

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BERNARDO MAUAD RÉGNIER

FUNCIONALIZAÇÃO SELETIVA DO ÓXIDO DE GRAFENO COM NUCLEÓFIOS
NITROGENADOS PARA A DEGRADAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS:
DESVENDANDO O SINERGISMO CATALÍTICO

CURITIBA

2025

BERNARDO MAUAD RÉGNIER

FUNCIONALIZAÇÃO SELETIVA DO ÓXIDO DE GRAFENO COM NUCLEÓFILOS
NITROGENADOS PARA A DEGRADAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS:
DESVENDANDO O SINERGISMO CATALÍTICO

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

Orientadora: Profa. Dra. Elisa Souza Orth

Coorientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

CURITIBA

2025

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

Régnier, Bernardo Mauad

Funcionalização seletiva do óxido de grafeno com nucleófilos nitrogenados para a degradação de organofosforados: desvendando o sinergismo catalítico. / Bernardo Mauad Régnier. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientadora: Profa. Dra. Elisa Souza Orth

Coorientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

1. Catálise. 2. Manomateriais. 3. Química Verde. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Orth, Elisa Souza. IV. Zarbin, Aldo José Gorgatti. V. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE 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 **BERNARDO MAUAD RÉGNIER** intitulada: **Funcionalização seletiva do óxido de grafeno com nucleófilos nitrogenados para a degradação de organofosforados, desvendando o sinergismo catalítico**, 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, 17 de Fevereiro de 2025.

Assinatura Eletrônica

17/02/2025 16:35:40,0

ELISA SOUZA ORTH

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

20/02/2025 15:03:49,0

RENAN BORSOI CAMPOS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

18/02/2025 13:29:56,0

FRANCINE BERTELLA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 0000-00000 - E-mail: cpgquim@ufpr.br

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

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 423041

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 423041

AGRADECIMENTOS

Sempre me falaram para escrever textos acadêmicos como se fosse uma história, uma introdução, o seu desenvolvimento e um final (que com sorte fosse feliz). Mas uma história não é construída apenas pelos seus resultados e sim por seus personagens e os desenvolvimentos deles na jornada.

Por isso começo agradecendo uma das personagens principais dessa “história” de mestrado, a professora Elisa. Principalmente na parceria que começou no estágio e evolução dela no decorrer do tempo, chegando até aqui com (acho que) nenhum problema ou desavença no caminho. Agradeço também pela orientação, ensinamentos e grandes oportunidades oferecidas em um período tão curto.

De forma similar, agradeço ao professor Aldo, outro personagem fundamental desse trabalho. Indo desde as conversas nos cafezinhos nas manhãs até as discussões mais aprofundadas sobre o mundo e, claro, do trabalho. Proporcionou também a inclusão no GQM como parte da família, não apenas como outro coorientado.

Viajando para a outra parte do mundo encontramos o professor Tue, que de braços abertos e “out of the blue” me recebeu no grupo NanoGeoBio. De forma extremamente receptiva, simpática e com muita vontade de contribuir. Me ensinou e auxiliou uma técnica que contribuiu enormemente com esse trabalho, motivo pelo qual decho esses agradecimentos.

Personagens secundários são importantes, ainda mais quando estavam lá desde antes do início. A minha mãe, ao meu pai e a Luciane, aos meus irmãos Iago, Beatriz e Maria Vitória e as minhas vós Carmem e Uiara que estão aqui. Agradeço especialmente aos meus avôs, Beto e Edson, que estavam comigo no início, mas infelizmente não chegaram ao final. A todos esses sempre estiveram comigo e mesmo sem entender praticamente nada da história desse trabalho, me apoiaram incondicionalmente nela.

Eu preciso agradecer aqueles que apareceram no início do fim e voltaram agora para o final. Que leram, contribuíram e avaliaram o trabalho. Sugerindo novas formas de olhar alguns resultados, comentando de outros experimentos que poderiam ser feitos e outras diversas sugestões. Por isso deixo a professora Francine e Renan a minha gratidão.

Do início desse trabalho até o seu fim, teve um caminho e ele não foi feito sozinho. Alguns entraram e saíram antes, mas independente do momento colegas do GCC (André, Alex, Amanda, Ana, Gabriel, Gabriella, Mari, Mariane, Mayara, Patrícia, Will, Vinícius e Thiago) viraram companheiros indispensáveis para a vida. Agradeço a eles por isso e da mesma forma aos amigos e colegas do GQM (Ariane, Anderson, Carlinha, Carlos, Denys, Duda, Karol, Mandy, Maria, Mari, Paty, Victor e Wagner), que me ensinaram coisas novas e possibilitaram eu formar novas amizades e aprofundar as já existentes.

Quase uma outra vida, alguns amigos me acompanharam por anos e agradeço a todos eles, mas ressaltando alguns: Raquel, Barbara, Eduardo, Yuri, Lodi, Henrico, Antônio e Bob. Também agradeço as amizades que fiz na graduação e que se aprofundaram na pós-graduação, ao Thomas, Leticia, Adriano, Ana Beatriz e Gustavo.

É necessário agradecer a todos aqueles ajudaram a alcançar os resultados apresentados, ao Ângelo do LEQUIPE pelas análises de CHNS, a professora Maria Luiza M. Rocco pelas análises de XPS e ao Simon e Magnus do NanoGeoBio que também me auxiliaram com o AFM-IR.

O Departamento de Química da UFPR está comigo nessa história desde o início da minha graduação e os professores e funcionários contribuíram, direta e indiretamente, por todo esse tempo.

Outro ponto fundamental foi o financiamento do trabalho e por isso agradeço a CAPES e ao CAPES-print.

Resumindo essa história eu agradeço a todos aqueles que participaram dela e da evolução que tive no seu decorrer. Que me ajudaram a superar todos os desafios enfrentados, mesmos nos meus momentos mais baixos.

EPÍGRAFE

“Let’s get it right. I’ve got a few things to say to you. Basic stuff first. Never be cruel, never be cowardly. And never ever eat pears! Remember: hate is always foolish and love, is always wise. Always try, to be nice and never fail to be kind”

12th Doctor (Peter Capaldi).

RESUMO

Triésteres de fosfato são compostos pertencentes ao grupo dos organofosforados. Esses triésteres usualmente são utilizados como pesticidas e armas químicas devido a sua toxicidade. Muitos deles são de uso proibido e frequentemente são confiscados pelas polícias, sendo necessário realizar a sua degradação. Uma das maneiras de combate é a degradação utilizando nucleófilos que produzam seletivamente produtos menos tóxicos. O óxido de grafeno (GO) é um material bidimensional, com grupos funcionais como ácidos carboxílicos e epóxidos, que possibilitam modificações seletivas por rotas reacionais específicas. Dessa forma é possível ancorar grupos nucleofílicos que possam acelerar a neutralização desses organofosforados, levando a nanocatalisadores. Este trabalho estudou a funcionalização do GO com etilenodiamina (EDA) e aminopropilimidazol (API), nos grupos epóxidos e ácidos. Foram também realizadas a bifuncionalização desses materiais, variando a ordem e posição de funcionalização para compreender a influência dela. Ao total foram produzidos 10 materiais derivados do GO, sendo 9 deles inéditos. Os materiais foram utilizados como catalisadores na neutralização de organofosforado modelo. Além disso foi realizado um estudo inédito com esses nanocatalisadores para analisar a influência dos ácidos carboxílicos na catálise: bloqueio dos ácidos por esterificação. Todos nanomateriais produzidos nesse projeto foram amplamente caracterizados, utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho, termogravimetria, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por dispersão, titulação potenciométrica, análise elementar CHNS e microscopia de força atômica acoplada a espectroscopia no infravermelho. Essa última pode pela primeira vez comprovar a posição de funcionalização dos grupos nitrogenados: nas bordas ou plano basal, referente aos sítios de ácidos carboxílicos e epóxidos, respectivamente. Essa técnica, junto das demais, mostrou o sucesso das diferentes rotas de mono e bifuncionalização. A atividade catalítica dos nanocatalisadores foi avaliada pelo acompanhamento da formação do produto da reação por UV-vis. Os catalisadores funcionalizados *via* epóxidos apresentaram incrementos catalíticos superiores aos funcionalizados *pelos* ácidos carboxílicos. Já para os bifuncionalizados, a rota de bifuncionalização foi determinante: a sequência iniciando pelos ácidos carboxílicos e seguida pelos epóxidos resultou nas maiores constantes de velocidade. Comparando os materiais funcionalizados com EDA aos que tiveram os ácidos bloqueados, percebeu-se que após a esterificação a capacidade catalítica decaiu significativamente, assim esse trabalho conseguiu demonstrar que os ácidos carboxílicos auxiliam na neutralização, num mecanismo de catálise básica. Ao final, o trabalho demonstrou como utilizar diferentes rotas sintéticas na produção dos nanocatalisadores podem afetar a sua eficiência, podendo acentuar ou atenuar ela dependendo do processo de funcionalização e bifuncionalização.

Palavras-chave: catálise básica, nanocatálise, catálise bioinspirada, nanomateriais, química verde.

ABSTRACT

Phosphate triesters are compounds belonging to the group of organophosphates. These triesters are commonly used as pesticides and chemical weapons due to their toxicity. Many of them are prohibited and are frequently confiscated by police, necessitating their degradation. One approach to combat this is degradation using nucleophiles that selectively produce less toxic products. Graphene oxide (GO) is a two-dimensional material with functional groups such as carboxylic acids and epoxides, which allow for selective modifications through specific reaction pathways. This makes it possible to anchor nucleophilic groups that can accelerate the neutralization of these organophosphates, leading to nanocatalysts. This work studied the functionalization of GO with ethylenediamine (EDA) and aminopropylimidazole (API) on the epoxide and carboxylic acid groups. Bifunctionalization of these materials was also carried out, varying the order and position of functionalization to understand its influence. In total, 10 GO-derived materials were produced, 9 of which were novel. The materials were used as catalysts in the neutralization of a model organophosphate. Additionally, a pioneering study was conducted with these nanocatalysts to analyze the influence of carboxylic acids on catalysis by blocking the acids through esterification. All nanomaterials produced in this project were extensively characterized using techniques such as infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, potentiometric titration, CHNS elemental analysis, and atomic force microscopy coupled with infrared spectroscopy. The latter, for the first time, confirmed the position of functionalization of the nitrogen groups: at the edges or basal plane, corresponding to the sites of carboxylic acids and epoxides, respectively. This technique, along with others, demonstrated the success of the different mono- and bifunctionalization routes. The catalytic activity of the nanocatalysts was evaluated by monitoring the formation of the reaction product using UV-vis. Catalysts functionalized via epoxides showed higher catalytic increments compared to those functionalized via carboxylic acids. For bifunctionalized materials, the bifunctionalization route was decisive: the reaction path starting with carboxylic acids followed by epoxides resulted in the highest rate constants. Comparing materials functionalized with EDA to those with blocked acids, it was observed that after esterification, the catalytic capacity significantly decreased, demonstrating that carboxylic acids assist in neutralization through a basic catalysis mechanism. In conclusion, this work demonstrated how different synthetic routes in the production of nanocatalysts can affect their efficiency, either enhancing or attenuating it depending on the functionalization and bifunctionalization process.

Keywords: Basic catalysis, nanocatalysis, bioinspired catalysis, nanomaterials, green chemistry.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - A) ESTRUTURA DOS ÉSTERES DE FOSFATO E EXEMPLOS DE SUAS APLICAÇÕES. B) EXEMPLOS DE PESTICIDAS (PARAOXON E FENITROTHION) E ARMAS QUÍMICAS (SARIN).	24
FIGURA 2 - A) APREENSÃO PELA PF E BPFON DE 500 KG DE AGROTÓXICOS ILEGAIS NO PARANÁ. B) APREENSÃO PELO IBAMA DE 152 TONELADAS DE AGROTÓXICOS IRREGULARES.	26
FIGURA 3 - UM NUCLEÓFILO REAZLIZANDO UM ATAQUE AO ÁTOMO DE FÓSFORO DE UM OP E REGENERANDO O CATALISADOR.	27
FIGURA 4 – EXEMPLOS DE A) OXIMAS, PRALIDOXIMA, B) ÁCIDO HIDROXÂMICOS E C) A HISTIDINA.	28
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM PERFIL DE PH, RESSALTANDO AS CARACTERÍSTICAS DE CADA TIPO DE CATÁLISE.	29
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DE UMA CATÁLISE BÁSICA GERAL: A UM ÁCIDO DESPROTONADO ATUANDO COMO BASE CONJUGADA ABSTRAINDO UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO LIGADO A B, TORNANDO-O UM NUCLEÓFILO MELHOR.	30
FIGURA 7 - IMIDAZOL ATUANDO COMO CATALISADOR ÁCIDO (AMARELO), BÁSICO (AZUL) E NUCLEOFÍLICO (VERMELHO) EM UMA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO.	31
FIGURA 8 – ETILENODIAMINA, EM AZUL, ELA PRESENTE EM: A) UM COMPLEXO DE COBALTO COM EDA, $Co(NH_3)_3$. B) COMO AGENTE RETICULANTE.	32
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GO, MOSTRANDO AS POSIÇÕES DOS GRUPOS FUNCIONAIS. EM AZUL SÃO OS ÁCIDOS CARBOXILICOS, VERMELHO OS GRUPOS EPÓXIDOS, ROSA AS HIDROXILAS E EM VERDE AS CETONAS.	33
FIGURA 10 - EXEMPLOS DE FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE POR DIFERENTES ROTAS NO GO. A) ADIÇÃO DE MICHAEL, B) DIAZOTIZAÇÃO, C) DIELS–ALDER, D) ESTERIFICAÇÃO, E) SILANIZAÇÃO, F) REARRANJO	

DE CLAISEN, G) ATIVAÇÃO DO ÁCIDO CARBOXILICO COM EDC/NHS E H) ABERTURA DE ANEL EPÓXI.	35
FIGURA 11 - RELAÇÃO DO INCREMENTO CATALÍTICO EM FUNÇÃO DO GRAU DE FUNCIONALIZAÇÃO E PORCENTAGEM DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS...37	
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO DA CATÁLISE NUCLEOFÍLICA E BÁSICA POR CATALISADORES SUPORTADOS NO GO.	38
FIGURA 13 - SEQUÊNCIA E ROTA DE OBTENÇÃO DE CADA MATERIAL. AS LINHAS VERDES REPRESENTAM FUNCIONALIZAÇÕES PELOS EPÓXIDOS E AS MARRONS PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.	42
FIGURA 14 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DO GO A PARTIR DO GRAFITE.	44
FIGURA 15 – REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM A) EDA E B) API VIA EPÓXIDOS.	46
FIGURA 16 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM EDA E API PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	47
FIGURA 17 - A) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DO GOEDA1 COM API PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. B) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DO GOIMZ2 COM EDA PELOS EPÓXIDOS. C) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO SIMULTÂNEA DO GO COM EDA E API PELOS EPÓXIDOS.	48
FIGURA 18 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM ETANOL PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	49
FIGURA 19 - A) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DO GOEDA1 COM ETANOL PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. B) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DO GOET2 COM EDA PELOS EPÓXIDOS.	50
FIGURA 20- PROCESSO DE OBTENÇÃO DO SUBSTRATO DE OURO ESFOLIADO.....	53
FIGURA 21 - REAÇÕES DE MONO E BIFUNCIONALIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE GO.....	56
FIGURA 22 - TGA DO GO. A LINHA TRACEJADA REPRESENTA A DTG DA CURVA DE CADA MATERIAL.....	58

FIGURA 23 – A) REPRESENTAÇÃO DO GOEDA1 E GOEDA2. B) TGA DO GOEDA1 E GOEDA2. A LINHA TRACEJADA REPRESENTA A DTG DA CURVA DE CADA MATERIAL.....	59
FIGURA 24 - A) REPRESENTAÇÃO DO GOIMZ1EDA1, GOEDA1IMZ2 E GOIMZ2EDA1. B) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO GOIMZ1EDA1, GOEDA1IMZ2 E GOIMZ2EDA1. A LINHA TRACEJADA REPRESENTA A DTG DA CURVA DE CADA MATERIAL.	62
FIGURA 25 - A) REPRESENTAÇÃO DO GOET2 E GOEDA1ET2. B) TGA DO GOET2 E GOEDA1ET2. A LINHA TRACEJADA REPRESENTA A DTG DA CURVA DE CADA MATERIAL.....	64
FIGURA 26 - PORCENTAGEM DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM RELAÇÃO A PORCENTAGEM DE MASSA DE NITROGÊNIO OBTIDA PELA ANÁLISE DE CHNS.....	68
FIGURA 27 – ESPECTROS DE XPS DE BAIXA RESOLUÇÃO OBTIDOS PARA O GO, GOEDA1 E GOEDA2.	70
FIGURA 28 – ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO A) DE CARBONO E B) OXIGÊNIO OBTIDOS PARA O GO.....	71
FIGURA 29 - ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO A) DE CARBONO, B) OXIGÊNIO E C) NITROGÊNIO OBTIDOS PARA O GOEDA1.....	72
FIGURA 30 - ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO A) DE CARBONO, B) OXIGÊNIO E C) NITROGÊNIO OBTIDOS PARA O GOEDA2.....	74
FIGURA 31 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS DE GO E C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 CM ⁻¹	76
FIGURA 32 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO, GOEDA1 E GOEDA2. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS GOEDA1, GOEDA2 E GO C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 CM ⁻¹	77
FIGURA 33 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO, GOIMZ1 E GOIMZ2. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS GOIMZ1, GOIMZ2 E GO C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 CM ⁻¹	79

FIGURA 34 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO E GOET2. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS GO E GOET2 C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 CM^{-1}	81
FIGURA 35 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO E GOIMZ1EDA1. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS GO E GOIMZ1EDA1 C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 CM^{-1}	83
FIGURA 36 - A) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1IMZ2 COMPARADA COM OS ESPECTROS OBTIDOS PARA O GO E GOEDA1 E B) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 400 CM^{-1}	85
FIGURA 37 - A) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AMOSTRA GOIMZ2EDA1 COMPARADA COM OS ESPECTROS OBTIDOS PARA O GO E GOIMZ2 E B) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 400 CM^{-1}	87
FIGURA 38 - A) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1ET2 COMPARADA COM OS ESPECTROS OBTIDOS PARA O GO E GOEDA1 E B) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 400 CM^{-1}	89
FIGURA 39 - A) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AMOSTRA GOET2EDA1 COMPARADA COM OS ESPECTROS OBTIDOS PARA O GO E GOET2 E B) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 400 CM^{-1}	91
FIGURA 40 – A) MAPA TOPOGRÁFICO DO GOEDA1. B) PERFIL TOPOGRAFICO OBTIDO DA LINHA 1. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO ADQUIRIDOS NO PONTO 2, C) DE 3400 A 2700 CM^{-1} E D) ENTRE 1900 E 1300 CM^{-1} . E) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOEDA2.....	94
FIGURA 41 – A) MAPA TOPOGRÁFICO DO GOEDA2. B) PERFIL TOPOGRAFICO OBTIDO DA LINHA 2. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO ADQUIRIDOS NO PONTO 1, C) DE 1800 A 1300 CM^{-1} . D) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOEDA2.....	95
FIGURA 42 – MAPA TOPOGRÁFICO DO A) GOEDA1 E B) GOEDA2.C) MAPA DO SINAL DE INFRAVERMELHO DO GOEDA1 EM 1512 CM^{-1} E D) MAPA DO SINAL DE INFRAVERMELHO DO GOEDA2 EM 1556 CM^{-1}	97
FIGURA 43 – A) MAPA TOPOGRÁFICO DO GOEDA1. MAPA OBTIDOS NOS NÚMEROS DE ONDA B) 1512, C) 1590 E D) 2000 CM^{-1}	99

FIGURA 44 – IMAGENS DE MEV DO GO NAS MAGNIFICAÇÕES DE 25 E 75 KX.	100
FIGURA 45 - IMAGENS DE MEV E EDS DO GO NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX.	101
FIGURA 46 – A) IMAGENS DE MEV E EDS DO GOEDA1 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOEDA1.	102
FIGURA 47 – A) IMAGENS DE MEV E EDS DO GOEDA2 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX. B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOEDA2.	103
FIGURA 48 - IMAGENS DE MEV E EDS DO GOIMZ1 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX. B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOIMZ1.....	104
FIGURA 49 - IMAGENS DE MEV E EDS DO GOIMZ2 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX. B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOIMZ2.....	105
FIGURA 50 - IMAGENS DE MEV E EDS DO GOEDA1IMZ2 E GOIMZ2EDA1 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX.....	106
FIGURA 51 - EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE CONSIDERADOS PARA OS MATERIAIS A) GOEDA1, B) GOEDA1IMZ2 E C) GOEDA1ET2.	108
FIGURA 52 - TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DAS AMOSTRAS GOEDA1, GOEDA1ET2 E GOEDA1IMZ2 COM KOH 0,0015 MOL/L À 25 °C. A LINHA VERMELHA É REFERENTE AOS AJUSTES PELO SOFTWARE BEST7 ⁶¹	109
FIGURA 53 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO DO DEDNPP COM O NANOCATALISADOR GOEDA1.	111
FIGURA 54 – A) ESPECTROS OBTIDOS NO ULTRAVIOLETA AO LONGO DA REAÇÃO DO GOEDA1 COM O DEDNPP EM PH 8,5. B) PERFIS DE PRIMEIRA ORDEM OBTIDOS PARA ESSA AMOSTRA.....	112
FIGURA 55 - RELAÇÃO ENTRE O GRAU DE FUNCIONALIZAÇÃO E A CONSTANTE DE VELOCIDADE NORMALIZADA DAS AMOSTRAS DESSE TRABALHO.....	116
FIGURA 56 - INCREMENTO CATALÍTICO DOS MATERIAIS COMPARADOS COM OUTROS DA LITERATURA.	117

