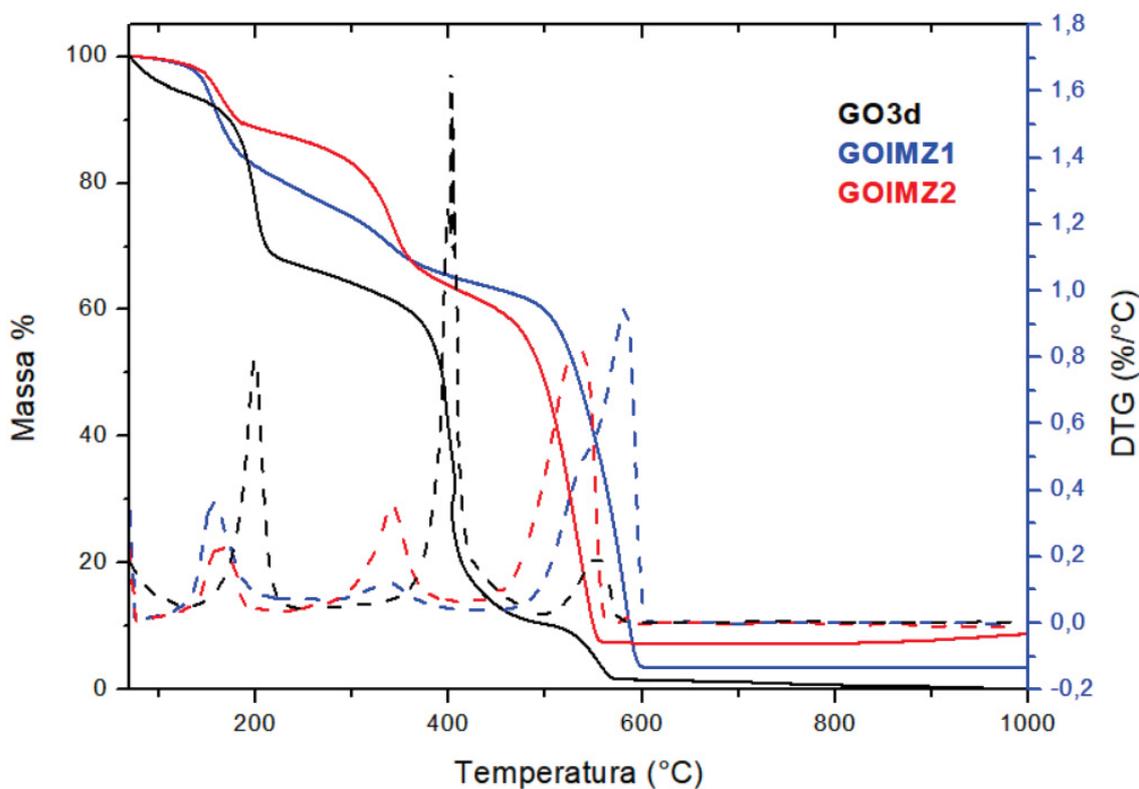
Fonte: O autor (2024).

Os dados de TGA dos materiais funcionalizados *via* ácidos com imidazol (GOIMZ1 e GOIMZ2) estão apresentados na Figura 23, onde é possível observar três grandes eventos. A análise de TGA dos materiais funcionalizados mostra uma perda de massa adicional que não era observada no GO3d, sendo esta perda adicional de massa associada à funcionalização do material^{7,9,63,64}. Com auxílio da derivada da curva, é possível observar as diferentes perdas de massa do GOIMZ1. Como a perda de massa de 17% que começa na faixa de 130 °C a 200 °C, relacionada aos grupos oxigenados, tendo uma diferença de 7% a menos ao se comparar com o GO3d utilizado como suporte, devido à funcionalização^{7,8,12}. Na faixa de 290 °C a 390 °C também é possível observar uma perda de aproximadamente 9%, sendo ela atribuída aos grupos funcionais adicionados^{7,8,9,25}. Por fim em 470 °C a 610 °C é observado uma perda de massa de aproximadamente 59%, sendo esta perda associada ao esqueleto carbonáceo^{7,8,12,63}.

O GOIMZ2 seguiu uma maior proporção de reagentes para ser funcionalizado e apresentou algumas diferenças no TGA. A primeira perda de massa vista em 120 °C até 200 °C, representa uma perda de 10%, relacionada aos grupos oxigenados, mostrando assim uma

pequena diferença em sua estabilidade térmica (10 °C) ao se comparar com o GOIMZ1, e ao se comparar com o precursor (GO3d) há uma menor quantidade de grupos oxigenados na estrutura, tendo uma diferença de 14% a menos. A segunda perda de massa é observada na faixa de 285 °C a 390 °C, apresentando uma perda de 19%, associado aos grupos funcionais os quais foram adicionados em sua estrutura^{7,8,12}. Por fim, o último evento observado é referente ao esqueleto carbonáceo, ocorrendo na faixa de 440 °C a 580 °C tendo uma perda de 50%^{7,12,63}. O GOIMZ2 mostrou uma maior estabilidade térmica ao se comparar com o GO3d, já que a perda de massa do GO3d relacionada ao esqueleto carbonáceo acontece na região de 380 °C a 510 °C, tendo uma diferença de 60 °C^{7,12,63}. Observa-se um maior grau de funcionalização para GOIMZ2, em contraste com GOIMZ1 que deve estar associado pela maior proporção de reagentes utilizados na reação de funcionalização. Foi observado um grau de funcionalização de 9% para o GOIMZ1, contudo foi obtido um grau de funcionalização praticamente duas vezes maior para o GOIMZ2, totalizando 19%.

Figura 23 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados *via* ácidos carboxílicos com imidazol e do GO usado como precursor (linha preenchida) com suas respectivas DTG (linha tracejada) em (A) GO3d, GOIMZ1 e GOIMZ2.

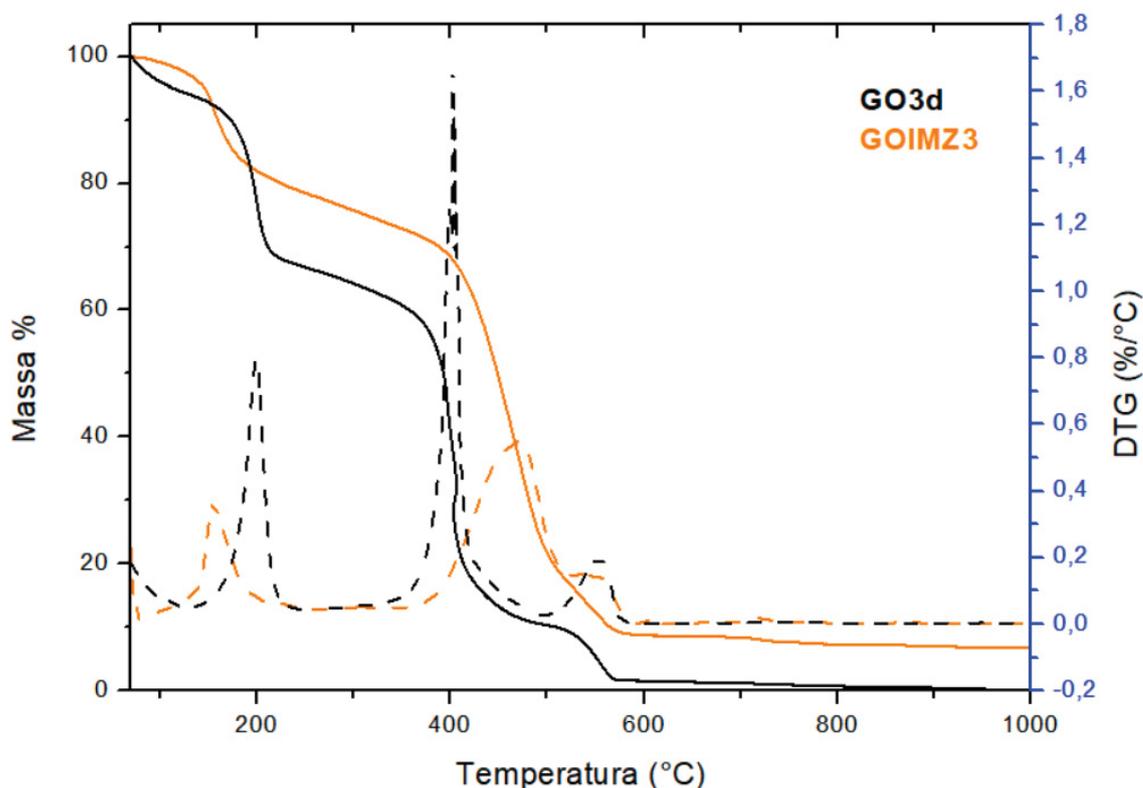


Fonte: O autor (2024)

A análise termogravimétrica do GOIMZ3 (Figura 24), o qual foi funcionalizado *via* epóxidos, apresentou um comportamento térmico diferente dos materiais funcionalizados *via* ácidos carboxílicos. Dois grandes eventos de perda de massa podem ser observados pela DTG, sendo o primeiro evento relacionado a perda de massa dos grupos oxigenados e o segundo evento referente ao esqueleto carbonáceo^{7,9,25,35,63}. O primeiro evento mostra uma perda de massa de 19% na faixa de 130 °C a 200 °C, que pode ser associada aos grupos oxigenados^{7,12}. Assim mostra uma menor quantidade de grupos oxigenados que o GO3d (24%) utilizado como precursor. Essa diferença, mostra uma mudança na estabilidade térmica que está relacionada a funcionalização do material^{7,8,12}. O segundo evento ocorre em 365 °C a 590 °C, tendo uma perda de massa de 55%, relacionada ao esqueleto carbonáceo. Contudo, não foi possível estimar o grau de funcionalização do GOIMZ3 provavelmente devido a rota de funcionalização, pois não foi possível distinguir um evento de perda adicional como nos materiais funcionalizados *via* ácido carboxílico, mas é esperado um menor grau de funcionalização ao se comparar com o GOIMZ1 e o GOIMZ2, já que o grau de funcionalização *via* epóxido normalmente é menor que a funcionalização *via* ácido carboxílico.

Comparando com as amostras funcionalizadas *via* ácido (Figura 23), é visto que o sítio de funcionalização acaba afetando a estabilidade térmica do material. Também é possível verificar uma perda de massa em uma temperatura menor em relação ao esqueleto carbonáceo do GOIMZ3, com uma diferença de 30 °C em comparação com o GOIMZ1. Outra possibilidade que é proposta, é a perda de massa dos grupos funcionais e do esqueleto carbonáceo ocorrerem na mesma faixa de temperatura, pois na funcionalização *via* epóxidos, os grupos acoplados estão no plano basal, diferentemente da funcionalização *via* ácidos carboxílicos em que os grupos são adicionados nas bordas, assim afetando a análise. Ou seja, a análise de materiais funcionalizados *via* epóxidos é mais complexa e ainda pouco elucidada na literatura, sendo necessário mais estudo e análises para compreender os dados obtidos.

Figura 24- Curva termogravimétrica do GOIMZ3, funcionalizado *via* epóxidos e comparado com o GO3d (linha cheia) e suas respectivas DTG (linha tracejada).



Fonte: O autor (2024).

A análise termogravimétrica dos materiais funcionalizados com ácido hidroxâmico (GOHD1, GOHD2, e GOHD3), podem ser observadas na Figura 25. O GOHD1 apresenta resultados semelhantes ao GOIMZ1 e o GOIMZ2, que também foram funcionalizados *via* ácido carboxílico. O primeiro evento ocorre em 110 °C a 210 °C, apresentando uma perda de 15%, referente aos grupos oxigenados tendo apenas uma diferença de 9% ao se comparar com o GO3d que foi usado como precursor^{7,8,12}. Quanto o GOHD2 que foi funcionalizado com ajuste do pH antes e depois de adicionar o funcionalizante, apresentou a primeira perda de massa de 21% em 90° a 200°C, mostrando-se o material menos termicamente estável dos três, apresentando uma perda de massa 20°C antes do GOHD1. Neste caso o ajuste do pH antes e depois para funcionalizar, parece ter conservado mais grupos oxigenados na estrutura do material. O GOHD3 teve sua perda de massa de 16% em 115°C a 210°C, apresentando uma estabilidade térmica muito semelhante ao do GOHD1. Todos os três materiais tiveram faixas

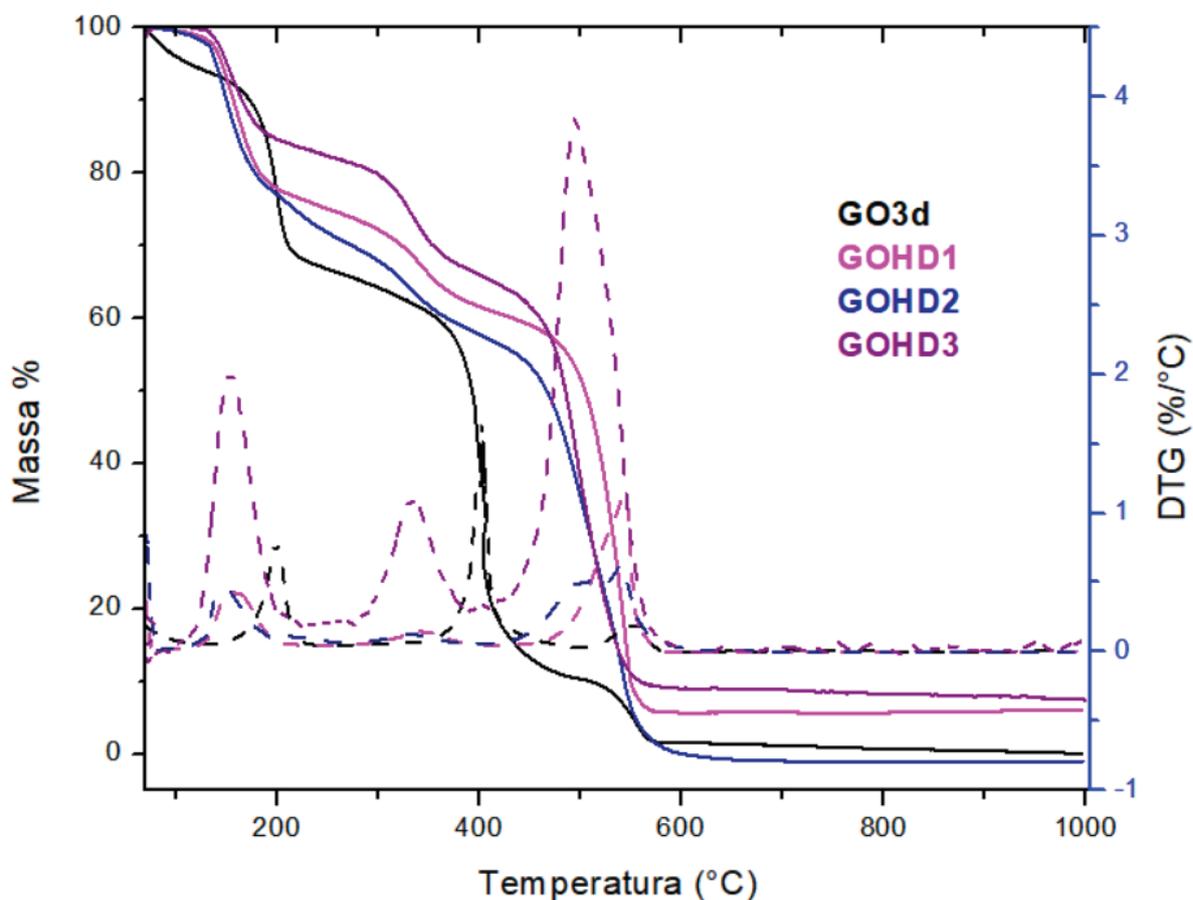
de temperatura referentes a esta perda de massa consideravelmente semelhantes, sendo a maior diferença no GOHD2 e na quantidade de massa perdida para cada material.

O GOHD1 apresentou outra perda de massa em 290 °C a 390 °C de 11%, referente a funcionalização do material com ácido hidroxâmicos^{7,8}. Para o GOHD2 esse segundo evento aconteceu na faixa de 270°C a 390°C, tendo uma perda de massa de aproximadamente 11%. Esta perda de massa, associada ao grau de funcionalização, foi consideravelmente semelhante para ambos os materiais, tendo a mesma perda de massa, contudo está perda começou 20°C antes no GOHD2 ao se comparar com o GOHD1^{7,8,12}. Como ambos foram feitos com a mesma proporção de reagentes, ter o mesmo grau de funcionalização é coerente. Isso mostra que o ajuste no pH antes e depois não causa mudanças drásticas na estabilidade térmica e no grau de funcionalização. O GOHD3 teve a perda de massa referente a funcionalização, na faixa de 280°C a 390°C, sendo uma perda de 14%^{7,8,12}. A estabilidade térmica do GOHD3 também foi semelhante ao dos outros dois materiais, tendo a perda de massa 10°C antes do GOHD1 e 10°C depois que o GOHD2. A perda de massa foi maior que a do GOHD1 e o GOHD2, provavelmente devido ao incremento na quantidade de reagentes utilizados para funcionalizar, contudo a perda de massa não foi proporcional ao aumento na quantidade de reagentes utilizados. O GOHD3 também apresentou um grau de funcionalização menor que o GOIMZ2 (20%), que seguiu uma reação de funcionalização com maior proporção de reagentes.

O último evento observado para o GOHD1 é na faixa de 450 °C a 590 °C, tendo uma perda de massa de 53%, associada ao esqueleto carbonáceo do material^{7,9,63}. A estabilidade térmica do GOHD1 se mostrou consideravelmente semelhante aos outros materiais funcionalizados *via* ácido carboxílico. Tendo uma variação de 20 °C em relação ao evento relacionado a perda do esqueleto carbonáceo do GOIMZ1 e para o GOIMZ2 teve uma diferença de 10 °C. Comparando com o GO3d, utilizado como precursor, houve um aumento de 80 °C na estabilidade térmica do evento relacionado a perda de massa do esqueleto carbonáceo^{7,8,12,63}. Quanto o GOHD2 teve a perda de massa de 51% na região de 420°C a 610°C que representa o esqueleto carbonáceo do GO, tendo uma estabilidade térmica um pouco diferente ao se comparar com o GOHD1. Esse evento do GOHD2, acontece 30°C antes e é finalizado 20°C depois ao se comparar com o GOHD1, mostrando uma diferença na estabilidade térmica causada pelas diferenças na síntese (ajuste do pH antes e após adicionar o funcionalizante). O GOHD3 apresentou uma perda de massa de 54% na faixa de 430°C a 580°C, referente ao esqueleto carbonáceo. O resultado semelhante as outras amostras monofuncionalizadas, mas a estabilidade térmica do GOHD3 é menor ao se comparar com o GOHD1 e o GOHD2, pois este

evento relacionado ao esqueleto carbonáceo é finalizado cerca de 10°C antes que o GOHD1 e 20°C do GOHD2^{7,8,12,63}. Os três materiais apresentaram resíduos baixos, em 1000°C o resíduo do GOHD1 foi de 6%, quanto o GOHD2 apresentou 0% e o GOHD3 teve 7%. Na Tabela 7 estão agrupados os dados obtidos pela análise TGA das amostras monofuncionalizadas.

Figura 25- Curva termogravimétrica do GOHD1 e GOHD2, funcionalizado com ácido hidroxâmico *via* ácidos carboxílicos e comparado com o GO3d (linha cheia) e suas respectivas DTG (linha tracejada).



Fonte: O autor (2024)

Tabela 7 - Análise termogravimétrica das amostras monofuncionalizadas e suas respectivas perdas de massa para todos os nanomateriais.

	GO3d	GOIMZ1	GOIMZ2	GOIMZ3	GOHD1	GOHD2	GOHD3	Atribuição
Temperatura/ Perda de massa	170°C a 280°C/ 24%	130°C a 200°C/ 17%	120°C a 200°C/ 10%	130°C a 200°C/ 19%	110°C a 210°C/ 15%	90°C a 200°C/ 21%	115°C a 210°C/ 16%	Grupos oxigenados
	-	290°C a 390°C/ 9%	285°C a 390°C/ 19%	-	290°C a 390°C/ 11%	270°C a 390°C/ 11%	280°C a 390°C/ 14%	Grupo funcional adicionado
	380°C a 510°C/ 40%	470°C a 610°C/ 59%	440°C a 580°C/ 50%	365°C a 590°C/ 55%	450°C a 590°C/ 53%	420°C a 610°C/ 51%	430°C a 580°C/ 54%	Esqueleto carbonáceo
	1000°C/ 0%	1000°C/ 3%	1000°C/ 8%	1000°C/ 7%	1000°C/ 6%	1000°C/ 0%	1000°C/ 7%	Resíduo

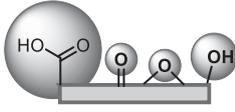
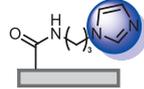
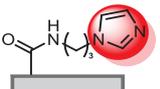
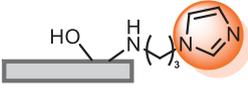
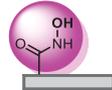
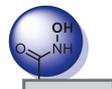
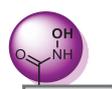
Fonte: O autor (2024).

Os resultados de CHNS das amostras monofuncionalizadas GOIMZ1, GOIMZ2, GOIMZ3, GOHD1, GOHD2 e GOHD3 estão apresentadas na Tabela 8. Em todas as amostras funcionalizadas, houve um aumento perceptível na quantidade de nitrogênio ao se comparar com o GO3d, assim podendo é possível relacionar a presença de nitrogênio ao API, o qual foi utilizado como funcionalizante^{65,66}. O maior aumento de nitrogênio foi observado no GOIMZ2 (10,00±0,22%), o qual foi funcionalizado *via* ácidos carboxílicos, com uma maior proporção de reagentes, assim, o aumento na quantidade de reagentes utilizados, justifica a maior quantidade de nitrogênio observada na amostra, além de ser um resultado condizente com o que foi observado a partir do TGA, quanto ao grau de funcionalização. O segundo material com a maior quantidade de nitrogênio foi o GOHD3 (7,00±0,07%), que também foi funcionalizado com uma maior quantidade de reagentes. No caso do GOIMZ3 que foi funcionalizado *via* epóxidos, é esperado uma quantidade menor de funcionalização, contudo,

ele apresentou uma quantidade semelhante de nitrogênio ao se comparar com o GOIMZ1. Ao se comparar o GOHD1 e o GOHD2, é visto uma menor quantidade de nitrogênio para o GOHD2, mostrando uma menor taxa de nitrogênio na amostra ao realizar o ajuste do pH antes e após adicionar o funcionalizante.

A quantidade de carbono e hidrogênio sofreram um aumento considerável após a reação de funcionalização, o que também está associado a estrutura do funcionalizante acoplado, sendo o API ou o ácido hidroxâmico. A quantidade de enxofre diminuiu em todas as funcionalizações ao se comparar com o precursor (GO3d), este efeito está relacionado a dois motivos, o primeiro devido as múltiplas lavagens que foram realizadas nas amostras, assim o pouco enxofre que havia no suporte (GO3d), foi perdido. Outro fator é que o incremento de massa dos outros elementos, faz com que haja uma massa relativa menor ao se comparar com os outros elementos. Considerando as frações molares, algumas relações podem ser vistas, como o incremento da relação de C/N nas amostras funcionalizadas. No GO3d a fração molar entre C/N é de $2,42 \cdot 10^3$ enquanto o GOIMZ1 apresentou uma relação de 9,02, havendo um grande aumento na quantidade de nitrogênio, influenciando diretamente na relação C/N. O GOIMZ2 teve uma relação (C/N) de 5,68, havendo maior presença de nitrogênio na amostra devido ao seu maior grau de funcionalização, já o GOIMZ3 apresentou uma relação C/N similar ao GOIMZ1, chegando próximo de 9,20, o GOIMZ3 (funcionalizado *via* epóxidos) apresentou uma quantidade similar de nitrogênio mesmo sem o uso de agentes de acoplamento. Para os materiais funcionalizados com ácido hidroxâmico a relação C/N foi similar, no caso do GOHD1 esta relação (C/N) foi cerca de 10,49, quanto o GOHD2 apresentou um resultado de 11,89, mostrando uma menor quantidade de nitrogênio ao realizar o ajuste de pH antes e depois de adicionar o funcionalizante. Por fim o GOHD3 obteve a menor relação dos três, cerca de 8,59, tendo a maior quantidade de nitrogênio dos materiais funcionalizados com ácido hidroxâmico, provavelmente devido ao aumento na quantidade de reagentes utilizados na reação de funcionalização desse material. Esses dados mostram que todas as amostras monofuncionalizadas tiveram alteração na quantidade de nitrogênio dentro da estrutura, corroborando a funcionalização.

Tabela 8 - Análise elementar (CHNS) do suporte GO3d e das amostras monofuncionalizadas. Destacando as diferentes quantidades de carbono e nitrogênio após a funcionalização.

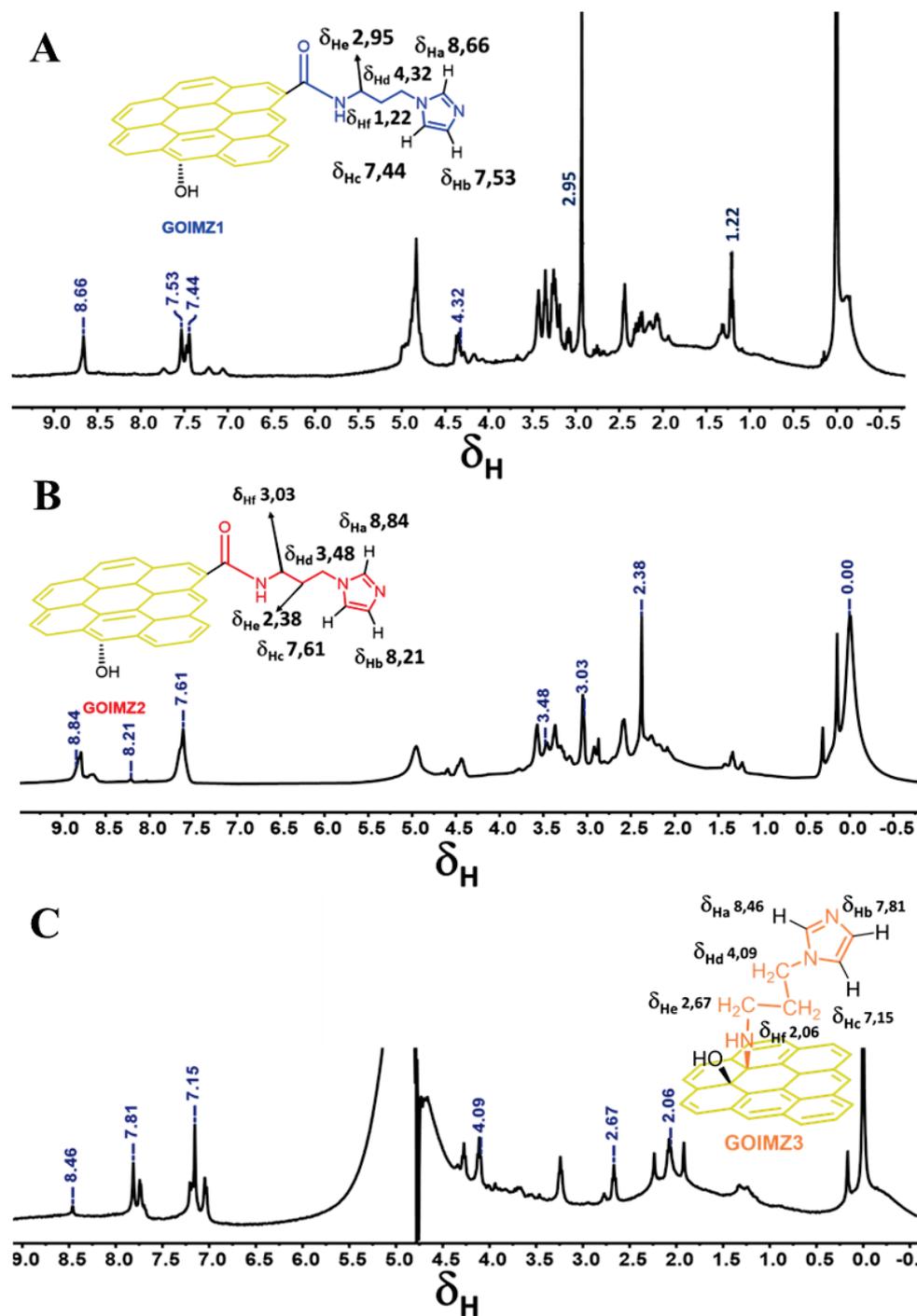
Amostra		C%	H%	N%	S%	O%	Resíduo* *(TGA)
	GO3d	41,5±1,3	2,6±0,1	0,02±0,01	1,2±0,1	54,6±1,1	0%
	GOIMZ1	50,0±0,01	4,0±0,04	6,5±0,04	0,3±0,5	36,2±0,2	3%
	GOIMZ2	48,7±0,3	4,7±0,1	10,00±0,22	0,25±0,1	28,4±0,40	8%
	GOIMZ3	49,1±0,1	3,1±0,03	6,2±0,1	0,2±0,02	34,2±0,2	7%
	GOHD1	48,5±0,3	3,7±0,05	5,4±0,03	0,59±0,2	35,8±0,2	6%
	GOHD2	46,8±0,4	3,7±0,1	4,6±0,03	0,1±0,02	44,9±0,3	0%
	GOHD3	50,9±1,3	3,8±0,1	7,0±0,07	0,1±0,02	31,2±1,3	7%

Fonte: O autor (2024)

A ressonância magnética nuclear de alta resolução com rotação no ângulo mágico (RMN HR-MAS) de ^1H do GOIMZ1 mostra os ligantes acoplados na estrutura do material (Figura 26 A), assim é possível com os sinais obtidos na região de 0,80-9,00 ppm determinar a funcionalização do material^{67,73}. Os resultados são comparáveis com os sinais obtidos do espectro de ^1H do API puro (Figura S7), que foi utilizado como funcionalizante. Na Figura 26 A o espectro de ^1H do GOIMZ1 apresentou sinais característicos dos hidrogênios anel aromático do imidazol presente no API, como um singleto em δ_{Ha} 8,66 e multipletos em δ_{Hb} 7,53 e δ_{Hc} 7,44. O GOIMZ2 (Figura 26 B), possui sinais menos definidos ao se comparar com o GOIMZ1, devido a uma menor mobilidade, acarretando uma menor resolução espectral^{67,73}. O GOIMZ2 também apresentou sinais que estão associados ao anel aromático do imidazol, como o singleto em δ_{Ha} 8,84 e multipletos em δ_{Hb} 8,21 e δ_{Hc} 7,61. O GOIMZ3 (Figura 26 C), funcionalizados *via* epóxidos, apresentou o espectro com a multiplicidade mais definida sendo observado os sinais característicos do anel aromático do imidazol, um singleto em δ_{Ha} 8,46 e dois multipletos em δ_{Hb} 7,81 e δ_{Hc} 7,15.