FIGURA 57 - PERFIL DE PH OBTIDO PARA A AMOSTRA GOEDA1 NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP À 21 °C EM COMPARAÇÃO COM A HIDRÓLISE ESPONTÂNEA E ALCALINA ¹⁷ . AS BARRAS DE ERRO FORAM OBTIDAS PELO AJUSTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO AJUSTE COM EQUAÇÃO 2.	118
FIGURA 58 - MECANISMOS PROPOSTOS PARA AS AMOSTRAS: A) PARA O GOEDA1, B) GOEDA1IMZ2 E GOIMZ2EDA1; C) GOIMZ1EDA1, D) GOIMZ1, E) GOEDA1ET2 E GOET2EDA1, F) GOEDA2 E G) GOIMZ2. AS SETAS AZUIS SÃO REFERENTES A REAÇÃO ATICADA PELA CATÁLISE BÁSICA E AS SETAS LARANJAS A CATÁLISE NUCLEOFÍLICA.	121
FIGURA 59 - CICLOS DE RECICLAGEM DA AMOSTRA GOEDA1 COM O ORGANOFOSFORADO DEDNPP EM PH9. O ERRO FOI OBTIDO A PARTIR DO AJUSTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.....	122
FIGURA 60 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO GOEDA1 ANTES E DEPOIS DOS CINCO CICLOS NA REAÇÃO COM DEDNPP.....	123
FIGURA 61 – IMAGENS DE MEV E EDS DO GOEDA1 ANTES E APÓS OS CINCO CICLOS DE REAÇÃO.....	124
FIGURA 62 - CAMINHOS REACIONAIS DE UM NUCLEÓFILO ANCORADO EM GO COM O A) DEDNPP E EM B) DNCB.	125
FIGURA 63 - ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA NO UV-VIS OBTIDOS NA A) REAÇÃO DO GOEDA1 COM O DNCB EM PH9. B) REAÇÃO DO GOEDA1 COM O 2,4-DNP EM PH9.	126
FIGURA 64 - GRÁFICO DE BRØNSTED DOS MATERIAIS DERIVADOS DO GO NA NEUTRALIZAÇÃO DO DEDNPP EM PH 8,5 E 21 °C.	128

LISTA DE FIGURAS DO ANEXO

FIGURA S. 1- IMAGENS DE MEV DO GO EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.	141
FIGURA S. 2 - IMAGENS DE MEV DO GO EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.	142
FIGURA S. 3 - IMAGENS DE MEV DO GOEDA2 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.	143
FIGURA S. 4 - IMAGENS DE MEV DO GOIMZ1 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.	144
FIGURA S. 5 - IMAGENS DE MEV DO GOIMZ2 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.	145
FIGURA S. 6 - IMAGENS DE MEV DO GOEDA1IMZ2 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.	146
FIGURA S. 7 - IMAGENS DE MEV DO GOIMZ2EDA1 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.	147
FIGURA S. 8 - IMAGENS DE MEV DO GOEDA1 APÓS CINCO CILOS DE REAÇÃO COM O DEDNPP EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.	148
FIGURA S. 9 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 8,5.	149
FIGURA S. 10 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA2 EM PH 8,5.	149
FIGURA S. 11 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1IMZ2 EM PH 8,5.	150
FIGURA S. 12 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOIMZ2EDA1 EM PH 8,5.	150
FIGURA S. 13 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1ET2 EM PH 8,5.	151
FIGURA S. 14 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOET2EDA1 EM PH 8,5.	151

FIGURA S. 15 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 7,0.....	152
FIGURA S. 16 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 7,5.....	152
FIGURA S. 17 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 8,0.....	153
FIGURA S. 18 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 9,0.....	153
FIGURA S. 19 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 9,5.....	153
FIGURA S. 20 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 10,0.....	154
FIGURA S. 21 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 10,5.....	154
FIGURA S. 22 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 11,0.....	154
FIGURA S. 23 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO PRIMEIRO CICLO DE USO.....	155
FIGURA S. 24 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO SEGUNDO CICLO DE USO.....	155
FIGURA S. 25 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO TERCEIRO CICLO DE USO.....	156
FIGURA S. 26 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO QUARTO CICLO DE USO.....	156
FIGURA S. 27 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO QUINTO CICLO DE USO.....	157

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPARAÇÃO DAS FAIXAS DE TEMPERATURA DOS EVENTOS DE PERDA DE MASSA E PORCENTAGEM PERDIDA PARA OS MATERIAIS MONOFUNCIONALIZADOS.	60
TABELA 2 - COMPARAÇÃO DAS FAIXAS DE TEMPERATURA DOS EVENTOS DE PERDA DE MASSA E PORCENTAGEM PERDIDA PARA OS MATERIAIS BIFUNCIONALIZADOS COM EDA E API.	63
TABELA 3 - COMPARAÇÃO DAS FAIXAS DE TEMPERATURA DOS EVENTOS DE PERDA DE MASSA E PORCENTAGEM PERDIDA PARA OS MATERIAIS BIFUNCIONALIZADOS COM EDA E ÁCIDOS BLOQUEADOS.	65
TABELA 4 - PORCENTAGEM DE CADA ELEMENTO NA AMOSTRA OBTIDO POR CHNS. O VALOR DE RESÍDUO FOI OBTIDO PELA TGA.	66
TABELA 5 – PORCENTAGEM ATOMICA DE CARBONO, OXIGÊNIO E NITROGÊNIO OBTIDO POR XPS.	70
TABELA 6 – ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA O GO.	71
TABELA 7 - ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA O GOEDA1.	73
TABELA 8 – ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA O GOEDA2.	74
TABELA 9 - COMPARAÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTIDAS EM CADA AMOSTRA FUNCIONALIZADA.	92
TABELA 10 - VALORES DE PKA DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, IMIDAZOL, AMINAS E HIDROXILA OBTIDOS PELAS TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DAS AMOSTRAS.	110
TABELA 11 - COMPARAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS OBTIDAS PARA AMOSTRAS DESSE TRABALHO COM A LITERATURA.	114
TABELA 12 - CONSTANTES CINÉTICAS DO AJUSTE OBTIDAS PELO PERFIL DE PH DA FIGURA 57 E COMPARAÇÃO DOS VALORES DE PKA OBTIDOS A	

PARTIR DESSE PERFIL DE PH COM OS RESULTADOS DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.	119
-----------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

OP	- Organofosforado
DNA	- Ácido desoxirribonucleico
RNA	- ácido ribinucleico
Sinan	- Nome por extenso
NU	- Nucleófilo
GO	- Óxido de grafeno
IMZ	- Imidazol
EDA	- Etilenodiamina
GCC	- Grupo de Catálise e Cinética
GQM	- Grupo de Química de Materiais
FTIR	- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
AFM	- <i>Atomic force microscopy</i> . Em português: microscopia de força atômica
IR	- Infrared. Em português: infravermelho.
AFM-IR	- <i>Atomic force microscopy combined infrared spectroscopy</i> . Em português: microscopia de força atômica combinada com espectroscopia no infravermelho
SEIRS	- <i>Surfaced Enhanced Infrared Spectroscopy</i> . Em português: espectroscopia infravermelho amplificada por superfície.
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
EDS	- <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> . Em português: espectroscopia de energia dispersiva.
XPS	- <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> . Em português: espectroscopia de fotoelétrons de raios X
TG	- Termogravimetria
TGA	- Análises termogravimétricas
dTG	- Derivada da curva termogravimétrica
DEDNPP	- 2,4-dinitrofenil fosfato.
UV-vis	- Espectroscopia no ultravioleta/visível
NHS	- N-hidroxisuccinimida
EDC	- 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida
DNCB	- Dinitroclorobenzeno
2,4-DNP	- 2,4-dinitrofenol

k0	- Constante de velocidade da hidrólise espontânea
kobs	- Constante de velocidade observada
kcat	- Constante de velocidade da reação catalisada
KOH	- Constante de velocidade da hidrólise alcalina
kNH2	- Constante de velocidade da primaria
kNH	- Constante de velocidade da secundaria
GOEDA1	- Óxido de grafeno funcionalizado com etilenodiamina pelos epóxidos
GOEDA2	- Óxido de grafeno funcionalizado com etilenodiamina pelos ácidos carboxílicos
GOIMZ1	- Óxido de grafeno funcionalizado com aminopropil imidazol pelos epóxidos
GOIMZ2	- Óxido de grafeno funcionalizado com aminopropil imidazol pelos ácidos carboxílicos
GOEt2	- Óxido de grafeno com os ácidos bloqueados por uma esterificação com etanol
GOEDA1IMZ2	- Óxido de grafeno funcionalizado com etilenodiamina pelos epóxidos e depois funcionalizado com aminopropil imidazol nos ácidos carboxílicos
GOIMZ2EDA1	- Óxido de grafeno funcionalizado com aminopropil imidazol nos ácidos carboxílicos e depois funcionalizado com etilenodiamina pelos epóxidos.
GOIMZ1EDA1	- Óxido de grafeno funcionalizado com etilenodiamina e aminopropil imidazol pelos epóxidos simultaneamente
GOEDA1Et2	- Óxido de grafeno funcionalizado com etilenodiamina pelos epóxidos e seguido do bloqueio dos ácidos por esterificação com etanol
GOEt2EDA1	- Óxido de grafeno com os ácidos bloqueados por uma esterificação com etanol e sem sequência funcionalizado com etilenodiamina pelos epóxidos.

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	ORGANOFOSFORADOS	24
1.2	DETOXIFICAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS	27
1.3	CATÁLISE ÁCIDA E BÁSICA.....	29
1.4	IMIDAZOL	30
1.5	ETILENODIAMINA.....	31
1.6	NANOMATERIAIS DE CARBONO.....	32
1.7	NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GRAFENO PARA DETOXIFICAÇÃO DE op.....	36
2	JUSTIFICATIVA.....	39
3	OBJETIVOS	41
3.1	Objetivos específicos	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	MATERIAIS	42
4.2	MÉTODOS	42
4.2.1	Obtenção do óxido de grafeno.....	43
4.2.2	Funcionalização <i>via</i> epóxidos	44
4.2.3	Funcionalização <i>via</i> ácidos carboxílicos	46
4.2.4	Bifuncionalização	47
4.2.5	Bloqueio dos ácidos carboxílicos	49
4.2.6	Caracterização dos materiais.....	51
4.2.7	Estudos cinéticos	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS: FUNCIONALIZAÇÃO	56
5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	57

5.3	ANÁLISE ELEMENTAR CHNS	65
5.4	ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS).....	69
5.5	ESPECTROSCPIA INFRAVERMELHO	75
5.6	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	92
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	99
5.8	TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS	107
5.9	ESTUDOS CINÉTICOS	111
5.9.1	Reuso das amostras	121
5.9.2	Estudos de seletividade	125
5.9.3	Relação de energia livre de Brønsted	127
6	CONCLUSÃO	130
	REFERÊNCIAS	132
	ANEXO 1 – material suplementar	141

1 INTRODUÇÃO

Diversos compostos atuam na manutenção da vida no nosso planeta, dentre esses, os ésteres de fosfato estão presentes em grande parte dos processos biológicos. Na primeira metade do século XX, os organofosforados sintéticos começaram a ser estudados. Alguns desses ésteres, quando expostos a seres vivos, apresentam uma alta neurotoxicidade, que levou eles a serem utilizados como pesticidas e armas químicas.

Com uso desenfreado de pesticidas globalmente e principalmente no Brasil, que é um dos maiores consumidores, é preciso elaborar propostas sustentáveis para promover a degradação desses compostos. Além da alta toxicidade, eles são também extremamente estáveis na natureza. Tais propostas devem atuar de maneira atóxica e nas condições mais brandas possíveis, para que seu uso seja simples e seguro para a sociedade. A neutralização dos organofosforados pode ser feita pelo uso de catalisadores, que aceleram a degradação enquanto forma seletivamente produtos menos tóxicos.

No âmbito dos catálise, pode-se destacar os nanocatalisadores, que possuem altíssima eficiência catalítica. Esses catalisadores podem utilizar como suporte diversos nanomateriais, como o óxido de grafeno que é um material bidimensional, com uma variedade de grupos funcionais distribuídos em sua superfície e bordas. Esses grupos podem servir como sítios para o ancoramento do grupo catalítico em diferentes posições.

Já foi identificado que o uso de nanomateriais como suporte de grupos catalíticos vai muito além da heterogeneização de catalisadores. Suportes com diversos grupos funcionais podem proporcionar interações sinérgicas entre um grupo do material com o grupo catalítico adicionado. Um exemplo disso é a interação de nucleófilos ancorados no óxido de grafeno com os ácidos carboxílicos originários dele.

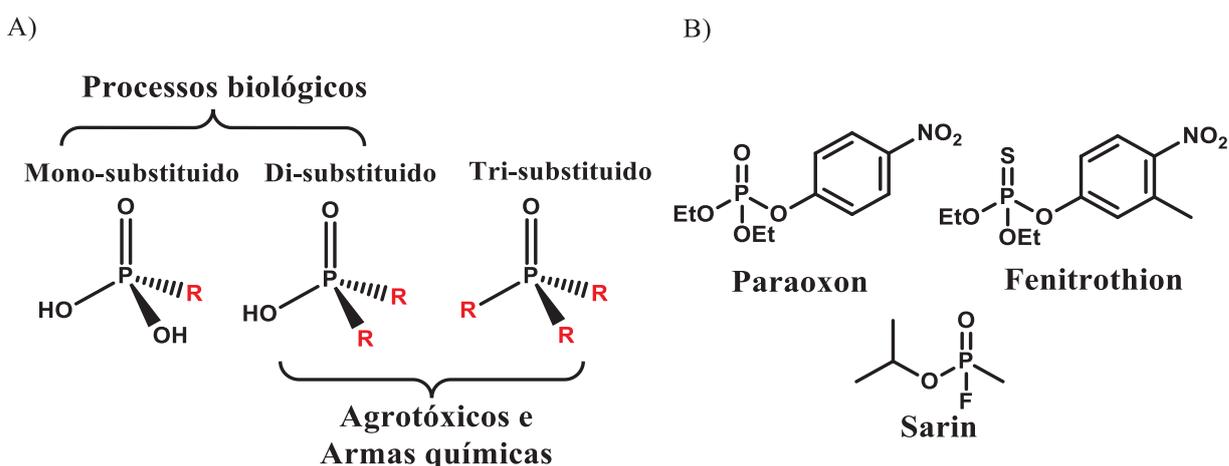
Dessa forma, esse trabalho propõe obter novos materiais de óxido de grafeno que atuem na neutralização de organofosforados e compreender o sinergismo catalítico. Assim, estudou-se a monofuncionalização do óxido grafeno com novos grupos catalíticos ancorados em diferentes posições (bordas ou plano basal). Também se avaliou o mecanismo de interação dos grupos adicionados em cada posição com os ácidos carboxílicos do óxido de grafeno. Nas amostras

bifuncionalizadas foi estudado a modulação dessa interação utilizando diversas rotas reacionais, de forma a acentua-la ou atenuando-a.

1.1 ORGANOFOSFORADOS

Os organofosforados (OP) são uma classe de moléculas orgânicas com fósforo em sua estruturas, entre elas é encontrada a classe de ésteres de fosfato, formadas por mono, di e triéster de fosfato (FIGURA 1), onde o fósforo (V) possui uma ligação $P=X$, com oxigênio ou enxofre¹. Os mono- e diésteres são encontrados naturalmente e desempenham um papel essencial em inúmeros processos biológicos. São constituintes do DNA e RNA, diversas enzimas, lipoproteínas sanguíneas e atuam na reserva e liberação de energia celular. Já os triésteres de fosfato são sintéticos e foram produzidos para aplicações como agroquímicos e armas químicas^{2,3}. Alguns exemplos de pesticidas organofosforados incluem o paraoxon, glifosato e o fenitrothion, enquanto o Tabun, VX e o Sarin, são exemplos de agentes químicos de guerra¹⁻⁴.

FIGURA 1 - A) ESTRUTURA DOS ÉSTERES DE FOSFATO E EXEMPLOS DE SUAS APLICAÇÕES. B) EXEMPLOS DE PESTICIDAS (PARAOXON E FENITROTHION) E ARMAS QUÍMICAS (SARIN).



FONTE: o autor (2024).

Um dos primeiros registros desses compostos é de meados do século XIX, em que no ano de 1854 o francês Philippe de Clermont relatou a síntese do tetraetilpirofosfato¹. Outros diversos pesquisadores atuaram na pesquisa desses compostos, como o alemão Carl Arnold August Michaelis e o russo Alexandr

Erminingel'dovich Arbuzov. Eles foram responsáveis pela descoberta da reação de formação de um éter pentavalente a partir de uma espécie de fósforo trivalente utilizando haletos de alquila, que levou o nome de reação de Michaelis-Arbuzov^{1,2}. Esse éter de fósforo (V), sintetizado nessa reação, foi utilizado como base precursora para outras moléculas dessa classe no século seguinte.

No início do século XX, os organofosforados estavam chamando muita atenção pelas suas aplicações em inseticidas e por isso os pesquisadores Willy Lange e Gerda von Krueger sintetizaram algumas moléculas para essa aplicação. Esses cientistas então relataram efeitos adversos com a inalação dos produtos sintetizados, sendo entre eles a dispnéia, tontura e hipersensibilidade dolorosa a luz². Esses sintomas também foram experienciados pelo químico alemão Gerhard Schrader, após sintetizar o Tabun em 1936, enquanto estudava a síntese de novos inseticidas. Com o conhecimento desses sintomas, o composto foi testado e classificado como agente nervoso, sendo no futuro aplicado como agente de guerra. Dois anos depois do Tabun, em 1938, Schrader também foi um dos responsáveis pela síntese do Sarin, que teve a mesma aplicação como uma arma química¹⁻³.

Os riscos à saúde que foram experienciados por esses pesquisadores, ocorreram devido aos efeitos inibidores de esterases no organismo que os OP, normalmente causam em intoxicações agudas. Especialmente a inibição da enzima acetilcolinesterase, que atua no sistema nervoso central na propagação dos impulsos das sinapses. A inibição dessa enzima pode causar diversos efeitos no corpo podendo levar a morte^{2,5}. A inibição da acetilcolinesterase ocorre com a fosforilação de um grupo hidroxila da enzima, impedindo a sua reação que deveria ocorrer com a acetilcolina, levando ao acúmulo de acetilcolina no sistema nervoso^{2,3,5}. O processo de reativação da acetilcolinesterases é possível, mas muito dependente do OP que causou a contaminação.

Outro grande problema é a altíssima estabilidade que os OP possuem, potencializando a chance de contaminação pelas pessoas e animais. A estabilidade alta é proveniente da alta dificuldade de quebrar a ligação P—O dos ésteres; um exemplo é o pesticida Paraoxon (FIGURA 1), que possui um tempo de meia vida de mais de 20 anos⁴. Alguns dos efeitos de toxicidade aguda a exposição aos OP resultam na inibição de enzimas, que podem causar a morte do indivíduo, porém nem todos OP apresentaram alta toxicidade dessa forma. O glifosato, por exemplo, não

exerce sua toxicidade pela inibição da acetilcolinesterase, mas sim após uma longa exposição (toxicidade crônica). Com o passar do tempo, ele causa danos em células endócrinas e do DNA; portanto causando sintomas e enfermidades diferentes, como abortos espontâneos em grávidas e cânceres⁶.

O Brasil utiliza amplamente agroquímicos, sendo um dos maiores consumidores do mundo, pelo Sistema de Informação de Agravos de Notificação (SINAN)^{7,8}, do ministério da Saúde do Brasil. Na década de 2007 a 2017, aproximadamente 38 mil casos de intoxicação por agrotóxicos foram confirmados, tanto por agroquímicos permitidos, mas também por fórmulas ilegais na legislação brasileira. Dessa forma se torna necessário acabar com estoques indesejados e/ou proibidos (FIGURA 2); aprimorar reações de detecção e desenvolver novas medidas profiláticas^{8,9}.

FIGURA 2 - A) APREENSÃO PELA PF E BPFron DE 500 KG DE AGROTÓXICOS ILEGAIS NO PARANÁ. B) APREENSÃO PELO IBAMA DE 152 TONELADAS DE AGROTÓXICOS IRREGULARES.

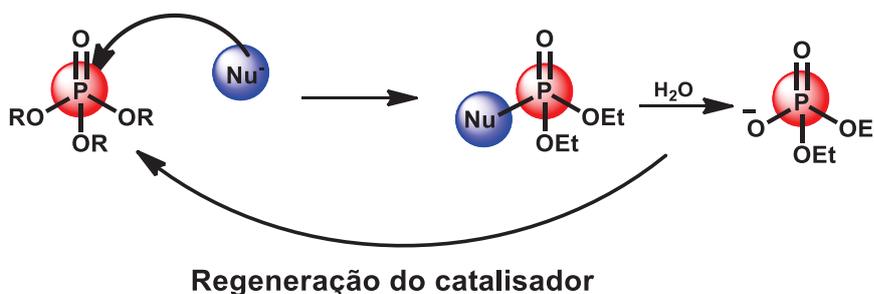


FONTE: Ministério da Justiça e Segurança Pública (2024)⁹ e Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos (2023)¹⁰.

Uma das formas de combate aos organofosforados, principalmente aos estoques, é a sua neutralização a partir de um ataque nucleofílico, na qual eles são degradados formando um produto menos tóxico¹¹. Os grupos nucleofílicos podem realizar o ataque a três sítios diferentes: ao carbono aromático, ao átomo de fósforo e ao carbono alifático; o que resulta em diversos produtos diferentes. As reações desejadas são as que permitem que nucleófilos atue como catalisador. Nessa rota o nucleófilo (Nu) se liga ao OP e em sequência sofre uma reação de hidrólise,

regenerando o catalisador e formando um diéster de fosfato menos tóxico (FIGURA 3). No caso do ataque ao carbono aromático e alifático, o nucleófilo não é regenerado e pode formar produtos mais tóxicos⁴.

FIGURA 3 - UM NUCLEÓFILO REALIZANDO UM ATAQUE AO ÁTOMO DE FOSFORO DE UM OP E REGENERANDO O CATALISADOR.



FONTE: o autor (2024).

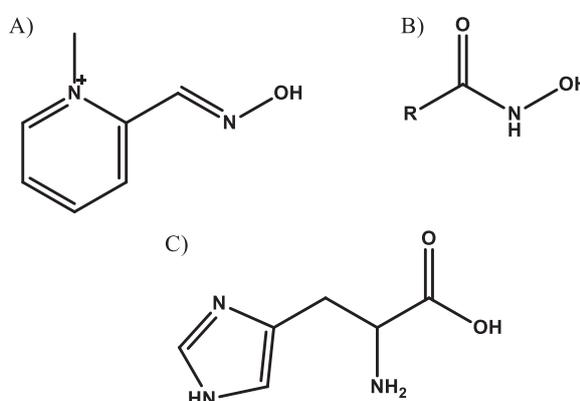
1.2 DETOXIFICAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS

Detoxificação de organofosforados é um processo que, a partir de reações de neutralização que atacam o OP de forma a produzir seletivamente produtos reacionais menos tóxicos, usualmente um bom alvo para isso é realizar o ataque ao centro de fósforo. A detoxificação (ou neutralização ou degradação) dos OP começou a ser estudada na década de 50, utilizando oximas e atropinas como forma de tratamento e desde então vem sendo usado em grande parte das intoxicações. A atropina, por exemplo, atua como inibidor da acetilcolina, impedindo as consequências do seu acúmulo no organismo, enquanto a oxima tem o papel de neutralizar o OP³. Porém, esse tratamento é válido apenas para intoxicações agudas em adultos, não sendo recomendado para intoxicações crônicas e nem para crianças¹². Dessa forma esse é um motivo do porque é necessário buscar novas formas de prevenção a intoxicação, de realizar uma ampla detecção, tratamentos amplos e acessíveis e realizar a apreensão e detoxificação de estoques ilegais.

Além das oximas que são alfa-nucleófilos, outros grupos catalíticos vêm sendo estudados, como os grupos nucleofílicos: imidazol, outros alfa-nucleófilos como as hidroxilaminas, aminas e aminoácidos, como a histidina, por exemplo¹³ (FIGURA 4). Alguns desses grupos acabam sendo muito reativos, e por isso, pouco seletivos, reagindo em diversos sítios dependendo de qual OP é usado. Esses ataques em sítios que não são o centro de fósforo podem causar desde rotas não catalíticas até a

geração de produtos mais tóxicos. Por isso, muitos desses estudos visam emular propriedades e características de enzimas (naturais e modificadas)¹³ pela ancoramento deles em nanomateriais^{14,15}, macromoléculas e biopolímeros^{16,17}. Já foi reportado que moléculas, como alfa-nucleófilos por exemplos, aceleram muito a reação, mas não são seletivas ao centro de fosforo, porém quando esses grupos foram ancorados em um suporte, elas passaram a ser seletiva e regenerada após a reação⁴.

FIGURA 4 – EXEMPLOS DE A) OXIMAS, PRALIDOXIMA, B) ÁCIDO HIDROXÂMICOS E C) A HISTIDINA.



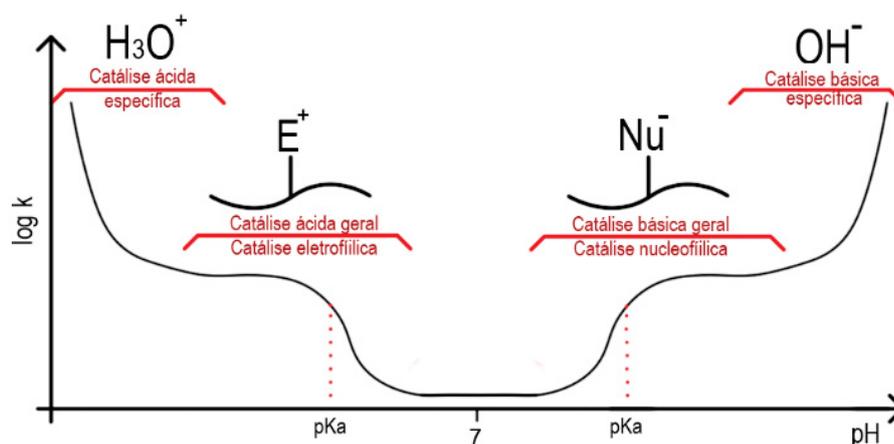
FONTE: o autor (2025).

Usando os grupos nucleofílicos e interações moleculares inspirados em enzimas, que são os melhores catalisadores, é possível atingir incrementos catalíticos surpreendentes. Baseado nisso, é possível desenvolver nanocatalisadores inspirados em enzimas, utilizando grupos similares e mimificando as interações que ocorrem nelas^{14,15}. Uma característica em comum de muitos sítios enzimáticos é que se beneficiam de múltiplas catálises, além da nucleofílica. Por exemplo, grupos de ácidos carboxílicos podem atuar como catalisadores ácidos ou na sua forma desprotonada, o carboxilato pode atuar como catalisador básico. Assim, muitos catalisadores vêm sendo obtidos bioinspirados nas enzimas. Ou seja, buscando associar grupos diferentes no mesmo suporte para otimizar a eficiência catalítica.¹⁸

1.3 CATÁLISE ÁCIDA E BÁSICA

Reações que são dependentes da nucleofilicidade, eletrofilicidade ou sofrem influência do pH, podem ser influenciadas por mecanismos de catálise ácida ou básica. Esse tipo de catálise pode ser geral ou específica, sendo a específica a catálise que ocorre por meio íons hidrônios ou por íons hidróxidos em solução e a geral é quando sítios ácidos ou básicos de um material ou molécula participam também da reação aumentando a acidez/basicidade de outros grupos envolvidos^{18,19}.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM PERFIL DE PH, RESSALTANDO AS CARACTERÍSTICAS DE CADA TIPO DE CATÁLISE.



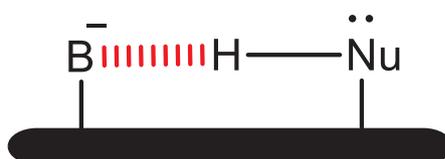
*k é a constante de velocidade.

FONTE: o autor (2024).

Na catálise específica, os íons da água estão presentes em quantidades dependentes do pH e dessa forma as reações são mais rápidas quanto mais ácido ou básico for o meio. Entretanto, a catálise ácida ou básica geral pode acontecer em diversas faixas de pH (FIGURA 5), visto que essa é dependente da acidez e basicidade de grupos funcionais e é limitada pela concentração de cada espécie desses grupos. Por isso, torna-se extremamente importante a compreensão do pKa de cada ácido/base conjugado^{18,20}. É possível identificar esses mecanismos em um perfil de pH, que relaciona a constante de velocidade com pH. Na catálise específica não se atinge um platô conforme mais ácido ou básico for o meio, já na catálise geral o platô é atingido na concentração máxima da espécie nucleofílica/eletrofílica¹⁹.

Destaca-se o mecanismo de catálise básica que ocorre pela facilitação da transferência de prótons a partir da interação de um grupo básico com um grupo nucleofílico (FIGURA 6). A interação pode ser compreendida como uma ligação de hidrogênio formada, em que o hidrogênio ligado ao nucleófilo começa a ser transferido à base¹⁹. Mesmo sem que o hidrogênio seja transferido completamente, já ocorre a mudança da densidade eletrônica no sistema, de forma que aumenta a nucleofilicidade do grupo que doou o hidrogênio^{18,20}.

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DE UMA CATÁLISE BÁSICA GERAL: A UM ÁCIDO DESPROTONADO ATUANDO COMO BASE CONJUGADA ABSTRAINDO UM H⁺ LIGADO A B, TORNANDO-O UM NUCLEÓFILO MELHOR.



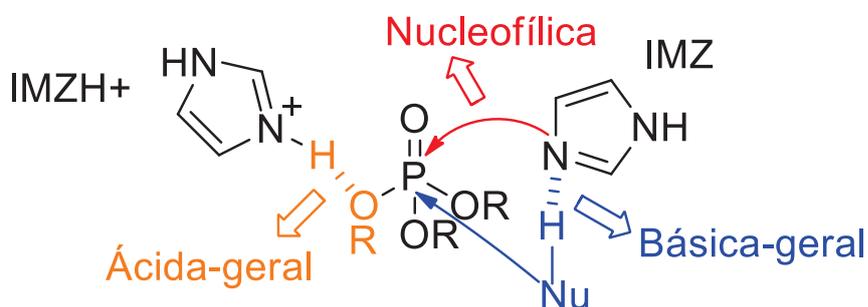
FONTE: o autor (2024).

1.4 IMIDAZOL

Em 1858, o imidazol foi descoberto por Heinrich Debus²¹, uma molécula polar, solúvel em água^{22,23}. A estrutura dele é composta por um heterocíclico aromático contendo três átomos de carbono e dois de nitrogênio alternados. A molécula também apresenta tautomerismo simétrico, devido aos nitrogênios N1 e N2, dessa forma, para ele isolado, não há distinção química, mas para derivados substituídos, pode ocorrer diferenças estruturais¹¹.

O imidazol possui aplicações em diversas áreas, desde a farmacologia (atuando como antidepressivos e na inibição de atividade de bactérias) à óptica (como tintas em painéis solares)^{24,25}. Tal versatilidade é extremamente importante e no âmbito da catálise o imidazol possui uma característica interessante devido ao seu par de elétrons livres sendo que ele pode agir como catalisador ácido ou básico, além de poder atuar como catalisador nucleofílico (FIGURA 7)^{11,26-28}.

FIGURA 7 - IMIDAZOL ATUANDO COMO CATALISADOR ÁCIDO (AMARELO), BÁSICO (AZUL) E NUCLEOFÍLICO (VERMELHO) EM UMA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO.



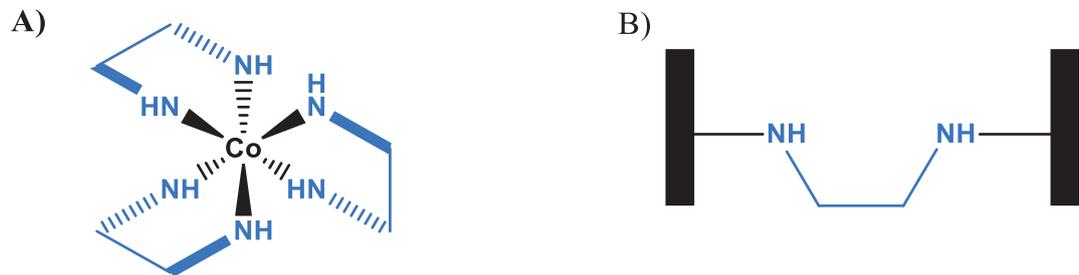
FONTE: Adaptado de Silva e Orth (2020).

Diversas propriedades catalíticas do imidazol e seus derivados foram amplamente estudadas, principalmente em reações com interesse biológico, a fim de desenvolvimento de catalisadores eficientes e seletivos^{11,26,27,29-32}, frequentemente inspirados em enzimas. O imidazol foi utilizado pelo grupo de Catálise e Cinética na produção de catalisadores suportados em GO^{14,29}, resíduos industriais e em polissacarídeos^{16,17,27} nas reações de neutralização de OP, onde se mostrou um catalisador seletivo, capaz de gerar rapidamente um produto menos tóxico com altos incrementos catalíticos. Particularmente o imidazol tem grande potencial pois ele é bastante seletivo ao centro de P dos OPs, portanto, leva a produtos menos tóxicos.

1.5 ETILENODIAMINA

A etilenodiamina (EDA) é uma molécula de dois carbonos com um grupamento amina em cada uma das extremidades. Ela foi produzida pela primeira vez pelo químico francês Charles Adolphe Wurtz. Sendo uma molécula com dois sítios básicos, ela já foi amplamente estudada, sendo aplicada desde ligantes na formação dos complexos de Werner no início do século 20, até na utilização como intermediários na química orgânica e como agente reticulador (FIGURA 8). Hoje uma grande parte das suas aplicações são na indústria farmacêutica, na composição de fungicidas, em agentes quelantes e curativos epóxi.

FIGURA 8 – ETILENODIAMINA, EM AZUL, ELA PRESENTE EM: A) UM COMPLEXO DE COBALTO COM EDA. B) COMO AGENTE RETICULANTE.



FONTE: o autor (2025).

O EDA possui propriedades muito interessantes, por ter dois sítios básicos ele pode ser ancorado num suporte utilizando uma das aminas enquanto a outra fica livre para agir como um nucleófilo em reações de desfosforilação

1.6 NANOMATERIAIS DE CARBONO

Dentre os chamados nanomateriais de carbono, como os nanotubos e os fullerenos, o grafeno é um dos alótropos de maior destaque recente. A primeira descrição deste nanomaterial foi publicada em 2014 por pesquisadores ingleses, no qual foi feita a obtenção do grafeno utilizando a técnica de esfoliação mecânica do grafite³³. Ele é formado por nanoestruturas compostas por folhas planas características de átomos de carbono com hibridização sp^2 (conjugação das ligações π ao longo de toda folha); resultando em um elétron livre para cada átomo de carbono no orbital não hibridizado p-puro³⁴.

O grafeno possui propriedades espetaculares, como elevada resistência mecânica, alta mobilidade eletrônica, maior área superficial se comparado ao grafite e uma grande condutividade térmica. Isso faz com que seja desejável aplicá-lo nas mais amplas áreas, entre elas, as baterias, sensores e catalisadores³⁵. Além disso, ele pode ser modificado quimicamente ou combinado com outros materiais de forma que ele possa obter novas funções em cada uma dessas aplicações³⁶.

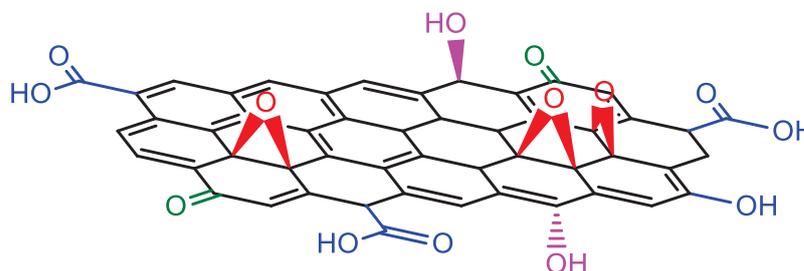
Um dos materiais derivado do grafeno é o óxido de grafeno (GO), que mantém a estrutura carbonácea, mas com diversos grupos oxigenados espalhados pela estrutura, normalmente associados a átomos de carbono com hibridização sp^3 , e por

isso apresenta defeitos e vacâncias^{37,38}. Dentre os grupos oxigenados estão presentes os ácidos carboxílicos, cetonas, hidroxilas e epóxidos. Destacam-se os ácidos carboxílicos e epóxidos^{39,40} que já são comumente utilizados para a modificação seletiva do óxido de grafeno com novos grupos e moléculas, de forma covalente ou não covalente.

Utilizando diferentes rotas de reação, é possível também obter materiais funcionalizados com dois grupos (bifuncionalizados) ou mais (multifuncionalizados), em rotas seletivas visando os sítios de epóxidos e ácidos carboxílicos. Nesses casos a rota e a sequência de funcionalizações se tornam uma variável que pode levar a mudanças nas propriedades do material final.

Além da seletividade na funcionalização a cada grupo, a posição de cada um no material pode proporcionar a modulação de novas características e propriedades. No GO os grupos epóxidos são encontrados majoritariamente no plano basal, enquanto os ácidos carboxílicos estão presentes apenas nas bordas das folhas (FIGURA 9)³⁹. Dessa forma as reações seletivas aos ácidos carboxílicos passam a ser também reações seletivas às bordas, da mesma forma as reações com o epóxido são seletivas ao plano basal. Um exemplo da modulação é a bifuncionalização do GO com diferentes grupos funcionais, um em cada posição^{14,41}.

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GO, MOSTRANDO AS POSIÇÕES DOS GRUPOS FUNCIONAIS. EM AZUL SÃO OS ÁCIDOS CARBOXILICOS, VERMELHO OS GRUPOS EPÓXIDOS, ROSA AS HIDROXILAS E EM VERDE AS CETONAS.



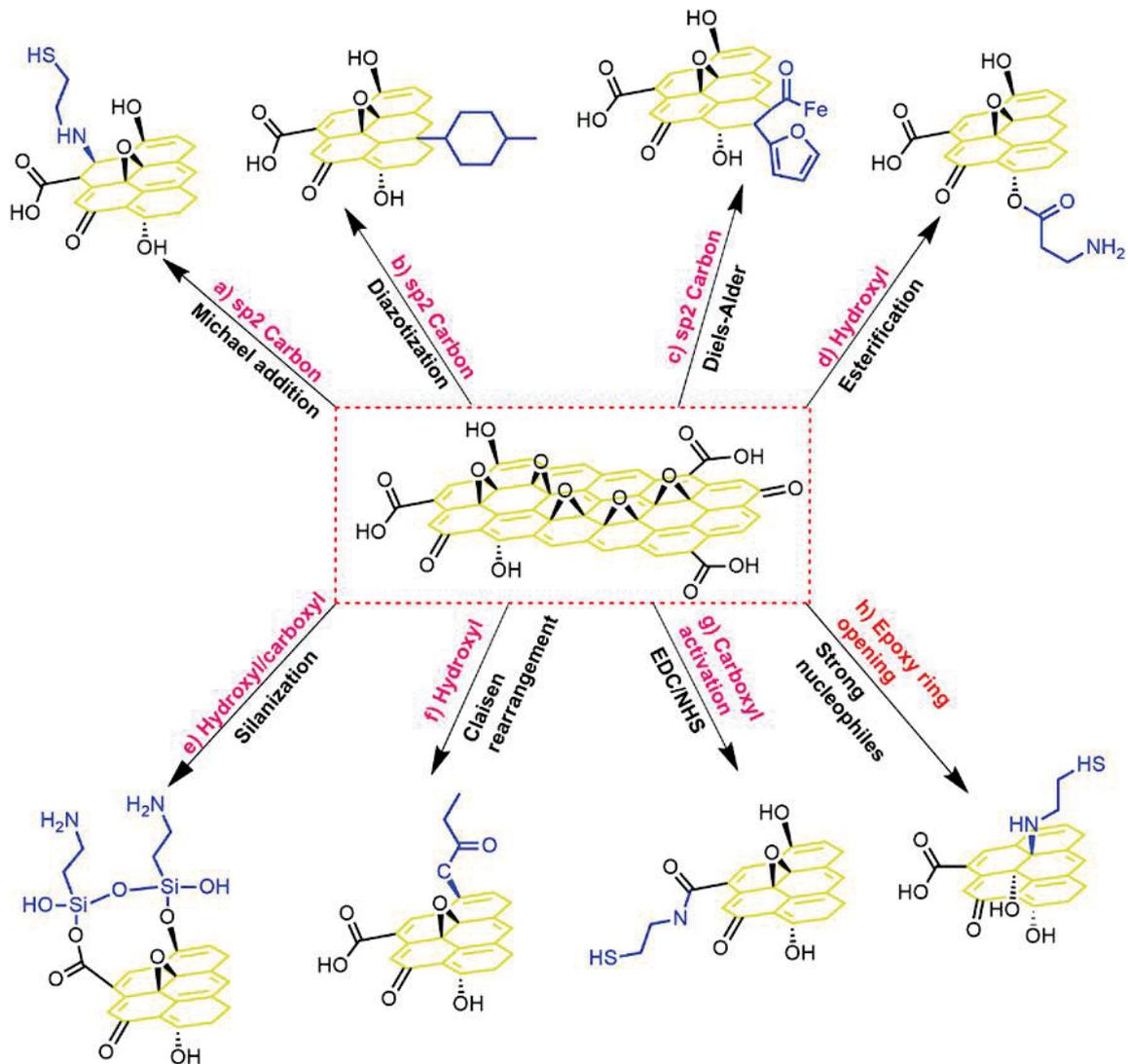
FONTE: o autor (2025).

Embora tenha sido discutido a possibilidade de realizar a funcionalização e multifuncionalizações do GO de forma seletiva, através de rotas sintéticas, diversos desafios são encontrados. Como o GO é um material complexo com diversos grupos,

muitos tipos de reações são possíveis (FIGURA 10), porém todas elas sofrem grande influência do meio reacional, seja pelo pH, temperatura ou solvente⁴². Por exemplo: usar temperaturas mais altas que a ambiente pode levar a ligação covalente entre o GO e o grupo adicionado, porém pode causar uma redução parcial do GO a óxido de grafeno reduzido (rGO). Essa redução também é possível de ocorrer em pH's mais básicos, já em pH's muito ácidos o GO pode precipitar, dificultando que ocorram as reações. Outra dificuldade relacionada a funcionalização seletiva do GO é comprová-la. Como é um nanomaterial com estrutura complexa, podendo estar armazenado em várias formas (pó, dispersão e filmes), as técnicas de caracterização usualmente apresentam diversas limitações na análise. Essas limitações vão desde à sobreposição de dados em uma mesma análise até técnicas mais complexas, de difícil otimização e manuseio⁴².

Nota-se na FIGURA 10 que as reações que funcionalizam o GO são, em grande parte, reações clássicas estudadas na química orgânica, mesmo que o GO seja um material inorgânico. Essa variedade expandida de opções possibilita a reação em diversos sítios diferentes, como a adição de Michael e reações de Diels-Alder funcionalização no carbono sp^2 , o rearranjo de Claisen adicionando o grupo nas hidroxilas e o uso de nucleófilos fortes para abrir o anel de epóxido em reações SN_2 ⁴².

FIGURA 10 - EXEMPLOS DE FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE POR DIFERENTES ROTAS NO GO. A) ADIÇÃO DE MICHAEL, B) DIAZOTIZAÇÃO, C) DIELS-ALDER, D) ESTERIFICAÇÃO, E) SILANIZAÇÃO, F) REARRANJO DE CLAISEN, G) ATIVAÇÃO DO ÁCIDO CARBOXILICO COM EDC/NHS E H) ABERTURA DE ANEL EPÓXI.