Os sinais do GOIMZ1 (Figura 26 A) em δ_{Hd} 4,32, δ_{He} 2,95 e δ_{Hf} 1,22 estão relacionados aos hidrogênios presentes na estrutura alifática do API, com deslocamentos condizentes com a literatura⁷⁴. O espectro do GOMIMZ2 (Figura 26B) apresentou multipletos em δ_{Hd} 3,48, δ_{He} 2,38 e δ_{Hf} 3,03 também associados aos hidrogênios presentes nos carbonos alifáticos do API, havendo deslocamentos condizentes com a literatura, os sinais de impureza na região de 4 a 2 ppm a se mantiveram nessa amostra, relacionadas a solventes e resquícios de reagentes, com os agentes de acoplamento^{67,73,74}. Como os outros dois materiais (GOIMZ1 e GOIMZ2) o GOIMZ3 (Figura 26 C) teve outros multipletos, que podem ser vistos em δ_{Hd} 4,09, δ_{He} 2,67 e δ_{Hf} 2,06 dos hidrogênios ligados aos carbonos alifáticos do API^{10,67,73,74}. Os deslocamentos dos sinais do GOIMZ3 (Figura 26 C) observados foram os que mais se assemelharam ao imidazol puro. No GOIMZ3 os sinais de impureza não podem ser associados a agentes de acoplamento, já que nessa amostra, não houve o uso deles. Como não foi possível distinguir nenhum sinal no GO3d utilizando essa técnica, os sinais do imidazol observados, são fortes indícios no sucesso da funcionalização do material. Uma das prováveis causas dos sinais de impureza são os agentes de acoplamento, EDC/NHS, que podem apresentar sinais nessa região.

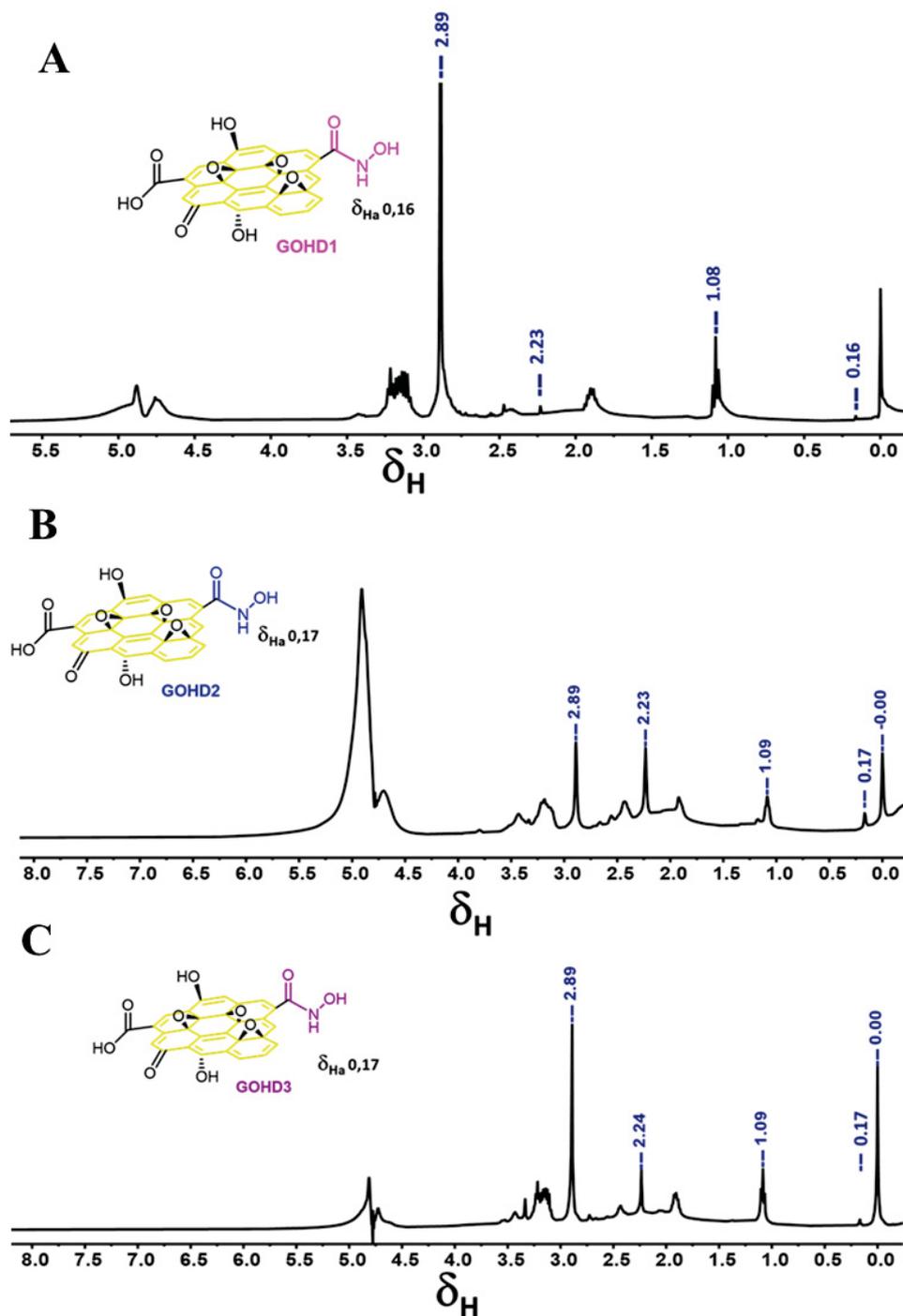
Figura 26- Espectro de RMN HR-MAS de ^1H (δH 0,00 – 9,00) do GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B) e do GOIMZ3 (C).



Fonte: O autor (2024).

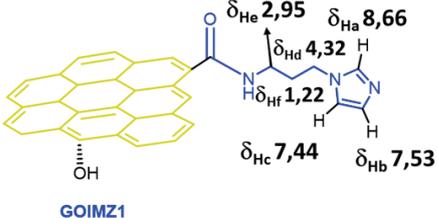
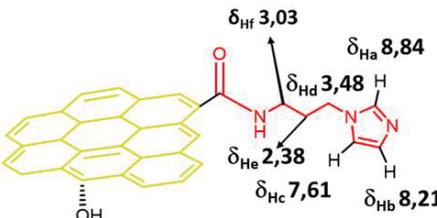
Quanto a análise de RMN HR-MAS de ^1H para as amostras GOHD1, GOHD2 e GOHD3 (Figura 27) apresentou sinais na região de 0,00 a 8,00 ppm. Sendo que os sinais apresentaram deslocamento químico e multiplicidade dos sinais^{73,74}. Para realizar a caracterização, foram considerado os deslocamentos de hidrogênios alifáticos (carbonos sp^3 ; 1,00-4,00 ppm), hidrogênios acetilênicos (carbonos sp ; 2,00-3,00 ppm) e hidrogênios ligados a carbonos oxigenados (RO-CH-R; 3,20-3,80 ppm)^{74,75}. O espectro GOHD1 (Figura 27 A), apresentou um singlete em δ_{Ha} 0,16, que pode estar associado ao hidrogênio ligado a um nitrogênio, assim estando associado a presença do ácido hidroxâmico. Quanto o espectro do GOHD2 (Figura 27 B) mostrou sinais com multiplicidade bem definida, devido a menor mobilidade ao se comparar com o GOHD1. Também apresentando um sinal em 0,17 ppm relacionado ao hidrogênio ligado ao nitrogênio do ácido hidroxâmico⁷⁴. Quanto ao espectro do GOHD3 (Figura 27 C), apresentou multiplicidades bem definidas, assim foi possível determinar os sinais com maior precisão. O GOHD1 e o GOHD2, o GOHD3 apresentou um singlete de 0,17 ppm associado ao hidrogênio ligado ao nitrogênio⁷⁴. Multipletos relacionados a impurezas também podem ser vistos em todas as amostras, elas podem estar relacionadas a resquícios de síntese, pois todas essas funcionalizações utilizam agentes de acoplamento, que apresentam sinais de ^1H . O GOHD1 apresentou outros sinais em δ_{H} 3,46-4,12 que podem estar associados a hidrogênios alifáticos ou hidrogênios ligados a carbonos oxigenados^{67,73}. Os multipletos do GOHD1 estão em δ_{Hb} 2,89, δ_{Hc} 1,08 e δ_{Hd} 2,23, para o GOHD2 é visto outros sinais na mesma região, como em δ_{Hb} 2,89, δ_{Hc} 1,09 e δ_{Hd} 2,23, já o GOHD3 teve multipletos em δ_{Hb} 2,89, δ_{Hc} 1,09 e δ_{Hd} 2,24. Uma hipótese é que esses sinais podem estar associados com os agentes de acoplamento (EDC/NHS)⁷⁴. Com está técnica, foi possível obter fortes indícios da funcionalização do GO, pois o precursor utilizado (GO3d) não apresentou nenhum sinal de deslocamento de ^1H . Assim, o ajuste do pH antes e após adicionar o funcionalizante (GOHD2), foi funcionalizado de maneira semelhante ao realizar o ajuste de pH apenas antes de adicionar o funcionalizante (GOHD1). Na Tabela 9 é possível ver todas as atribuições do espectro de RMN HR-MAS ^1H dos materiais monofuncionalizados.

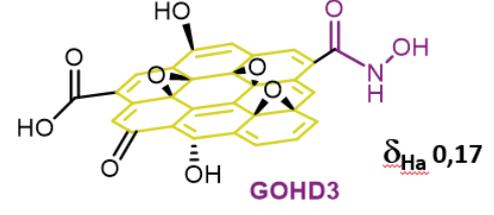
Figura 27-Espectro de RMN HR-MAS de ^1H do GOHD1 (δ_{H} 0,00-5,50), GOHD2 (B) e do GOHD3 (C) (δ_{H} 0,00-8,00).



Fonte: O autor (2024).

Tabela 9 - Deslocamentos químicos das análises de RMN HR-MAS de ^1H das amostras monofuncionalizadas.

Nome e estrutura/Deslocamento δ (ppm)	
 <p>GOIMZ1</p>	δ_a 8,66; δ_b 7,53; δ_c 7,44; δ_d 4,32; δ_e 2,95; δ_f 1,22
 <p>GOIMZ2</p>	δ_a 8,84; δ_b 8,21; δ_c 7,61; δ_d 3,48; δ_e 2,38; δ_f 3,03
 <p>GOIMZ3</p>	δ_a 8,46; δ_b 7,81; δ_c 7,15; δ_d 4,09; δ_e 2,67; δ_f 2,06
 <p>GOHD1</p>	δ_a 0,16

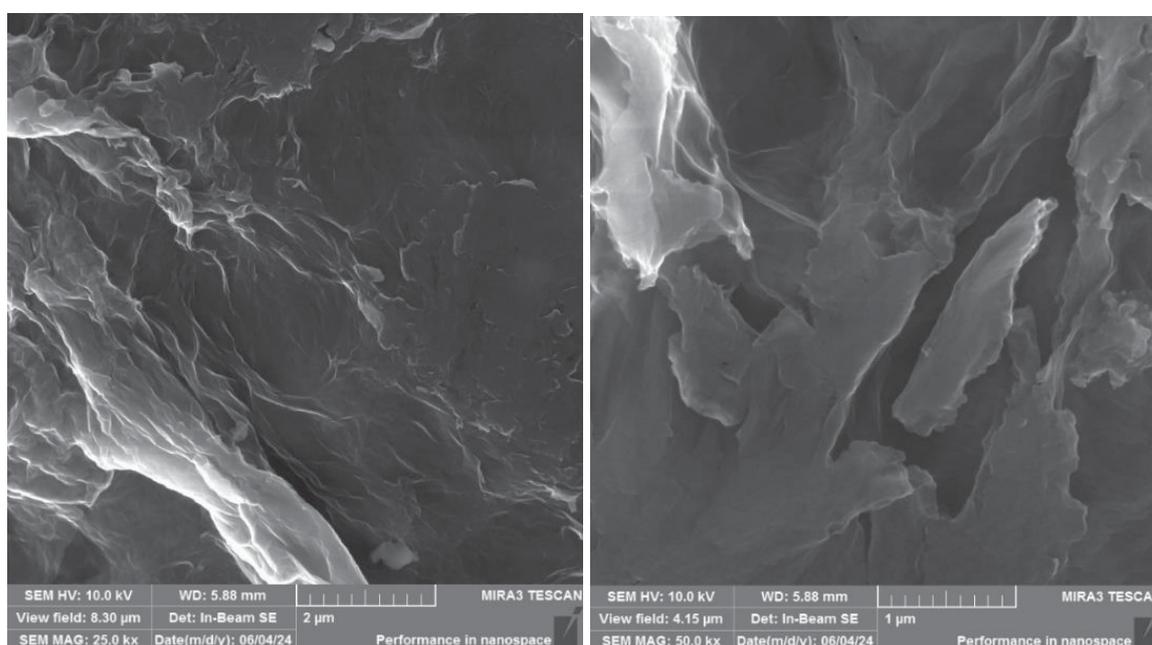
	$\delta_a 0,17$
	$\delta_a 0,17$

Fonte: O autor (2023)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada apenas para alguns materiais, pois se espera uma morfologia semelhante nas demais amostras. Logo os materiais monofuncionalizados selecionados para realizar MEV, foram o GOIMZ2, GOIMZ3 e GOHD3, encobrendo ambos os grupos funcionalizados e ambas as *vias* de funcionalização estudadas. A Figura 28 mostra a morfologia do GOIMZ2 em diferentes ampliações (25kx e 50 kx). As folhas da amostra apresentam algumas rugosidades, assim como outras pequenas folhas. Algumas bordas das folhas presentes na amostra mostram pequenas dobras, apresentando uma morfologia com mais rugosidade que o GO3d (suporte), sem grandes mudanças morfológicas. A morfologia do GOIMZ3 pode ser vista na Figura 29, apresentando algumas similaridades tanto ao GO3d quanto ao GOIMZ2, como a estrutura plana na qual é possível ver a rugosidade do material^{9,69}. Camadas empilhadas também podem ser observadas, fazendo uma estrutura de multicamadas do GOIMZ3, apresentando uma estrutura mais compacta em relação ao GOIMZ2^{9,69}. Assim, morfologicamente, a funcionalização *via* epóxido com imidazol, mostrou a superfície uniforme com poucas folhas ao se comparar com GOIMZ2, contudo a morfologia do GOIMZ3 se mostra mais similar ao do GO3d utilizado como suporte do que o GOIMZ2. Quanto as imagens de MEV do GOHD3 se mostra-se morfologicamente semelhante aos

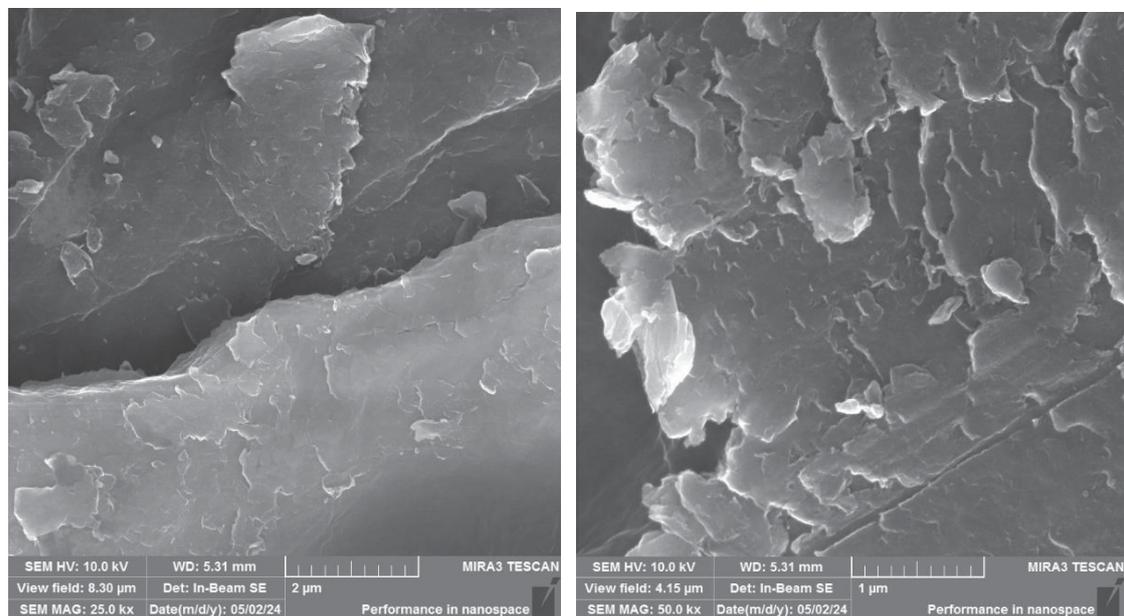
materiais de carbono (Figura 30 e Figura S8), nesse caso é possível observar as folhas do GO, assim como outras folhas menores^{9,69}. Assim como no GOIMZ2, é possível observar nas bordas pequenas dobras no material, assim como uma superfície mais rugosa^{9,69}. Morfologicamente ele não apresentou mudanças drásticas após ele ser funcionalizado tanto com imidazol quanto o ácido hidroxâmico. A maior mudança observada acontece na rota de funcionalização seguida.

Figura 28 - Imagens de MEV do GOIMZ2 em diferentes magnificações (25 e 50 kx) depositada na fita de cobre.



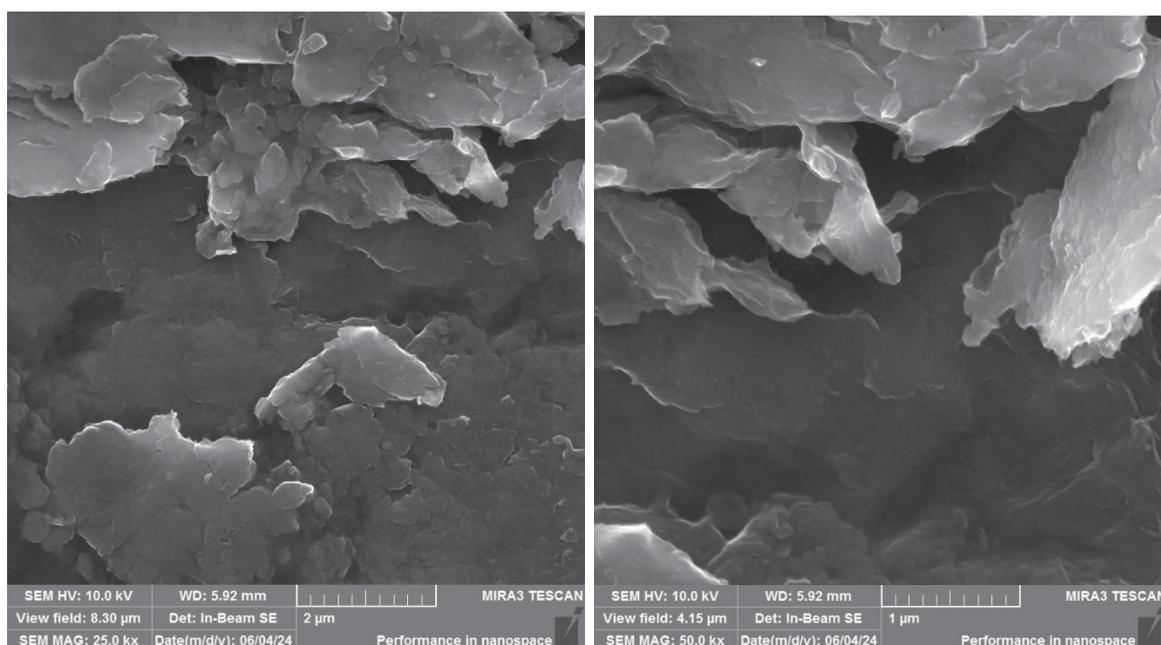
Fonte: O autor (2024).

Figura 29 - Imagem de MEV do GOIMZ3 em diferentes magnificações (25 e 50 kx respectivamente).



Fonte: O autor (2024).

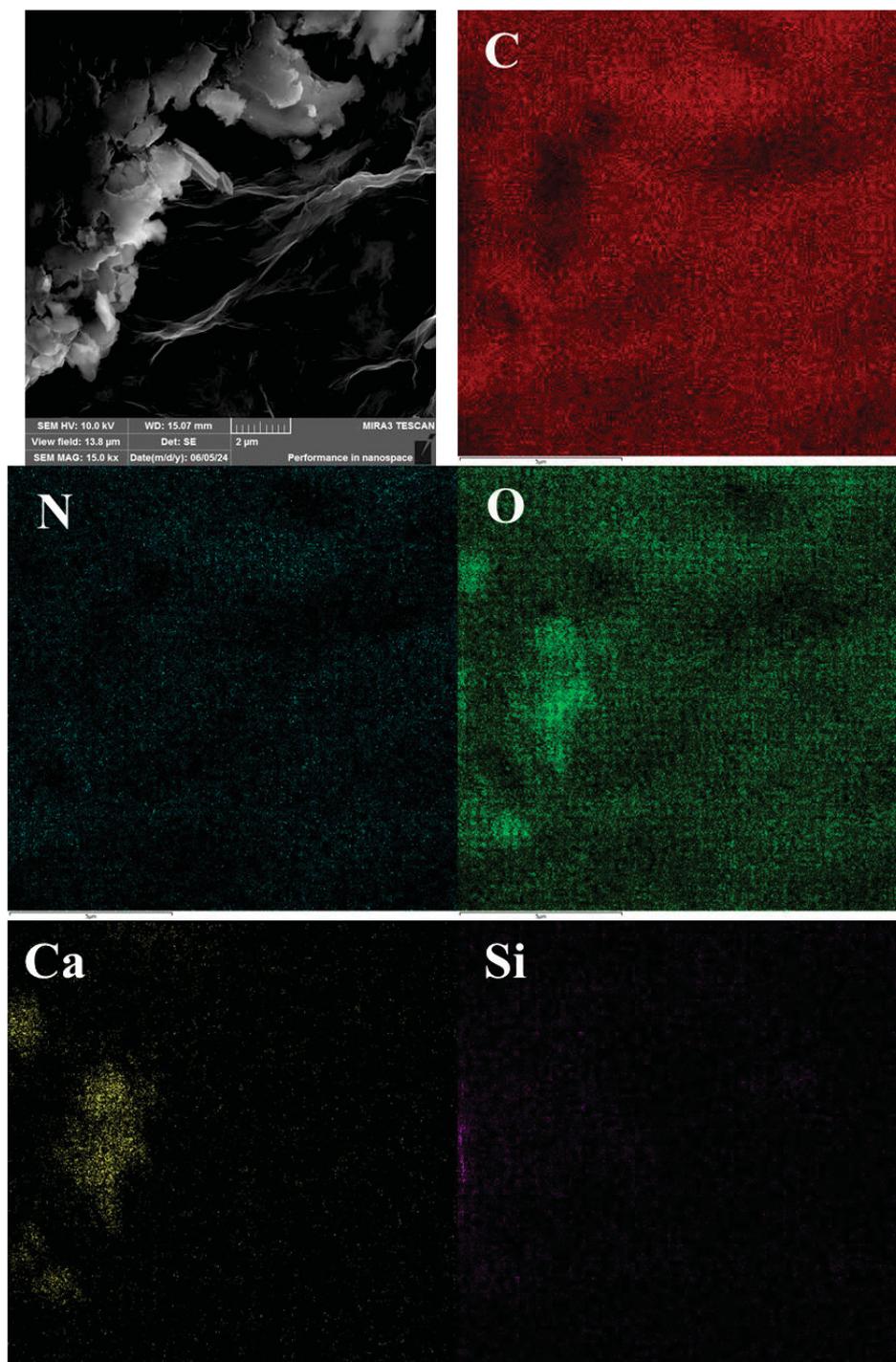
Figura 30 - Imagem de MEV do GOHD3 em diferentes magnificações (25 e 50 kx).



Fonte: O autor (2024).

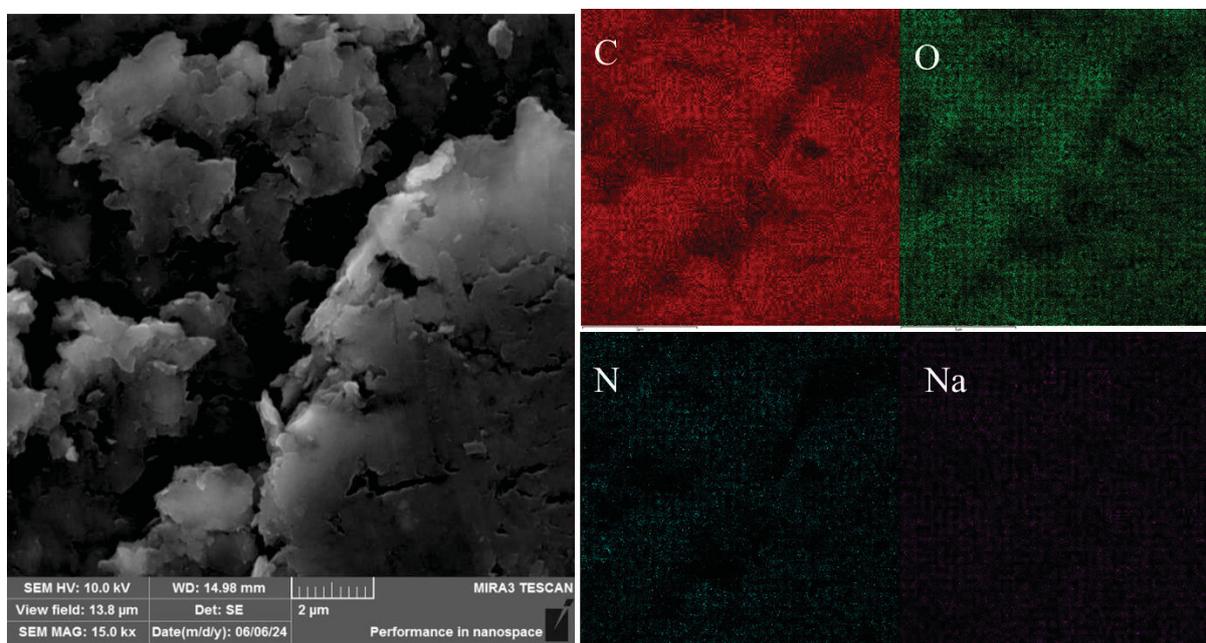
Ao realizar o EDS do GOIMZ2 (Figura 31, Figura S9 e Figura S10), GOIMZ3 (Figura S11 e Figura S12) e do GOHD3 (Figura 32, Figura S13 e Figura S14) foi possível observar a presença de elementos como carbono, oxigênio, nitrogênio, cálcio e silício, sendo que o nitrogênio é proveniente da reação de funcionalização do material, corroborando com a funcionalização do GO3d. Os restantes dos elementos veem de contaminação da própria funcionalização e resquícios da síntese de Hummers. Também foram vistos pontos os quais podem estar associados a presença de óxidos metálicos na estrutura do material, provenientes de contaminação.

Figura 31 - Imagem de MEV do GOIMZ2 da região a qual foi realizada o mapeamento do EDS, juntamente com os respectivos mapas de cada elemento (carbono, oxigênio, nitrogênio, cálcio e silício).



Fonte: O autor (2024)

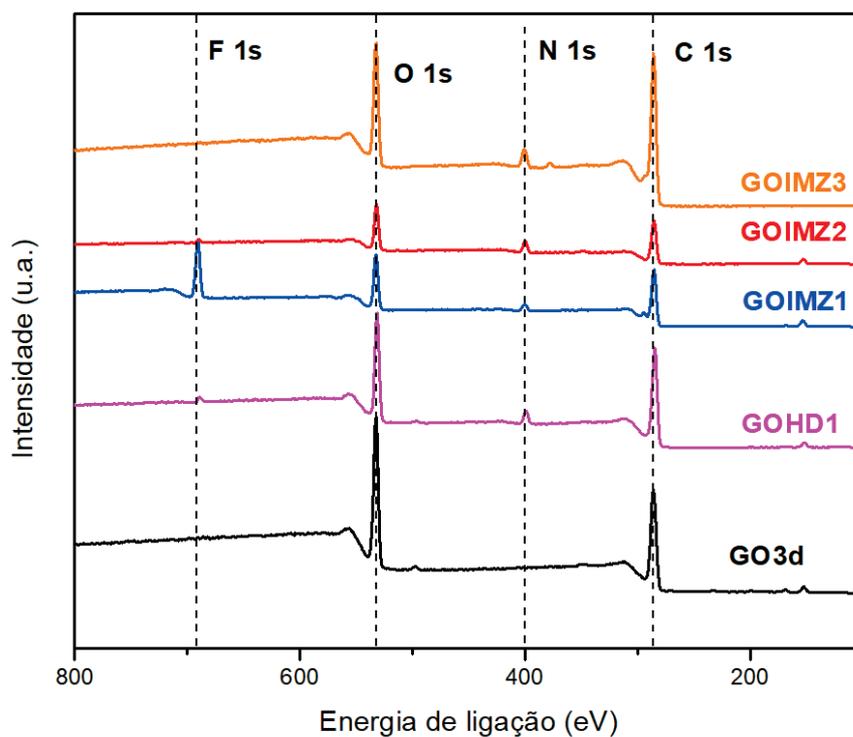
Figura 32 - Imagem de MEV do GOHD3 da região a qual foi realizada o mapeamento do EDS, juntamente com os respectivos mapas de cada elemento (carbono, oxigênio, nitrogênio e sódio).



Fonte: O autor (2024).