FONTE: Gonçalves et. al (2024)⁴².

A funcionalização e bifuncionalização do GO vem sendo aplicadas em diversas áreas, entre elas a catálise⁴³. Na detoxificação de organofosforados, ele já foi utilizado pelo Grupo de Catálise e Cinética, junto do Grupo de Química de Materiais (ambos da Universidade Federal do Paraná).

1.7 NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GRAFENO PARA DETOXIFICAÇÃO DE OP

Dentre as várias aplicações, o GO vem sendo muito utilizado como catalisador. Por ser um nanomaterial, os catalisadores suportados no GO se beneficiam da alta área superficial específica, da formação de dispersões, se assemelhando a catálise homogênea, mas ainda se aproveitando das vantagens da catálise heterogênea: a facilidade de separar o catalisador para ser reutilizado^{14,41,42}.

Por muito tempo os ácidos carboxílicos do GO recebiam um grande destaque por ser uma posição de fácil funcionalização em comparação aos demais grupos funcionais^{14,29,41,44}. Mas além disso, esses ácidos na forma de carboxilato são capazes de abstrair átomos de hidrogênio de outros grupos nucleofílicos num mecanismo de catálise básica, de forma a simular processos enzimáticos^{14,45}. Basicamente, eles ativam um grupo vizinho, deixando-o mais reativo.

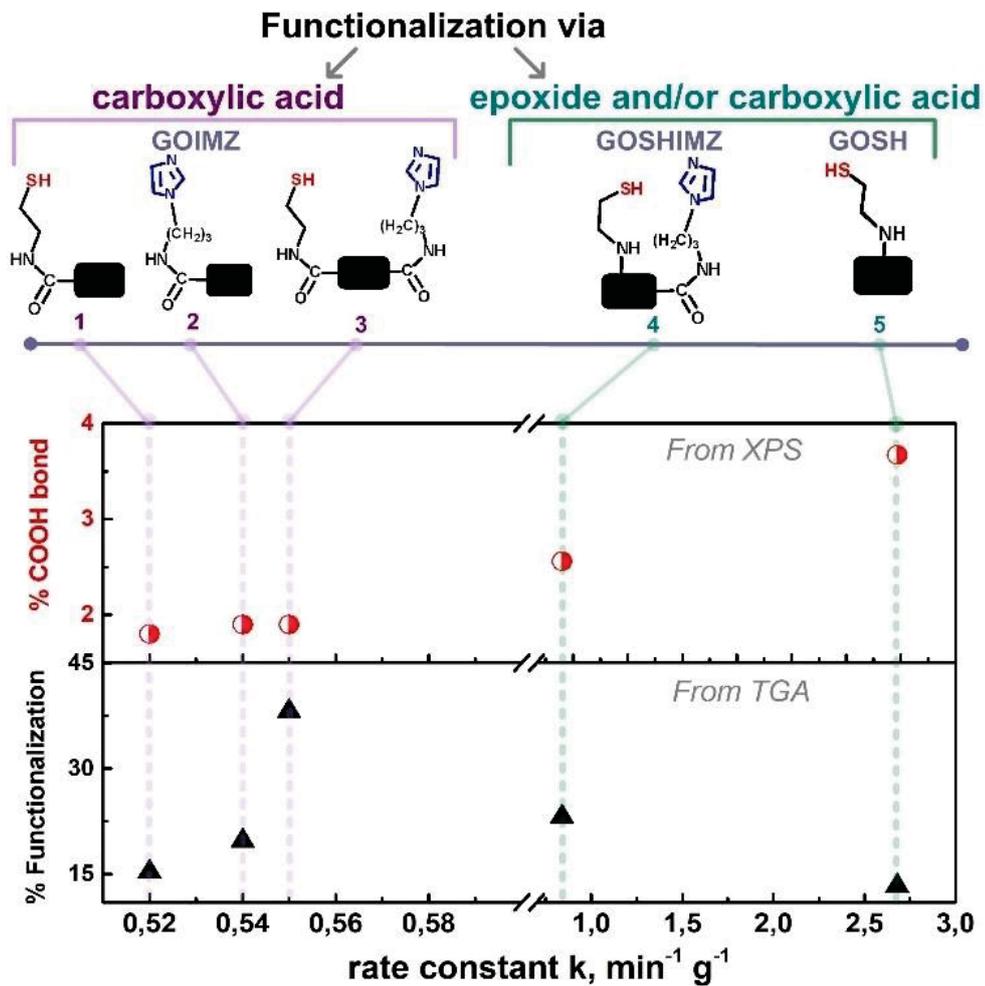
Dessa forma a funcionalização de nanomateriais com grupos funcionais que possibilitem a ocorrência desse tipo de mecanismo é um ponto de partida para a síntese de materiais que atuem como enzimas artificiais na nanocatálise. Já vem sendo relatado a identificação desse processo em um material funcionalizado de óxido de grafeno do Grupo de Catálise e Cinética (GCC/UFPR), em que o carboxilato do material auxiliou na reação de neutralização de organofosforados^{14,41}. Alguns dos grupos ancorados no GO pelo GCC/UFPR foram o tiol, imidazol e ácidos hidroxâmicos, nas rotas *via* epóxidos e ácidos carboxílicos. Esses materiais tiveram um incremento catalítico inovador, além disso quando foi preparado um material bifuncionalizado com imidazol e grupo tiol, foi possível identificar que ocorria catálise básica entre eles^{14,15,29,41,44,46}.

Além disso, outros grupos nucleofílicos podem participar desse processo, como por exemplo as aminas⁴⁵. O avanço das modificações do GO por diferentes rotas, tornou-se possível identificar de forma mais evidente a interação dos carboxilatos com grupos nucleofílicos ancorados em outras posições⁴².

A rota de funcionalização *via* ácidos carboxílicos ancora os grupos nos ácidos, fazendo com que sobre poucos carboxilatos para participarem da catálise básica. Isso pode fazer com que exista um grau de funcionalização do GO em que a partir desse ponto o aumento da funcionalização causa uma diminuição do incremento catalítico (FIGURA 11)¹⁴. A FIGURA 11 também mostra a influência da presença dos

ácidos no material, em que os catalisadores com a maior quantidade de ácidos carboxílicos, acabam tendo incrementos catalíticos melhores. Já para os grupos que foram adicionados na rota *via* epóxidos, os carboxilatos estão todos disponíveis para a interação entre o nucleófilo adicionados e a funcionalização pode deixar de ser um fator limitante para a catálise básica. Por isso a funcionalização pelos epóxidos é interessante, pois adiciona novos grupos nucleofílicos, sem que limite as interações desses nucleófilos com os carboxilatos.

FIGURA 11 - RELAÇÃO DO INCREMENTO CATALÍTICO EM FUNÇÃO DO GRAU DE FUNCIONALIZAÇÃO E PORCENTAGEM DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

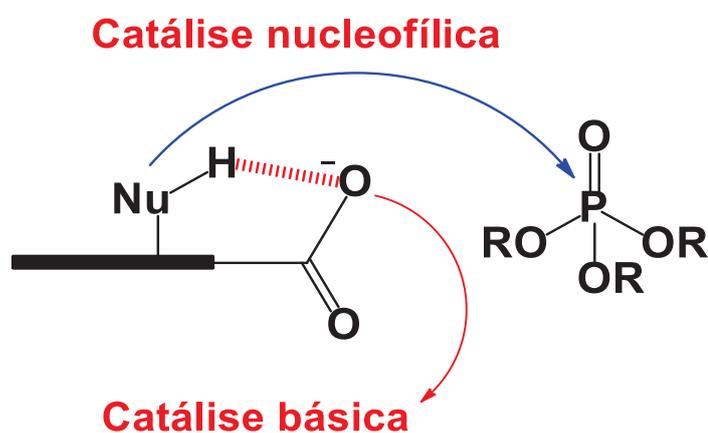


FONTE: Santos et. al (2023)¹⁴.

A partir desses trabalhos foi proposto um mecanismo que considera a contribuição do GO na catálise da neutralização dos organofosforados, quando o

grupo nucleofílico é adicionado pelos epóxidos^{14,41}. Levando em conta o ataque nucleofílico do grupo ancorado e também a catálise básica potencializando esse ataque a partir do efeito de vizinhança com os carboxilatos, fazendo com que ocorra uma catálise bifuncional por parte desses catalisadores. O mecanismo geral proposto é mostrado na FIGURA 12. Esses resultados foram inovadores e abriram novas portas no ramo de catalisadores heterogêneos^{14,41}, pois demonstraram que é possível atingir resultados muito melhores, com uma menor funcionalização, tudo isso apenas por usar suportes ativos, proporcionando novos efeitos que aceleram a reação.

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO DA CATÁLISE NUCLEOFÍLICA E BÁSICA POR CATALISADORES SUPORTADOS NO GO.



FONTE: o autor (2025).

2 JUSTIFICATIVA

Amplamente utilizados na agricultura como agrotóxicos, os OP também possuem aplicação como armas químicas. O crescimento populacional e o aumento do consumo global de alimentos têm impulsionado o uso de agroquímicos, resultando em milhares de mortes por intoxicação a cada ano. No campo das armas exemplos recentes incluem o ataque terrorista no metrô de Tóquio, a utilização desses compostos na guerra da Síria em 2013 e o assassinato de Kim Jong-nam, irmão do líder da Coreia do Norte, em 2017. Nesse contexto, estratégias de detoxificação química que sejam eficientes, rápidas, catalíticas e sustentáveis surgem como ferramentas indispensáveis para o combate e a detecção desses compostos.

Os nanomateriais têm ganhado grande importância no campo das reações de neutralização, devido à sua capacidade de serem muito rápidos e seletivos. Entre eles, o GO se destaca como um ótimo material, devido à sua estrutura 2D com altíssima área superficial específica, que o torna um catalisador eficiente mesmo em pequenas quantidades. Além disso, pelos diversos grupos funcionais na sua superfície, ele permite a ancoragem de novas moléculas catalíticas, ampliando suas aplicações. Um aspecto particularmente interessante do óxido de grafeno é o sinergismo entre os grupos presentes em sua estrutura, como os carboxilatos, que podem atuar como catalisadores básicos, auxiliando grupos nucleofílicos ancorados, em um mecanismo que mimetiza enzimas biológicas e melhora a eficiência dos nanocatalisadores.

Um grupo interessante de se adicionar ao GO é o EDA, como foi desenvolvido nesse trabalho, de forma que se obtém um material similar ao já reportado com grupos tiol pelo GCC/UFPR. A amina primária, livre para reagir, pode se aproveitar de efeitos sinérgicos com o imidazol, de forma similar aos aminoácidos presentes em enzimas. Por isso é interessante a funcionalização dela em suportes que também possam ser ancorados outros grupos, porém com o desafio de se encontrar condições em que o EDA não cause a reticulação dos materiais.

Apesar de seu potencial, esse sinergismo entre os grupos nucleofílicos ainda não é compreendido quando ancorado no GO, destacando a necessidade de mais estudos para explorar suas capacidades catalíticas e a influência da posição dos grupos, já que os carboxilatos ficam nas bordas do nanomaterial. Uma das grandes

dificuldades de compreender o sinergismo entre os grupos é o desafio de funcionalizar seletivamente o GO e fazer a sua caracterização.

Esse trabalho se propõe em sintetizar nanomateriais multifuncionais de óxido de grafeno, com novos grupos nucleofílicos e materiais seletivamente mono- e bifuncionalizados, que sejam capazes de atuar como catalisadores eficientes e seletivos na degradação de organofosforados. Também busca-se compreender e elucidar o efeito sinérgico entre os grupos e da posição de ancoramento deles no nanomaterial.

3 OBJETIVOS

Esse trabalho visa desenvolver nanocatalisadores de GO modificados com EDA e API e compreender a influência de grupos vizinhos na neutralização de organofosforados.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos para que seja atingido o objetivo geral.

1. Monofuncionalização de GO com etilenodiamina e imidazol;
2. Bifuncionalização do GO com etilenodiamina e imidazol;
3. Bloqueio dos ácidos carboxílicos pela funcionalização com etanol, das amostras funcionalizadas acima.
4. Caracterização das amostras por titulação potenciométrica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia de força atômica (AFM), microscopia de força atômica acoplada a espectroscopia no infravermelho (AMF-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão por superfície (MEV-EDS), análise elementar CHNS, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), análise termogravimétrica (TGA) e outras metodologias que se tornaram necessárias.
5. Estudo cinético e de desempenho dos materiais preparados nos itens anteriores como catalisadores nas reações de degradação do organofosforado DEDNPP.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

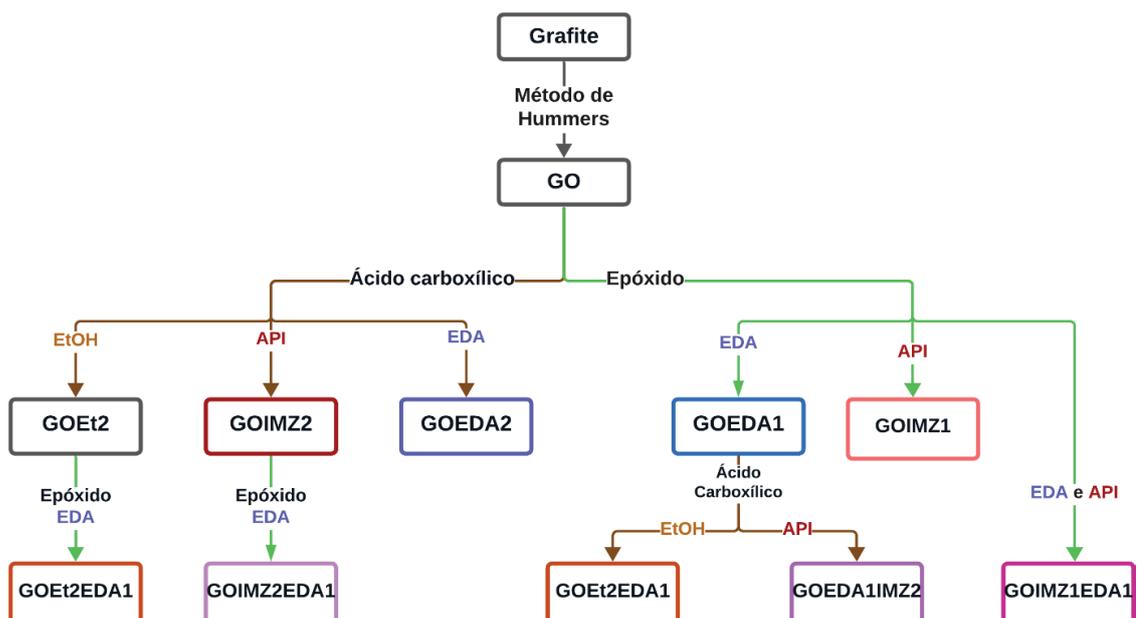
Foram obtidos comercialmente os reagentes N-hidroxisuccinimida (NHS), 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC), etilenodiamina (EDA), N-(3-amino-propil) imidazol (API), 2,4-dinitroclorobenzeno (DNCP), o 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP), ácidos, sais e bases. Quando necessário esses reagentes foram purificados.

Todos experimentos foram realizados com água ultrapura (tipo 1). O GO foi sintetizado em laboratório utilizando o método de Hummers modificado⁴⁷ e o 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP), foram preparados conforme metodologia reportada previamente em literatura⁴⁸.

4.2 MÉTODOS

Nessa seção são apresentadas as rotas sintéticas utilizadas para a obtenção de cada material (FIGURA 13), seguido da metodologia de caracterização realizada e, por último, as metodologias adotadas nos estudos cinéticos.

FIGURA 13 - SEQUÊNCIA E ROTA DE OBTENÇÃO DE CADA MATERIAL. AS LINHAS VERDES REPRESENTAM FUNCIONALIZAÇÕES PELOS EPÓXIDOS E AS MARRONS PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.



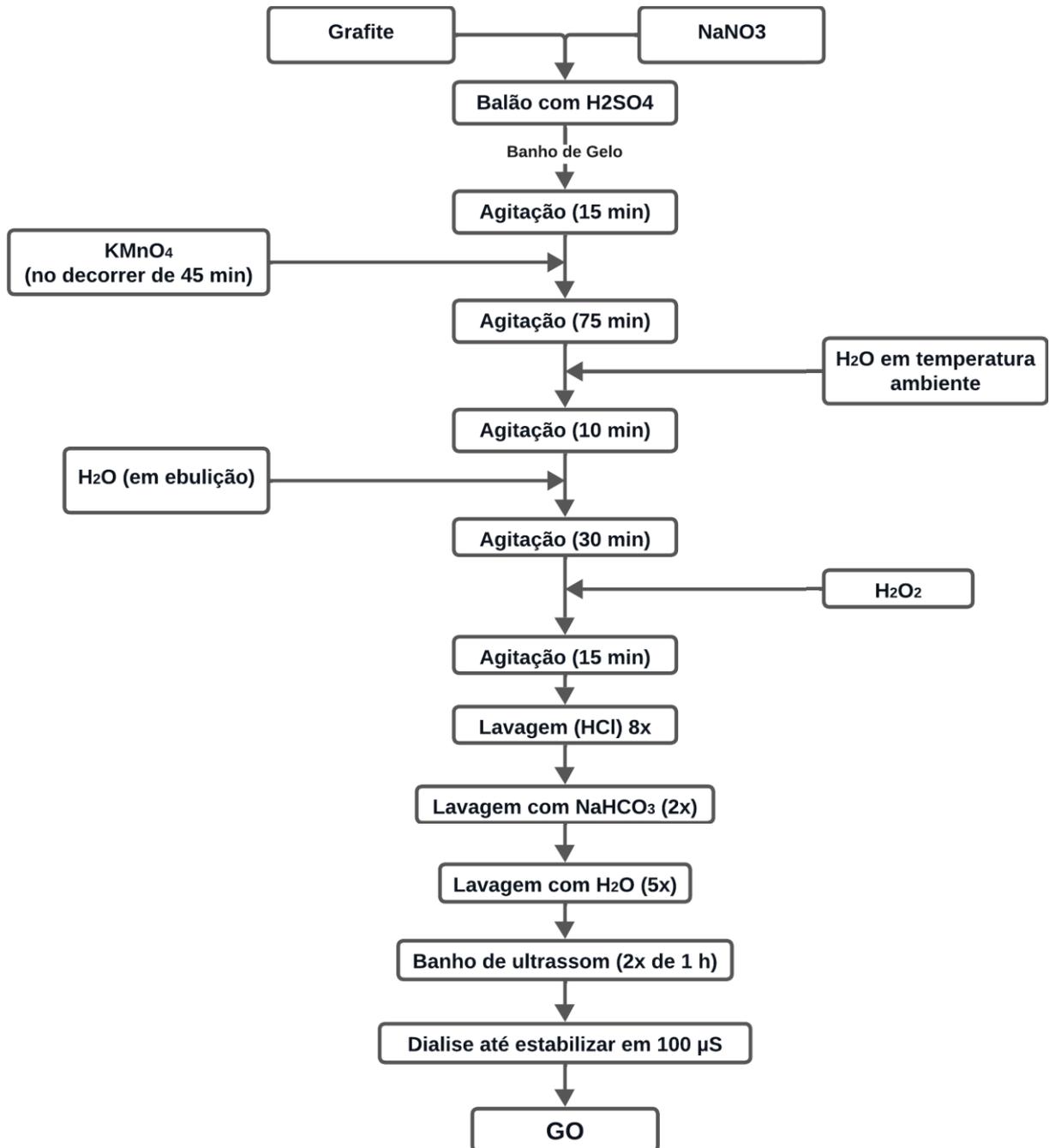
FONTE: o autor (2025).

4.2.1 Obtenção do óxido de grafeno

Foi realizada a síntese seguindo o método de Hummers⁴⁷ modificado usado pelo grupo (FIGURA 14). Por esse método, foi adicionado 2 g de grafite e 1 g de NaNO_3 a um balão de fundo redondo de 500 mL contendo 46 mL de H_2SO_4 (P.A.). Após a adição, o balão foi transferido a um banho de gelo por 15 min e então 6 g de KMnO_4 foi cuidadosamente adicionado no decorrer de 45 min. Ao final dessa adição, a mistura foi mantida sob agitação magnética por 1 h e 15 min e em sequência adicionou-se 92 mL de água destilada, o sistema foi mantido em agitação por 10 min. Após esse tempo, 280 mL de água destilada já em ponto de ebulição foram adicionados ao sistema que se manteve em agitação por 30 min.

Para finalizar a reação, 10 mL de H_2O_2 (30%) foram adicionados a solução que se manteve em agitação magnética por mais 15 min. Dado esse tempo, realizou-se a lavagem da solução, a qual ocorreu dividida entre cinco lavagens com HCl 1 mol/L; seguidas de duas lavagens com bicarbonato de sódio 0,6 mol/L (para auxiliar na neutralização do ácido residual) e cinco lavagens utilizando água ultrapura. Ao fim das lavagens a solução foi sonicada em banho de ultrassom por 30 min, o sólido foi removido e apenas a parcela dispersa foi movida para um sistema de diálise, onde se realizou a troca iônica contra a água ultrapura. A troca da água da diálise foi realizada duas vezes ao dia até que a condutividade da solução se aproximasse a 100 μS . A dispersão foi, por último, concentrada por rotoevaporação, em uma temperatura de 30 °C e mantida sob vácuo por aproximadamente 2 h. Ao final foi atingida uma concentração próxima a 4,0 mg/mL.

FIGURA 14 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DO GO A PARTIR DO GRAFITE.



FONTE: o autor (2025).

4.2.2 Funcionalização via epóxidos

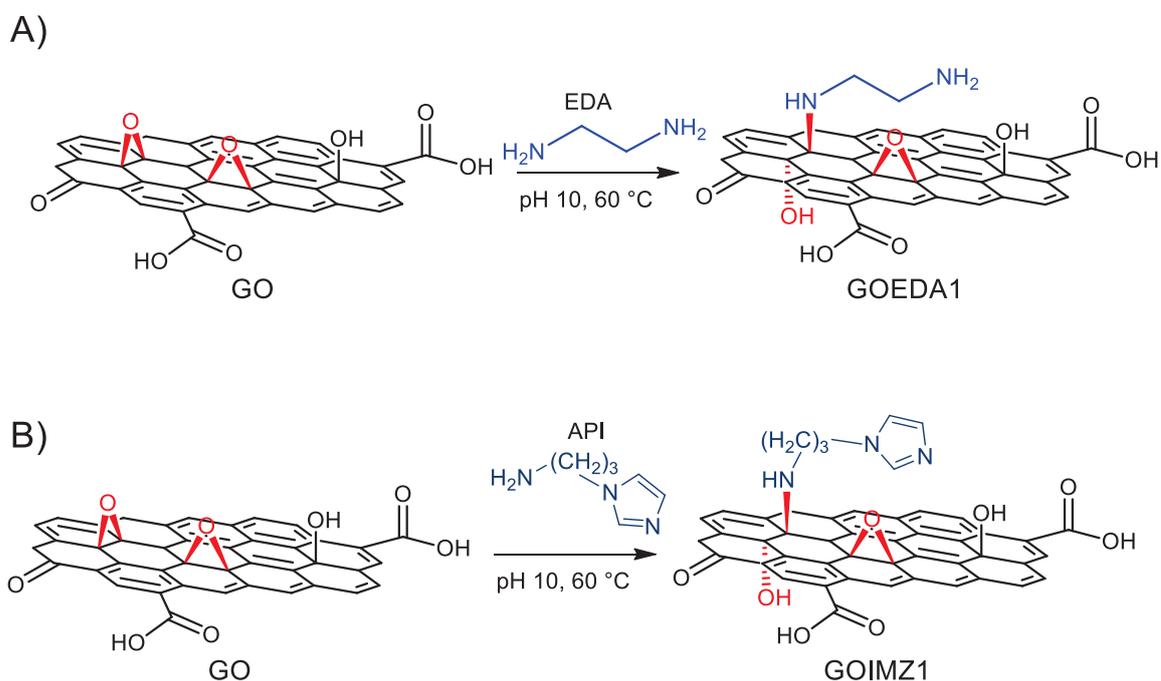
O ancoramento do EDA no plano basal do GO foi realizada através da reação pela abertura dos anéis de epóxido, para isso. Em um balão reacional de 100 mL contendo 20 mL de uma dispersão de GO de 4 mg/mL, adicionou-se 4,4 mmol de EDA (0,29 mL). O pH dessa mistura foi ajustado a pH 10, acima do pKa do EDA, utilizando

uma solução de KOH 1 mol/L. Após esse ajuste, a dispersão foi mantida em agitação magnética e com temperatura controlada, utilizando banho de óleo, a 60 °C por 6 h. Esse processo de aumento de pH visa abrir os grupos epóxidos e o aumento da temperatura visa favorecer termodinamicamente a formação dos produtos⁴⁹; possibilitando que a reação ocorra seletivamente nesse sítio, como mostrado na FIGURA 15. A reação foi encerrada pela adição de etanol.

Com a reação finalizada, o produto obtido foi um sólido preto similar ao GO. Este foi lavado com etanol e centrifugado por 30 min a 4000 rpm, esse processo foi realizado três vezes, em sequência o produto foi lavado com água ultrapura utilizando o mesmo processo. Foi realizada uma última etapa de lavagem simultânea a uma filtração a vácuo desse sólido e após a filtração o produto foi separado, seco e chamada de GOEDA1, sendo o número 1 referente a funcionalização no epóxido.

De forma similar, um outro material foi sintetizado pelos epóxidos utilizando o API. Para isso, a um balão reacional de 100 mL contendo 20 mL de uma dispersão de GO de 4 mg/mL, adicionou-se 3 mmol de API (0,36 mL) e 4,4 mmol de EDA (0,29 mL). O pH dessa mistura foi ajustado a pH 10 utilizando uma solução de NaOH 4 mol/L e HCl 1 mol/L. Após esse ajuste, a dispersão foi mantida em agitação magnética e com temperatura controlada, utilizando banho de óleo, a 60 °C por 6 h. A reação foi encerrada pela adição de etanol e passou pelos mesmos processos de lavagem. Essa amostra foi denominada GOIMZ1.

FIGURA 15 – REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM A) EDA E B) API VIA EPÓXIDOS.



FONTE: o autor (2024).

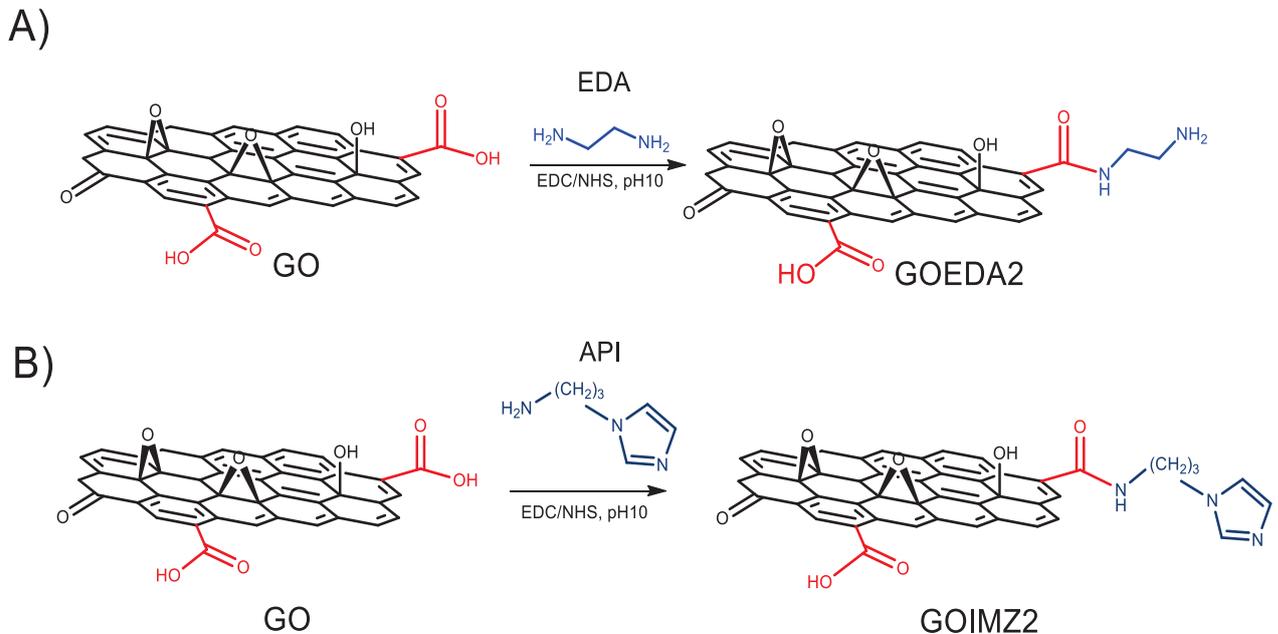
4.2.3 Funcionalização via ácidos carboxílicos

A funcionalização via ácidos ocorre pela utilização dos agentes de acoplamento EDC/NHS, o qual possibilita maior reatividade dos ácidos ao introduzir um grupo de saída melhor, como mostrado na FIGURA 16. Esse procedimento é comumente reportado em literatura^{14,29}.

Para a funcionalização com EDA, em um balão de fundo redondo de 100 mL contendo 20 mL de uma dispersão de GO 4 mg/ml foi adicionado 0,68 g (5,91 mmol) de NHS e 1,14 g (5,94 mmol) de EDC. Essa dispersão foi mantida em temperatura próxima a 0 °C com auxílio de banho de gelo por 1 h, após esse tempo a reação se manteu em temperatura ambiente por mais 1 h. Então foi adicionada 4,4 mmol de EDA (0,29 mL) e o pH da dispersão foi ajustado a 10, após isso a reação continuou a temperatura ambiente e agitação magnética por 12 h. Ao final da reação, o produto foi lavado utilizando o mesmo processo de lavagem descrito no item 4.2.2. Essa amostra foi nominada GOEDA2, sendo o número 2 referente a funcionalização nos ácidos carboxílicos. Outro material funcionalizado com API pelos ácidos carboxílicos foi

preparado de forma similar, utilizando 3 mmol de API (0,36 mL), esse material foi nominado de GOIMZ2.

FIGURA 16 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM EDA E API PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

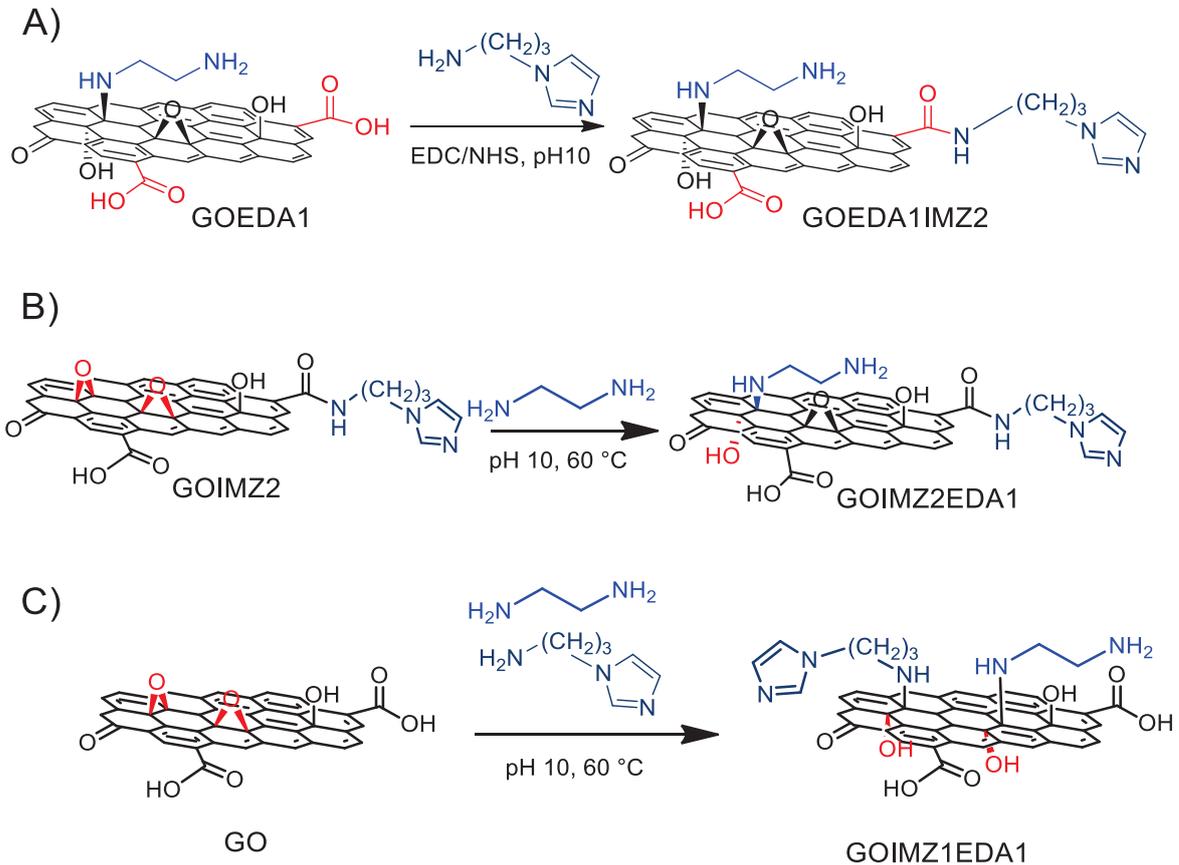


FONTE: o autor (2024).

4.2.4 Bifuncionalização

A bifuncionalização ocorreu em três abordagens diferentes, que variam a ordem de adição dos grupos e as posições. A primeira rota de bifuncionalização utilizada foi a que consiste em primeiro monofuncionalizar o GO com EDA via epóxidos e após realizar a bifuncionalização pela adição do API aos ácidos carboxílicos levando à amostra GOEDA1IMZ2 (FIGURA 17-A). Nessa rota, pode ocorrer o processo de reticulação das folhas de GO, já que os grupamentos amins do EDA (já funcionalizado) podem ancorar em sítios de ácidos carboxílicos (ao invés de exclusivamente API ser funcionalizado). A segunda abordagem, feita para evitar a reticulação das folhas, se deu partindo do material previamente funcionalizado com API nos ácidos carboxílicos e foi em seguida bifuncionalizado com EDA pelos epóxidos, levando à amostra GOIMZ2EDA1 (FIGURA 17-B). A última abordagem de bifuncionalização é numa metodologia *one pot*, em que o EDA e API são adicionados simultaneamente aos epóxidos, formando o material GOIMZ1EDA1.

FIGURA 17 - A) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DO GOEDA1 COM API PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. B) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DO GOIMZ2 COM EDA PELOS EPÓXIDOS. C) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO SIMULTÂNEA DO GO COM EDA E API PELOS EPÓXIDOS.



FONTE: o autor (2024).

Para obter GOEDA1IMZ2 (FIGURA 17-A), 25 mg do GOEDA1 foram dispersos em 20 mL utilizando um banho de ultrassom 2 h por dia, por 4 dias. A dispersão foi adicionada a um balão reacional de 100 mL e foi adicionado 0,68 g (5,91 mmol) de NHS e 1,14 g (5,94 mmol) de EDC. Essa dispersão manteve-se por 1 h a uma temperatura próxima a 0 °C, utilizando um banho de gelo. Após essa etapa, a reação ficou mais 1 h a temperatura ambiente. Sequencialmente foram adicionados 3 mmol de API (376 μ L), o pH do meio foi ajustado para 10 utilizando NaOH (4 mol/L) e a reação foi mantida a temperatura ambiente e agitação magnética por 12 h. O produto da reação foi lavado conforme descrito no item 4.2.2. O esquema da reação é mostrado na FIGURA 17, em que é demonstrado para o derivado de imidazol API.

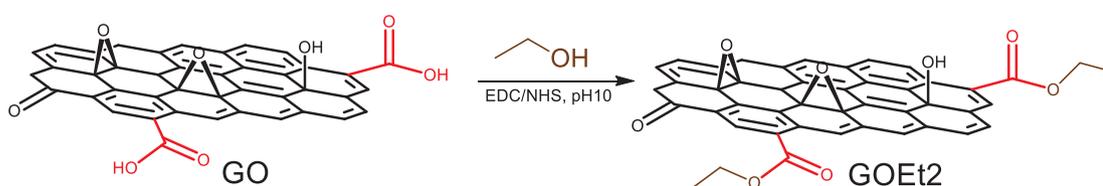
Para obter GOIMZ2EDA1 (FIGURA 17-B), foram usados 25 mg do GOIMZ2 que foram dispersos em 20 mL utilizando um banho de ultrassom por 2 h por dia, por 4 dias. Essa dispersão foi movida a um balão reacional de 100 mL, ao qual foram adicionados 4,4 mmol de EDA (0,29 mL), após a adição o pH do meio foi ajustado a 10 utilizando KOH concentrado e a reação foi mantida sob agitação magnética por 6 h à 60° C, utilizando um banho de óleo. Ao final da reação o produto foi lavado conforme descrito anteriormente.

Para a realização bifuncionalização *one pot* (GOIMZ1EDA1), foi adicionado a um balão reacional 20 mL de uma dispersão de GO de 4 mg/mL, nele adicionou-se 3 mmol de API (0,36 mL) e 4,4 mmol de EDA (0,29 mL). O pH dessa mistura foi ajustado a pH 10 utilizando uma solução de NaOH 4 mol/L e HCl 1 mol/L. Após esse ajuste, a dispersão foi mantida em agitação magnética e com temperatura controlada, utilizando banho de óleo, a 60 °C por 6 h. A reação foi encerrada pela adição de etanol. Com a reação finalizada o produto obtido foi um sólido preto similar ao GO. Após a funcionalização o produto foi lavado conforme os outros processos.

4.2.5 Bloqueio dos ácidos carboxílicos

O bloqueio dos ácidos carboxílicos do GO é feito com objetivo de compreender a influência dele nas reações de neutralização de OP. Dessa forma, foi preparada uma amostra de GO com os ácidos bloqueados com um grupo etila numa reação de esterificação (FIGURA 18).

FIGURA 18 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM ETANOL PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.



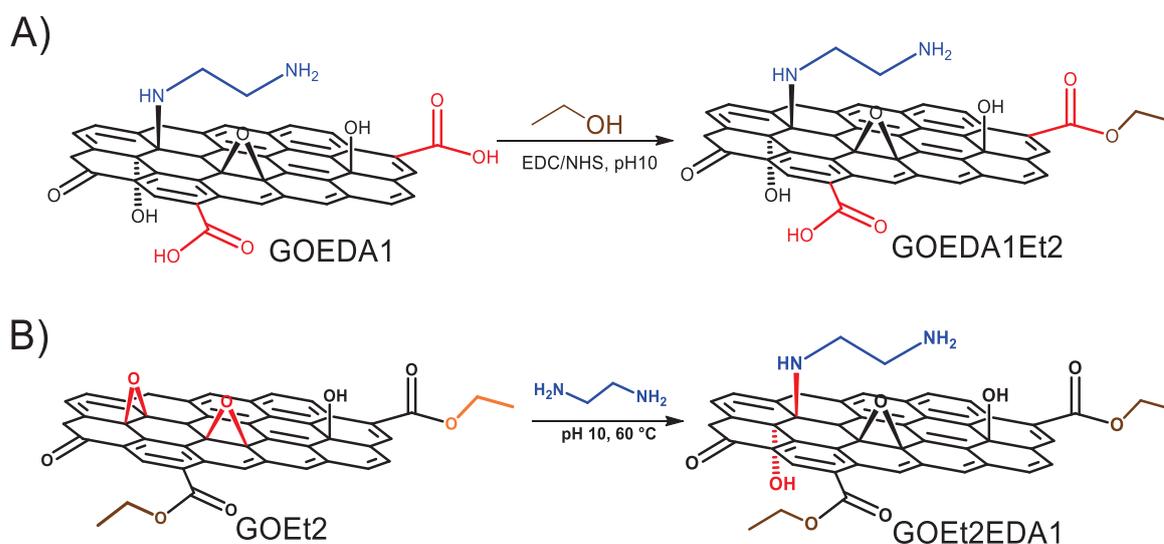
FONTE: o autor (2024)

A reação ocorreu em um balão de fundo redondo de 100 mL contendo 20 mL de uma dispersão de GO (1 mg/ml), a ela foram adicionados 0,68 g (5,91 mmol) de NHS e 1,14 g (5.94 mmol) de EDC. Essa dispersão foi mantida em temperatura

próxima a 0 °C com auxílio de banho de gelo por 1 h, após esse tempo a reação se manteve a reação a temperatura ambiente por mais 1 h. Então foi adicionada 4,4 mmol de EtOH (0,26 mL) e a reação continuou a temperatura ambiente e agitação magnética por 12 h. Ao final da reação produto foi lavado como descrito anteriormente e essa amostra foi chamada de GOEt2.

As reações de bifuncionalização do GO envolvendo o bloqueio dos ácidos carboxílicos também foram realizadas frente a duas abordagens diferentes (FIGURA 19). Assim como no tópico anterior, quando o EDA é ancorado nos epóxidos antes da adição de um grupo nos ácidos, pode ocorrer a reticulação das folhas devido as reações simultâneas de bloqueio com etanol e ligação da amina previamente ancorada.

FIGURA 19 - A) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DO GOEDA1 COM ETANOL PELOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. B) REAÇÃO DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DO GOET2 COM EDA PELOS EPÓXIDOS.



FONTE: O autor (2024).

Na primeira abordagem, foi realizada a funcionalização do GO com EDA nos epóxidos (GOEDA1) e em sequência foi realizada a reação de bloqueio dos ácidos carboxílicos com etanol (FIGURA 19-A). Nessa reação, 20 mg do material GOEDA1 foram dispersos em 20 mL de água ultrapura com auxílio de um ultrassom de banho por 2 h por dia, durante quatro dias. Essa dispersão foi movida para um balão de fundo redondo de 100 mL, ao qual foram adicionados 0,68 g (5,91 mmol) de NHS e 1,14 g (5,94 mmol) de EDC. Essa dispersão foi mantida em temperatura próxima a 0 °C por

1 h utilizando banho de gelo, após essa hora a reação foi mantida por 1 h a temperatura e sequentemente foi adicionado 4,4 mmol (0,26 mL) de etanol absoluto e o pH do meio foi ajustado a 10 utilizando NaOH concentrado. A reação manteve-se em agitação magnética por 12 h em temperatura ambiente. O produto dessa reação foi lavado utilizando o mesmo processo de lavagem descrito no item 4.2.2. O produto foi chamado de GOEDA1Et2.

Na abordagem em que a ordem de ancoramento foi alterado, realizou-se primeiro o bloqueio dos ácidos carboxílicos com etanol (GOEt2) e em sequência foi feita a reação de bifuncionalização com EDA pelos epóxidos (FIGURA 19-B). Para isso o material GOEt2 foi disperso utilizando um banho de ultrassom 2 h por dia, por 4 dias. Essa dispersão foi movida a um balão de 100 mL, ao qual foi adicionado 4,4 mmol de EDA (0,29 mL), o pH do meio foi ajustado a 10 com NaOH concentrado e a reação foi mantida sob agitação magnética por 6 h à 60° C, utilizando um banho de óleo. Ao final da reação o produto foi lavado conforme descrito anteriormente. Esse produto foi chamado de GOEt2EDA1.