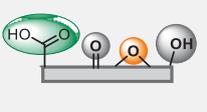
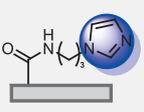
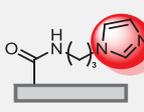
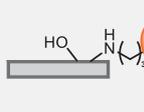
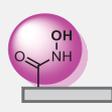
A análise de espectroscopia fotoeletrônica de raio X (XPS) dos materiais, foi essencial para determinar a funcionalização. Foi obtido um espectro *survey* do suporte GO3d e de alguns materiais monofuncionalizados, como o GOIMZ1, GOIMZ2, GOIMZ3 e GOHD1 como representado na Figura 33. O espectro *survey* do GOIMZ1 (Figura 33) mostrou uma contaminação significativa com flúor, com uma presença de 17,63%, que foi superior a quantidade de nitrogênio 4,58%. A quantidade de carbono (52,07%) e de oxigênio (20,23%), foi um pouco menor que a do precursor (GO3d), tendo uma diferença de aproximadamente 6,36% a menos de carbono e 11,30% de oxigênio a menos que o GO3d. O GOIMZ2 teve um espectro *survey* (Figura 33) que também mostrou presença de flúor e cálcio na amostra, contudo apenas em baixa quantidade, sendo cerca de 1,82% para flúor e 3,9% para cálcio. A quantidade de carbono presente ficou semelhante à do GO3d, sendo cerca de 57,38%, contudo na banda referente ao oxigênio, houve uma diminuição de aproximadamente 10%, chegando a cerca de 21,85%. Um aspecto interessante de se analisar é a quantidade de nitrogênio visto na amostra, chegando a cerca de 9%, tendo uma quantidade duas vezes maior ao se comparar com o

GOIMZ1. Isso também é condizente com os resultados obtidos por TGA, em que a perda de massa do GOIMZ2 referente aos grupos funcionais, também foi o dobro ao se compara com o GOIMZ1. Quanto o GOIMZ3, funcionalizado *via* epóxidos, apresentou aproximadamente 10% a mais de carbono e 10% a menos de oxigênio em relação com o GO3d, sendo cerca de 70,79% e 21,77% respectivamente, para o GOIMZ3. A quantidade de oxigênio está na mesma faixa do que foi observado para as outras amostras funcionalizadas. Também foi observado uma banda que mostra cerca de 5,77% de nitrogênio, que é uma quantidade superior ao do GOIMZ1, contudo ainda é menor que o GOIMZ2. O GOIMZ3 também apresentou uma pequena concentração de flúor (1,28%) e potássio (0,39%). Quanto o espectro *survey* do GOHD1 (Figura 33) também mostrou mudanças nas bandas de carbono e oxigênio, havendo um pequeno aumento na quantidade de carbono (59,87%) ao se comparar com seu precursor (GO3d). A quantidade de oxigênio no GOHD1, foi de 23,83%, sendo quase 10% menor que a quantidade encontrada no GO3d. A banda que mostra a funcionalização do material, é a de nitrogênio, que mostrou presença de 5,07%. Apresentando um resultado similar ao GOIMZ1 e o GOIMZ3. Também foi observado sódio na amostra, sendo um resquício da síntese de Hummers para a obtenção do GO. A amostra apresentou ainda a presença de flúor (4,34%). Os resultados obtidos a partir do espectro *survey* dos materiais monofuncionalizados e do GO3d, podem ser vistos na Tabela 10. O conjunto de técnicas utilizadas confirma a funcionalização do material, assim com o uso do espectro de alta resolução de XPS será possível obter indícios quantitativos sobre os grupos adicionais na estrutura.

Figura 33 - Espectro *survey* de XPS dos materiais monofuncionalizados.

Fonte: O autor (2024).

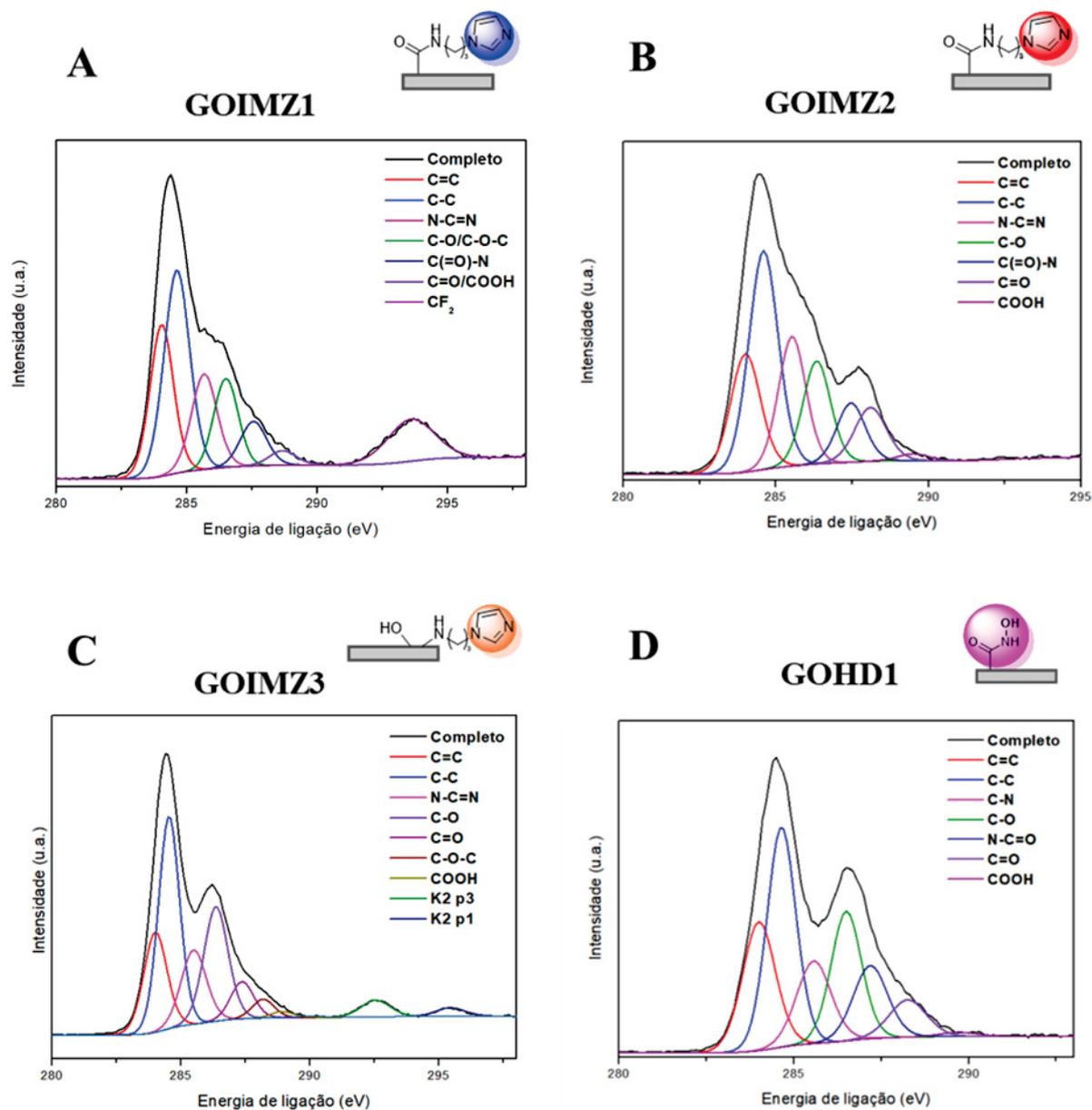
Tabela 10 - Quantidade percentual dos elementos observados por XPS para o GO3d e os materiais monofuncionalizados.

Material					
Elemento	Quantidade %				
C 1s	58,43%	52,07%	57,38%	70,79%	59,87%
O 1s	31,53%	20,23%	21,85%	21,77%	23,83%
N 1s	0%	4,58%	9%	5,77%	5,07%

Fonte: O autor (2024).

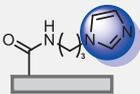
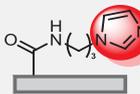
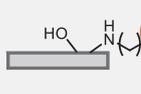
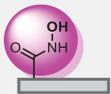
O espectro de alta resolução de C 1s do GOIMZ1 GOIMZ2, GOIMZ3 e do GOHD1, podem ser observados na Figura 34. A amostra GOIMZ1 (Figura 34 A), na região de 285 eV para C 1s, foram realizadas diversas deconvoluções e atribuições, como em 284,1 e 284,6 eV para ligação C=C e C-C, respectivamente^{7,12,70}, mostrando preservação da estrutura carbonácea do GO. Assim como no GOIMZ2 que apresentou deconvoluções próximas ao do GOIMZ1 no espectro de alta resolução de C 1s (Figura 34 B), tendo sete sinais deconvoluídos na região de 285 eV, assim como o GOIMZ1. Tanto o GOIMZ3 (Figura 34 C) quanto o GOHD1 (Figura 34 D) apresentaram deconvoluções similares ao GOIMZ1 e GOIMZ2, havendo pouca diferença de energia de ligação entre eles. A banda que mostra a funcionalização está na faixa de 285,5 e V atribuídas a N-C=N^{7,12}. Sendo que ela pode estar associada ao anel aromático do imidazol. Esta deconvolução também pode ser vista no GOIMZ2 e GOIMZ3. Confirmando a presença do imidazol nesses materiais. A segunda banda que está associada a funcionalização, está na faixa de 287,5 eV, que representa a amida formada ao funcionalizar a estrutura. Essa banda pode ser vista nos materiais funcionalizados *via* ácidos carboxílicos, como o GOIMZ1, GOIMZ2 e o GOHD1. Interessante ressaltar que houve uma queda na intensidade da banda de ácidos carboxílicos para essas amostras, o que também condiz com a funcionalização dos materiais. O GOIMZ3 apresentou bandas similares, mas não é possível determinar a formação de uma amida no material, pois não houve bandas no espectro infravermelho que mostrassem isso, assim outra atribuição possível para essa banda é da própria carbonila^{70,71}. Os resultados obtidos com o espectro de alta resolução na região de carbono, podem ser vistos na Tabela 11. Essas bandas que não eram observadas no suporte (GO3d), foram observadas após a funcionalização, trazendo fortes evidências de sua funcionalização.

Figura 34 - Espectro de alta resolução de XPS na região de C 1s para os materiais monofuncionalizados, GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B), GOIMZ3 (C) e GOHD1 (D).



Fonte: O autor (2024).

Tabela 11 - Atribuição do espectro de alta resolução para C 1s dos nanocatalisadores com seus respectivos valores de energia e porcentagem.

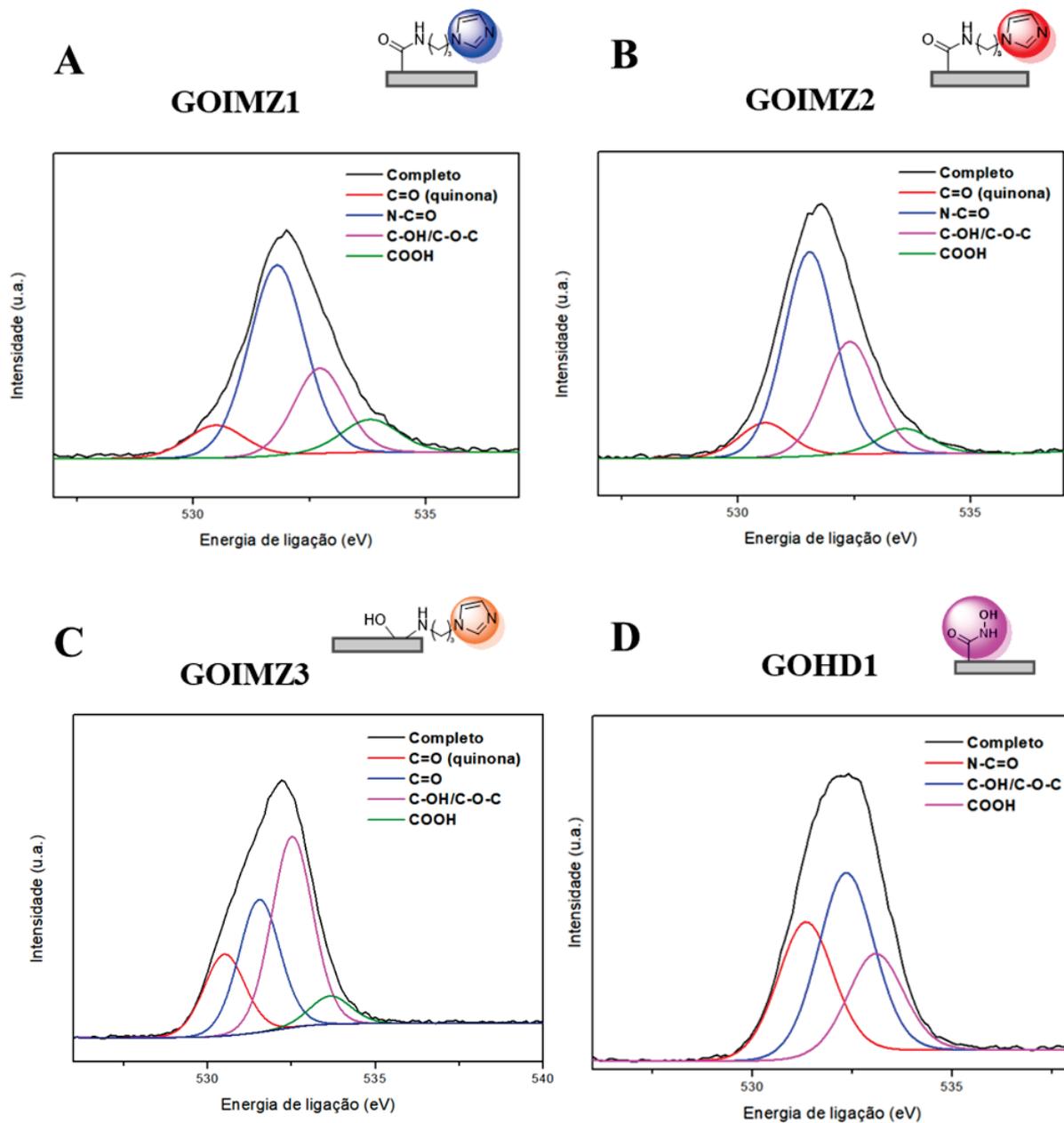
Nanocatalisador					
		GOIMZ1	GOIMZ2	GOIMZ3	GOHD1
Elemento	Grupo funcional	Energia de ligação (eV)/Quantidade %			
Carbono	C=C	284,05/ 23,88	284/17,74	284/ 18,09	284/ 19,74
	C-C	284,63/ 34,88	284,59/ 32,28	284,53/ 34,87	284,64/ 29,81
	N-C=N / C-N	285,68/ 16,35	285,53/ 17,83	285,41/ 11,89	285,57/ 13,23
	C-O/ C-OH/ C-O-C	286,51/ 14,28	286,34/ 14,24	286,3/ 23,9	286,5/ 18,35
	C(=O) -N	287,55/ 7,65	287,49/ 8,37	-	287,19/ 11,66
	C=O	-	288,1/ 8,52	287,29/ 6,15	288,25/6,47

	C-O-C	-	-	288,17/ 4,32	-
	COOH	288,59/ 2,53	289,5/ 1,02	289,22/ 0,77	289,73/ 0,73

Fonte: O autor (2024).

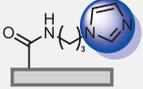
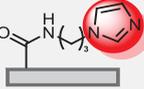
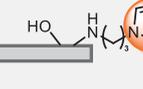
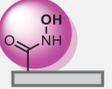
O espectro de alta resolução em 530 eV de O 1s para os materiais analisados (GOIMZ1, GOIMZ2, GOIMZ3 e GOHD1) podem ser observados na Figura 35. O GOIMZ1 (Figura 35 A). Apresentou quatro deconvoluções, assim como o GOIMZ2 (Figura 35 B) e o GOIMZ2 (Figura 35 C), quanto o GOHD1 (Figura 35 D) apresentou três deconvoluções. Uma deconvolução de cada material está associada a funcionalização dos materiais. A primeira banda observada é na faixa de 530 eV, associada a grupos quinona, sendo vista no GOIMZ1, GOIMZ2 e no GOIMZ3^{7,12,70,76}. A segunda em 532 eV, de grupos oxigenados, como hidroxilas e epóxidos, por fim houve uma banda em 533,5 eV, associada aos ácidos carboxílicos, sendo possível observar ela em todos os materiais^{7,12,70,76}. Um evento que está associado a funcionalização do GOIMZ3, acontece nessa faixa, pois é possível observar o aumento de 15% na quantidade de hidroxilas ao se comparar com o suporte (GO3d). O que está associado justamente a funcionalização via epóxidos, pois ocorre a abertura do anel epóxido ao funcionalizar, formando uma hidroxila e acoplando o funcionalizante no carbono adjacente³⁹. A banda em 531,5 eV está associada a formação de amida, assim pode ser observado a presença dela nos materiais funcionalizados *via* ácidos carboxílicos (GOIMZ1, GOIMZ2 e GOHD1), os quais fazem a formação da amida^{7,12}. Os resultados obtidos com o espectro de alta resolução de O 1s, podem ser vistos na Tabela 12. Trazendo fortes indícios da funcionalização e do sítio funcionalizado.

Figura 35 - Espectro de alta resolução de XPS para a região do O 1s para os materiais monofuncionalizados GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B), GOIMZ3 (C) e GOHD1 (D).



Fonte: O autor (2024).

Tabela 12 - Atribuição dos espectros de alta resolução de XPS na região de O 1s para os materiais monofuncionalizados.

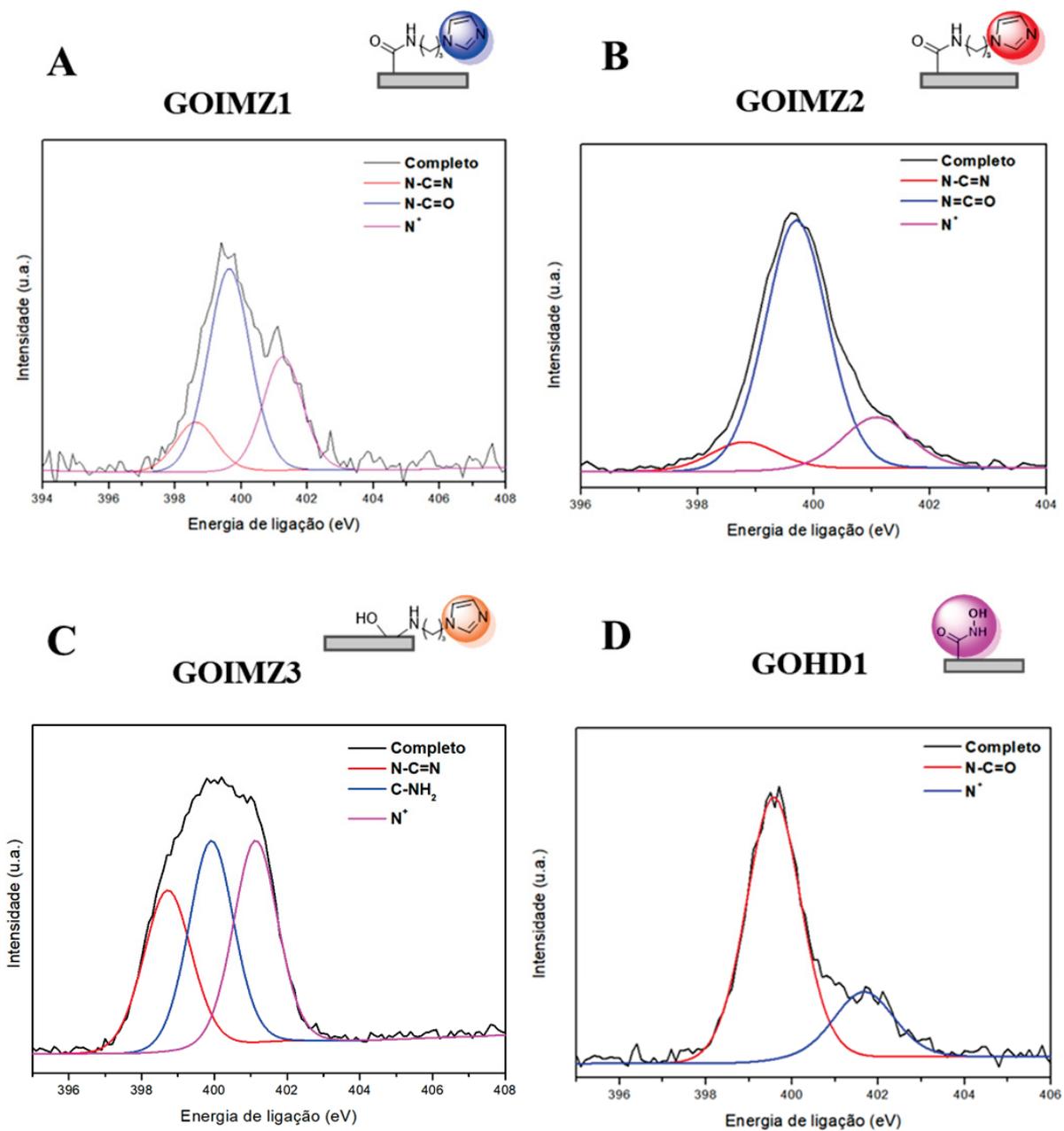
Nanocatalisador					
		GOIMZ1	GOIMZ2	GOIMZ3	GOHD1
Elemento	Grupo funcional	Energia de ligação (eV)/Quantidade %			
Oxigênio	C=O (quinona)	530,49/ 9,88	530,58/ 5,47	530,5/ 16,8	-
	N-C=O	531,8/ 56,89	531,54/ 32,17	-	531,45/ 16,37
	C=O	-	-	531,54/ 27,28	-
	C-OH/C-O-C	532,72/ 23,28	532,4/ 51,12	532,51/ 39,29	532,06/ 34,96
	O*-(C=O) -C	533,8/ 9,95	533,58/ 11,23	533,65/ 16,63	533,1/ 48,67

Fonte: O autor (2024).

Todas as bandas do espectro de alta resolução de N 1s (Figura 36), estão associadas a funcionalização, pois o suporte utilizado não havia mostrado nada nessa região. O GOIMZ1 (Figura 36 A), GOIMZ2 (Figura 36 B) e GOIMZ3 (Figura 36 C) obtiveram um espectro de alta resolução de N 1s com três deconvoluções. A primeira na faixa de 398,5 eV sendo ela associada

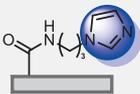
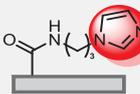
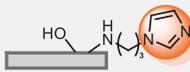
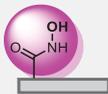
a N-C=N, que está associada ao anel aromático do imidazol^{7,12}. A segunda banda observada é na faixa de 399,5 eV, referente a N-C=O, que representa a formação da amida em uma funcionalização *via* ácidos carboxílicos, sendo que é visto uma maior quantidade dessa ligação no GOIMZ2, provavelmente devido ao aumento de reagentes para funcionalizar¹². Essa deconvolução também pode ser vista nos espectros do GOIMZ1 (Figura 36 A), GOIMZ2 (Figura 36 B) e do GOHD1 (Figura 36 D). Uma deconvolução que pode ser vista apenas no GOIMZ3 é em 399,9 eV que representa aminas secundárias, isso devido ao nitrogênio presente na cadeia alifática do API, utilizado como funcionalizante para acoplar o imidazol^{7,12,76}. A última deconvolução vista, está presente em todos os nanocatalisadores, ela aparece na faixa de 401,5 eV que pode estar associada ao nitrogênio protonado dos materiais^{7,12}. Podendo estar presente no anel aromático do imidazol no caso do GOIMZ1, GOIMZ2 e GOIMZ3. Quanto para o GOHD1, está associada ao nitrogênio ligado a hidroxila. Na Tabela 13 estão os valores dos picos dos espectros de alta resolução de N 1s para materiais monofuncionalizados e as respectivas porcentagens de cada grupo. Com essa técnica em conjunto com as outras caracterizações realizadas, foi possível confirmar a funcionalização e obter fortes indícios do sítio que foi funcionalizado.

Figura 36 - Espectro de XPS de alta resolução na região do N 1s para os materiais monofuncionalizados GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B), GOIMZ3 (C) e GOHD1 (D).



Fonte: O autor (2024).

Tabela 13 - Atribuição dos espectros de alta resolução de N 1s para os materiais monofuncionalizados.

Nanocatalisador					
		GOIMZ1	GOIMZ2	GOIMZ3	GOHD1
Elemento	Grupo funcional	Energia de ligação (eV)/Quantidade %			
Nitrogênio	N-C=N	398,62/ 13,5	398,8/ 9,31	398,72/ 29,84	-
	N-C=O	399,64/ 56,72	399,7/ 74,39	-	399,87/ 78,57
	C-NH-C (amina secundaria)	-	-	399,92/ 35,67	-
	N ⁺	401,26/ 29,77	401,08/ 16,3	401,13/ 34,49	401,97/ 21,43

Fonte: O autor (2024).

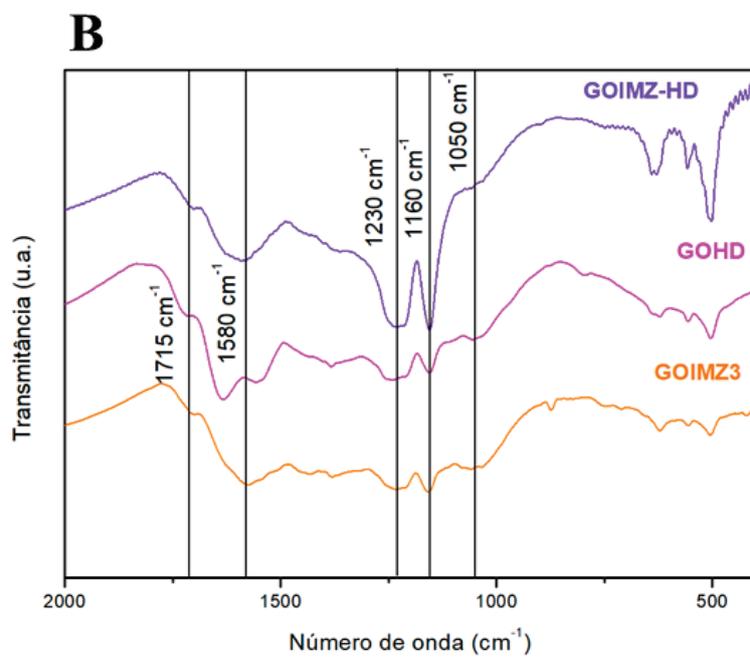
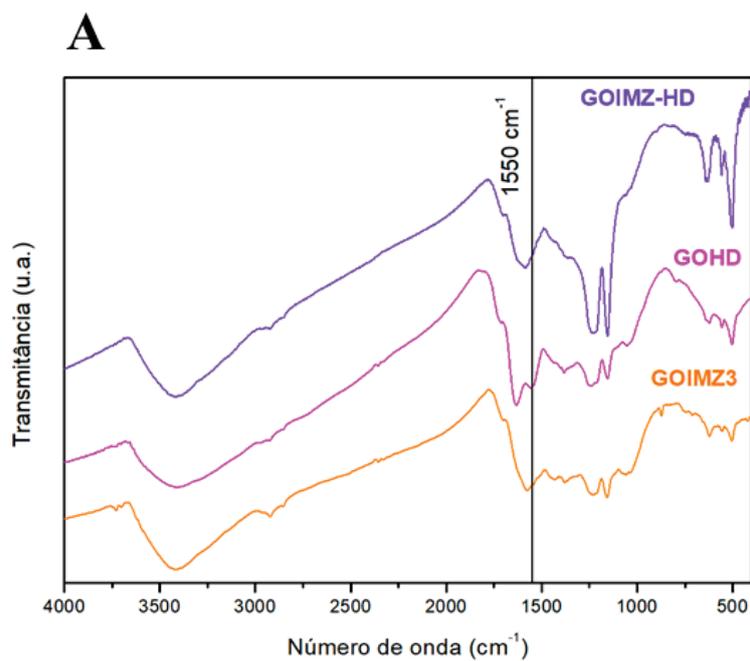
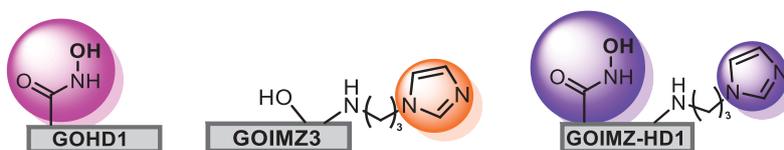
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS BIFUNCIONALIZADOS

Foram obtidos dois materiais bifuncionalizados, sendo o primeiro sintetizado a partir do material monofuncionalizado GOIMZ3 (GO funcionalizado com imidazol *via* epóxidos) como precursor. Foi adotado o método de funcionalização EDC/NHS e utilizado o cloridrato de hidroxilamina como funcionalizante, seguindo a mesma metodologia do GOHD1, foi possível

obter um material funcionalizado com imidazol (*via* epóxido) e ácido hidroxâmico (*via* ácido carboxílico): GOIMZ-HD1. Quanto o segundo material bifuncionalizado obtido, foi sintetizado a partir do GOIMZ1 (GO funcionalizado com imidazol *via* ácido carboxílico), seguindo o método de funcionalização EDC/NHS, funcionalizando com a mesma metodologia utilizada para o GOHD2. Assim, obteve-se um material bifuncionalizado, com imidazol (*via* ácido carboxílico) e ácido hidroxâmico (*via* ácido carboxílico), nomeado de GOIMZ-HD2.

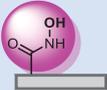
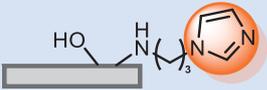
A análise FTIR do material bifuncionalizado GOIMZ-HD1 (Figura 37) mostra algumas bandas que podem ser encontradas tanto no GOIMZ3 que foi utilizado como precursor, quanto no GOHD1 que passou pelo mesmo processo de funcionalização com o ácido hidroxâmico. A primeira banda que pode ser observada para GOIMZ-HD1 é em 3450 cm^{-1} do estiramento dos grupos hidroxilas, ou a água adsorvida, também em 2925 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico da ligação C-H, 1715 cm^{-1} que representa o estiramento ligação C=O dos ácidos carboxílicos^{7,8,59,61,72}. É possível observar um pequeno ombro na região de 1640 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=O de amida, que não era encontrada no GOIMZ3, utilizado como suporte. A banda de 1580 cm^{-1} do estiramento da ligação N-H continua presente na amostra bifuncionalizada^{5,7,8,9,25,59}. Outras bandas dos grupos oxigenados que podem ser observadas no espectro são as de 1250 cm^{-1} a 1230 cm^{-1} , que é uma região que pode estar associada tanto para o estiramento de hidroxilas quanto para grupos epóxidos^{25,59}. Os espectros de infravermelho mostram indícios de funcionalização, mas não é possível diferenciar a bifuncionalização da monofuncionalização. Na Tabela 14 estão as atribuições feitas para o espectro do GOIMZ-HD1, GOIMZ3 e GOHD1.

Figura 37- FTIR da amostra bifuncionalizada GOIMZ-HD e comparada com o GOIMZ3 e o GOHD na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (A) e na faixa de 2000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (B).



Fonte: O autor (2023).

Tabela 14 - Análise e atribuição de algumas das principais bandas nos espectros de infravermelho observadas para o material bifuncionalizado com as duas rotas GOIMZ-HD1 em comparação com o GOIMZ3 e o GOHD1.