4.2.6 Caracterização dos materiais

Titulação potenciométrica: as titulações foram realizadas no laboratório do Grupo de Catálise e Cinética da UFPR (GCC/UFPR). A realização das titulações se deu pelo uso de aproximadamente 3 mg de cada material na forma de pó em 25 mL de água. O meio foi mantido a 25 °C utilizando um banho termostático. O pH do meio foi inicialmente ajustado até 3,9 utilizando HCl (1 mol/L) e os incrementos de pH ocorreram, sob agitação, por adições controladas de KOH padronizado. Esses resultados foram analisados utilizando software BEST7⁵⁰, que torna possível obter os valores de pKa's de cada grupo funcional existente nas amostras mesmo que em concentrações muito pequenas.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram feitas no Grupo de Química de Materiais do Departamento de Química da UFPR (GQM/UFPR), 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. Essas análises elucidam a funcionalização dos materiais a partir

do aparecimento/desaparecimento de bandas e avaliando a modificação de suas intensidades relativas e deslocamentos.

Análise termogravimétrica (TGA): As análises de TGA foram realizadas no Grupo de Química de Materiais do Departamento de Química da UFPR (GQM/UFPR), com o uso do equipamento TGA -DSC TA Instruments, Modelo: SDT Q600. Nas análises foram utilizados 3 mg de amostra e foi realizado uma isoterma de 1 h em 70 °C, para remover a água residual, em sequência ocorreram incrementos de temperatura de 5 °C/min até o máximo de 1000 °C.

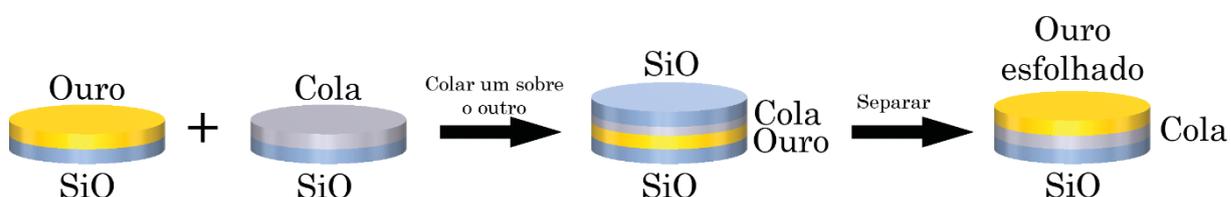
Análise elementar (CHNS): O equipamento utilizado foi o equipamento Analisador CHNS - Vario Micro Cube (elementar), do Laboratório de Química de Polímeros e Síntese Orgânica do Departamento de química da UFPR (LEQUIPE/UFPR). As análises foram realizadas em duplicatas, com 2 mg de amostra cada e foram utilizados 70 s de O₂. A análise determina a quantidade porcentual de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, foi utilizado os dados de resíduo obtidos da TGA para determinar a quantidade de oxigênio.

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 μ m 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.

Microscopia de força atômica acoplada com espectroscopia no infravermelho (AFM-IR): As imagens de AFM-IR foram adquiridas no laboratório do grupo de NanoGeoBiologia do Globe Institut na Universidade de Copenhagen. Utilizando um equipamento nanoIR2 (AFM-IR) da Anasys Instruments, Inc. A técnica permite a obtenção de mapas topográficos combinados com mapas de intensidade de um comprimento de onda específico. Para isso a sonda utilizada foi revestida com ouro, tendo aproximadamente 20 nm de espessura, e os substratos utilizados foram de óxido de silício e de ouro recentemente esfolhado, em um procedimento detalhado na FIGURA 20. Foi realizada uma calibração do fundo infravermelho (IR) e o alinhamento do laser para alcançar uma resposta otimizada. Para os espectros de IR, os dados foram adquiridos na faixa de $1300\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, com resolução de $4\text{ cm}^{-1}/\text{ponto}$ e uma média de 128 varreduras. Para obter os mapeamentos de IR, a taxa de varredura do AFM foi reduzida para 0,1 Hz, com uma média de 16 varreduras.

FIGURA 20- PROCESSO DE OBTENÇÃO DO SUBSTRATO DE OURO ESFOLHADO.



FONTE: o autor (2025).

4.2.7 Estudos cinéticos

Todos os estudos foram realizados no laboratório do Grupo de Catálise e Cinética da UFPR (GCC/UFPR), utilizando o espectrofotômetro Agilent Cary 60, a temperatura foi constante a $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando o termoshaker (Kasvi).

A atividade catalítica foi investigada utilizando $10\text{ }\mu\text{L}$ do substrato modelo DEDNPP (10^{-3} mol/L em acetonitrila) adicionado ao meio reacional tamponado ($0,001\text{ mol/L}$ de KHCO_3), de 2 mL em pH 8,5. Foi retirado $1,5\text{ mL}$ dessa solução para uma cubeta de quartzo para a obtenção de um espectro na faixa $200\text{ a }800\text{ nm}$, correspondente ao tempo 0 min da reação. O volume da cubeta foi devolvido e aproximadamente $1,8\text{ mg}$ de catalisador foram adicionados, induzindo uma cinética

de reação de pseudo-primeira ordem. Um dos produtos da reação de desfosforilação é o 2,4-DNP, que tem uma das bandas de absorção em 400 nm.

Após obtenção do espectro do primeiro ponto, o conteúdo da cubeta foi movido novamente ao meio reacional, onde ele foi agitado utilizando o termoshaker (1000 RPM a 21 °C) por 20 min e após isso foi centrifugada por 30 min (7200 rpm). Ao final da centrifugação 1,5 mL do meio reacional foi transferido a uma cubeta de quartzo para realizar a varredura no espectrofotômetro novamente, ao final da varredura esses 1,5 mL foram devolvidos ao meio reacional. Esse processo foi repetido até ser constatado o final da reação.

Os parâmetros cinéticos da reação foram determinados por meio de gráficos de absorbância em 400 nm versus tempo utilizando o software Origin 9.0 e ajustados pela Equação 1 (onde A é a absorbância no tempo t ; A_0 é a absorbância em $t=0$; A_∞ é a absorbância no infinito e k_{obs} é a constante de velocidade observada para a cinética de pseudo-primeira ordem). Essa equação é obtida pela lei de velocidade integrada de 1º ordem, substituindo a concentração pela absorbância, utilizando para isso a Lei de Lambert-Beer.

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

Para a construção de um perfil de pH das amostras, foi feito o estudo cinético em diversos pH's, variando de 7 a 11; utilizando tampão bicarbonato (0,01 mol/L) para os valores de pH de 8 a 11 e tampão fosfato (0,01 mol/L) para os pH's 7,0 e 7,5. Os dados foram usados para construir um gráfico que relaciona a constante de velocidade observada (k_{obs}) com o pH.

Os estudos de reciclagem do catalisador foram feitos a partir de cinco ciclos de uso de uma mesma amostra já utilizada na reação de neutralização com uma nova adição de DEDNPP (10^{-3} mol/L) a cada ciclo. Entre cada um dos usos foi realizada cinco lavagens da amostra utilizando água ultra pura.

Além da reciclagem, para avaliar a seletividade e o reaproveitamento dos catalisadores foram avaliadas se ocorreria a reação do material com o DNCB (10^{-3} mol/L) ou uma adsorção do 2,4-DNP (10^{-3} mol/L). A reação com o DNCB é feita para confirmar se ocorre ou não um ataque do nucleófilo ao carbono aromático e o estudo com o 2,4-DNP é feito para avaliar se o produto de degradação do DEDNPP pode adsorver significativamente nos materiais. Esses estudos seguem uma metodologia similar a utilizada nas reações com o DEDNPP, porém esses dois estudos foram

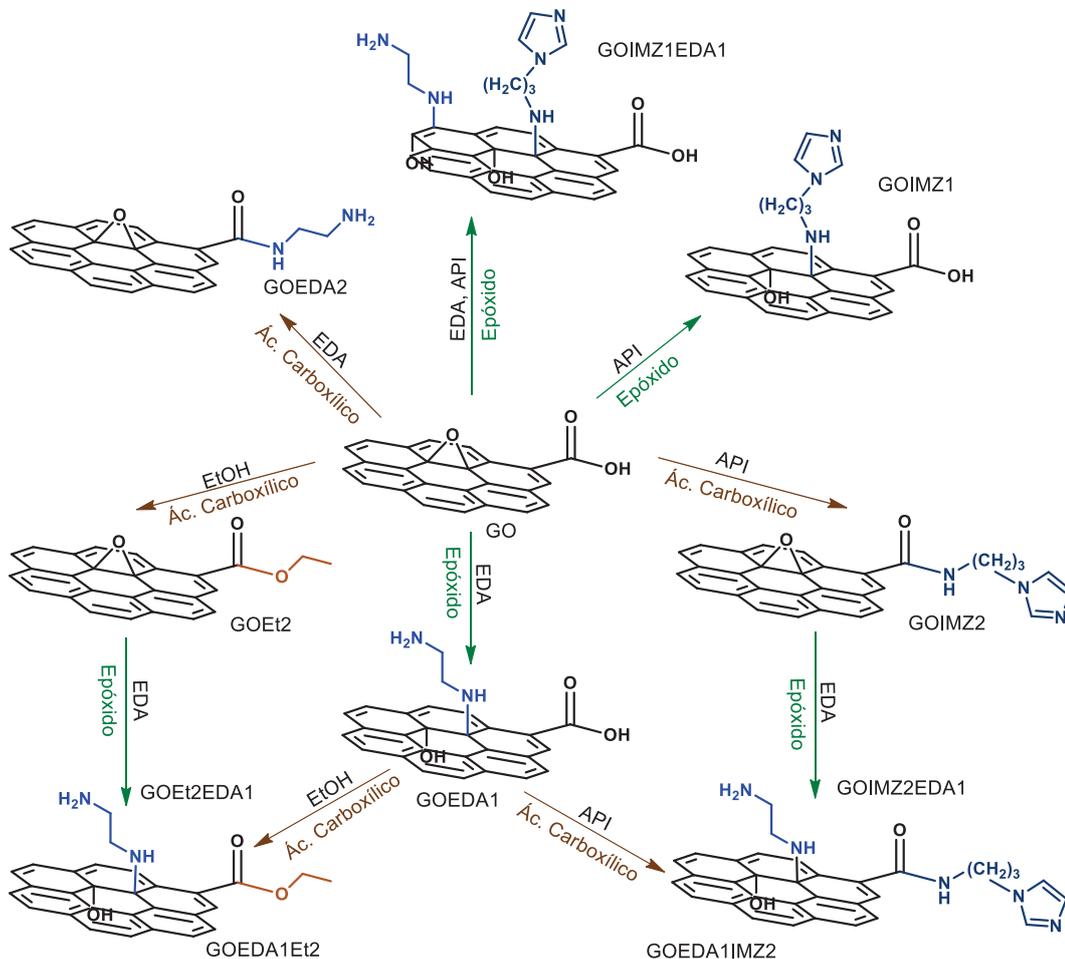
acompanhados no decorrer de 72 h, em pH 9,0 e também em concentração de 10^{-3} mol /L.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS: FUNCIONALIZAÇÃO

Foram realizadas funcionalizações no GO pelos epóxidos com EDA (GOEDA1) ou API (GOIMZ1), também pelo ancoramento de EDA, API ou etanol nos ácidos carboxílicos (GOEDA2, GOIMZ2, GOEt2). O GO também foi bifuncionalizado com esses grupos em duas rotas diferentes, uma adicionando o EDA antes nos epóxidos e depois o API ou etanol nos ácidos (GOEDA1 IMZ2 e GOEDA1Et2) e outra rota começando pela adição nos ácidos depois nos epóxidos (GOIMZ2EDA1 e GOEt2IMZ1). Também foi feito um material bifuncionalizado nos epóxidos com EDA e API em uma única etapa (GOIMZ1EDA1). Desses materiais, nove deles são inéditos, sendo apenas o GOIMZ2 já reportado em literatura.

FIGURA 21 - REAÇÕES DE MONO E BIFUNCIONALIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE GO.



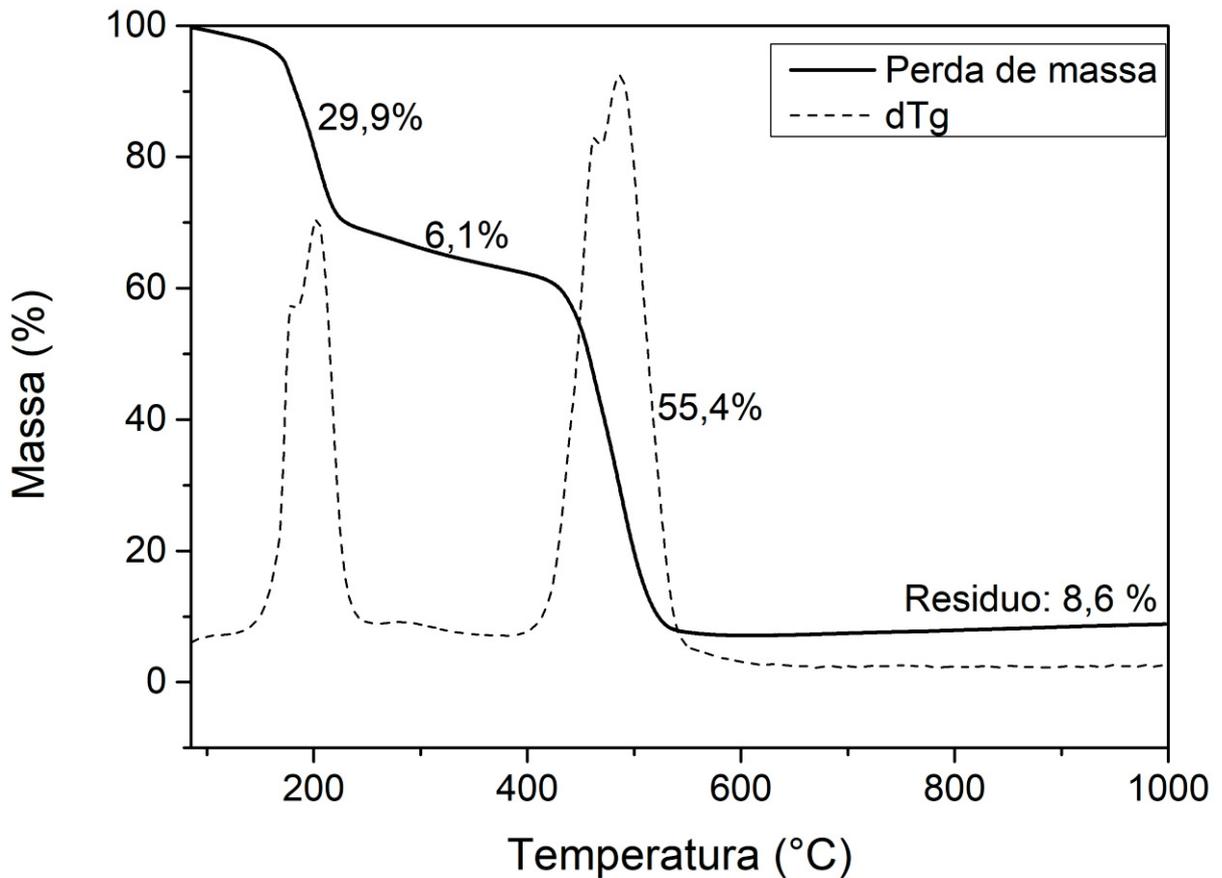
FONTE: o autor (2024).

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICAS

A análise termogravimétrica possibilita compreender como a amostra se decompõe com a temperatura, através do acompanhamento da massa perdida em função da formação de subprodutos gasosos. Nas amostras de GO e derivados, normalmente é esperado que os grupos funcionais oxigenados e nitrogenados se decomponham em temperaturas menores que a relacionada ao esqueleto carbonáceo. Usualmente a TGA é utilizada para estimar a funcionalização dos materiais, uma vez que os eventos de perda de massa de grupos oxigenados acontecem em diferentes temperaturas.

Na FIGURA 22 são mostrados os resultados obtidos na termogravimetria do GO. É conhecido que a primeira perda encontrada na análise do GO é atribuída a grupos oxigenados, por eles serem melhores grupos de saída em altas temperaturas, fato que ocorreu na temperatura de 217 °C na amostra sintetizada de GO^{14,41}. Essa perda foi de 29,9 % e por isso aproximadamente um terço da estrutura inicial do material é composta por grupos oxigenados. O GO também possui outro evento de perda de massa muito característico, referente ao seu esqueleto carbonáceo, essa foi encontrada em 487 °C (FIGURA 22)^{14,41}. Como o experimento é realizado em atmosfera de ar sintético (oxidativa), tanto os grupos oxigenados como o esqueleto carbonáceo são expelidos após seus eventos de perda de massa. Dessa forma, com o baixo resíduo no final da corrida, concluiu-se que os processos de lavagem que foram realizados no GO foi efetivo. A origem desse resíduo pode ser explicada pelo manganês residual da síntese de Hummers ou por algum artefato do preparo de amostra.

FIGURA 22 - TGA DO GO. A LINHA TRACEJADA REPRESENTA A DTG DA CURVA

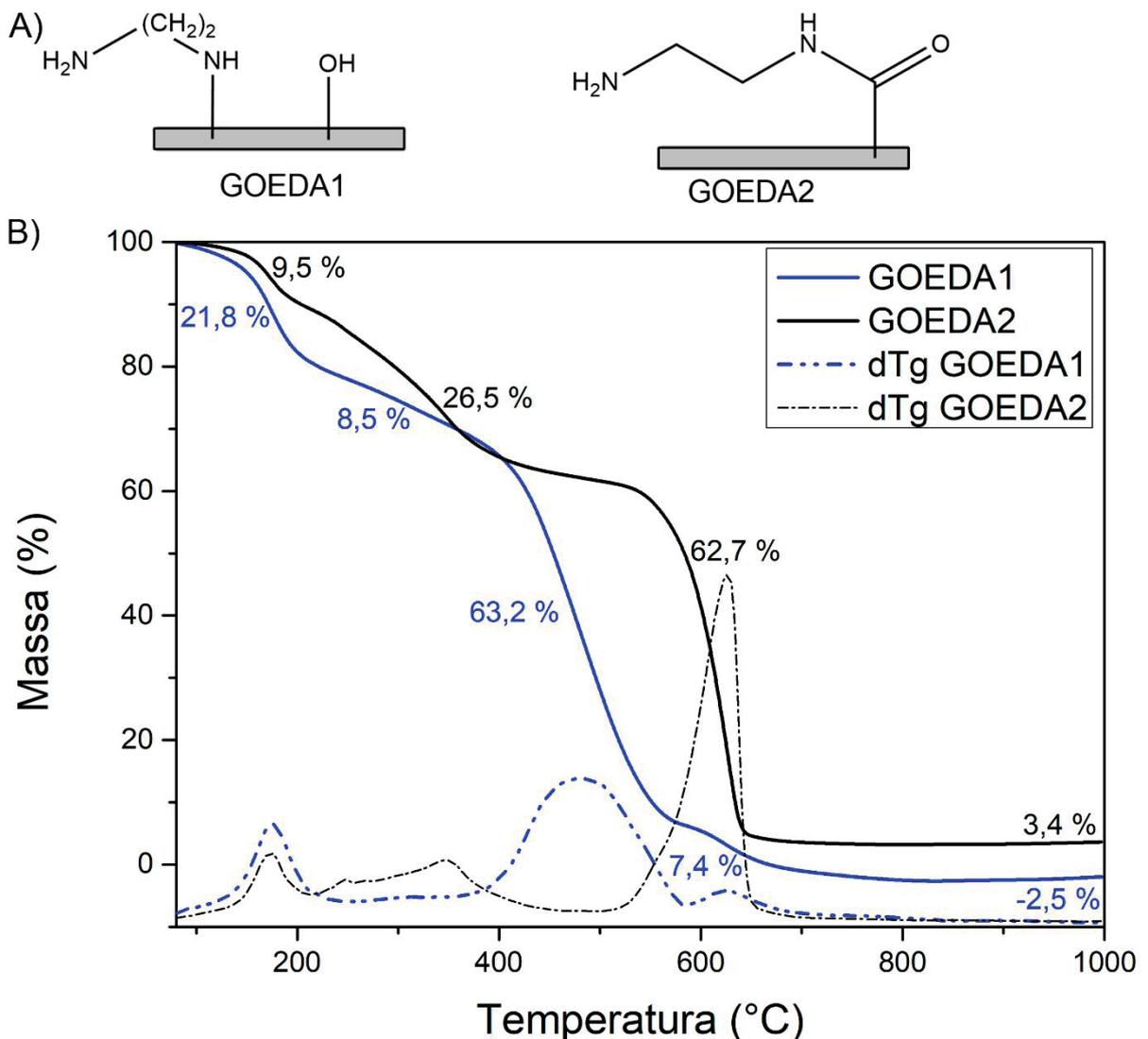


FONTE: o autor (2024).

As amostras modificadas com EDA pelos epóxidos (GOEDA1) e pelos ácidos carboxílicos (GOEDA2) foram analisadas por termogravimetria e os resultados estão disponíveis na FIGURA 23. O primeiro evento de perda de massa dessas duas amostras é referente aos grupos oxigenados: para a amostra GOEDA1 a perda foi de 21,8 % e a GOEDA2 teve uma perda de 9,5 %, sendo as duas em 175 °C. A diferença desses valores com os obtidos para o GO, indicam que houve a funcionalização, que pode ser constatada pela diferença da perda de massa de 29% para 21,8 e 9,5 %, que mostra que tem uma menor quantidade de grupos oxigenados nesses materiais em relação ao GO. O evento de perda seguinte, ocorreu em 482 °C para o GOEDA1 com perda de 8,5 %, uma perda bem menor quando comparada com a amostra GOEDA2, que perdeu 26,5% em 345 °C. Esse segundo evento é associado aos grupos nitrogenados e grupos oxigenados restantes e está diretamente vinculada aos grupos funcionalizados visto que essa perda está ausente no TGA do GO. Dessa

forma pode-se constatar que a amostra funcionalizada pelos epóxidos foi bem menos funcionalizada que a que teve o EDA ancorado nos ácidos, é importante ressaltar que a baixa funcionalização pelos epóxidos já é esperada^{41,42}. O terceiro evento de perda de massa das duas amostras é relativo ao esqueleto carbonáceo, sendo que a temperatura que esses eventos aconteceram variaram muito entre essas duas amostras. Para o GOEDA1, foi perdido 63,2 % da massa em 485 °C, enquanto para o GOEDA2 ela ocorreu em 623 °C, mostrando a diferença da estabilidade térmica dos dois materiais. A amostra GOEDA1 apresentou um quarto evento de perda de massa, referente a 7,4 % em 623 °C, que pode estar relacionado a redução do esqueleto carbonáceo e reestruturação uma rede de carbonos sp^2 .

FIGURA 23 – A) REPRESENTAÇÃO DO GOEDA1 E GOEDA2. B) TGA DO GOEDA1 E GOEDA2. A LINHA TRACEJADA REPRESENTA A DTG DA CURVA DE CADA MATERIAL.



Os dois materiais tiveram um resíduo menor que o obtido para o GO, isso provavelmente se deve a parte do manganês residual ter sido eliminado durante o processo de lavagem após a síntese dessas amostras. Esses experimentos também mostraram o aumento da estabilidade térmica do GOEDA1 e do GOEDA2 em relação ao GO, com um aumento de aproximadamente 136 °C, já sendo outro indicativo de funcionalização^{14,41}. A TABELA 1 resume as atribuições realizadas para o GOEDA1, GOEDA2 e sua comparação com o GO.

TABELA 1 - COMPARAÇÃO DAS FAIXAS DE TEMPERATURA DOS EVENTOS DE PERDA DE MASSA E PORCENTAGEM PERDIDA PARA OS MATERIAIS MONOFUNCCIONALIZADOS.

	Amostra			Atribuição
	GO	GOEDA1	GOEDA2	
T (°C) / Perda de massa (%)	129-242 / 29,9	92-246 / 21,8	92-211 / 9,5-	Grupos oxigenados
	-	246-368 / 8,5	273-480 / 26,5	Funcionalização e demais grupos oxigenados
	390-603 / 54,4	362-582 / 63,2	480-699 / 62,7	Esqueleto carbonáceo
	-	582-700 / 7,4	-	Rede Csp ²

*Dados em vermelho são referentes a faixa de temperatura e dados em azul são relacionados a porcentagem de massa perdida.

FONTE: o autor (2025).

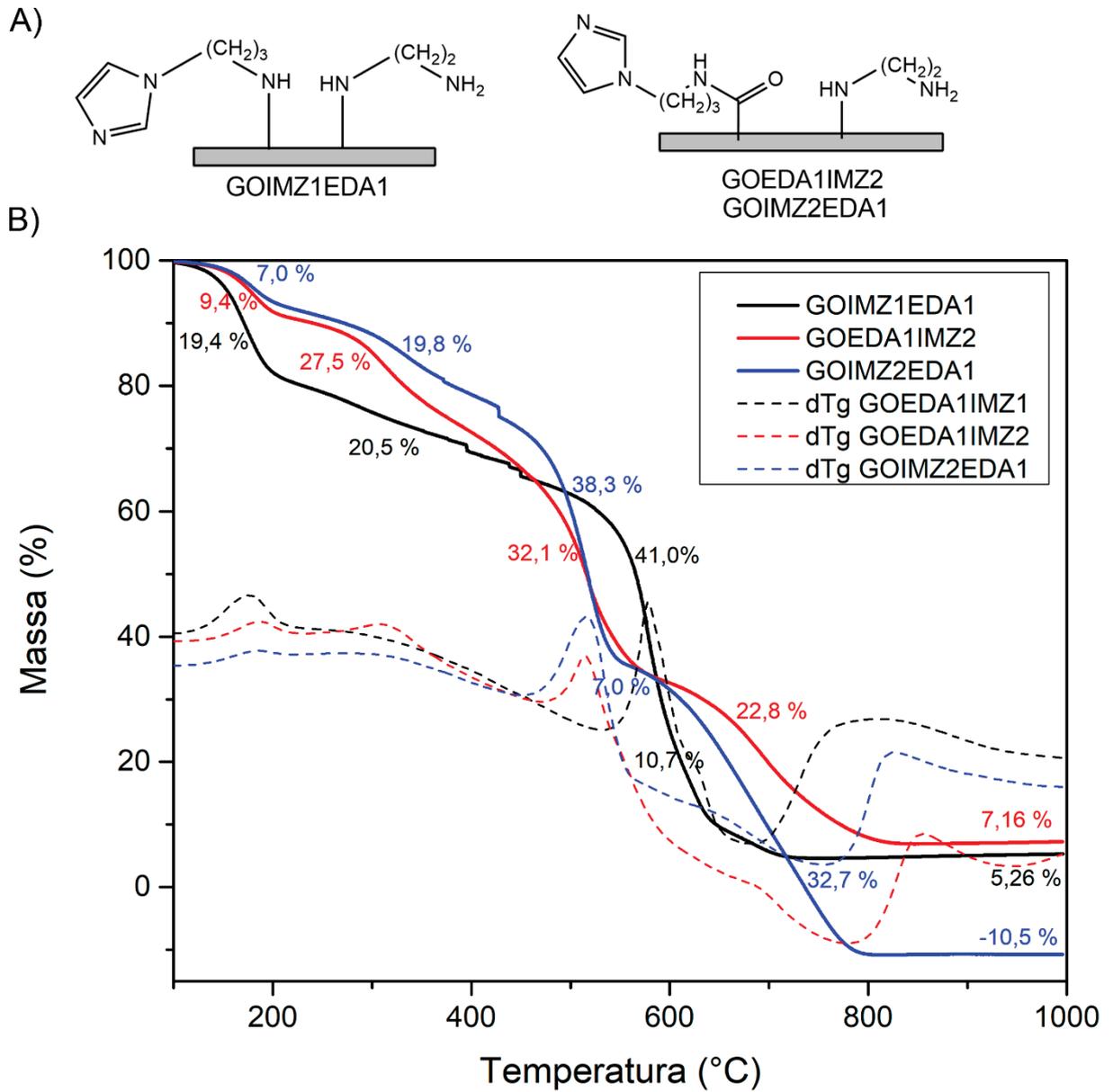
As três amostras bifuncionalizadas com EDA e API também foram analisadas por termogravimetria (FIGURA 24). O primeiro evento de perda de massa, referente aos grupos oxigenados, ocorreu num intervalo de temperatura muito próxima entre as três, a que teve a maior perda foi a amostra bifuncionalizadas simultaneamente com EDA e API pelos epóxidos (GOIMZ1EDA1), perdendo 19,4 % de massa entre 103 e 221 °C. Em sequência foi a amostra funcionalizada primeiro com EDA pelos epóxidos e depois com API nos ácidos carboxílicos (GOEDA1IMZ2), com uma perda de 9,4 % de grupos oxigenados. O material bifuncionalizado primeiro pelos ácidos com API e depois pelos epóxidos com EDA (GOIMZ2EDA1) teve uma perda de 7,0 % de massa nessa região. Como essa perda é atribuída a grupos oxigenados, isso mostra que o GOEDA1IMZ1 é o que manteve a maior parte desses grupos após a funcionalização.

O segundo evento de perda de massa dessas amostras (TABELA 2) pode ser associado aos últimos grupos oxigenados presentes juntamente aos grupos nitrogenados ancorados, porém sem possibilitar a diferenciação entre eles. O GOIMZ1EDA1 e o GOIMZ2EDA1 perderam uma quantidade muito próxima de massa 20,5 e 19,8 % respectivamente, enquanto isso o GOEDA1IMZ2 teve uma perda de 27,5 %. Dessa forma o GOEDA1IMZ2 provavelmente tem um grau de funcionalização maior que os outros materiais bifuncionalizados. Porém, da mesma forma que para a amostra monofuncionalizada com EDA pelos epóxidos, ocorreram mudanças no evento de perda de massa do esqueleto carbonáceo, que pode ser atribuído ao ancoramento nos grupos no plano basal.

Na região que usualmente é atribuída a perda de massa ao esqueleto do material, os materiais GOEDA1IMZ2 e GOIMZ2EDA1 apresentaram dois eventos de perda de massa de 32,1 e 28,3% respectivamente, em 520 °C e outra perda, de 22,8 e 7% próximo a 630 °C. O evento em 520 °C foi atribuído ao esqueleto carbonáceo desses materiais, já a a perda em 630 °C a reestruturação da rede de carbonos sp². O aumento da rede de carbonos sp² pode ser decorrente dos dois processos de síntese em que o material foi submetido, indicando que o maior número de etapas pode gerar mudanças acumulativas no esqueleto carbonáceo. O material GOIMZ1EDA1 também apresentou esses dois eventos, porém em temperaturas diferentes, uma grande perda de 41 % em 577 °C e uma menor, de 10,7% em 630 °C. A perda de massa de 41 % também foi atribuída ao esqueleto carbonáceo, porém com um incremento de estabilidade térmica se comparado ao GO e outras amostras bifuncionalizadas. O outro evento encontrado, próximo a 630 °C, também pode ser atribuído formação da rede sp², porém em um grau bem menor e mais próximo ao encontrado para a amostra monofuncionalizada pelos epóxidos (7,4 %). O resíduo obtido nos três materiais ficou no limite desejado (menor que 10%).

Comparando essas amostras com os materiais monofuncionalizados precursores, novos eventos de perda de massa foram identificados. As amostras funcionalizadas com EDA pelos epóxidos (GOEDA1) e pelos ácidos (GOEDA2), apresentaram três eventos de perda de massa, enquanto os materiais GOIMZ1EDA1 e GOEDA1IMZ2 tiveram quatro eventos e o GOIMZ2EDA1 apresentou cinco. Esse incremento nos eventos de perda de massa pode ser relacionado ao ancoramento de diferentes grupos no material, indicando que a bifuncionalização foi bem sucedida.

FIGURA 24 - A) REPRESENTAÇÃO DO GOIMZ1EDA1, GOEDA1IMZ2 E GOIMZ2EDA1. B) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO GOIMZ1EDA1, GOEDA1IMZ2 E GOIMZ2EDA1. A LINHA TRACEJADA REPRESENTA A DTG DA CURVA DE CADA MATERIAL.



FONTE: o autor (2025).

TABELA 2 - COMPARAÇÃO DAS FAIXAS DE TEMPERATURA DOS EVENTOS DE PERDA DE MASSA E PORCENTAGEM PERDIDA PARA OS MATERIAIS BIFUNCIONALIZADOS COM EDA E API.

	Amostra			Atribuição
	GOIMZ1EDA1	GOEDA1IMZ2	GOIMZ2EDA1	
T (°C) / Perda de massa (%)	103-221 / 19,4	120/228 / 9,4	112/238 / 7,0	Grupos oxigenados
	230/433 / 20,5	228/471 / 27,5	238/448 / 19,8	Funcionalização e demais grupos oxigenados
	433/609 / 41	471/629 / 32,1	448/566 / 38,3	Esqueleto carbonáceo
	609/677 / 10,7	629/777 / 22,8	566/609 / 7,0	Rede Csp ²
			609/758 / 32,7	

*Dados em vermelho são referentes a faixa de temperatura e dados em azul são relacionados a porcentagem de massa perdida.

FONTE: o autor (2025).

As amostras que tiveram os ácidos bloqueados por esterificação (GOEt2) e a amostra funcionalizada com EDA e depois com ácidos bloqueados (GOEDA1Et2) foram estudadas (FIGURA 25). No evento de perda de massa dessas amostras atribuído aos grupos oxigenados (TABELA 3) em 165 °C o GOEt2 teve uma grande perda, de 25,0 %, já o material GOEDA1Et2 teve uma perda muito menor, de 7,8 %. O próximo evento foi caracterizado por uma grande perda de massa (30,3 %) do GOEDA1Et2 em 344 °C, enquanto os outros materiais tiveram perdas menores, de 8,7 e 13,8, para o GOEt2EDA1 e GOEt2 respectivamente. Essa diferença pode ser atribuída as etilas e do EDA no GOEDA1Et2, enquanto isso, no GOEt2EDA1, o evento de perda relativo aos grupos nitrogenados ocorreu próximo a 490 °C.

Na região relativa ao esqueleto carbonáceo, o GOEt2 e o GOEt2EDA1 tiveram novamente um comportamento muito similar, onde os dois materiais tiveram perdas próximas a 555 °C relativas ao esqueleto carbonáceo. Eles mostraram uma estabilidade térmica maior do que o outro material bifuncionalizado com ácidos bloqueados (GOEDA1Et2), que teve a perda de massa do esqueleto próximo a 505 °C. Além disso o GOEDA1Et2 indicou também uma reestruturação dos carbonos sp²,

sendo a menor entre esse grupo de materiais, representando 2,2 % da massa. Nos nanomateriais GOEt2 e GOEt2 EDA1, esses eventos representaram 16,6 e 11,3 % respectivamente.

FIGURA 25 - A) REPRESENTAÇÃO DO GOET2 E GOEDA1ET2. B) TGA DO GOET2 E GOEDA1ET2. A LINHA TRACEJADA REPRESENTA A DTG DA CURVA DE CADA MATERIAL.

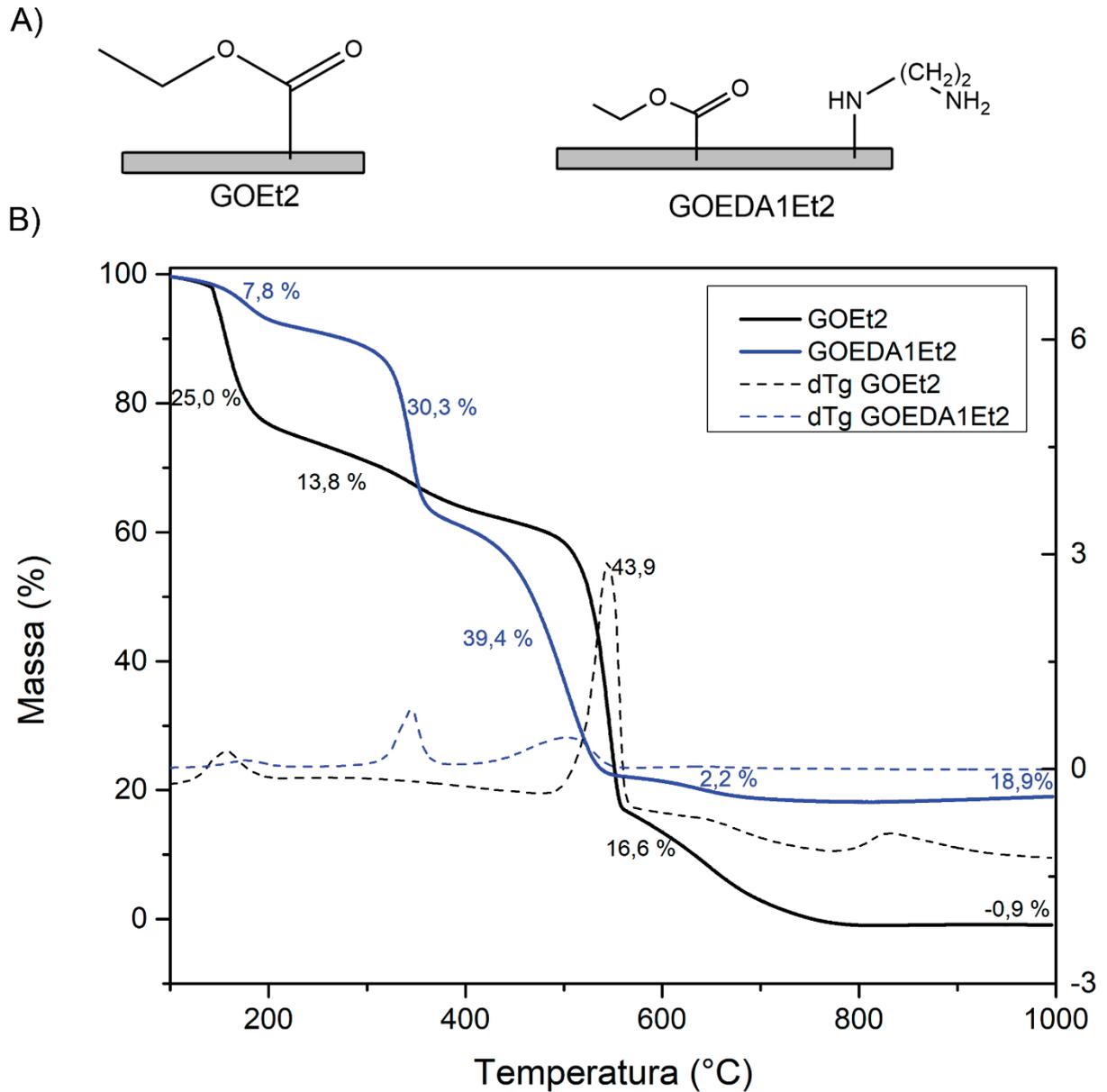


TABELA 3 - COMPARAÇÃO DAS FAIXAS DE TEMPERATURA DOS EVENTOS DE PERDA DE MASSA E PORCENTAGEM PERDIDA PARA OS MATERIAIS BIFUNCIONALIZADOS COM EDA E ÁCIDOS BLOQUEADOS.

	Amostra		Atribuição
	GOEt2	GOEDA1Et2	
T (°C) / Perda de massa (%)	108-202 / 25,0	135-217 / 7,8	Grupos oxigenados
	215-474 / 13,8	288-385 / 30,3	Funcionalização e demais grupos oxigenados
	474-574 / 43,9	411-552 / 39,4	Esqueleto carbonáceo
	574-774 / 16,6	552-680 / 2,2	Rede Csp ²

*Dados em vermelho são referentes a faixa de temperatura e dados em azul são relacionados a porcentagem de massa perdida.

FONTE: o autor (2025).

5.3 ANÁLISE ELEMENTAR CHNS

A determinação da porcentagem dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre nas amostras está disponível na TABELA 4. Esses resultados foram utilizados para obter o grau de funcionalização de cada material, a partir do aumento do valor encontrado para a quantidade de nitrogênio. A análise elementar CHNS fornece uma relação de massa do elemento em relação a massa total, não sendo possível diferenciar grupos funcionais diferentes numa mesma amostra.

TABELA 4 - PORCENTAGEM DE CADA ELEMENTO NA AMOSTRA OBTIDO POR CHNS. O VALOR DE RESÍDUO FOI OBTIDO PELA TGA.

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Resíduo TGA (%)
GO	45±2,0	2,6±0,2	0,42±0,04	0,97±0,05	42±2	8,6
GOEDA1	49,9±0,3	2,9±0,2	4,1±0,2	0,27±0,04	42±1	0
GOEDA2	55,7±0,2	3,9±0,1	8,5±0,2	0,34±0,06	28±1	3,4
GOIMZ1	54,5±0,1	2,7±0,01	5,7±0,05	0,59±0,01	36,4±0,2	0
GOIMZ2	62,3±0,3	2,5±0,1	2,7±0,01	1,25±0,02	31,6±0,2	0
GOEt2	53,8±0,1	2,8±0,01	2,9±0,05	0,71±0,01	39,7±0,05	0
GOIMZ1EDA1	51,4±0,6	2,7±0,1	5,47±0,04	0,48±0,04	35,7±0,7	5,26
GOEDA1IMZ2	58,3±0,1	2,9±0,1	5,93±0,0	0,41±0,02	25,28±0,01	7,16
GOIMZ2EDA1	63,5±0,5	2,4±0,1	4,3±0,08	0,71±0,01	29,17±0,5	0
GOEDA1Et2	56,3±0,1	2,5±0,2	4,0±0,01	0,42±0,02	18,41±0,2	18,9
GOEt2EDA1	57,00±0,2	2,7±0,1	3,2±0,02	0,48±0,04	31,48±0,1	4,7

*O valor de resíduo foi obtido pela TGA.

FONTE: o autor (2025)

A determinação do grau de funcionalização se deu pela média obtida em duas análises. É importante lembrar que os grupos adicionados possuem quantidades diferentes de nitrogênio entre si, com o grupo EDA tendo 2 nitrogênios e o API 3. Além disso as amostras bifuncionalizadas possuem uma combinação desses grupos, que a análise elementar CHNS não consegue acessar. Por isso é comparada a quantidade total de nitrogênio em cada um dos materiais sintetizados.

As amostras monofuncionalizadas pelos epóxidos com EDA (GOEDA1) ou API (GOIMZ1) e pelos ácidos carboxílicos (GOEDA2 e GOIMZ2) mostram um aumento significativo na quantidade de nitrogênio após a funcionalização (FIGURA 26). Os materiais funcionalizados com EDA pelos epóxidos ou ácidos tiveram, respectivamente 4,1 e 8,5% de funcionalização. Já para os materiais funcionalizados com API, o grau de funcionalização ficou em 5,7 % pelos epóxidos e 2,7 % pelos ácidos carboxílicos. Dessa forma fica clara uma dependência não apenas da rota sintética, mas também da molécula a ser ancorada no GO.