			
	GOHD1	GOIMZ3	GOIMZ-HD1
Número de onda (cm ⁻¹) / Grupo funcional	m - 1720/ C=O ácido carboxílico	m - 1715/ C=O de ácido carboxílico	m - 1715/ C=O de ácido carboxílico
	F - 1640/ C=O de amida	m - 1620/ OH	sh - 1640/C=O de amida
	F - 1540/ deformação N-H	m - 1570/ N-H	F - 1580/ N-H
	-	f - 1440/ C-N	sh - 1440/ C-N
	m - 1250/ C-O-C	m - 1260/ C-O de epóxido	↑ 1250/ C-O de epóxido
	m - 1150/ C-O de epóxido	m - 1150/ C-O de epóxido	↑ 1150/ C-O de epóxido
	sh - 1050/ C-O-C	sh - 1050/ C-O-C	sh - 1050/ C-O-C

Legenda: F - sinal intenso; f - sinal de baixa intensidade; m - sinal de intensidade média;

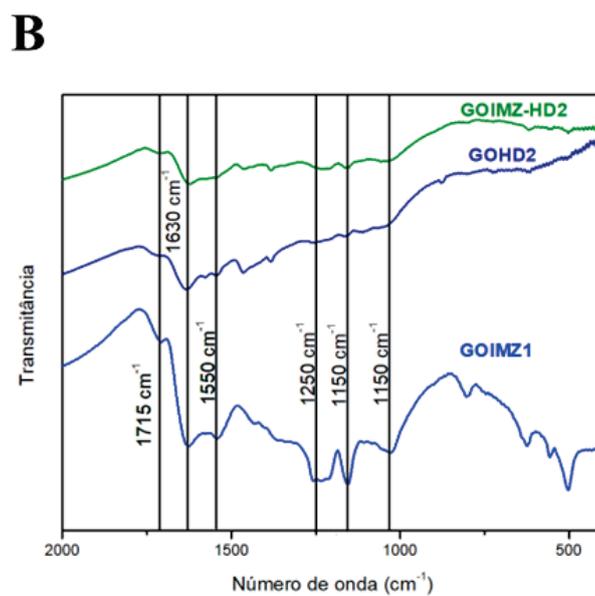
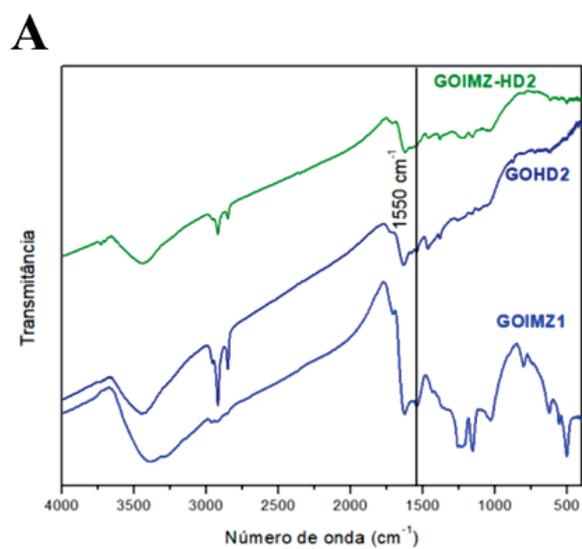
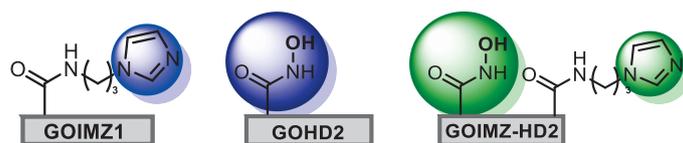
sh - ombro – banda não presente.

Fonte: O autor (2024).

O espectro de infravermelho do GOIMZ-HD2 (Figura 38) mostra bandas na região de 2950 cm⁻¹ a 2850 cm⁻¹, associado à ligação C-H. Essas bandas foram bem definidas e intensas, assim com o GOHD2^{7,59}. Na banda de 1715 cm⁻¹, é possível observar um pequeno ombro, que representa o estiramento da ligação C=O dos ácidos carboxílicos, indicando que ainda existem sítios não funcionalizados^{7,8,12,25,59}. As bandas que indicam a funcionalização estão em 1630 cm⁻¹ e 1550 cm⁻¹, relacionadas ao estiramento da ligação C=O de amida e ao estiramento da ligação N-H, respectivamente⁷. Analisando a intensidade relativa da banda de ácidos carboxílicos em relação à de 1630 cm⁻¹, é possível observar que a relação dessas bandas é menor no GOIMZ-HD2 ao se comparar com o GOIMZ1, havendo indícios de um incremento na quantidade de amidas no GOIMZ-HD2. As bandas do suporte, como as de 1250 cm⁻¹ e 1150 cm⁻¹ para o estiramento dos epóxidos, foram mantidas^{7,8,9,12,25,59}. Contudo, com essa caracterização não foi possível confirmar a bifuncionalização, pois não é possível diferenciar

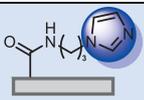
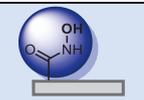
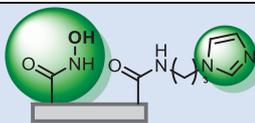
a monofuncionalização de uma bifuncionalização apenas com o espectro infravermelho. Na Tabela 15 estão as atribuições do GOIMZ-HD2, GOIMZ1 e GOHD2.

Figura 38- Espectro de infravermelho da amostra GOIMZ-HD2, comparada com o GOIMZ1 e GOHD2 na região de 4000 a 400 cm^{-1} (A) e na região de 2000 a 400 cm^{-1} (B).



Fonte: O autor (2024).

Tabela 15 - Análise e atribuição de algumas das principais bandas observadas no espectro de infravermelho para o material bifuncionalizado com as duas rotas GOIMZ-HD2 em comparação com o GOIMZ1 e o GOHD2.

			
	GOIMZ1	GOHD2	GOIMZ-HD2
Número de onda (cm ⁻¹) / Grupo funcional	m - 1715/ C=O de ácido carboxílico	f - 1720/ C=O ácido carboxílico	sh - 1720/ C=O ácido carboxílico
	F - 1630/ OH ou C=O de amida	m - 1640/ C=O de amida	F - 1640/ C=O de amida
	F - 1550/ N-H	f - 1540/ deformação N-H	F - 1550/ deformação N-H
	f - 1440/ C-N	-	sh - 1440/ C-N
	F - 1260/ C-O de epóxido	sh - 1250/ C-O-C	sh - 1250/ C-O-C
	F - 1150/ C-O de epóxido	sh - 1150/ C-O de epóxido	f - 1150/ C-O de epóxido
	1050/ C-O-C de epóxido	sh - 1050/ C-O-C de epóxido	sh - 1050/ C-O-C de epóxido

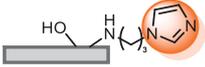
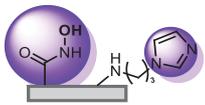
Legenda: F - sinal intenso; f - sinal de baixa intensidade; m - sinal de intensidade média;

sh - ombro – banda não presente.

Fonte: O autor (2023).

A partir do CHNS foi possível observar a quantidade dos elementos no GOIMZ-HD1 (Tabela 16). O GOIMZ-HD1 apresentou uma quantidade de $49,7 \pm 0,6$ de carbono, quanto para hidrogênio teve $3,1 \pm 0,1$. Houve um pequeno aumento na quantidade de nitrogênio e enxofre ao se comparar com o GOIMZ3 que foi utilizado como suporte para a bifuncionalização. A quantidade de nitrogênio no material é cerca de $6,6 \pm 0,1$, tendo um incremento de cerca de 0,5%, semelhante ao que foi observado na quantidade de carbono. O enxofre apresentou uma quantidade de $0,8 \pm 0,04$. Observando a fração molar entre C/N, o GOIMZ-HD1 tem uma relação de 8,72, quanto o GOIMZ3 possui uma relação de 9,20, o que também mostra um pequeno incremento na quantidade de nitrogênio. A segunda funcionalização não agregou tanto na massa de nitrogênio como a primeira funcionalização realizada. Contudo, essa caracterização ainda mostra ganho no nitrogênio, corroborando com a bifuncionalização do material.

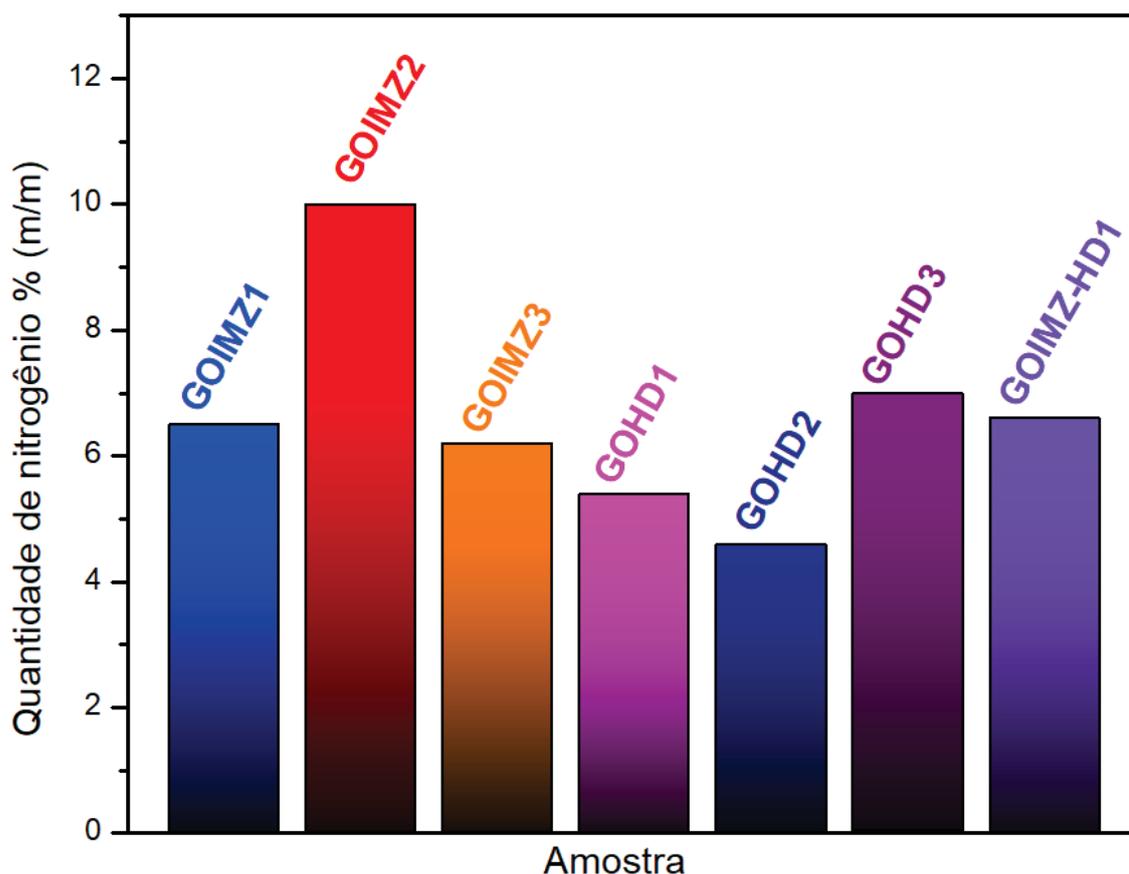
Tabela 16 - Análise elementar (CHNS) do GOIMZ-HD1 em comparação com seu suporte GOIMZ3.

Amostra	C%	H%	N%	S%	O%	Resíduo
	49,1±0,1	3,1±0,03	6,2±0,1	0,2±0,02	34,2±0,2	7%
	49,7±0,6	3,11±0,10	6,6±0,1	0,8±0,04	-	-

Fonte: O autor (2024)

Observando a quantidade de nitrogênio das amostras (Figura 39), foi possível observar um grande incremento na quantidade de nitrogênio após as reações de funcionalização ao se comparar com o GO3d. Mostrando novamente que o GOIMZ2 e o GOHD3 tiveram um maior grau de funcionalização, devido ao aumento na quantidade de reagentes de funcionalização. Também é visto um pequeno incremento na quantidade de nitrogênio no GOIMZ-HD1 ao se comparar com o GOIMZ3, que foi utilizado como suporte.

Figura 39 - Quantidade de nitrogênio das amostras funcionalizadas comparadas ao seu suporte (GO3d).

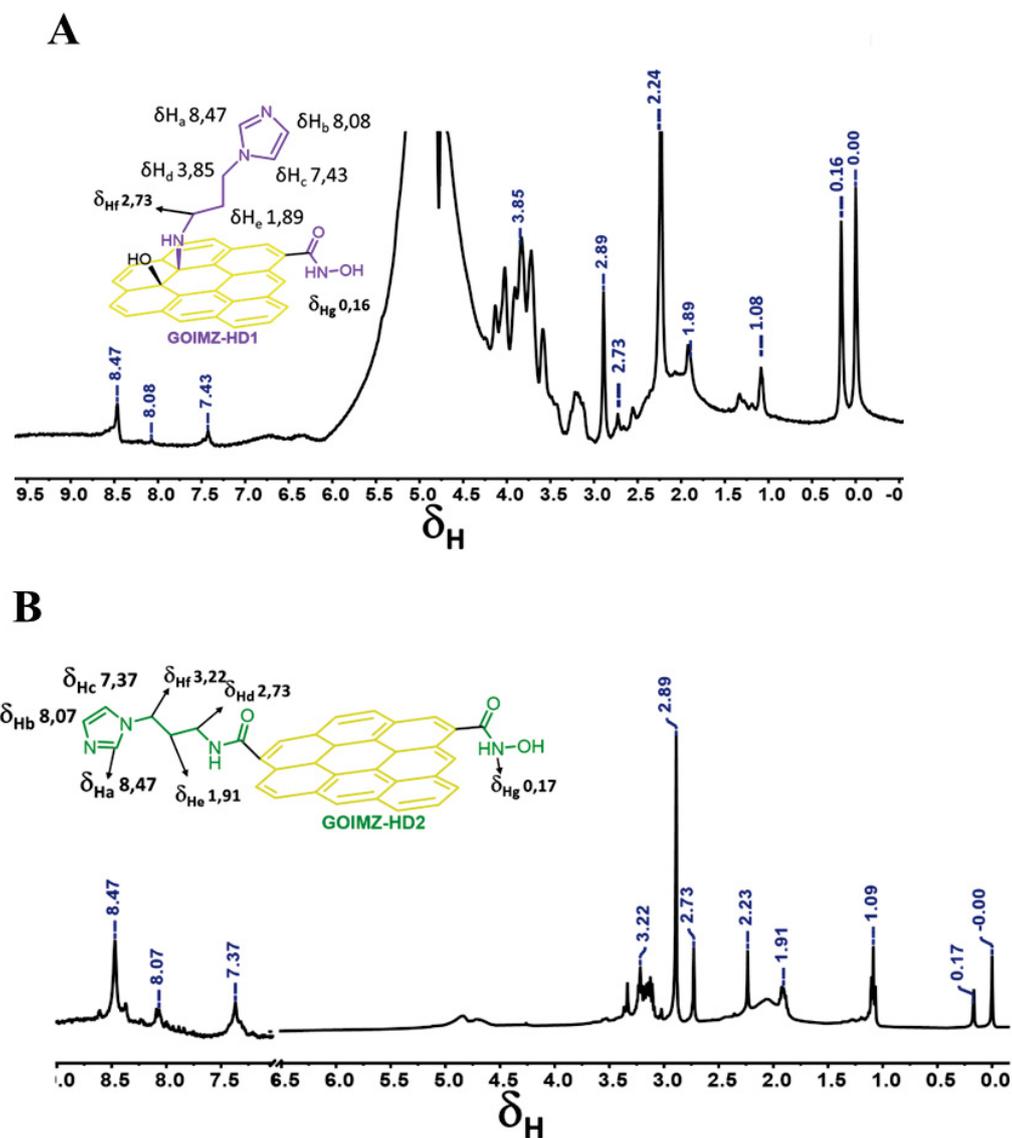


Fonte: O autor (2024).

A análise de RMN HR-MAS de ^1H foi realizada para o GOIMZ-HD1 (Figura 40 A) e do GOIMZ-HD2 (Figura 40 B). O GOIMZ-HD1 mostrou sinais definidos do imidazol, como em δ_{Ha} 8,47, δ_{Hb} 8,08 e δ_{Hc} 7,43 referentes ao anel aromático, quanto o GOIMZ-HD2 também mostrou sinais nessa faixa, como em δ_{Ha} 8,47, δ_{Hb} 8,07 e δ_{Hc} 7,37, sendo consideravelmente semelhante ao GOIMZ-HD1⁷⁴. Outros sinais referentes a hidrogênios acoplados em carbonos alifáticos foram vistos como na região de δ_{Hd} 3,85, δ_{He} 1,89 e δ_{Hf} 2,73 para o GOIMZ-HD1, já o GOIMZ-HD2 apresentou sinais em δ_{Hd} 2,73, δ_{He} 1,91 e δ_{Hf} 3,22^{67,73,74}. Esses sinais mostraram fortes indícios da presença do API na estrutura do GO imidazol na estrutura para ambos os materiais. O GOIMZ-HD1 apresentou um sinal em 0,16 ppm, enquanto o GOIMZ-HD2 teve um em 0,17 ppm. Ambos os sinais podem estar associados ao hidrogênio acoplado a um nitrogênio, similar aos outros materiais monofuncionalizados com ácido hidroxâmico,

sugerindo a presença do ácido hidroxâmico^{67,73,74}. Outros sinais referentes ao residual de síntese também podem ser vistos para o GOIMZ-HD1 em δ_{Hh} 1,08, δ_{Hi} 2,24 e δ_{Hj} 2,89 quanto o GOIMZ-HD2 em δ_{Hh} 2,89, δ_{Hi} 1,09 e δ_{Hj} 2,23, sendo sinais provavelmente relacionado aos agentes de acoplamento utilizados^{67,73,74}. Como ambos os materiais apresentaram sinais referentes ao API, como o anel aromático do imidazol e os hidrogênios alifáticos confirmando a presença do imidazol⁷⁴. O sinal referente ao ácido hidroxâmico também pode ser visto na faixa de δ_{H} 0,16 a δ_{H} 0,17, mostrando fortes indícios da bifuncionalização para ambos os materiais, apresentando características do imidazol e de hidrogênios que podem estar associados ao ácido hidroxâmico^{67,73,74}.

Figura 40 - Espectro de RMN HR-MAS de ^1H do GOIMZ-HD1 (A) e GOIMZ-HD2 (B) (δH 0,00-9,50).

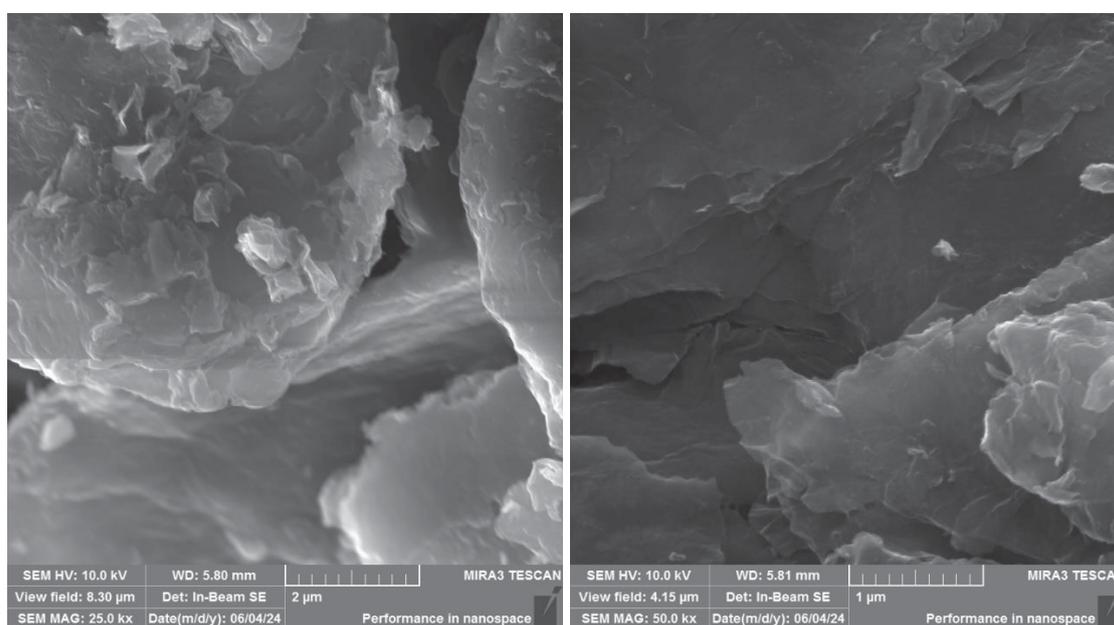


Fonte: O autor (2024).

As imagens de MEV do GOIMZ-HD1 (Figura 41 e Figura S15) mostraram uma morfologia semelhante aos outros materiais, sendo que as alterações que podem ser vistas ao se comparar com os materiais monofuncionalizados são decorrentes devido ao preparo da amostra. As folhas presentes nos materiais monofuncionalizados, se encontram muito mais

presentes no GOIMZ-HD1, com folhas de carbono consideravelmente menores e mais enrugadas^{9,69}. Algumas bordas apresentam pequenas dobras, assim como rugosidades ao longo de todo o material^{9,69}. A amostra apresentou uma morfologia com pequenas folhas espalhadas ao longo da estrutura. Sendo que o preparo da amostra com o uso do ultrassom de ponta pode ter causado a formação de folhas menores.

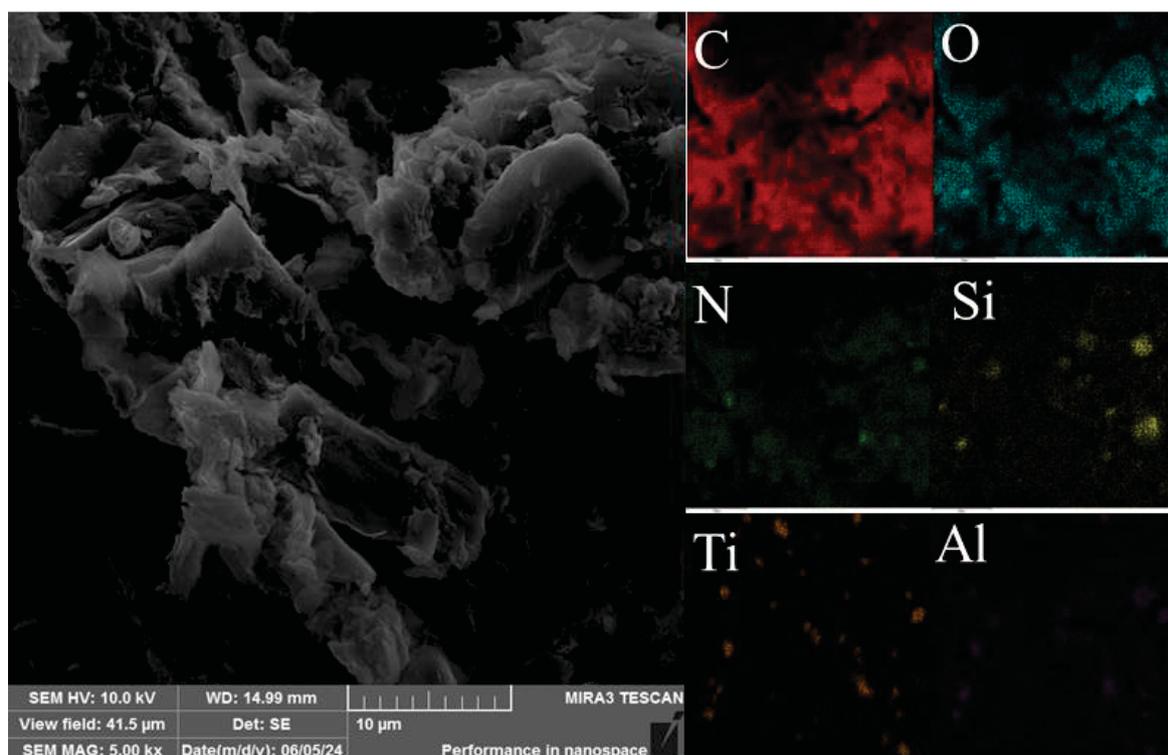
Figura 41 - Imagem de MEV do GOIMZ-HD1 em diferentes magnificações (25 e 50 kx) depositados na fita de cobre.



Fonte: O autor (2024).

Ao realizar o mapeamento elementar com o uso do EDS (Figura 42), foi visto a presença de carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio e titânio (Figura S16). O titânio presente na amostra foi confirmado ser proveniente do uso do ultrassom de ponta. Sendo que ao analisar de forma pontual, também é observado a presença de flúor (Figura S17). O nitrogênio está relacionado a funcionalização, assim como os materiais monofuncionalizados, quanto os outros elementos são contaminantes da reação de funcionalização e resquícios da síntese de Hummers.

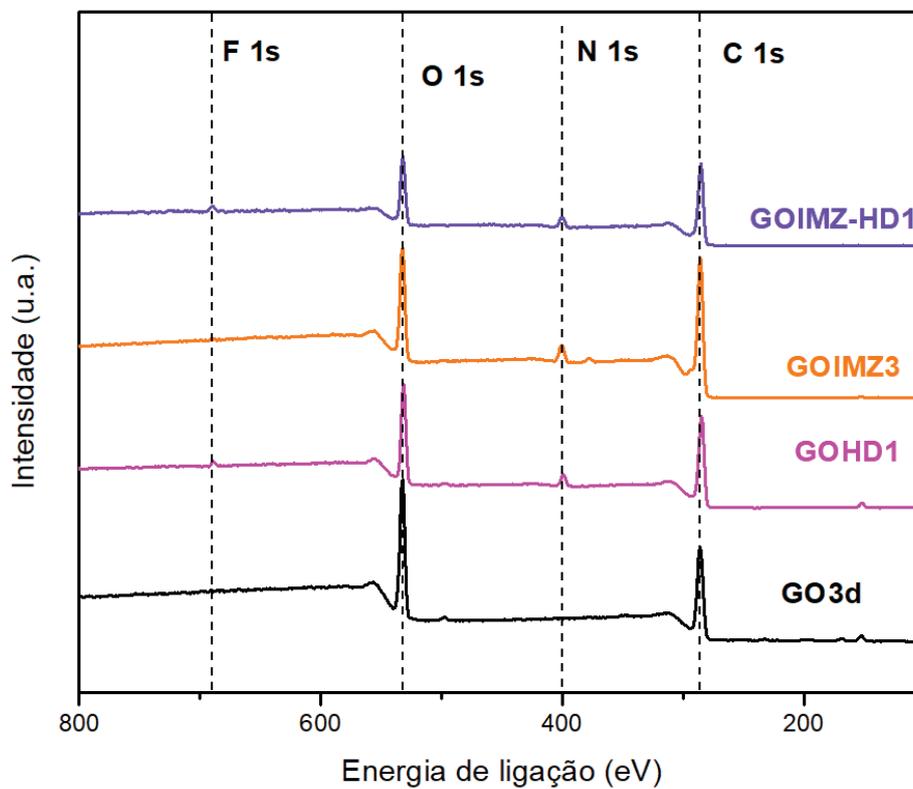
Figura 42 - Imagem de MEV do GOIMZ-HD1 utilizando o mapeamento elementar do EDS para cada elemento observado (carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio e titânio).



Fonte: O autor (2024).

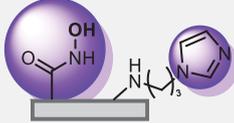
A análise de XPS do GOIMZ-HD1 mostra no espectro *survey* (Figura 43), que o material obteve cerca de 70,79% de carbono, 21,65% de oxigênio e 6% de nitrogênio o que foi similar ao se comparar com o GOIMZ3, utilizado como suporte. Houve um pequeno ganho na quantidade de nitrogênio. Este aumento acontece devido a reação funcionalização que é realizada, obtendo um material bifuncionalizado. Os dados obtidos pelo espectro *survey* podem ser vistos na Tabela 17.

Figura 43 - Espectro *survey* do GOIMZ-HD1 em comparação com o GOIMZ3, GOHD1 e o GO3d.



Fonte: O autor (2024).

Tabela 17 - Quantidade percentual dos elementos de XPS para o GOIMZ-HD1.

GOIMZ-HD1		
		
Elemento	Energia de ligação (eV)	Quantidade %
C 1s	285,15	70,31%
O 1s	532	21,65%
N 1s	400	6%

Fonte: O autor (2024).

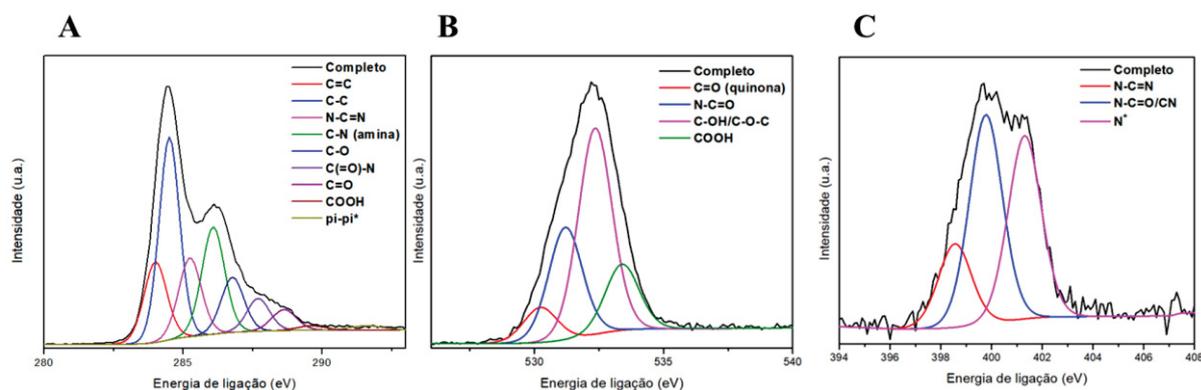
O espectro de alta resolução do GOIMZ-HD1 na faixa do C 1s (Figura 44 A) obteve diversas bandas, como as de 284, 285,5 e 291,6 eV que representam as ligações C=C, C-C e as ligações π - π respectivamente^{7,12,70}. Outras bandas que podem ser vistas estão na faixa de 286,8, 288,8 e 289,6 relacionadas a grupos oxigenados, como a ligação C-O, C=O e COOH^{7,12,70}. Duas bandas que mostram os grupos funcionais adicionados na estrutura estão na faixa de 285,2 e 286,1, eV, a primeira está relacionada a ligação N-C=N, que representa o anel aromático do imidazol, quanto a segunda banda é referente a ligação C-N de amina, podendo estar relacionado ao nitrogênio no carbono alifático do API (utilizado para funcionalizar com imidazol) ou com o ácido hidroxâmico^{7,12,76}. Uma deconvolução vista apenas em materiais funcionalizados via ácidos é acontece na região de 287,7 eV que representa a ligação C(=O) - N, que está relacionada a amida formada ao funcionalizar^{7,12,70,76}. Esse dado agrega muito na bifuncionalização do material, pois está deconvolução é nova ao se comparar com o suporte

(GOIMZ3), que não apresentava formação de amida, assim esse dado corrobora com a bifuncionalização do material.

O espectro de O 1s do GOIMZ-HD1 (Figura 44 B), mostrou quatro deconvoluções, sendo bem similar as dos materiais monofuncionalizados *via* ácidos carboxílicos. A primeira em 530,2 eV referente a ligação C=O das quinonas presentes na estrutura. Outras deconvoluções observadas acontecem na faixa de 532,3 e 533,4 eV, que representam grupos oxigenados, como hidroxilas/epóxidos e ácidos carboxílicos^{7,12,70,76}. A quantidade referente aos ácidos carboxílicos foi menor ao se comparar com o material monofuncionalizado *via* epóxidos (GOIMZ3), assim dando indícios de sucesso na bifuncionalização. A banda em 531,2 eV relacionado a presença de amidas também pode ser vista nesse material, dando mais indícios da bifuncionalização do GOIMZ-HD1 por epóxidos e ácidos carboxílicos^{7,12,70,76}.

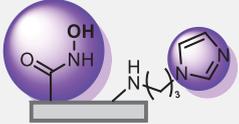
O espectro de alta resolução de N 1s do GOIMZ-HD1 (Figura 44 C) mostraram três deconvoluções, sendo a primeira em 398,6 eV que representa a ligação N-C=N^{7,12,76}. Sendo essa ligação associada ao anel aromático do imidazol. Quanto a segunda deconvolução em 399,8 eV pode estar associado a N-C=O/C-N, indicando a presença de amida, proveniente da bifuncionalização, sendo que não era possível visualizar está banda no suporte (GOIMZ3), pois ele não apresentava uma deconvolução associada a amida¹². Outra possibilidade para está deconvolução, é referente a uma amina secundária, podendo ser tanto do nitrogênio presente no carbono alifático do API, quanto do ácido hidroxâmico. A última deconvolução observada foi em 401,3 eV que representa o N⁺, ele pode estar associado tanto ao imidazol quanto ao ácido hidroxâmico^{7,12,76}. A deconvolução que apresentou a maior quantidade é a de 399,8 eV, podendo estar associada tanto ao imidazol e ao ácido hidroxâmico¹². Logo não é possível determinar qual grupo é predominante, contudo, como o API utilizado na primeira funcionalização, é esperado que ele esteja em maior quantidade. Com esses dados foi possível obter fortes indícios da bifuncionalização do material, por apresentar características do imidazol funcionalizado *via* epóxido e do ácido hidroxâmico *via* ácido carboxílico. Na Tabela 18, os dados obtidos com o espectro de alta resolução do GOIMZ-HD1 pode ser observados, com as respectivas quantidades.

Figura 44- Espectro de alta resolução XPS do GOIMZ-HD1 de C 1s (A), O 1s (B) e N 1s (C).



Fonte: O autor (2024).

Tabela 18 - Atribuições do espectro de alta resolução C 1s, O 1s e N 1s do GOIMZ-HD1 com as respectivas quantidades.

			
Elemento	Grupo funcional	eV	%
Carbono	C=C	284	14,14
	C-C	284,5	31,9
	N-C=N	285,24	13,8
	C-N (amina)	286,08	18,78

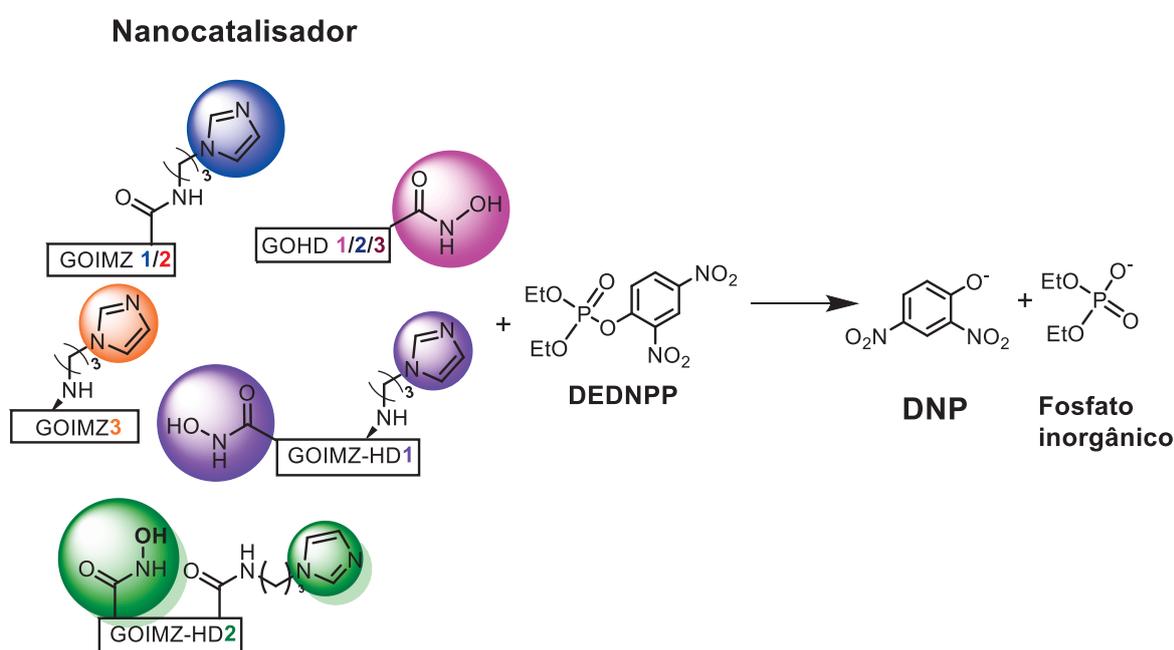
	C-O	286,77	9,69
	C(=O) -N	287,7	5,75
	C=O	288,63	3,94
	COOH	289,6	0,95
	π - π^*	291,58	1,04
Oxigênio	C=O (quinona)	530,23	8,35
	N-C=O	531,2	26,8
	C-OH/C-O-C	532,35	49,14
	O [*] -(C=O) -C	533,39	15,72
Nitrogênio	N-C=N	398,56	17,56
	N-C=O/-CN	399,78	43,92
	N ⁺	401,31	38,52

Fonte: O autor (2024).

5.4 ESTUDOS CATALÍTICOS

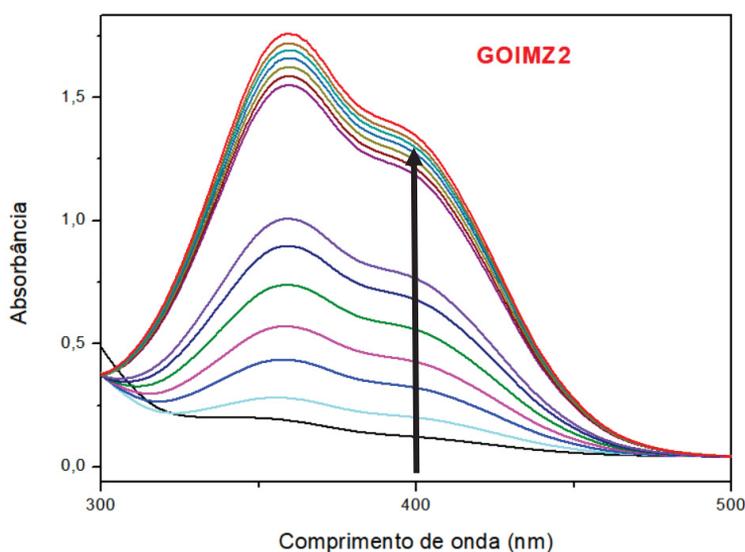
Os estudos cinéticos dos materiais foram feitos para averiguar a eficiência catalítica na degradação de materiais organofosforados. Assim foi utilizado o dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) como o organofosforado modelo na reação de neutralização. Foi acompanhada a banda de 400 nm, a qual é referente ao produto de neutralização do organofosforado, neste caso o 2,4-dinitrofenol (DNP), como pode ser observado na Figura 45¹³. Analisando a reação de desfosforilação com o uso dos nanocatalisadores foi possível observar o surgimento da banda em 400 nm, como exemplificado na Figura 46 com os espectros UV-vis utilizando o GOIMZ2 como nanocatalisador. Estes espectros foram obtidos ao decorrer da reação de neutralização do DEDNPP e perfis semelhantes foram obtidos para os demais catalisadores.

Figura 45- Reação de desfosforilação do DEDNPP com os nanocatalisadores.



Fonte: o autor (2023).

Figura 46- Espectros consecutivos da reação de neutralização do DEDNPP ($6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,5) na presença de um nanocatalisador (GOIMZ2).

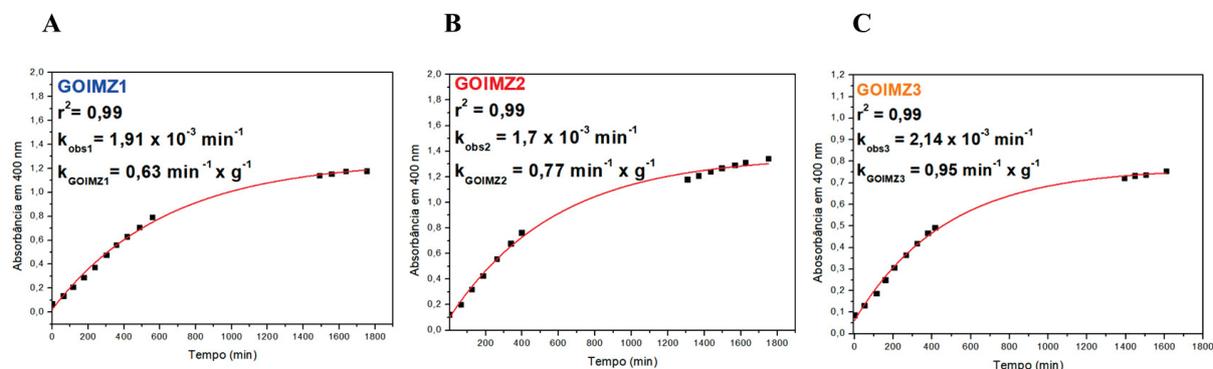


Legenda: espectro em preto – início da reação; espectro em vermelho – final da reação.

Fonte: O autor (2023).

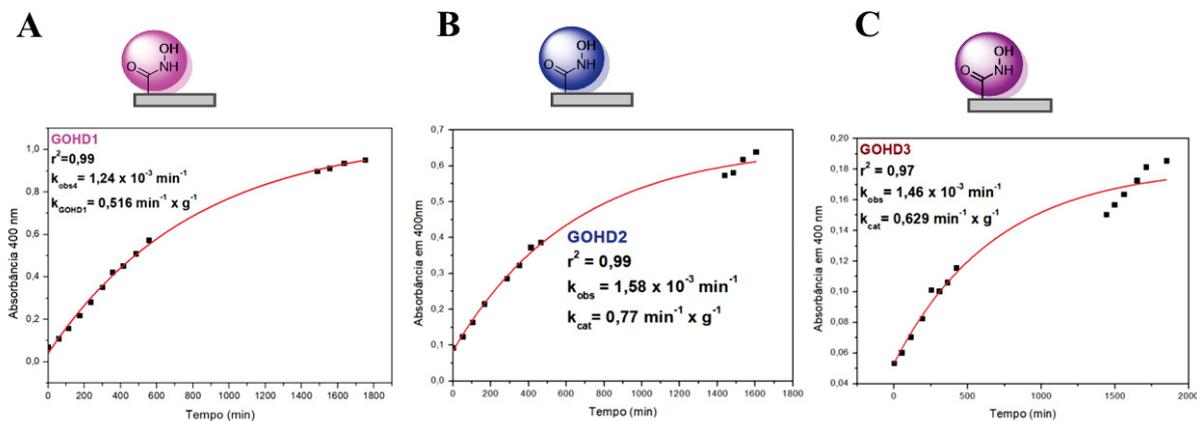
Com o aumento na banda de 400 nm, e considerando que o nanocatalisador (ao menos o grupo catalítico) está em excesso, é possível realizar o ajuste cinético a partir da equação de pseudo-primeira ordem. Com o ajuste é possível obter a constante de velocidade da reação (k_{obs}). Contudo, a quantidade de massa utilizada de cada nanocatalisador influencia na velocidade de reação, pois uma maior massa de catalisador acaba por acelerar a reação, assim aumentando a constante de velocidade. Para resolver isso, é necessário normalizar em relação a massa. Assim ao dividir esta constante de velocidade obtida, pela massa de catalisador utilizada, é possível obter a constante de velocidade normalizada. Ou seja, obtém-se uma constante de segunda ordem em unidades de $\text{min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (k_{cat}). Isto possibilita que as constantes de velocidade sejam comparáveis. Os ajustes de pseudo-primeira ordem assim como as constantes de velocidade dos materiais funcionalizados com imidazol podem ser observados na Figura 47, quanto para os materiais monofuncionalizados com ácido hidroxâmico na Figura 48 e na Figura 49 para os materiais bifuncionalizados.

Figura 47- Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para a reação de desfosforilação do DEDNPP observando a absorbância (em 400 nm) em função do tempo para GOIMZ1 (A), GOIMZ2 (B) e GOIMZ3 (C).



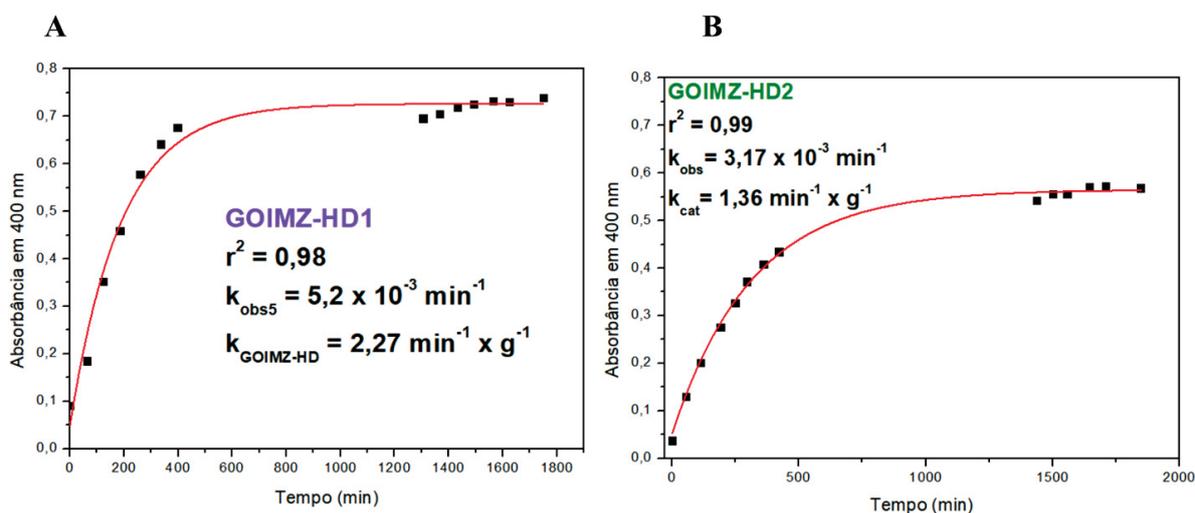
Fonte: O autor (2024).

Figura 48 - Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para a reação de desfosforilação do DEDNPP observando a absorbância em 400 nm em função do tempo para o GOHD1 (A), GOHD2 (B) e GOHD3 (C)



Fonte: O autor (2024).

Figura 49 - Ajuste de pseudo-primeira ordem para a reação de neutralização do DEDNPP observando a absorbância (em 400 nm) pelo tempo (minutos) dos materiais bifuncionalizados GOIMZ-HD1 (A) e GOIMZ-HD2 (B).



Fonte: O autor (2024).

Considerando os ajustes obtidos, o valor do r^2 se manteve sempre maior que 0,97, garantindo maior confiabilidade nos resultados. Outros nanocatalisadores serão utilizados como referência, como o GOIMZ0, GOSH e o GOSHIMZ, sendo que esses materiais foram sintetizados e estudados previamente pelo grupo em outra pesquisa^{7,12,13}. Esses três nanocatalisadores utilizaram o GO1d como precursor, um GO menos oxidado que o GO3d. O GOIMZ0 foi funcionalizado *via* ácido carboxílico com imidazol^{7,12}. Já o GOSH foi funcionalizado *via* epóxidos, com o grupo cisteamina e o GOSHIMZ foi funcionalizado com os grupos cisteamina e imidazol *via* ácido carboxílico^{7,12}.

Para elucidar os resultados quanto às constantes de velocidade obtidas para a reação de desfosforilação, é reportado na literatura que o GO não apresenta atividade catalítica nas condições propostas para a reação de hidrólise do DEDNPP¹². Sendo que a constante de velocidade do GO3d não pode ser averiguada devido a interferentes como a variação da banda referente à dispersibilidade/precipitação do GO3d (Figura S18). Vale ressaltar que todas as amostras funcionalizadas não dispersam e reações heterogêneas são acompanhadas, mas no caso do GO3d, forma dispersão que não é estável em pH 8,5 (condição dos estudos catalíticos)^{5,7,8,9,12}. De qualquer forma, os resultados sugerem que a reação é lenta, portanto,

considera-se que tenha comportamento similar ao GO1d^{8,12}. O API (utilizado para monofuncionalizar o GOIMZ0, GOIMZ1, GOIMZ2 e o GOIMZ3) tem uma constante de velocidade de $0,26 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ em pH 8,5¹². Já o grupo ácido hidroxâmico (GOHD1, GOHD2 e GOHD3), pode ser encontrado em diferentes moléculas, como no ânion benzohidroxamato, com uma constante reportada de $219 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para clivagem do fosforo, o que é consideravelmente alta, contudo não é catalítica, pois há um “ataque suicida”, não havendo recuperação do ânion^{5,77}.

Os resultados obtidos das constantes catalíticas foram agrupados na Tabela 19, com todas as constantes de velocidade e o incremento catalítico em comparação com a hidrólise espontânea do DEDNPP ($1,39 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$)¹². Os valores obtidos foram significativos em relação a hidrólise espontânea do DEDNPP, apresentando um incremento catalítico de três ordens. Sendo que o GOIMZ-HD1 apresentou a maior constante de velocidade, assim tendo o maior incremento catalítico.

Abordando primeiramente o GOIMZ1 em relação com o GOIMZ2. A diferença na síntese desses dois nanocatalisadores está relacionada a quantidade de reagentes utilizados para a funcionalização. O GOIMZ2 segue uma proporção reacional 1,5 vezes maior de reagentes. Ambos foram funcionalizados *via* ácido carboxílico, sendo que o GOIMZ2 apresentou um grau de funcionalização duas vezes maior que o GOIMZ1. As constantes de velocidade normalizadas desses materiais mostram que o aumento no grau de funcionalização afeta levemente a velocidade da reação de neutralização. Para o GOIMZ1, a constante de velocidade normalizada obtida foi de $0,63 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, enquanto o GOIMZ2 obteve uma constante de $0,77 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Com esses resultados, é possível concluir que o aumento na constante de velocidade não é diretamente proporcional ao grau de funcionalização. Isso também é confirmado pela literatura, em que é abordado como os efeitos sinérgicos dos grupos livres no GO acabam afetando a atividade cinética^{7,12}. Considerando o alto custo dos reagentes para realizar a funcionalização *via* ácido carboxílico (EDC/NHS), o aumento na concentração dos reagentes de funcionalização, não trouxe ganho cinético considerável em relação ao gasto, assim o aumento na concentração de reagentes para funcionalização não se mostrou o método mais eficiente para incrementar a velocidade de degradação do DEDNPP.

O GOIMZ3 foi funcionalizado nos grupos epóxidos, não sendo possível determinar o grau de funcionalização desse material, no entanto os resultados dão indícios de um grau de funcionalização similar ao do GOIMZ1. Surpreendentemente, o GOIMZ3 apresentou a maior constante de velocidade dos materiais monofuncionalizado ($0,95 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$). Isso mostra que o

sítio onde se funcionaliza afeta a reatividade do material. No caso do GOIMZ3, deve ocorrer um sinergismo por efeito de vizinhança visto que os epóxidos estão no plano basal das folhas do precursor. Assim, através dessa rota, os grupos carboxílicos devem ser mantidos intactos e são gerados novos grupos hidroxilas pela abertura do epóxido. O outro efeito que deve estar influenciando a velocidade de reação é a posição dos grupos imidazóis, pois ao estar localizado no plano basal em vez das bordas do GO pode facilitar a reação, aproveitando melhor a área superficial do GO^{37,38}. Assim todos esses efeitos também podem estar acontecendo de forma simultânea, permitindo um maior ganho catalítico, com diferentes interações e uma catálise mais eficiente.

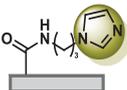
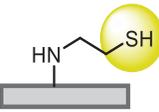
O ácido hidroxâmico não pode ser funcionalizado *via* epóxido, devido ao funcionalizante utilizado ser o cloridrato de hidroxilamina. Se a funcionalização acontecesse no epóxido, não haveria formação de um ácido hidroxâmico. Assim, a funcionalização com ácido hidroxâmico ocorreu apenas nos sítios de ácidos carboxílicos do GO3d. O GOHD1 apresentou uma constante de velocidade levemente menor que os materiais sintetizados ($0,55 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$). De fato, espera-se maior reatividade devido à propriedade de alfa nucleófilo do ácido hidroxâmico. O GOHD2 foi funcionalizado seguindo um procedimento diferente (realizando o ajuste de pH antes de adicionar o funcionalizante e após a adição do funcionalizante), o que ocasionou em um grau de funcionalização diferente, assim ele obteve uma constante um pouco maior que o GOHD1 ($0,77 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$). Assim, a nova rota testada se mostrou mais eficiente cineticamente. Seguindo essa mesma síntese, o GOHD3 com uma proporção de reagentes 1,5 vezes maior, apresentou um maior grau de funcionalização, contudo o incremento não foi tão grande quanto o que foi observado no GOIMZ2. As técnicas de caracterização mostraram um grau de funcionalização um pouco maior que o GOHD2. Contudo, com o maior grau de funcionalização é esperado uma constante de velocidade maior como foi o caso do GOIMZ2. Contudo, a constante do GOHD3 ($0,629 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$) acabou sendo menor que o GOHD2, mas ainda superior ao GOHD1. Mostrando que nem sempre um maior grau de funcionalização está associado a maior incremento cinético.

O GOIMZ-HD1, que foi funcionalizada com imidazol *via* epóxido e ácido hidroxâmico *via* ácidos carboxílicos, apresentou a constante maior que dos outros materiais ($2,27 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$), sendo duas vezes maior que o melhor material monofuncionalizado deste trabalho (GOIMZ3: $0,95 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$). O resultado obtido com o GOIMZ-HD1, mostra um efeito sinérgico entre os grupos adicionados na estrutura, se tornando um dos melhores nanocatalisadores já estudados. Esse material bifuncionalizado foi melhor que outro material bifuncionalizado já estudado

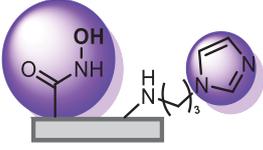
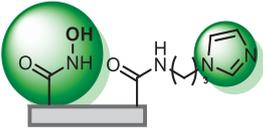
GOSHIMZ ($0,62 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$), com grupos tióis e imidazóis nos sítios de ácidos carboxílicos do GO1d (sem aumentar o período de oxidação)¹³. Estes resultados mostram como a bifuncionalização envolvendo diferentes sítios para funcionalização é uma ferramenta muito promissora para a cinética, possibilitando novas interações e efeitos sinérgicos.

Quanto o GOIMZ-HD2, funcionalizado com imidazol e ácido hidroxâmico *via* ácido carboxílico, apresentou a segunda maior constante, atingindo um valor em torno de $1,36 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, sendo superior a todos os materiais funcionalizados *via* ácido. A constante de velocidade também foi maior que o GOIMZ3 funcionalizado (*via* epóxido). Mostrando que a bifuncionalização é eficiente em aumentar a constante de velocidade de ambos os grupos (imidazol e ácido hidroxâmico), mesmo que funcionalizadas no mesmo sítio. Contudo, a funcionalização em diferentes grupos (epóxidos e ácidos carboxílicos) se mostrou mais eficiente, com melhores resultados quanto a degradação dos organofosforados. Assim há maior aproveitamento se utilizar diferentes sítios de funcionalização, diminuindo efeito estérico, facilitando o contato dos grupos com os organofosforados, além de se aproveitar do efeito de vizinhança.

Tabela 19 - Constantes de velocidade e incremento catalítico para os materiais funcionalizados na reação com o DEDNPP a 21°C e pH 8,5.

Material	k (min^{-1})	k_{cat} ($\text{min}^{-1} \text{ g}^{-1}$)	Incremento catalítico $k_{\text{cat}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$	
	GOIMZ ¹³	$0,73 \times 10^{-3}$	0,56	$4,02 \times 10^3$
	GOSH ¹³	$3,15 \times 10^{-3}$	1,75	$12,59 \times 10^3$

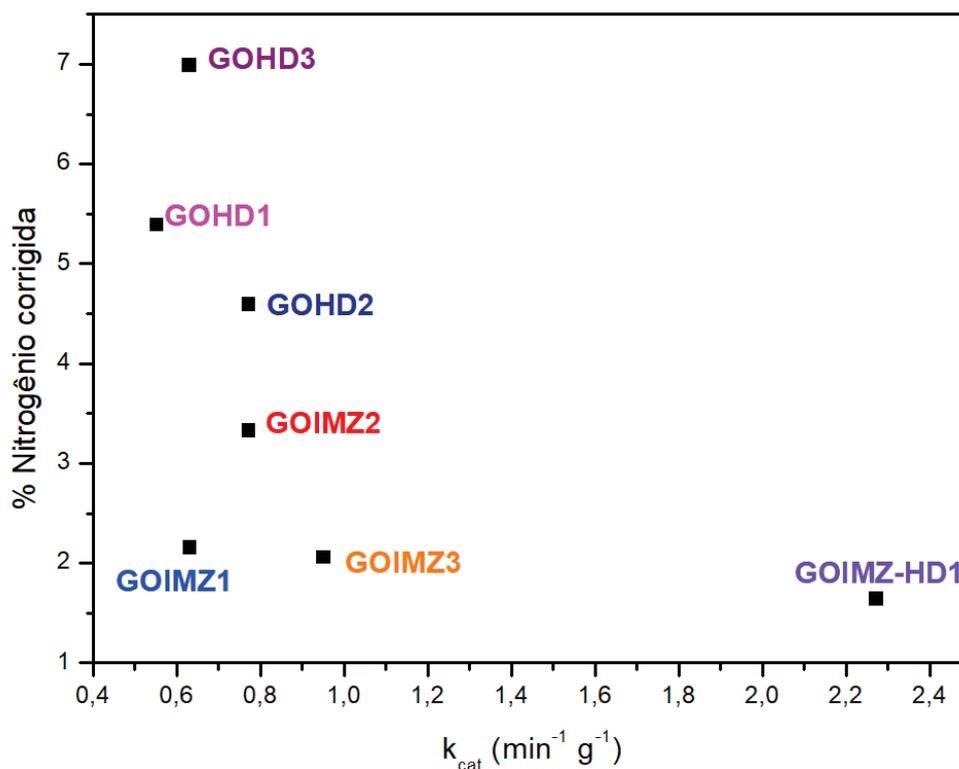
	GOSHIMZ ¹³	$0,83 \times 10^{-3}$	0,62	$4,46 \times 10^3$
	GOIMZ1	$1,5 \times 10^{-3}$	0,63	$4,53 \times 10^3$
	GOIMZ2	$1,7 \times 10^{-3}$	0,77	$5,54 \times 10^3$
	GOIMZ3	$2,14 \times 10^{-3}$	0,95	$6,68 \times 10^3$
	GOHD1	$1,24 \times 10^{-3}$	0,55	$3,96 \times 10^3$
	GOHD2	$1,58 \times 10^{-3}$	0,77	$5,54 \times 10^3$
	GOHD3	$1,46 \times 10^{-3}$	0,629	$4,52 \times 10^3$

	GOIMZ-HD1	$5,2 \times 10^{-3}$	2,27	$16,33 \times 10^3$
	GOIMZ-HD2	$3,17 \times 10^{-3}$	1,36	$9,7 \times 10^3$

Fonte: O autor (2023).

Avaliando o grau de funcionalização de cada nanocatalisador com base nas constantes de velocidade pode ser observado alguns fatores (Figura 50). O grau de funcionalização de cada nanocatalisador foi obtido ao dividir a quantidade de nitrogênio (obtido através do CHNS) em relação a quantidade de átomos de nitrogênio de cada grupo adicionado na estrutura do GO (o API com três átomos e o ácido hidroxâmico com um). Dessa forma foi observado que o grau de funcionalização não é necessariamente a melhor forma de aumentar a constante de velocidade, sendo que outros fatores como os grupos funcionais utilizados, a rota de funcionalização e até mesmo bifuncionalizar mostraram ser variáveis capazes de trazer melhores resultados. Sendo que a variável que mostrou o melhor resultado foi ao utilizar a funcionalização *via* epóxidos e a bifuncionalização.

Figura 50 - Constante de velocidade dos nanocatalisadores pela quantidade de nitrogênio corrigida de cada nanocatalisador.



Fonte: O autor (2024).

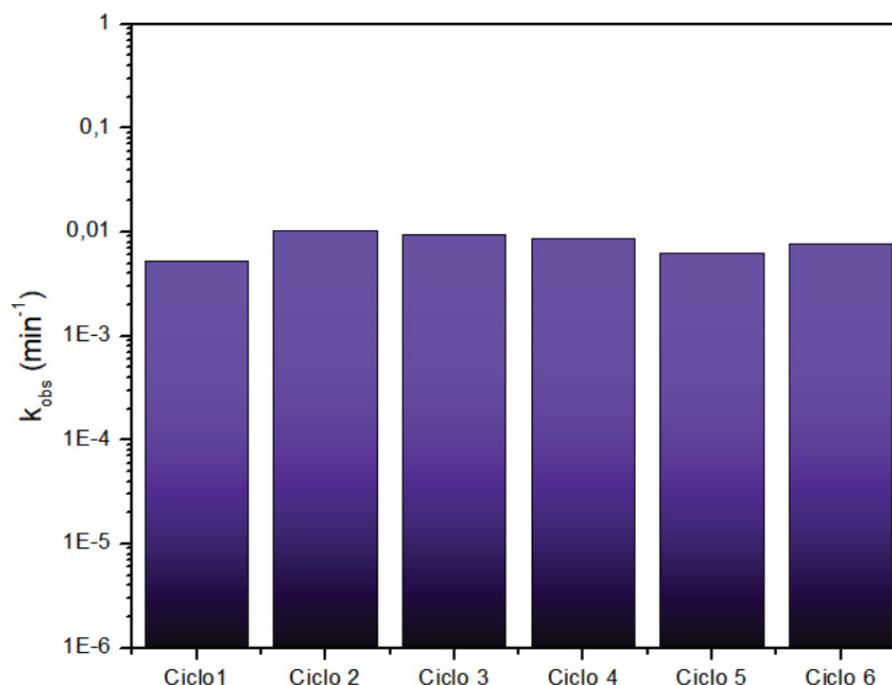
O GOIMZ0 que foi sintetizado usando o GO1d apresentou um grau de funcionalização semelhante com o GOIMZ1, ambos sendo funcionalizados *via* ácido carboxílico. Contudo, a constante de velocidade normalizada do GOIMZ1 ($0,63 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$) se mostrou similar ao do GOIMZ0 ($0,56 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$). Esse resultado mostra que o grau de oxidação do GO pode não afetar consideravelmente a reatividade pois a oxidação não necessariamente gera mais ácidos carboxílicos. Mas podem ser gerados outros sítios oxigenados de interesse como epóxidos. Auxiliando na explicação do incremento catalítico observado nos materiais GOIMZ-HD1 e GOIMZ-HD2, que apresentaram as maiores de constante de velocidade, mesmo comparado com um material bifuncionalizado GOSHIMZ, que partiu do GO1d^{7,12,13}. Assim, partir de um precursor com maior grau de oxidação não parece afetar a significativamente a reatividade comparando materiais que foram funcionalizados apenas nos sítios de ácidos carboxílicos (GOIMZ1 e GOIMZ0).

Foi estudado a influência do aumento do pH na reação de neutralização dos materiais monofuncionalizados com ácido hidroxâmico, como o GOHD1, GOHD2 e GOHD3. Sendo

que é esperado uma maior reatividade em uma faixa maior de pH, pois o grupo estará na em sua forma desprotonada. O estudo foi realizado na mesma temperatura os outros estudos (21°C) variando apenas o pH para 10. Foi observado um incremento cinético nos materiais ao se comparar com a constante em pH 8,5. O maior incremento observado foi referente a constante do GOHD1, chegando a cerca de $3,09 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($1,52 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$), quanto o GOHD2 obteve uma constante de $3,06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($1,36 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$). Este resultado pode estar associado ao fato do GOHD2 estar mais compactado que o GOHD1, dificultado a reação, contudo ainda há um ganho cinético significativo. O GOHD3 apresentava uma constante menor que o GOHD2 em pH 8,5, e a constante observada foi menor que o GOHD1 e o GOHD2 no pH 10, chegando a cerca de $2,12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($1,05 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$). O estudo mostrou que o pH 10 gera um maior ganho na velocidade de degradação.

A reação de reuso foi feita apenas para o GOIMZ-HD1 por apresentar a maior constante, foram realizados seis ciclos de degradação no total. O estudo observou uma constância na constante de velocidade do material, com pequenas oscilações entre o quarto e o quinto ciclo. Além de um aumento do primeiro para o segundo ciclo. Contudo, os resultados ainda se mostraram constantes como pode ser observado na Figura 51, assim foi possível concluir que o material é de fato catalítico, sendo capaz de fazer múltiplas reações de desfosforilação sem perda na velocidade de degradação. As variações observadas podem decorrer devido contaminação ou até mesmo aos ciclos realizados para limpar a amostra afim de retirar todo DEDNPP, realizando a fragmentação da amostra, tendo um ganho de área superficial assim como também há a uma pequena perda de massa, gerando uma pequena perda cinética.

Figura 51 - Constantes de velocidade do GOIMZ-HD1 em múltiplas reações de neutralização.

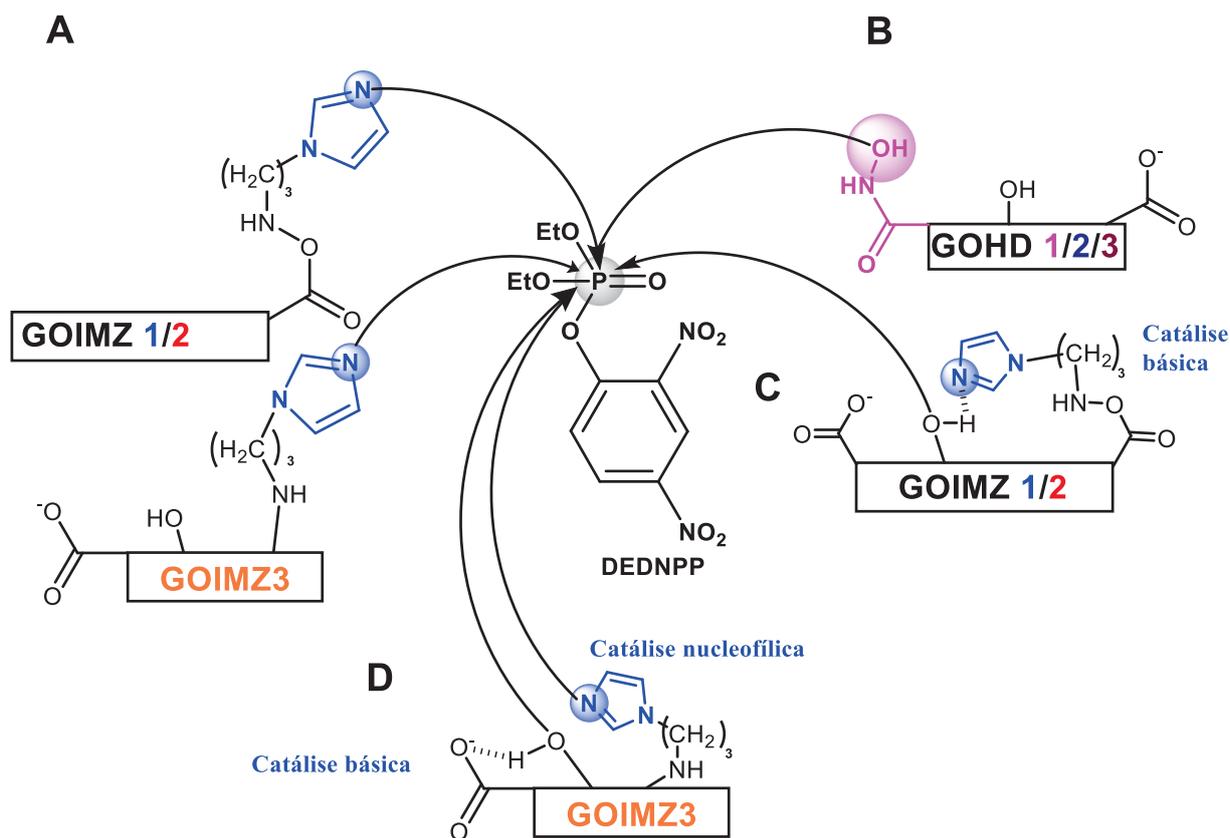


Fonte: O autor (2024).

Quanto ao mecanismo para as amostras funcionalizadas com o imidazol (GOIMZ0, GOIMZ1, GOIMZ2, GOIMZ3, GOIMZ-HD1 e GOIMZ-HD2), nas condições propostas para a reação de neutralização, o imidazol pode reagir como um catalisador nucleofílico representado na Figura 52 A, realizando o ataque no centro de fósforo^{7,10,12}. O ácido hidroxâmico também pode reagir da mesma forma (GOHD1, GOHD2, GOHD3, GOIMZ-HD1 e GOIMZ-HD2), seguindo uma catálise nucleofílica do organofosforado com um ataque no centro de fósforo. Alguns estudos mostram que o ácido hidroxâmico ao ser acoplado a um precursor como nanomaterial ou biopolímero, o ataque nucleófilo se torna seletivo ao centro de fosforo (Figura 52 B) e é catalítico (ou seja, ele é regenerado)^{5,8}. Outro possível mecanismo do imidazol, é a possibilidade dele reagir como um catalisador básico, auxiliando a catálise nucleofílica dos grupos hidroxilas presentes no GO, como representado na Figura 52 C, sendo que este mecanismo não deve ser prioritário em relação a catálise nucleofílica promovida pelo próprio imidazol (Figura 52 A)^{7,12}, mas pode explicar possíveis efeitos sinérgicos. Uma catálise possível que só pode estar acontecendo nos materiais que possuem os ácidos carboxílicos livres

(um material funcionalizado *via* epóxido), é a catálise básica promovida pelos carboxilatos, amparando o ataque nucleofílico de uma hidroxila (Figura 52 D).

Figura 52- Catálise nucleofílica no centro de fósforo do DEDNPP com imidazol (A), ácido hidroxâmico (B) e hidroxila, auxiliada pela catálise básica do imidazol (C) ou sinérgica com a catálise nucleofílica do imidazol (D).

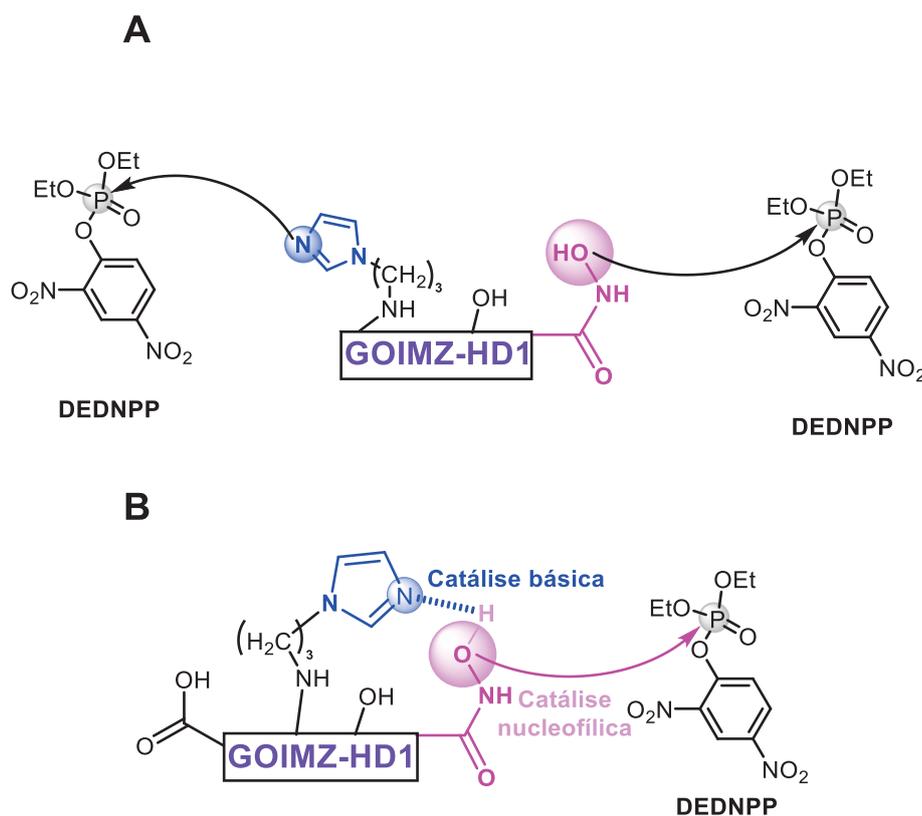


Fonte: O autor (2024).

Devido às suas estruturas, o GOIMZ-HD1 e o GOIMZ-HD2, podem apresentar diversos mecanismos de catálise, como a catálise bifuncional básica geral-nucleofílica, similarmente encontrado em vários sítios enzimáticos. Ainda, para o GOIMZ-HD1 os grupos carboxilatos livres também podem estar atuando como catalisadores básicos (Figura 52 D), visto que nesse material, uma parte dos grupos funcionalizados (imidazol) foram ancorados *via* epóxidos. Os grupos imidazóis e hidroxâmicos também podem estar atuando como catalisadores nucleofílicos isoladamente (Figura 53 A). Outro mecanismo possível, seria o imidazol atuar como catalisador básico auxiliando o ataque nucleofílico do ácido hidroxâmico (Figura 53 B) no centro de fósforo^{7,8,12}. Ambos os mecanismos são possíveis tanto para o

GOIMZ-HD1 quanto para o GOIMZ-HD2. Assim como todas as hipóteses levantadas podem estar acontecendo simultaneamente no meio, causando o grande ganho cinético que é visto ao se comparar com os nanocatalisadores monofuncionalizados ou outro bifuncionalizado reportados em outros estudos^{7,8,12}.

Figura 53- Catálise nucleofílica simultânea do imidazol e do ácido hidroxâmico no centro de fósforo do DEDNPP realizada pelo GOIMZ-HD1 (A). Catálise nucleofílica do ácido hidroxâmico auxiliada pela catálise básica do imidazol (B).



Fonte: O autor (2024).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Foi obtido um óxido de grafeno com um maior grau de oxidação ao se comparar com a literatura, que foi utilizado como suporte para monofuncionalizar três materiais com imidazol, sendo dois funcionalizados *via* ácido carboxílico (GOIMZ1 e GOIMZ2) e um *via* epóxido (GOIMZ3). Também foram obtidos três materiais monofuncionalizados com ácido hidroxâmico *via* ácido carboxílico (GOHD1, GOHD2 e GOHD3), além disso também foram obtidos dois materiais bifuncionalizados com imidazol e ácido hidroxâmico, um tendo o imidazol acoplado *via* epóxidos e o ácido hidroxâmico *via* ácidos (GOIMZ-HD1), quanto o outro apresentou esses dois grupos funcionalizados *via* ácidos carboxílicos (GOIMZ-HD2). Os resultados de ambos os materiais bifuncionalizados se mostraram cineticamente superiores aos materiais monofuncionalizados sintetizados nesse trabalho e aos estudados previamente no grupo. Os resultados também mostram o efeito vizinhança provocado pelos grupos oxigenados não funcionalizados presentes no óxido de grafeno, como o ácido carboxílico em forma de carboxilato pode realizar uma catálise básica, auxiliando na catalise do DEDNPP, mostrando assim que a funcionalização *via* epóxidos pode ser mais eficiente para a reação proposta.

Tanto o suporte quanto os nanocatalisadores sintetizados foram caracterizados por FTIR, TGA, CHNS, RMN HR-MAS, MEV e XPS. Possibilitando confirmar a funcionalização do material, a partir das metodologias de funcionalização propostas, sendo elas *via* ácidos carboxílicos e *via* epóxidos, além de confirmar em qual grupo funcional houve o acoplamento do funcionalizante na estrutura do GO.

A caracterização desses nanocatalisadores por FTIR apresentaram as bandas características dos grupos funcionais nos nanocatalisadores, assim como mudanças na intensidade e deslocamentos após a funcionalização. Utilizando o TGA foi possível estudar a estabilidade térmica dos nanocatalisadores sintetizados, assim como o grau de funcionalização para os materiais funcionalizados *via* ácido carboxílico. A análise elemental (CHNS) mostrou o incremento na quantidade de carbono e nitrogênio após a funcionalização dos materiais. A partir do RMN HR-MAS os ligantes adicionados na estrutura do suporte foram confirmados, mostrando a presença do imidazol para o GOIMZ1, GOIMZ2 e GOIMZ3 e havendo indícios do ácido hidroxâmico no GOHD1, GOHD2 e GOHD3, sendo observado os mesmos resultados para ambas as amostras bifuncionalizadas (GOIMZ-HD1 e GOIMZ-HD2). A morfologia foi analisada com o auxílio do MEV, mostrando similaridades ao suporte (GO3d) após a reação funcionalização, apresentando poucas diferenças devido ao preparo da amostra. Por fim, foi

possível determinar quantitativamente os grupos presentes com o uso do XPS, confirmando os sítios funcionalizados (epóxido e ácido carboxílico). Os estudos cinéticos realizados mostram uma elevada capacidade catalítica quanto a degradação dos organofosforados, sendo que o GOIMZ-HD1 foi um dos melhores já observados ao se comparar com os resultados obtidos com outros nanocatalisadores do grupo de pesquisa, além da capacidade de ser reutilizado em múltiplas reações. Vale ressaltar que esse trabalho é o mais completo do grupo até o momento quanto às técnicas de caracterização de amostras funcionalizados, pois combinou diversas técnicas.

Os resultados obtidos mostram como diversas variáveis que podem influenciar a catálise na reação de desfosforilação do DEDNPP. (I) Como o grau de oxidação do GO ser capaz de beneficiar a cinética ao se comparar com estudos anteriores, (II) a proporção de reagentes para funcionalizar *via* ácidos carboxílicos com imidazol e ácido hidroxâmico, (III) a rota de funcionalização mais eficiente para funcionalização do grupo imidazol (*via* epóxidos), (IV) o efeito de vizinhança na estrutura do GO, promovida pelos grupos funcionais (imidazol e ácido hidroxâmico) e vizinhos do GO3d (carboxilatos, hidroxilas etc) e (V) a amplificação deste efeito pela propriedade alfa-nucleofílica do ácido hidroxâmico. Com esses dados foi possível obter um nanocatalisador bifuncionalizado com as melhores condições estudadas, assim visualizando o sinergismo/cooperação entre o imidazol e o ácido hidroxâmico na estrutura do GO para a degradação de organofosforados.

REFERÊNCIAS

1. REIS, A. DOS; CUNHA, E. O.; VALLE, M. T. C.; MACHADO, M. S.; DALLEGRAVE, E. Effects of subchronic inhalation exposure to an organophosphorus insecticide compound containing dichlorvos on wistar rats' otoacoustic emissions. **Brazilian Journal of Otorhinolaryngology**, v. 88, n. 1, p. 28–35, 2022a. Associação Brasileira de Otorrinolaringologia e Cirurgia Cérvico-Facial.
2. FERREIRA, V. B.; SILVA, T. T. C. DA; GARCIA, S. R. M. C.; SRUR, A. U. O. S. Estimativa de ingestão de agrotóxicos organofosforados pelo consumo de frutas e hortaliças. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 26, n. 2, p. 216–221, 2018b. Instituto de Estudos em Saúde Coletiva da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
3. DE GIACOPPO, J. O. S.; DE LIMA, W. E. A.; KUCA, K.; et al. Guerra Química: Perspectivas no Estudo de Reativadores da Enzima Acetilcolinesterase Inibida por Organofosforados. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 3, p. 653–670, 2014c. Sociedade Brasileira de Química.
4. SILVA, V. B.; SANTOS, Y. H.; HELLINGER, R.; et al. Organophosphorus chemical security from a peaceful perspective: sustainable practices in its synthesis, decontamination and detection. **Green Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 585–613, 2022d. The Royal Society of Chemistry.
5. FERREIRA, J. G. L.; TAKARADA, W. H.; ORTH, E. S. Waste-derived biocatalysts for pesticide degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 427, p. 127885, 2022e. Elsevier.
6. HOSTERT, L.; CAMPOS, R. B.; FONSACA, J. E. S.; et al. Targeted catalytic degradation of organophosphates: Pursuing sensors. **Pure and Applied Chemistry**, v. 90, n. 10, p. 1593–1603, 2018f. De Gruyter.
7. SANTOS, Y. H.; MARTINEZ, A. H. G.; VEIGA, A. G.; et al. Neighboring Effects on the Selective Bifunctionalization of Graphene Oxide for Nanocatalytic Organophosphate

Neutralization. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 5, p. 6001–6012, 2022g. American Chemical Society.

8. HOSTERT, L.; ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Hydroxamic acid-functionalized graphene thin films as nanocatalysts towards organophosphate degradation. **Journal of Physics: Materials**, v. 3, n. 3, p. 034003, 2020h. IOP Publishing.

9. HOSTERT, L.; BLASKIEVICZ, S. F.; FONSACA, J. E. S.; et al. Imidazole-derived graphene nanocatalysts for organophosphate destruction: Powder and thin film heterogeneous reactions. **Journal of Catalysis**, v. 356, p. 75–84, 2017i. Academic Press.

10. SILVA, V. B.; ORTH, E. S. IMIDAZOL E CATÁLISE: UM PAR PERFEITO. **Quim. Nova**, v. 44, n. 3, p. 318–333, 2021j.

11. KUNITAKE, T.; OKAHATA, Y. Multifunctional hydrolytic catalysis: II. Hydrolysis of p-nitrophenyl acetate by a polymer catalyst which contains hydroxamate and imidazole functions. **Bioorganic Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 136–148, 1975k. Academic Press.

12. SANTOS, Y. H.; MARTINEZ, A. H. G.; VEIGA, A. G.; et al. Site-selective Mono- and Bifunctionalization of Graphene Oxide: Screening Nanocatalysts for Organophosphate Degradation. **ChemCatChem**, p. e202301440, 2023l. John Wiley & Sons, Ltd.

13. SANTOS, Y. H. 1993-. **Funcionalização seletiva e bifuncional do óxido de grafeno : projeção de nanocatalisadores para organofosforados**. 2021. 140 f. Tese (Doutorado em química) – Departamento de química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2021.

14. SOSTHÈNE, S.; UNG, P.-M.; LI, C.-J. From rocks to bioactive compounds: a journey through the global P(V) organophosphorus industry and its sustainability. **RSC Sustainability**, v. 1, n. 1, p. 11–37, 2023n. RSC.

15. DOS SANTOS, V. M. R.; DONNICI, C. L.; DACOSTA, J. B. N.; CAIXEIRO, J. M. R. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e

aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 159–170, 2007o. Sociedade Brasileira de Química.

16. SILVA, V. B.-. **Neutralização de agrotóxicos organofosforados e análogos com derivados de imidazol : elucidação mecanística em prol da segurança química**. 2021. 225 f. Tese (Doutorado em química) – Departamento de química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2021.

17. SARAH EVERTS. The Nazi origins of deadly nerve gases. **C&EN Global Enterprise**, v. 94, n. 41, p. 26–28, 2016q. American Chemical Society (ACS).

18. YANAGISAWA, N.; MORITA, H.; NAKAJIMA, T.; et al. Sarin poisoning in Matsumoto, Japan. **Lancet (London, England)**, v. 346, n. 8970, p. 290–293, 1995r. Lancet.

19. VALE, J. A.; MARRS, T. C.; MAYNARD, R. L. Novichok: a murderous nerve agent attack in the UK. **Clinical Toxicology**, v. 56, n. 11, p. 1093–1097, 2018s. Taylor and Francis Ltd.

20. ARAÚJO, C. R. M.; SANTOS, V. L. A.; GONSALVES, A. A. Acetylcholinesterase - AChE: A pharmacological interesting enzyme. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, p. 1818–1834, 2016t. Sociedade Brasileira de Química.

21. ARAÚJO, C. R. M.; SANTOS, V. L. A.; GONSALVES, A. A. Acetylcholinesterase - AChE: A pharmacological interesting enzyme. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, p. 1818–1834, 2016u. Sociedade Brasileira de Química.

22. GILL, J. P. K.; SETHI, N.; MOHAN, A.; DATTA, S.; GIRDHAR, M. Glyphosate toxicity for animals. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 401–426, 2018v. Springer Verlag.

23. Atlas dos Agrotóxicos | Heinrich Böll Stiftung - Rio de Janeiro Office. .

24. FONSAÇA, J. E. S.; HOSTERT, L.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. Tailoring multifunctional graphene-based thin films: from nanocatalysts to SERS substrates. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 20, p. 9591–9603, 2017x. The Royal Society of Chemistry.
25. SURABHI; SAH, D.; SHABIR, J.; GUPTA, P.; MOZUMDAR, S. Imidazole-Functionalized Porous Graphene Oxide Nanosheets Loaded with Palladium Nanoparticles for the Oxidative Amidation of Aldehydes. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 4, p. 5776–5792, 2022y. American Chemical Society.
26. VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. , , n. 11, p. 54–57, 2016z.
27. LU, L.; ZOU, S.; FANG, B. The Critical Impacts of Ligands on Heterogeneous Nanocatalysis: A Review. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 10, p. 6020–6058, 2021aa. American Chemical Society.
28. POLSHETTIWAR, V.; VARMA, R. S. Green chemistry by nano-catalysis. **Green Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 743–754, 2010ab. The Royal Society of Chemistry.
29. LIMA, L. S. Energia de ativação. **Revista de Ciência Elementar**, v. 3, n. 2, 2015ac. Casa das Ciências.
30. CHO, K. Y.; YEOM, Y. S.; SEO, H. Y.; et al. Ionic block copolymer doped reduced graphene oxide supports with ultra-fine Pd nanoparticles: strategic realization of ultra-accelerated nanocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 41, p. 20471–20476, 2015ad. The Royal Society of Chemistry.
31. BRISEBOIS, P. P.; SIAJ, M. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 5, p. 1517–1547, 2020ae.

32. KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1061–1105, 2012af. Pergamon.
33. NAGAOKA, D. A.; GRASSESCHI, D.; DOMINGUES, S. H. Can reduced graphene oxide look like few-layer pristine graphene? **Diamond and Related Materials**, v. 120, p. 108616, 2021ag. Elsevier.
34. FALLAH-MEHRJARDI, M.; KIASAT, A. R.; NIKNAM, K. Nucleophilic ring-opening of epoxides: trends in β -substituted alcohols synthesis. **Journal of the Iranian Chemical Society** 2018 15:9, v. 15, n. 9, p. 2033–2081, 2018ah. Springer.
35. TANIGUCHI, T.; KURIHARA, S.; TATEISHI, H.; et al. pH-driven, reversible epoxy ring opening/closing in graphene oxide. **Carbon**, v. 84, n. 1, p. 560–566, 2015ai. Pergamon.
36. SIKLITSKAYA, A.; GACKA, E.; LAROWSKA, D.; et al. Lerf–Klinowski-type models of graphene oxide and reduced graphene oxide are robust in analyzing non-covalent functionalization with porphyrins. **Scientific Reports** 2021 11:1, v. 11, n. 1, p. 1–14, 2021aj. Nature Publishing Group.
37. GUO, S.; GARAJ, S.; BIANCO, A.; MÉNARD-MOYON, C. Controlling covalent chemistry on graphene oxide. **Nature Reviews Physics** 2022 4:4, v. 4, n. 4, p. 247–262, 2022ak. Nature Publishing Group.
38. GUO, S.; RAYA, J.; JI, D.; et al. Is carboxylation an efficient method for graphene oxide functionalization? **Nanoscale Advances**, v. 2, n. 9, p. 4085–4092, 2020al. RSC.
39. THOMAS, H. R.; MARSDEN, A. J.; WALKER, M.; WILSON, N. R.; ROURKE, J. P. Sulfur-Functionalized Graphene Oxide by Epoxide Ring-Opening. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 29, p. 7613–7618, 2014am. John Wiley & Sons, Ltd.
40. KASPRZAK, A.; ZUCHOWSKA, A.; POPLAWSKA, M. Functionalization of graphene: does the organic chemistry matter? **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 14, p. 2018, 2018an. Beilstein-Institut.

41. GEORGAKILAS, V.; OTYEPKA, M.; BOURLINOS, A. B.; et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. **Chemical reviews**, v. 112, n. 11, p. 6156–6214, 2012ao. Chem Rev.
42. KUMAR, P.; BAJPAI, H.; GOPINATH, C. S.; LUWANG, M. N. Sulfur Functionalization via Epoxide Ring Opening on a Reduced Graphene Oxide Surface to Form Metal (II) Organo-bis-[1,2]-oxathiin. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 279–286, 2022ap.
43. GONÇALVES, M. G.; COSTA, V. O.; MARTINEZ, A. H. G.; et al. Functionalization of graphene oxide via epoxide groups: a comprehensive review of synthetic routes and challenges. **Frontiers in Carbon**, v. 3, p. 1393077, 2024aq. Frontiers.
44. JAVIDPARVAR, A. A.; NADERI, R.; RAMEZANZADEH, B. L-cysteine reduced/functionalized graphene oxide application as a smart/control release nanocarrier of sustainable cerium ions for epoxy coating anti-corrosion properties improvement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 389, p. 122135, 2020ar. Elsevier.
45. KHANRA, P.; KUILA, T.; KIM, N. H.; et al. Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 526–533, 2012as. Elsevier.
46. SUN, H. J.; LIU, B.; PENG, T. J.; ZHAO, X. L. Effect of Reaction Temperature on Structure, Appearance and Bonding Type of Functionalized Graphene Oxide Modified P-Phenylene Diamine. **Materials 2018, Vol. 11, Page 647**, v. 11, n. 4, p. 647, 2018at. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
47. PIÑEIRO-GARCÍA, A.; TRISTAN, F.; MENESES-RODRÍGUEZ, D.; SEMETEY, V.; VEGA-DÍAZ, S. M. Tuning the nucleophilic attack and the reductive action of glycine on graphene oxide under basic medium. **Materials Today Chemistry**, v. 19, 2021au. Elsevier Ltd.
48. SILVA, V. B.; ORTH, E. S. IMIDAZOL E CATÁLISE: UM PAR PERFEITO. **Química Nova**, v. 44, n. 3, p. 318–333, 2021av. Sociedade Brasileira de Química.

49. KUMAR, M.; KUMAR, D.; RAJ, V. Studies on Imidazole and Its Derivatives with Particular Emphasis on Their Chemical/biological Applications as Bioactive Molecules/Intermediated to Bioactive Molecule. **Current Synthetic and Systems Biology**, v. 05, n. 01, 2017aw. OMICS Publishing Group.
50. MATUSZAK, C. A.; MATUSZAK, A. J. Imidazole - Versatile today, prominent tomorrow. **Journal of Chemical Education**, v. 53, n. 5, p. 280–284, 1976ax. Division of Chemical Education.
51. LYU, Y.; SCRIMIN, P. Mimicking Enzymes: The Quest for Powerful Catalysts from Simple Molecules to Nanozymes. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 18, p. 11501–11509, 2021ay. American Chemical Society.
52. PEREIRA, M. S.; MURTA, B.; OLIVEIRA, T. C. F.; et al. Mechanistic Aspects of Phosphate Diester Cleavage Assisted by Imidazole. A Template Reaction for Obtaining Aryl Phosphoimidazoles. **Journal of Organic Chemistry**, v. 81, n. 19, p. 8663–8672, 2016az. American Chemical Society.
53. CORONA-MARTÍNEZ, D. O.; GOMEZ-TAGLE, P.; YATSIMIRSKY, A. K. Electrophilic assistance to the cleavage of an RNA model phosphodiester via specific and general base-catalyzed mechanisms. **Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 20, p. 9110–9119, 2012ba. American Chemical Society.
54. TILLY, D. P.; HEEB, J. P.; WEBB, S. J.; CLAYDEN, J. Switching imidazole reactivity by dynamic control of tautomer state in an allosteric foldamer. **Nature communications**, v. 14, n. 1, 2023bb. Nat Commun.
55. KETH, J.; JOHANN, T.; FREY, H. Hydroxamic Acid: An Underrated Moiety? Marrying Bioinorganic Chemistry and Polymer Science. **Biomacromolecules**, v. 21, n. 7, p. 2546–2556, 2020bc. American Chemical Society.
56. PICARD, B.; CHATAIGNER, I.; MADDALUNO, J.; LEGROS, J. Introduction to chemical warfare agents, relevant simulants and modern neutralisation methods. **Organic &**

Biomolecular Chemistry, v. 17, n. 27, p. 6528–6537, 2019bd. The Royal Society of Chemistry.

57. SARAH EVERTS. The Nazi origins of deadly nerve gases. **C&EN Global Enterprise**, v. 94, n. 41, p. 26–28, 2016be. American Chemical Society (ACS).

58. MANSOUR, S.; SILVA, V. B.; ORTH, E. S.; LEGROS, J. Soft detoxification of chemical warfare agent simulants and pesticides under pressure. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 20, n. 38, p. 7604–7608, 2022bf. The Royal Society of Chemistry.

59. ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 502–520, 2016bg. Taylor & Francis.

60. AZIZIGHANNAD, S.; MITRA, S. Stepwise Reduction of Graphene Oxide (GO) and Its Effects on Chemical and Colloidal Properties. **Scientific Reports 2018 8:1**, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2018bh. Nature Publishing Group.

61. ZAHED, B.; HOSSEINI-MONFARED, H. A comparative study of silver-graphene oxide nanocomposites as a recyclable catalyst for the aerobic oxidation of benzyl alcohol: Support effect. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 536–547, 2015bi. North-Holland.

62. LEE, D. W.; DE LOS SANTOS V., L.; SEO, J. W.; et al. The structure of graphite oxide: Investigation of its surface chemical groups. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 17, p. 5723–5728, 2010bj. American Chemical Society.

63. FARIVAR, F.; YAP, P. L.; HASSAN, K.; et al. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. **Carbon**, v. 179, p. 505–513, 2021bk. Pergamon.

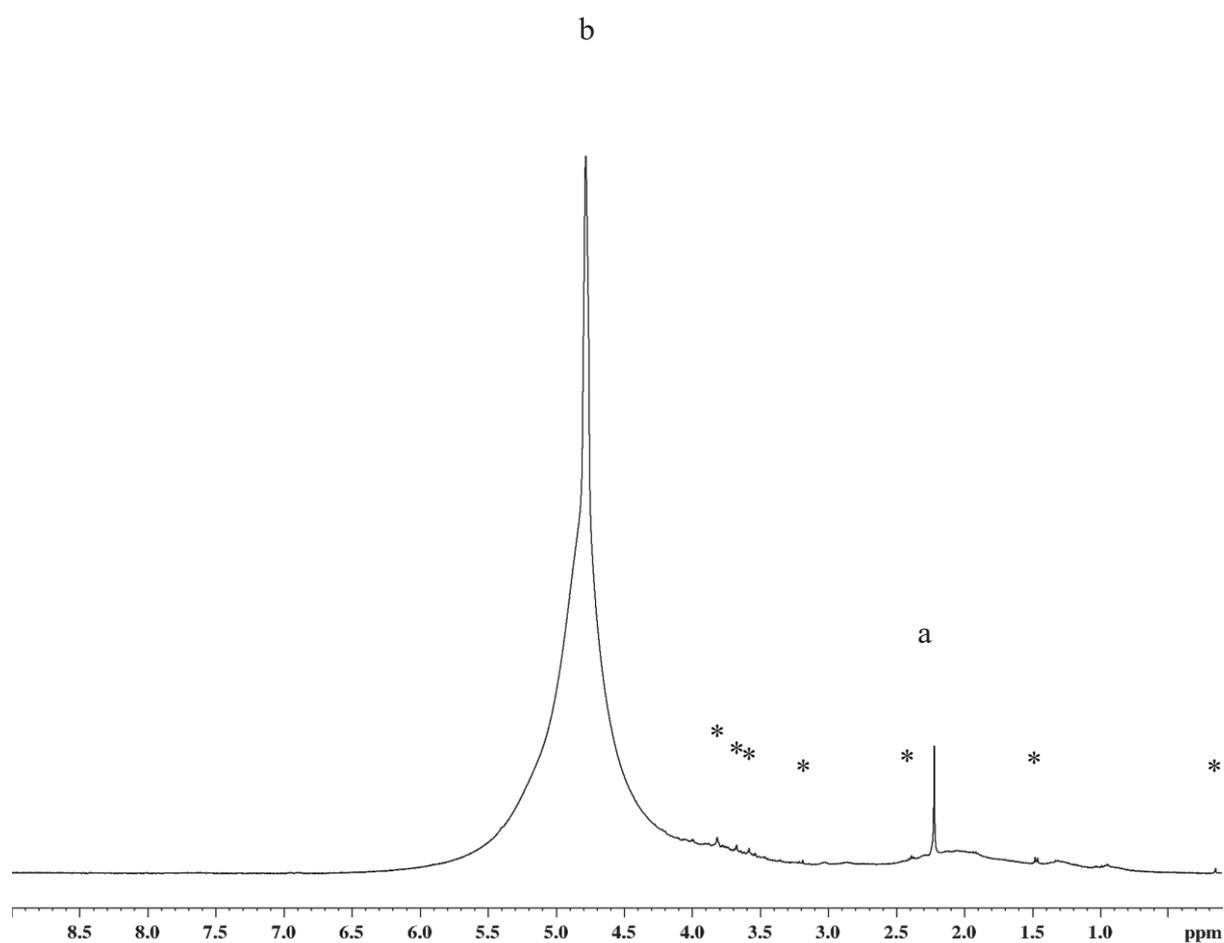
64. ZHANG, L.; LIANG, J.; HUANG, Y.; et al. Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. **Carbon**, v. 47, n. 14, p. 3365–3368, 2009bl. Pergamon.

65. BANIASADI, H.; BORANDEH, S.; SEPPÄLÄ, J. High-Performance and Biobased Polyamide/Functionalized Graphene Oxide Nanocomposites through In Situ Polymerization for Engineering Applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 306, n. 10, p. 2100255, 2021bm. John Wiley & Sons, Ltd.
66. TAMADDON, A. M.; BASHIRI, R.; NAJAFI, H.; et al. Biocompatibility of graphene oxide nanosheets functionalized with various amino acids towards mesenchymal stem cells. **Heliyon**, v. 9, n. 8, p. e19153, 2023bn. Elsevier.
67. VACCHI, I. A.; SPINATO, C.; RAYA, J.; BIANCO, A.; MÉNARD-MOYON, C. Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR. **Nanoscale**, v. 8, n. 28, p. 13714–13721, 2016bo. The Royal Society of Chemistry.
68. ELSIE, S.; GREEN, A.; RUBAVATHI, D.; et al. Tris-(2-aminoethyl)amine-Intercalated Graphene Oxide as an Efficient 2D Material for Cerium-Ion Fluorescent Sensor Applications. **ACS Omega**, v. 4, n. 27, p. 22431–22437, 2019bp. American Chemical Society.
69. ZHANG, Z.; SCHNIEPP, H. C.; ADAMSON, D. H. Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches. **Carbon**, v. 154, p. 510–521, 2019bq. Pergamon.
70. AL-GAASHANI, R.; NAJJAR, A.; ZAKARIA, Y.; MANSOUR, S.; ATIEH, M. A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14439–14448, 2019br. Elsevier.
71. JOVANOVIĆ, Z.; GLOGINJIĆ, M.; MRAVIK, Ž.; et al. Mechanistic insights into ion-beam induced reduction of graphene oxide: An experimental and theoretical study. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 199, p. 110355, 2022bs. Pergamon.
72. SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A.; ATHAWALE, A. A. Graphene oxide synthesized by using modified Hummers approach. **International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering**, v. 02, n. 01, 2014bt.

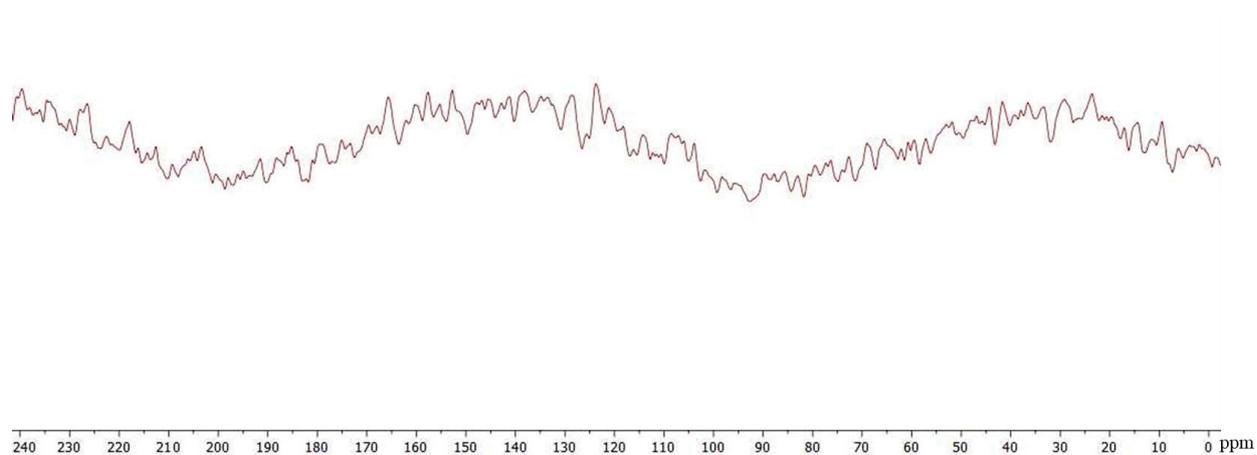
73. BAO, H.; PAN, Y.; PING, Y.; et al. Chitosan-Functionalized Graphene Oxide as a Nanocarrier for Drug and Gene Delivery. **Small**, v. 7, n. 11, p. 1569–1578, 2011bu. John Wiley & Sons, Ltd.
74. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. Organic chemistry. **Organic chemistry**. 2^o ed, p.269–301, 2012bv. Oxford.
75. PAVIA, D. L. ; L. G. M. ; K. G. S. ; V. J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 5^o ed. 2015bw.
76. EDERER, J.; JANOŠ, P.; ECORCHARD, P.; et al. Determination of amino groups on functionalized graphene oxide for polyurethane nanomaterials: XPS quantitation vs. functional speciation. **RSC Advances**, v. 7, n. 21, p. 12464–12473, 2017bx. The Royal Society of Chemistry.
77. MEDEIROS, M.; ORTH, E. S.; MANFREDI, A. M.; et al. Dephosphorylation reactions of mono-, Di-, and triesters of 2,4-dinitrophenyl phosphate with deferoxamine and benzohydroxamic acid. **Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 23, p. 10907–10913, 2012by. American Chemical Society.

Caracterização complementar do precursor GO3d

Figura S1 - Espectro de RMN HR-MAS de ^1H do GO3d (δH 0,10-9,00). ^aSinal residual de acetona; ^bSinal residual de água; *Sinais de impureza.

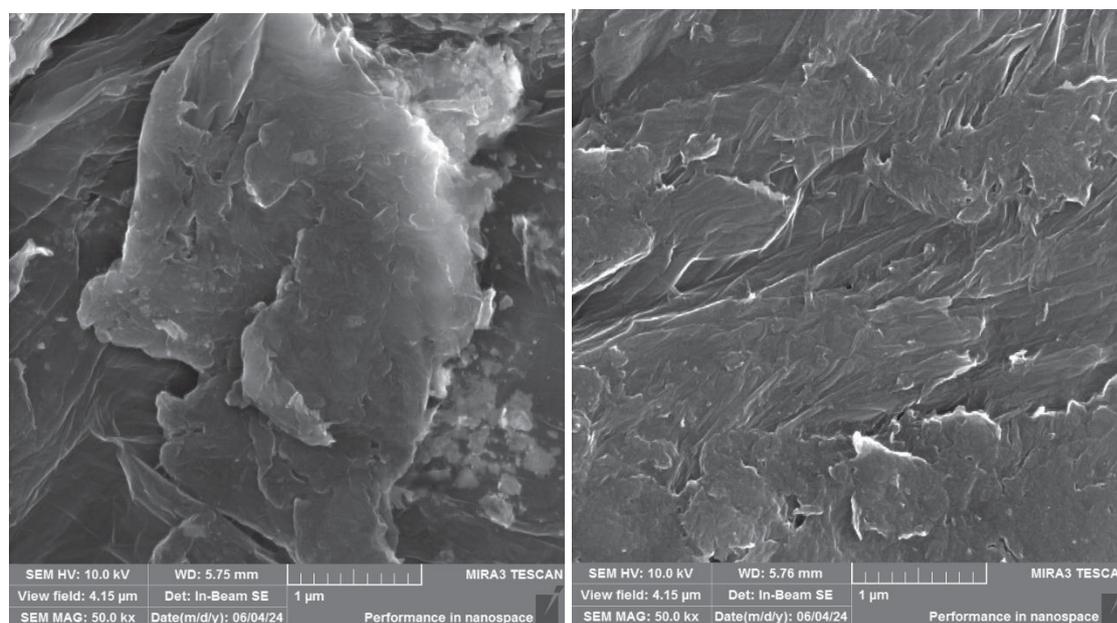


Fonte: O autor (2024).

Figura S2 - Espectro de RMN HR-MAS de ^{13}C do GO3d

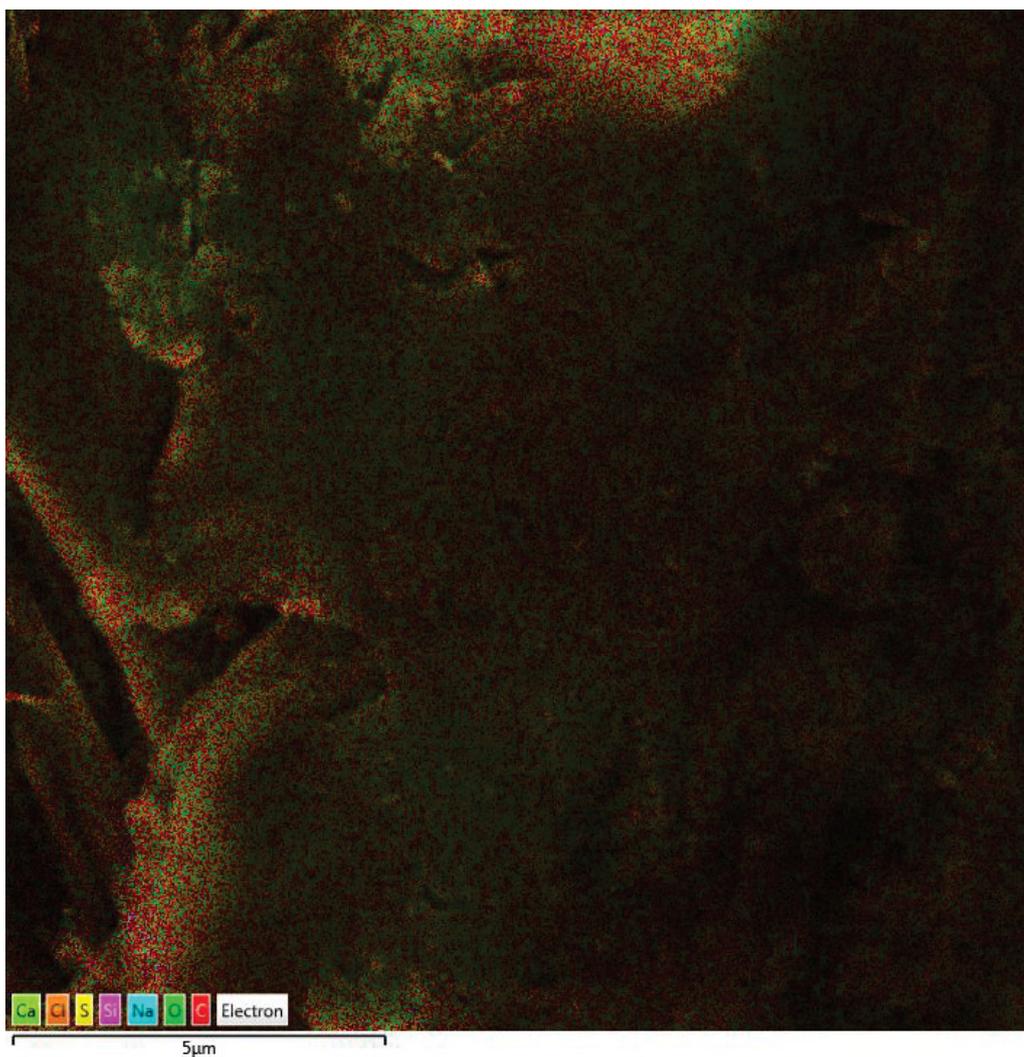
Fonte: O autor (2024).

Figura S3 - Imagens de MEV do GO3d em diferentes magnificações (50 kx).



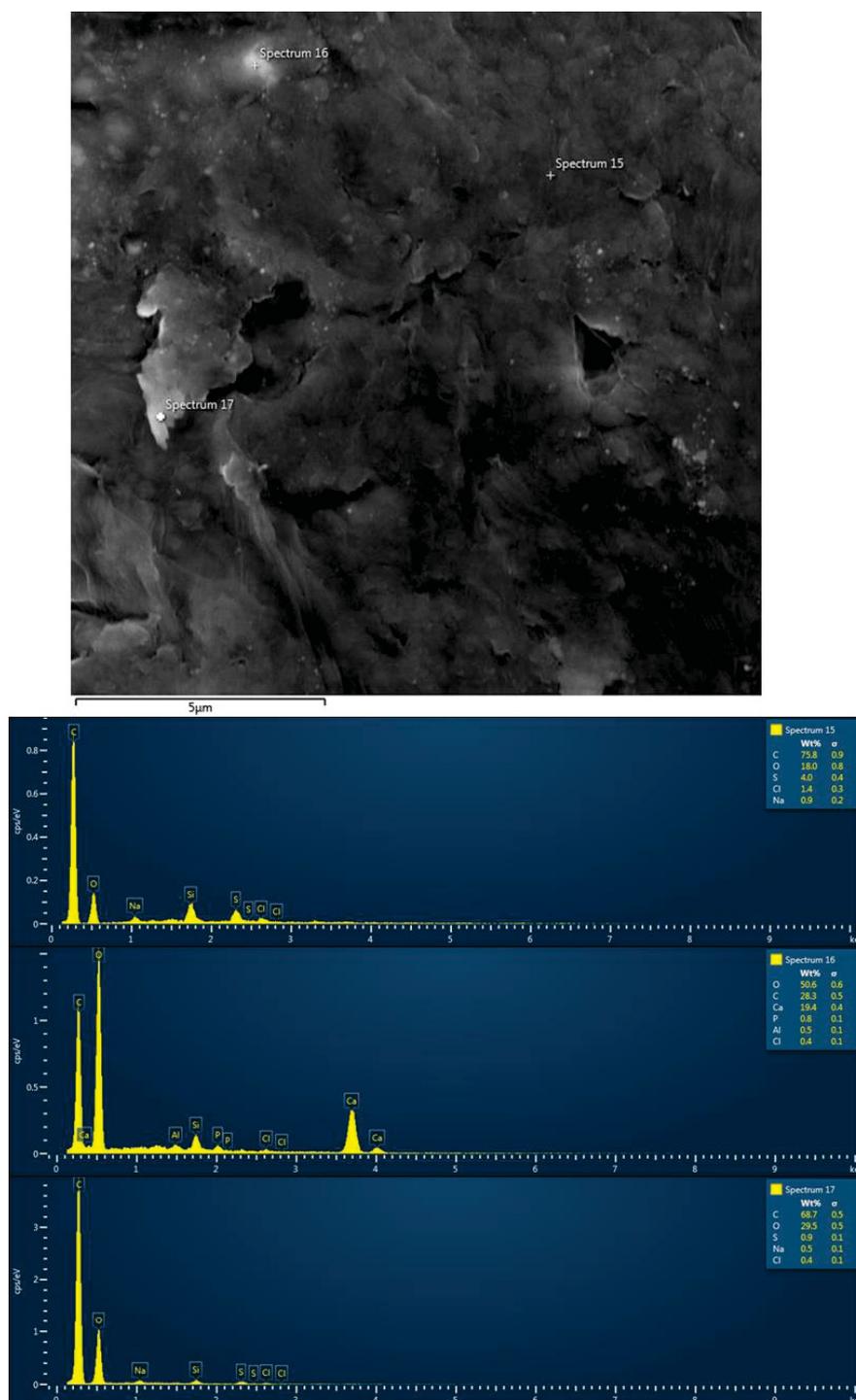
Fonte: O autor (2024)

Figura S4 - Mapa de EDS dos elementos presentes no GO3d.



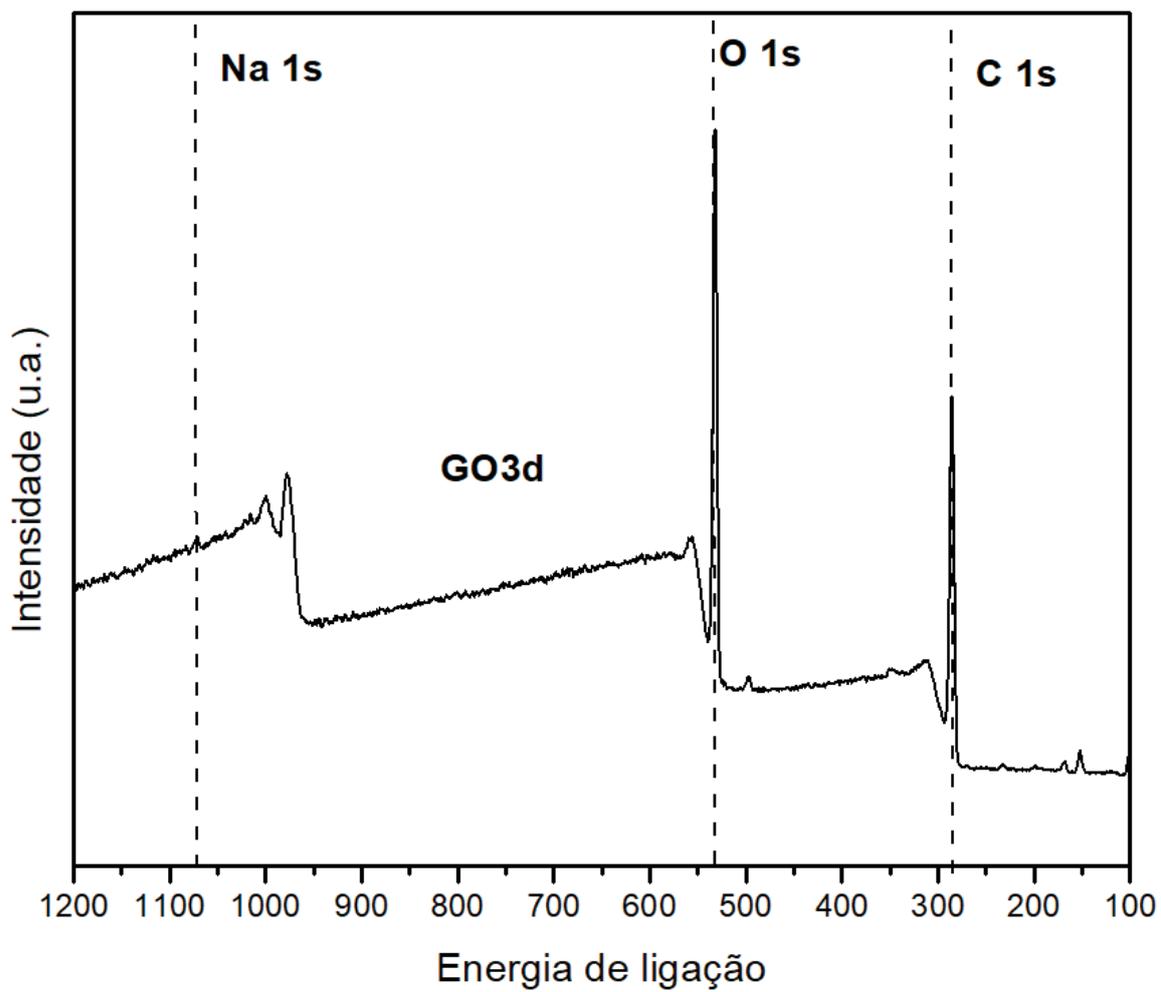
Fonte: O autor (2024).

Figura S5 - Imagem de MEV com o uso do EDS pontual do GO3d.



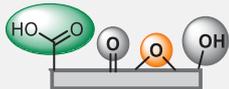
Fonte: O autor (2024).

Figura S6 - Espectro survey de XPS do GO3d.



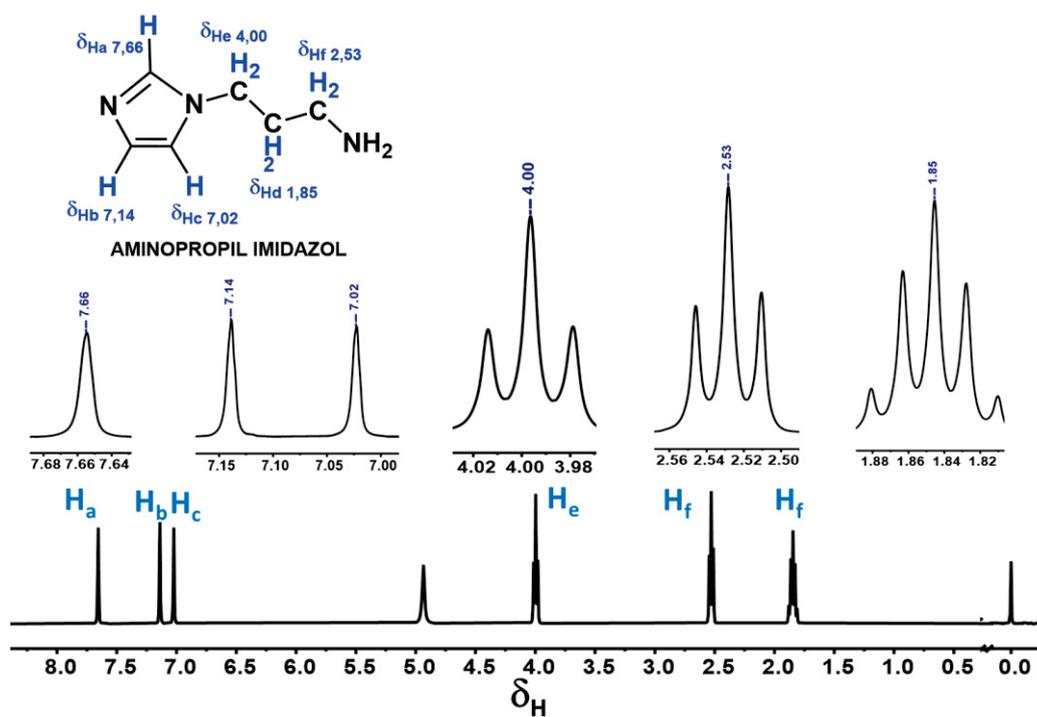
Fonte: O autor (2024).

Tabela S1 – Quantidade percentual dos elementos do GO3d a partir do XPS.

GO3d		
		
Elemento	Energia de ligação (eV)	Quantidade %
C 1s	285	58,43%
O 1s	530	31,53%
Na 1s	1070	4,72%

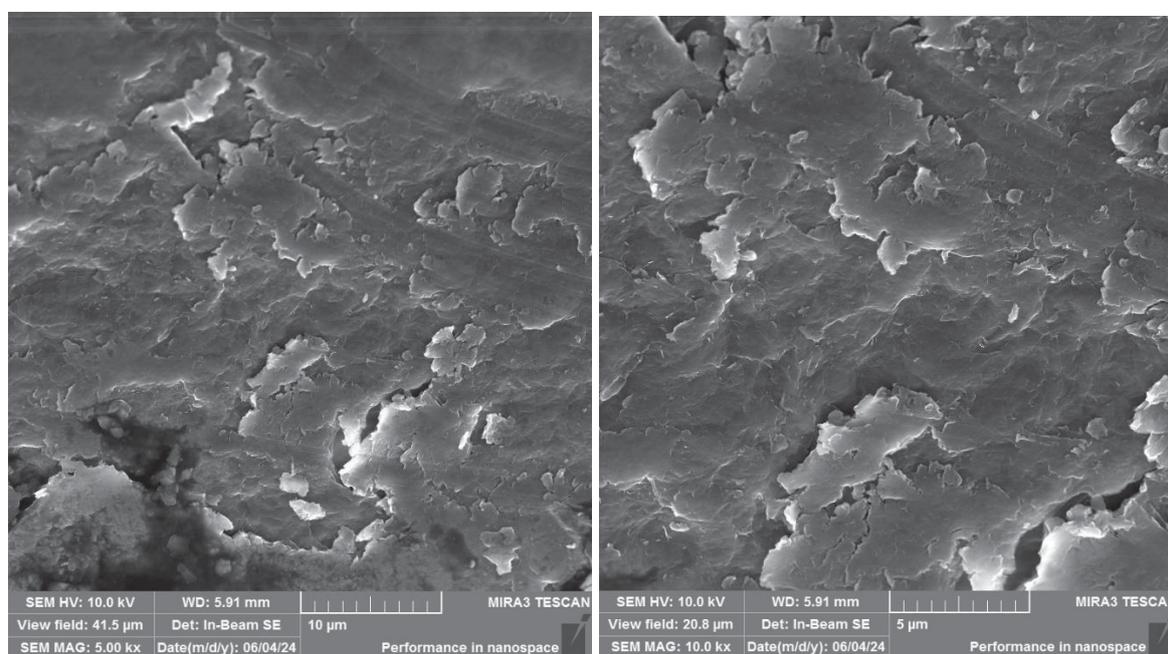
Fonte: O autor (2024).

Caracterização complementar dos materiais funcionalizados

Figura S7 - Espectro de ^1H de RMN do aminopropil imidazol (API).

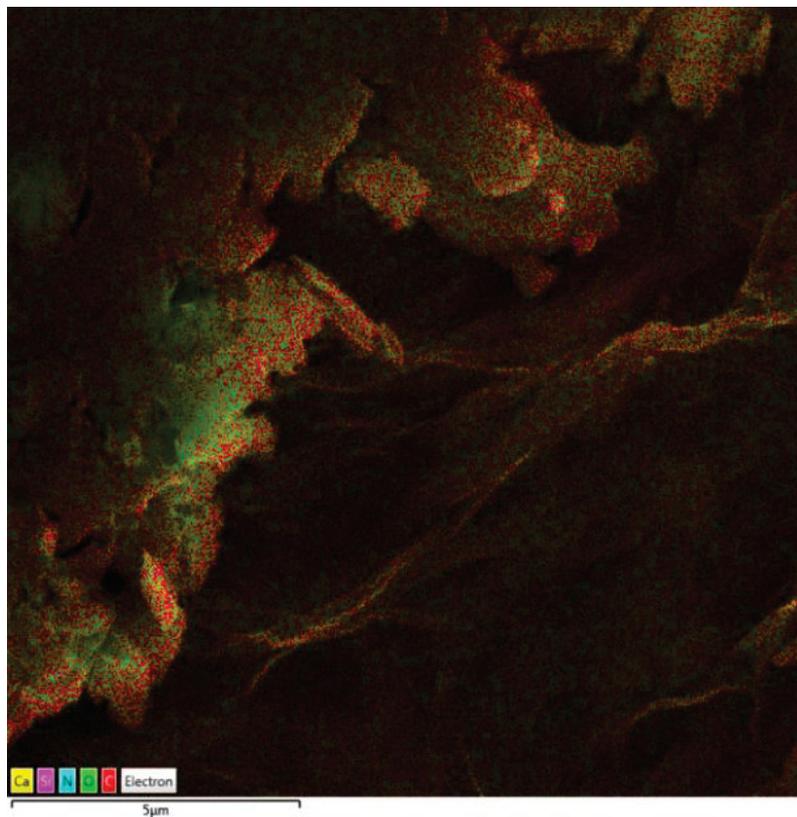
Fonte: O autor (2024).

Figura S8 - Imagem de MEV do GOHD3 em diferentes magnificações (5 e 10 kx).



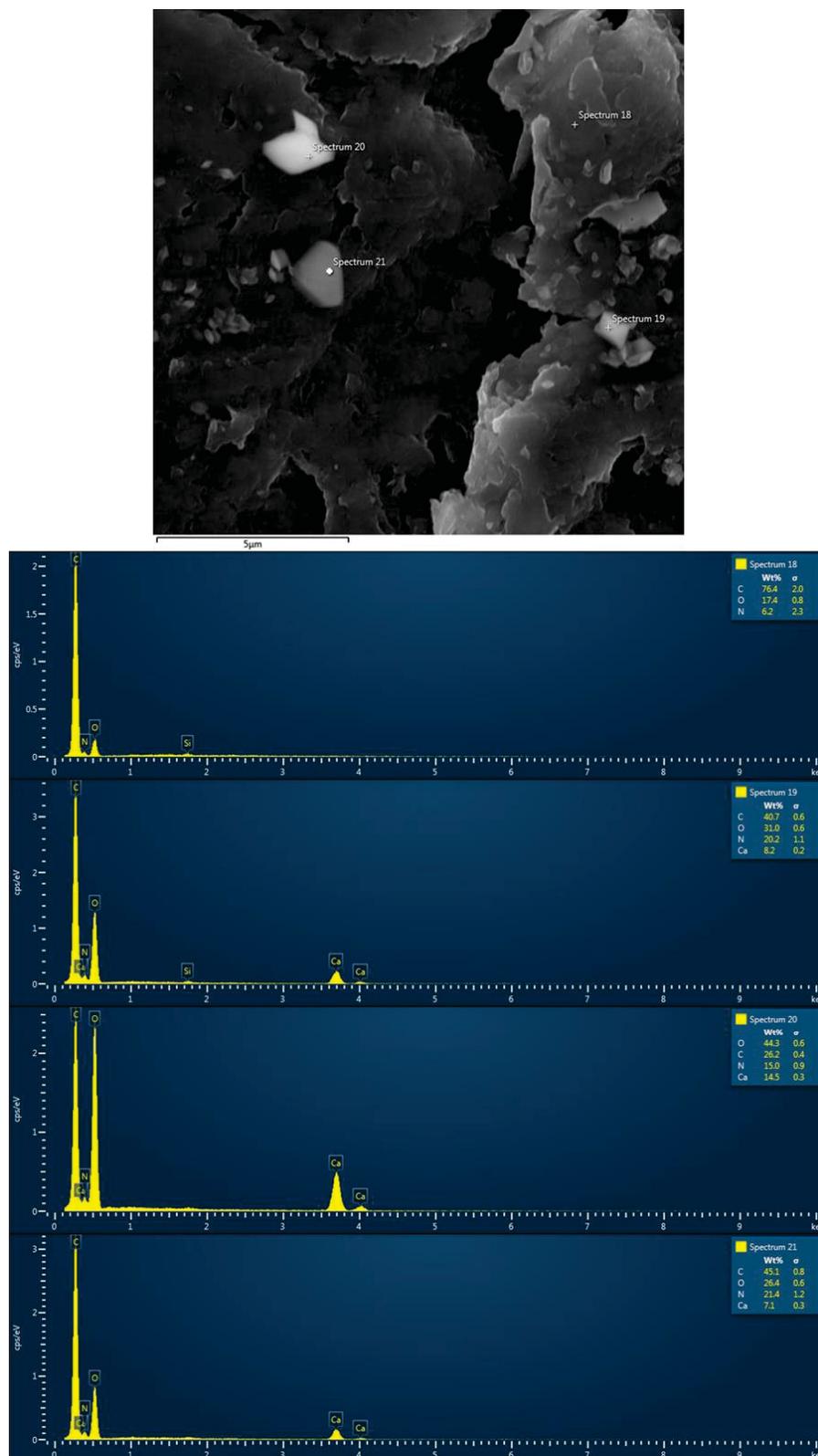
Fonte: O autor (2024).

Figura S9 - Imagem de MEV/EDS do mapeamento dos elementos presente no GOIMZ2.



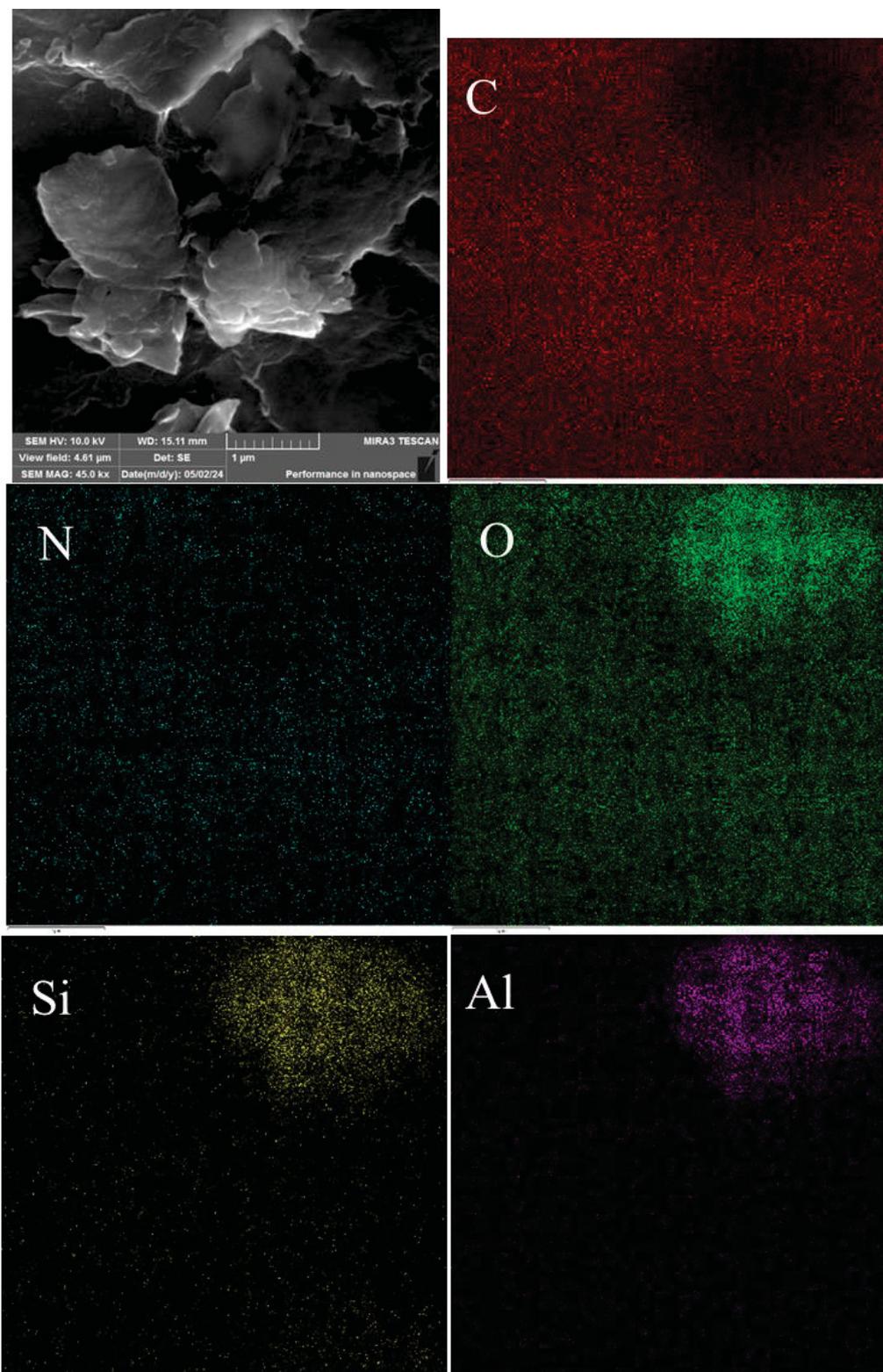
Fonte: O autor (2024).

Figura S10 - Imagem de MEV do GOIMZ2 com uso do EDS pontual.



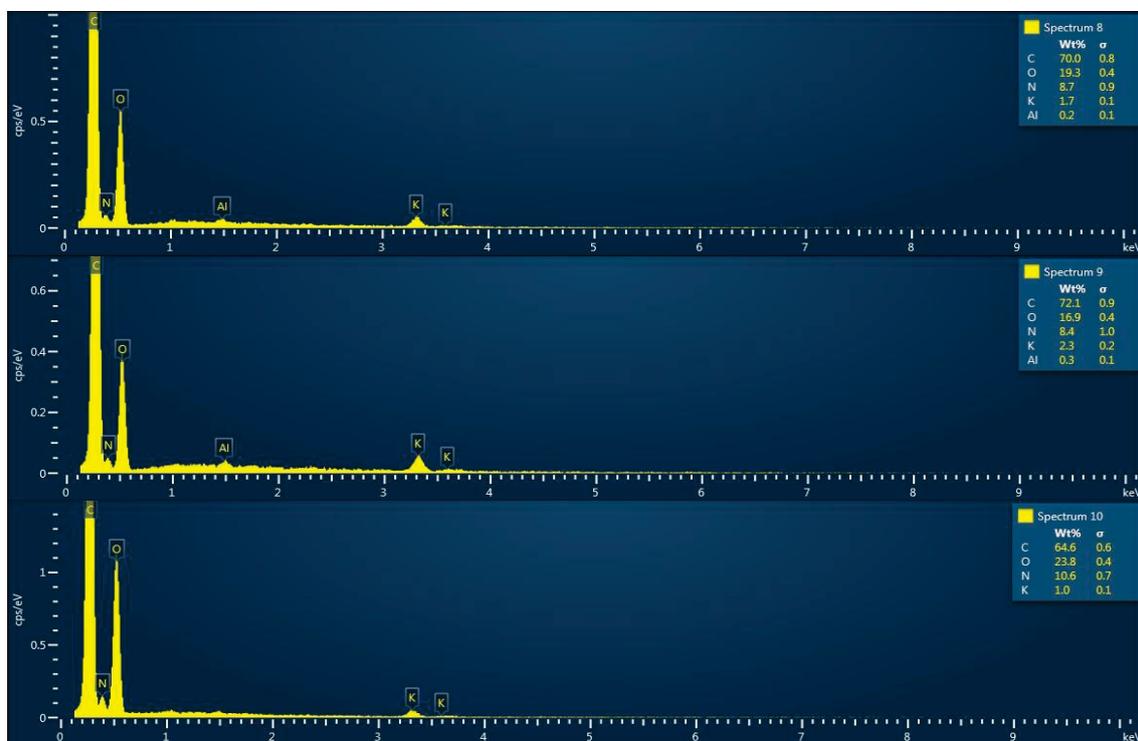
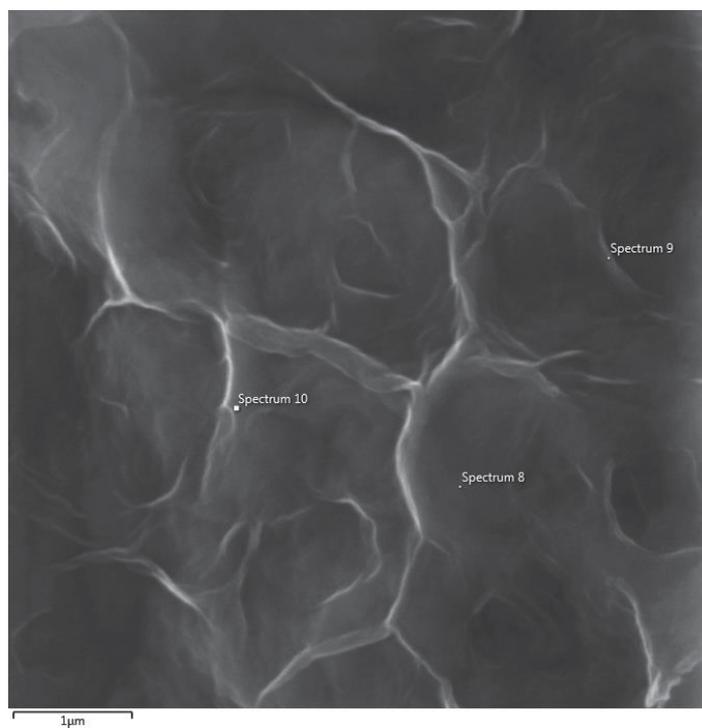
Fonte: O autor (2024).

Figura S11 - Imagem de MEV com mapa elemental realizado com EDS do GOIMZ3.



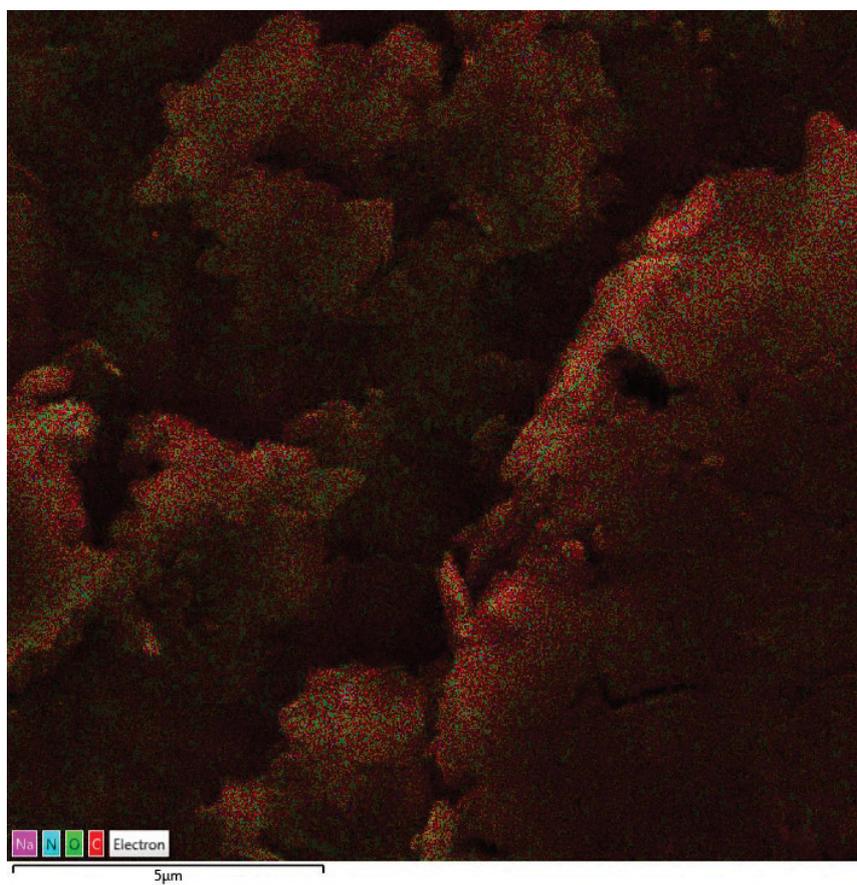
Fonte: O autor (2024).

Figura S12 - Imagem de MEV do GOIMZ3 com o uso do EDS pontual.



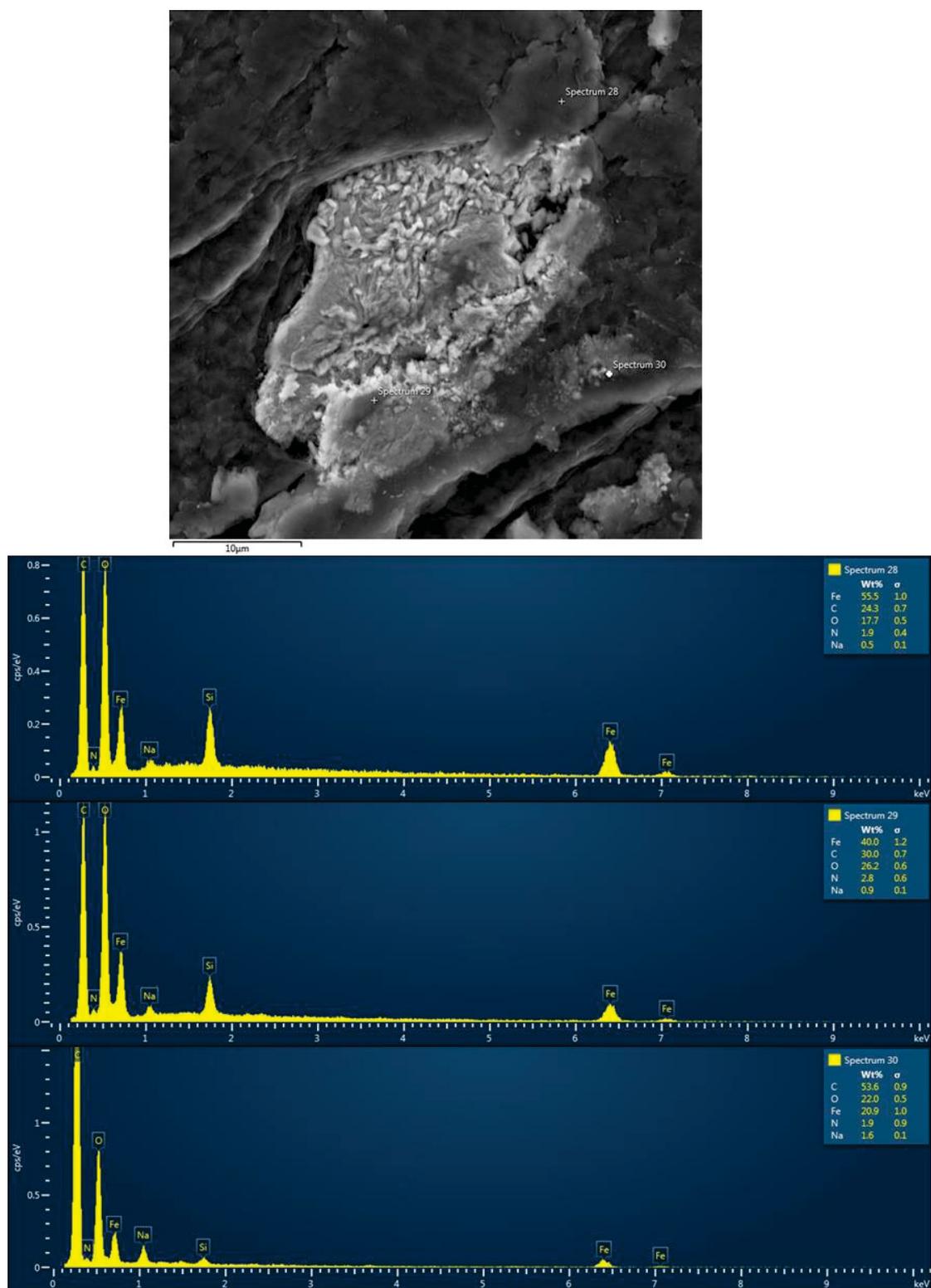
Fonte: O autor (2024).

Figura S13 - Imagem de MEV do GOHD3 com mapa elemental a partir do EDS.



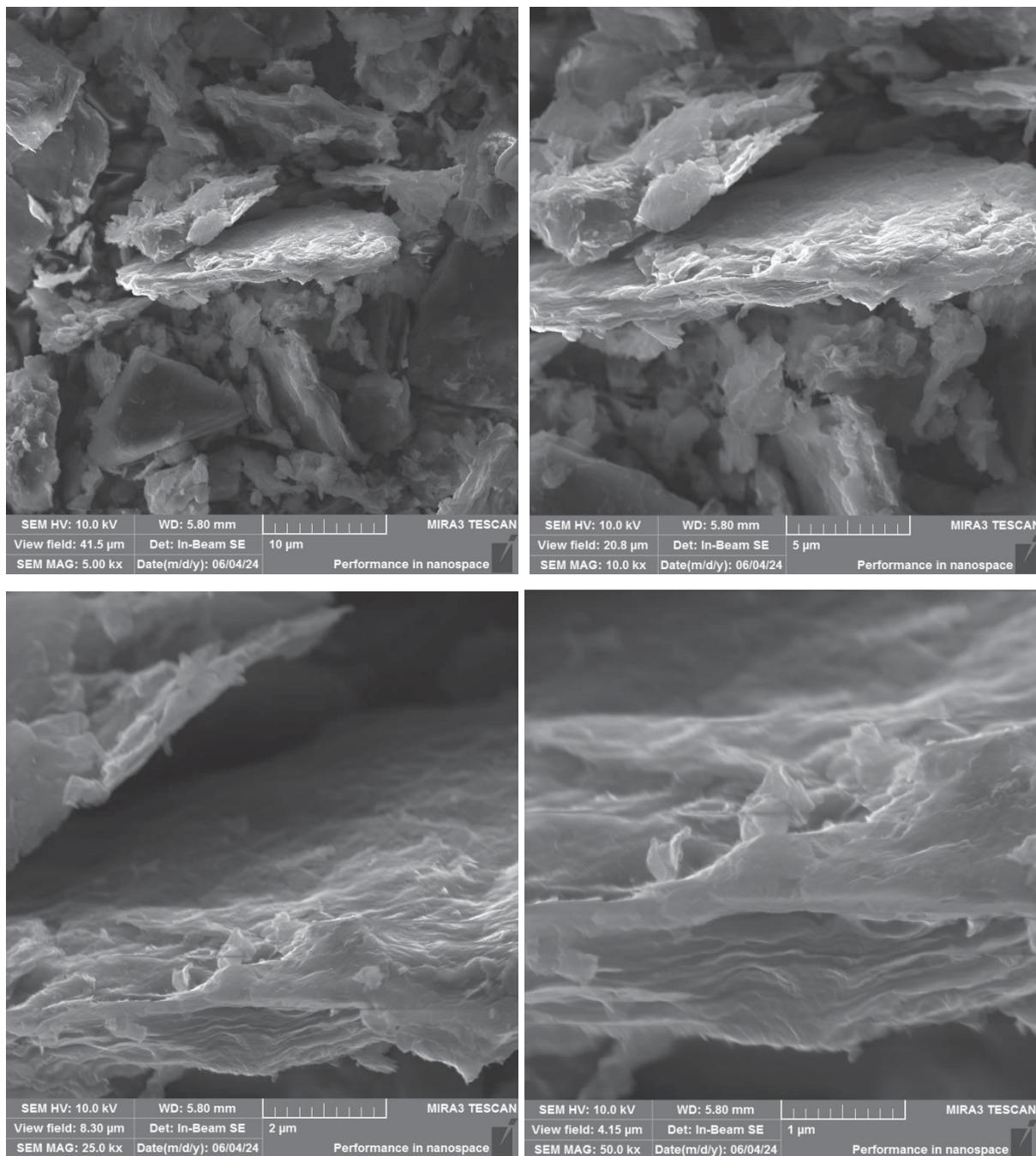
Fonte: O autor (2024).

Figura S14 - Imagem de MEV do GOHD3 com uso do EDS pontual.



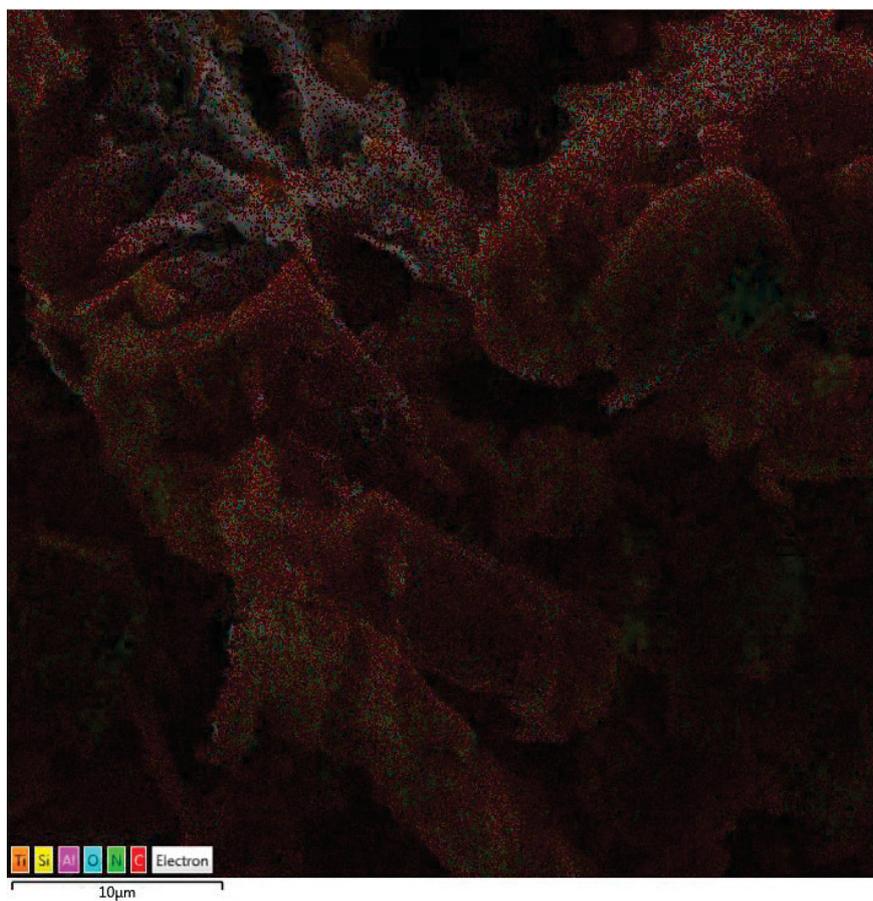
Fonte: O autor (2024).

Figura S15 - Imagem de MEV do GOIMZ-HD1 em outra região e diferentes magnificações (5, 10, 25 e 50 kx).



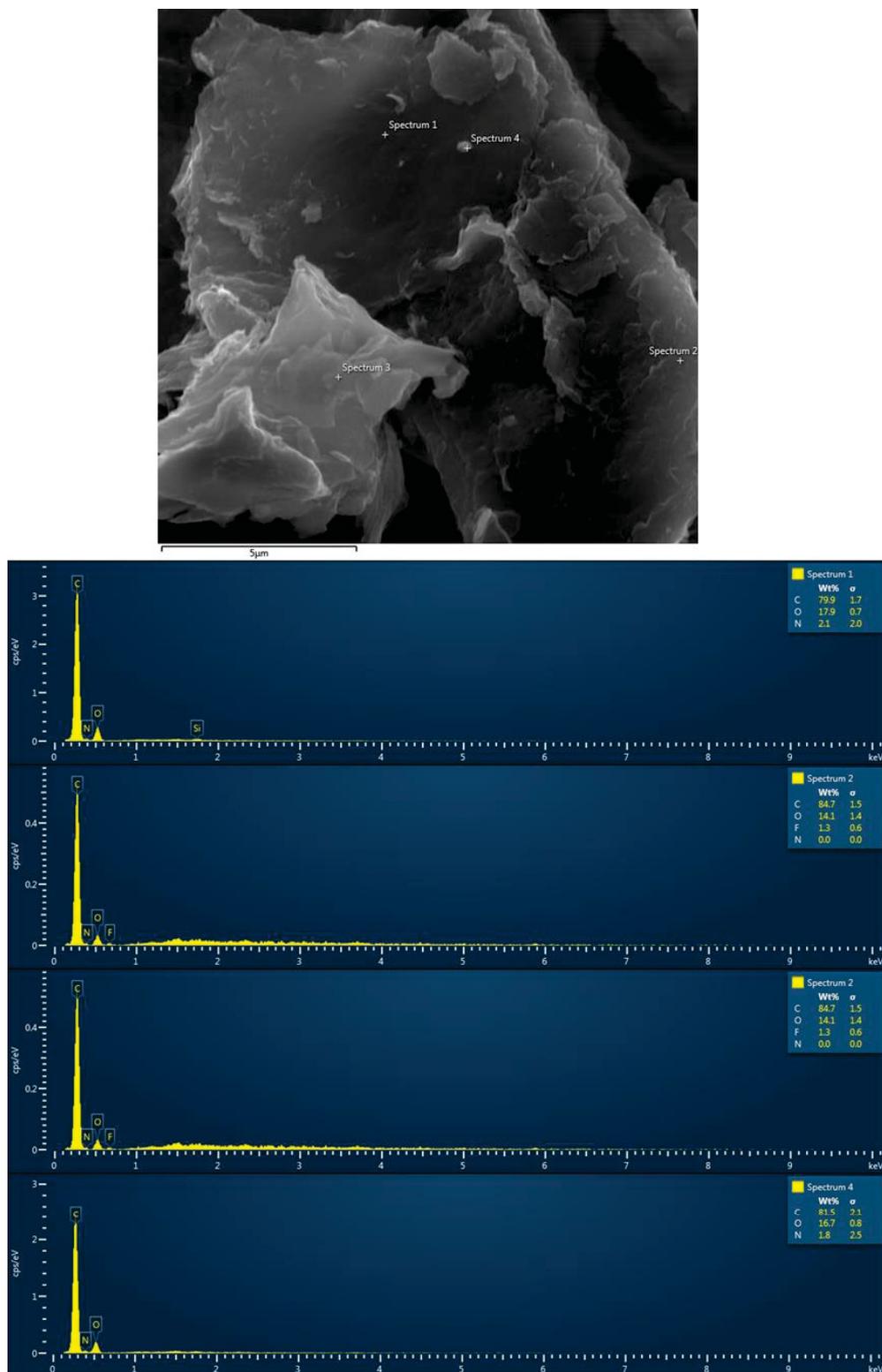
Fonte: O autor (2024)

Figura S16 - Imagem de MEV do GOIMZ-HD1 com o mapa elemental a partir do EDS.



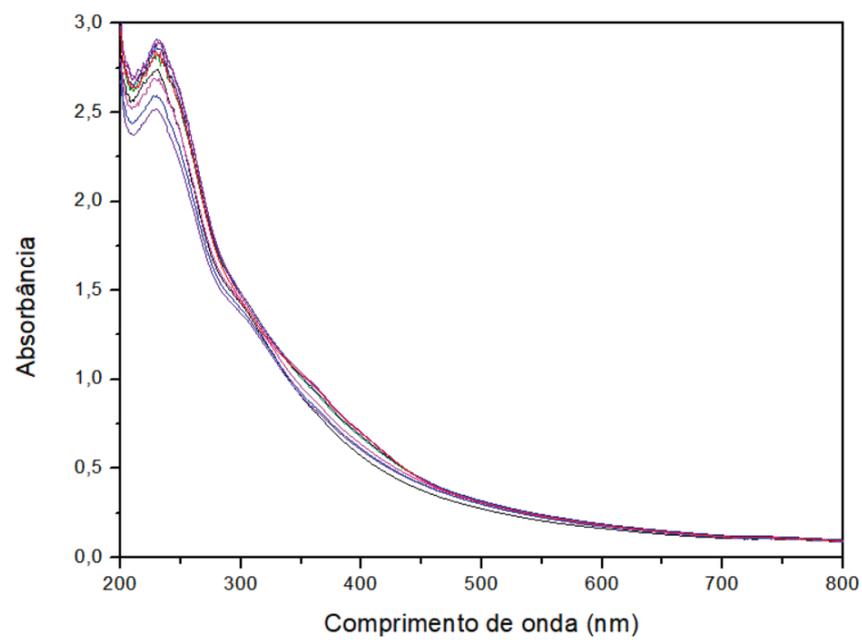
Fonte: O autor (2024).

Figura S17 - Imagem de MEV do GOIMZ-HD1 com uso do EDS pontual, com as quantidades dos elementos respectivos.



Fonte: O autor (2024).

Figura S18 - Estudo cinético do GO3d em dispersão para a degradação do DEDNPP em 21°C no pH 8,5.



Fonte: O autor (2024)