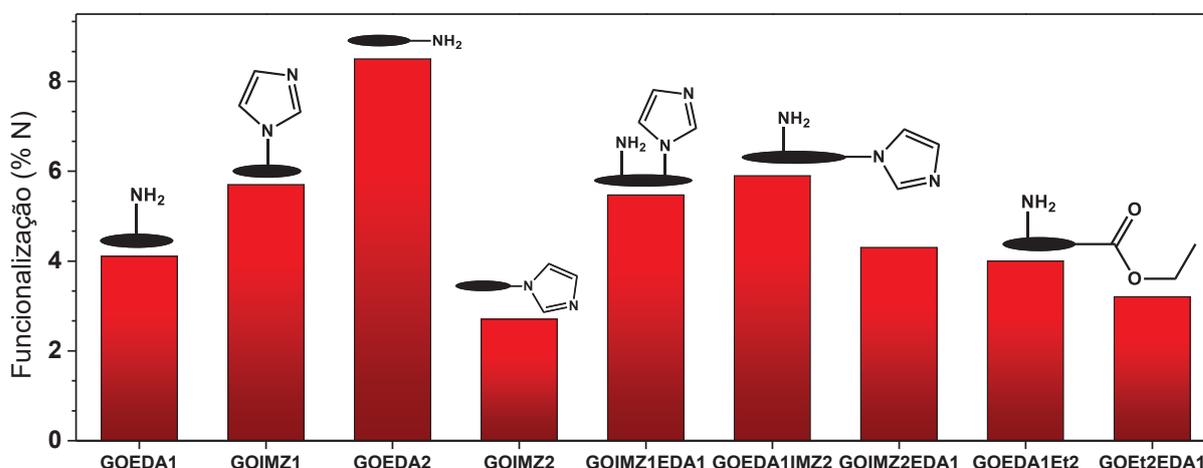
Agora comparando também as rotas de monofuncionalização em relação a quantidade de oxigênio. Nos materiais funcionalizadas pelos epóxidos (GOEDA1 e GOIMZ1), a quantidade de oxigênio muda pouco quando comparado ao que tinha

previamente no GO, podendo ser um indicativo que a reação realmente está ocorrendo pelos epóxidos. Isso pode ser justificado já que a reação tipo S_N2 do EDA ou API com o anel epóxido gera a abertura do anel e o oxigênio continua ligado ao GO. Mas comparando as amostras que foram funcionalizadas pelos ácidos carboxílicos (GOEDA2 e GOIMZ2) pode-se notar que ocorre uma diminuição mais significativa da quantidade de oxigênio. Nessas reações pelo ácido ocorre a formação de uma amida onde tinha previamente um ácido carboxílicos, dessa forma diminuindo a quantidade total de oxigênio na amostra, o que foi observado. Porém é preciso ressaltar que a quantidade de oxigênio por CHNS é aproximada, visto que é determinada indiretamente utilizando os dados de TGA.

Sobre os nanomateriais bifuncionalizados com EDA e API, os valores obtidos da quantidade de nitrogênio em cada um deles foi relativamente próxima (FIGURA 26). O que apresentou o maior grau de funcionalização foi funcionalizado inicialmente pelos epóxidos com EDA e depois pelos ácidos carboxílicos com API (GOEDA1IMZ2), tendo uma taxa de funcionalização de 5,93 %. O nanomaterial funcionalizado no sentido inverso, API pelos ácidos e depois EDA pelos epóxidos (GOIMZ2EDA1), teve a menor funcionalização entre os bifuncionalizados com esses grupos, sendo de 4,3 %. O material que foi bifuncionalizado em uma etapa pelos epóxidos com esses dois grupos, apresentou uma taxa de funcionalização de 5,47 %. Num geral todos os materiais bifuncionalizados apresentaram uma maior quantidade relativa de nitrogênio que os materiais precursores monofuncionalizados.

Os materiais bifuncionalizados, pelos ácidos carboxílicos na segunda etapa (GOEDA1IMZ2 e GOEDA1Et2) mostraram uma queda na quantidade de oxigênio na amostra, comparado ao GO. Já o material que foi bifuncionalizado pela rota de epóxidos não teve uma redução tão grande do percentual de oxigênio, sendo um indicativo que a reação S_N2 ocorreu da mesma forma como foi explicado para as amostras monofuncionalizadas pelos epóxidos.

FIGURA 26 - PORCENTAGEM DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS EM RELAÇÃO A PORCENTAGEM DE MASSA DE NITROGÊNIO OBTIDA PELA ANÁLISE DE CHNS.



FONTE: o autor (2025).

O bloqueio dos ácidos pela esterificação (GOEt2) pode ser indicado pelo aumento da quantidade de carbono na amostra, em relação ao GO. Esse material também apresentou uma quantidade significativa de nitrogênio, que pode ser proveniente de NHS ou EDC sobressalente da funcionalização. Em relação ao material bifuncionalizado com EDA pelos epóxidos e que sofreu a esterificação em seguida (GOEDA1Et2), apresentou 4,01 % de nitrogênio, quantidade encontrada foi muito similar ao seu precursor, o GOEDA1. O material que foi primeiro esterificado e depois teve o EDA ancorado (GOEt2EDA1) também apresentou valores um pouco menores que o GOEDA1, de 3,2 %, indicando que o bloqueio dos ácidos pode dificultar o ancoramento nos epóxidos. Nesses dois materiais bifuncionalizados ocorreu um grande aumento na quantidade de carbono total na amostra, junto da diminuição da massa de oxigênio nela. Isso pode ser relativo à massa total dos materiais ter aumento significativamente ou ser um indicativo que o GO sofreu uma leve redução devido aos processos de síntese.

Em geral, a análise elementar (CHNS) possibilitou obter o grau de funcionalização dos materiais monofuncionalizados e obter uma aproximação do grau de funcionalização dos materiais bifuncionalizados. Esses resultados foram essenciais para a caracterização de todos os materiais e para compreender como o grau de funcionalização pode afetar a catálise. Os materiais derivados do GO apresentados nesse trabalho possuem um baixo grau de funcionalização entre 3 e 4 %,

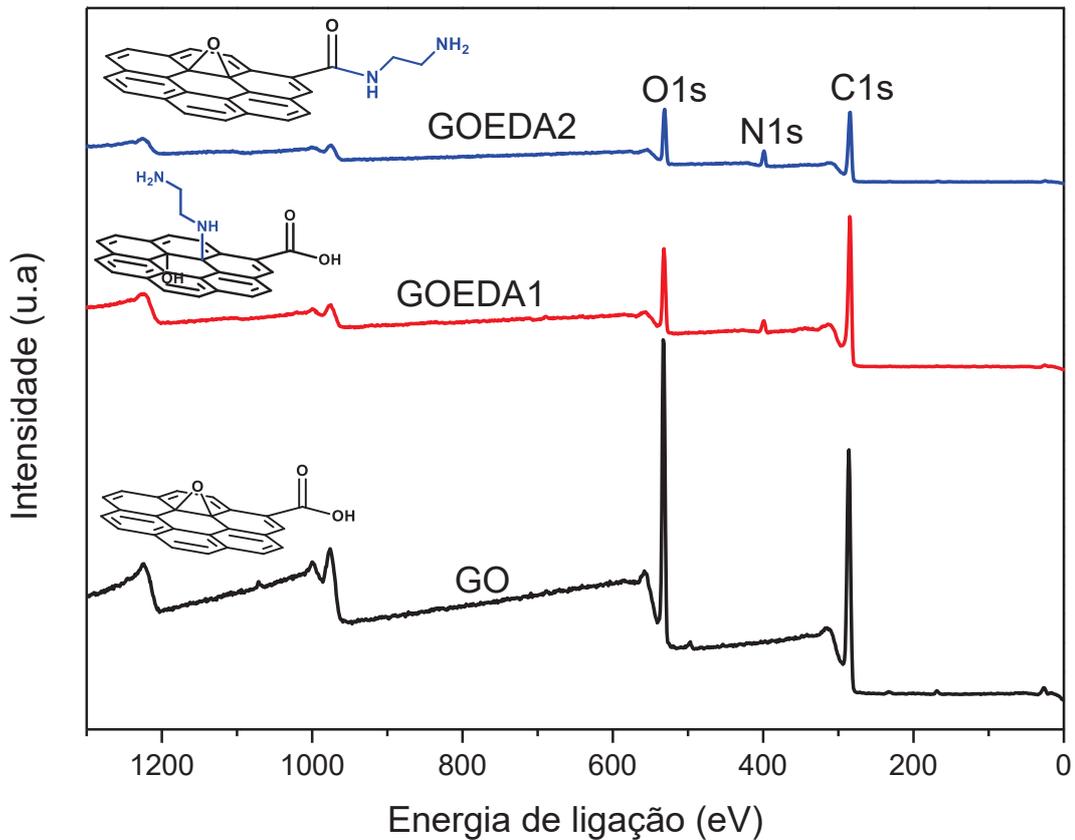
aproximadamente, o que faz com a determinação de algumas dessas amostras por técnicas mais convencionais, como a TGA, não seja possível.

5.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRONICA DE RAIOS X (XPS)

Foram analisados por XPS o GO e as amostras funcionalizadas com EDA pelos epóxidos (GOEDA1) e pelos ácidos carboxílicos (GOEDA2). Os espectros obtidos foram de baixa resolução do tipo *survey*, para determinar a quantidade de cada elemento nas amostras. Também se obteve espectros de alta resolução, que pela deconvolução das bandas é possível determinar os grupos funcionais e suas quantidades.

Nos espectros de baixa resolução (FIGURA 27) se observa duas regiões para o GO, referentes ao O1s (532 eV) e ao C1s (286 eV), as porcentagens atômicas desses elementos estão representadas na TABELA 5. Além disso os espectros das amostras GOEDA1 e GOEDA2 também mostraram uma região referente a nitrogênio, em aproximadamente 399 eV. Pela quantidade relativa de nitrogênio, é possível confirmar a funcionalização dos materiais e notar uma clara diferença da quantidade de funcionalização da amostra sintetizada pelos ácidos (GOEDA2) para a pelos epóxidos (GOEDA1), com o GOEDA2 apresentando aproximadamente o dobro da quantidade de nitrogênio em comparação ao GOEDA1^{41,51}.

FIGURA 27 – ESPECTROS DE XPS DE BAIXA RESOLUÇÃO OBTIDOS PARA O GO, GOEDA1 E GOEDA2.



FONTE: o autor (2025).

TABELA 5 – PORCENTAGEM ATOMICA DE CARBONO, OXIGÊNIO E NITROGÊNIO OBTIDO POR XPS.

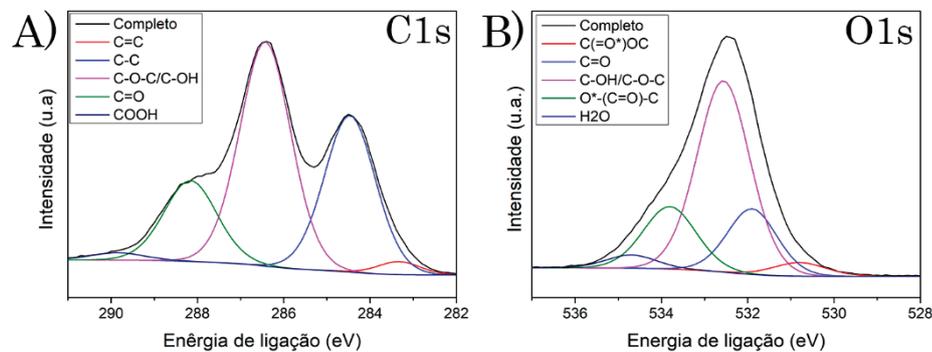
Material	C1s (%)	O1s (%)	N1s (%)
GO	69,9	30,1	x
GOEDA1	79,1	16,8	4,1
GOEDA2	71,4	20,2	8,4

FONTE: o autor (2025).

No espectro de C1s de alta resolução obtido para o GO (FIGURA 28-A) foi encontrada uma banda que pode ser deconvolvida em cinco outras bandas, cada uma referente a ligações do carbono^{14,41,52}. A primeira delas, em 283,3 eV é associada a ligação C=C, seguido da banda em 284,5 eV da ligação C-C, sendo essas duas relacionadas ao esqueleto carbonáceo do GO. As demais 3 bandas obtidas são relacionadas aos grupos oxigenados: em 286,4, 288,2 e 289,9 eV que são associadas respectivamente a ligação C-O (epóxidos e álcoois), C=O (cetonas e quinonas) e

COOH. Esses grupos também foram identificados no espectro de alta resolução de O1s (FIGURA 28-B). Nesse espectro, a curva obtida pode ser deconvolvida em cinco novas bandas, a primeira em 530,8 eV referente a ligação C=O de quinonas, seguido das bandas da ligação C=O de cetonas (531,9), de epóxidos e álcoois (532,6 eV), de ácido carboxílicos (533,8 eV) e por último uma relacionada a água adsorvida (534,7 eV). A TABELA 6 compila as atribuições desses espectros, junto com as respectivas quantidades^{14,41,51,52}.

FIGURA 28 – ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO A) DE CARBONO E B) OXIGÊNIO OBTIDOS PARA O GO.



FONTE: o autor (2025)

TABELA 6 – ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA O GO.

Elemento	Grupo funcional	Função orgânica	eV	%
Carbono	C=C	Hidrocarboneto	283,3	2,2
	C-C		284,5	32,4
	C-O	Epóxido/hidroxila	286,4	46,5
	C=O	Cetona/Quinona	288,2	17,3
	COOH	Ácido carboxílico	289,9	1,6
Oxigênio	C(=O*)OC	Quinona	530,8	3,9
	C=O	Cetona	531,9	18,0
	C-OH/C-O-C	Epóxido/hidroxila	532,6	56,0
	O*-(C=O)-C	Ácido carboxílico	533,8	18,3
	H ₂ O adsorvida	-	534,7	3,7

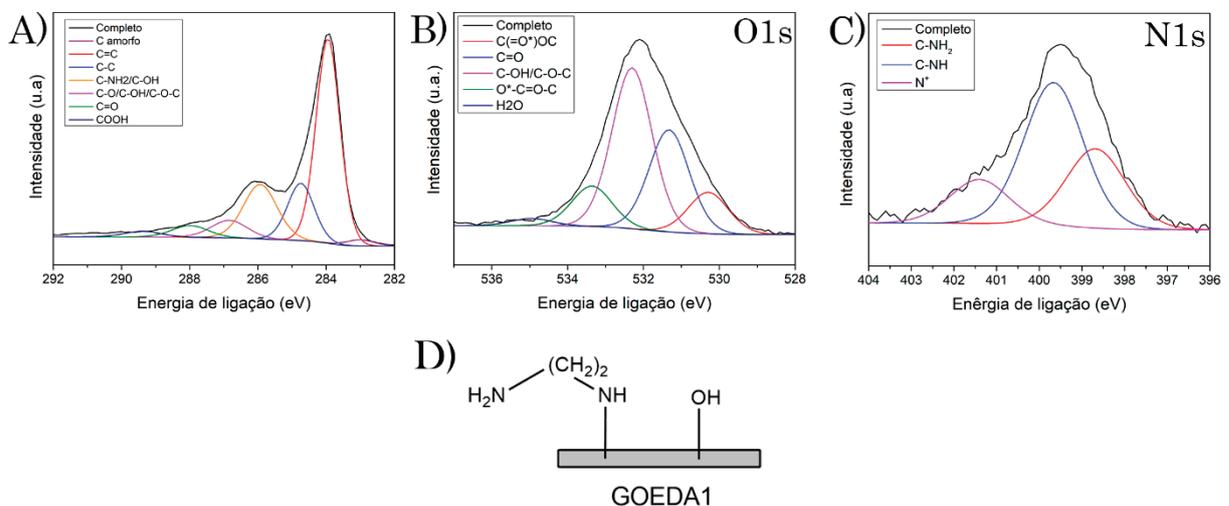
FONTE: o autor (2025).

Para o material funcionalizado com EDA pelos epóxidos (GOEDA1), os espectros de alta resolução agora também apresentam ligações relacionadas ao

nitrogênio (FIGURA 29), comprovando a ligação covalente da amina no GO. Pelo espectro de C1s foram obtidas oito bandas (FIGURA 29-A). A primeira atribuída a carbono amorfo, em 283,0 eV e em sequência as bandas das ligações C=C (284,0 eV), C-C (284,7 eV), C-NH (285,9 eV), C-O (epóxidos e álcoois em 286,8 eV), C=O (cetonas e quinonas em 288,0 eV) e COOH (291,0 eV)⁵². Esses resultados mostram uma clara conservação da estrutura carbonácea e também de novas ligações C-N. Porém devido ao processo de síntese, uma pequena quantidade de carbono amorfo foi formada.

No caso dos espectros de alta resolução de oxigênio do GOEDA1 não houveram novas bandas, porém tiveram mudanças de posições e quantidades (FIGURA 29-B). As posições das bandas e quantidades estão apresentadas na TABELA 7^{14,41,51,52}. Com esses resultados foi notado que, comparado aos resultados obtidos para o GO, ocorreu uma diminuição da porcentagem atômica apenas dos grupos epóxidos e aumento das porcentagens dos demais grupos. Isso indica a seletividade da rota sintética para o ancoramento da amina utilizando esse grupo. No caso do espectro obtido para o N1s, três bandas foram obtidas pela deconvolução, uma referente a amina primaria (398,7 eV), uma amina secundaria (399,7 eV) e uma terceira a amina desprotonada (401,4 eV).

FIGURA 29 - ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO A) DE CARBONO, B) OXIGÊNIO E C) NITROGENIO OBTIDOS PARA O GOEDA1. EM D) A REPRESENTAÇÃO DO GOEDA1.



FONTE: o autor (2025)

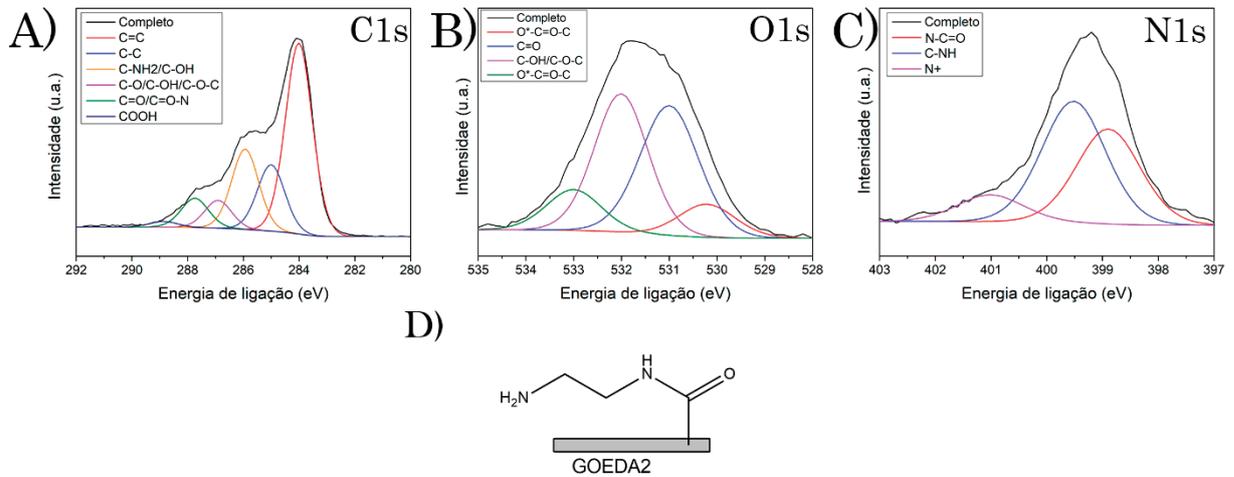
TABELA 7 - ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA O GOEDA1.

	Grupo funcional	Função orgânica	eV	%
Carbono	Carbono amorfo	Hidrocarboneto	283,0	1,73
	C=C		284,0	49,71
	C-C		284,7	15,48
	C-NH ₂	Amina	285,9	18,59
	C-O	Épóxido/hidroxila	286,8	6,46
	C=O	Cetona/Quinona	288,0	4,32
	COOH	Ácido carboxílico	289,4	2,1
Oxigênio	C(=O*)OC	Quinona	530,3	11,8
	C=O	Cetona	531,3	29,0
	C-OH/C-O-C	Épóxido/hidroxila	532,3	45,7
	O*-(C=O)-C	Ácido carboxílico	533,4	11,5
	H ₂ O adsorvida	-	535,0	2,1
Nitrogênio	C-NH ₂	Amina primaria	398,7	29,7
	C-NH	Amina secundaria	399,7	53,7
	N ⁺	Amina desprotonada	401,4	16,5

FONTE: o autor (2025).

Já para a amostra funcionalizada pelos ácidos carboxílicos com EDA (GOEDA2), os espectros de alta resolução de C1s, O1s e N1s (FIGURA 30) mostram deslocamentos, em relação ao GOEDA1, do pico de energia de ligação das bandas e mudanças de porcentagem atômicas que podem ser atribuídos a formações de amidas. Pelas deconvoluções do espectro de C1s foram encontradas bandas referentes as ligações: C=C, C-C, C-NH, C-O, C=O/C=O-N e COOH em que as energias de ligação são mostradas na TABELA 8^{14,41,51,52}, juntamente das atribuições obtidas pelos espectros de O1s e N1s. A banda de C=O-N encontrada em 531,0 eV e estando em alta quantidade (39,3 %) no espectro de O1s, mostra a formação das amidas, juntamente com a banda em 398,9 eV no espectro de N1s que também é associada a esse grupo funcional, já no espectro de C1s a banda de amida foi encontrada em 287,7 eV. Esses resultados mostraram que a estrutura do GO foi mantida no processo de funcionalização pelos ácidos carboxílicos, sem a formação de carbono amorfo e com o ancoramento do EDA nos ácidos.

FIGURA 30 - ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO A) DE CARBONO, B) OXIGÊNIO E C) NITROGENIO OBTIDOS PARA O GOEDA2. D) A REPRESENTAÇÃO DO GOEDA2.



FONTE: o autor (2025).

TABELA 8 – ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA O GOEDA2.

	Grupo funcional	Função orgânica	eV	%
Carbono	C=C	Hidrocarboneto	284,0	47,5
	C-C		285,0	16,8
	C-NH ₂	Amina	285,9	20,1
	C-O	Epóxido/hidroxila	286,9	6,9
	C=O/C=O-N	Cetona/Amida	287,7	7,4
	COOH	Ácido carboxílico	288,9	1,4
Oxigênio	C(=O*)OC	Quinona	530,2	9,7
	C=O/N-C=O	Cetona/amida	531,0	39,3
	C-OH/C-O-C	Epóxido/hidroxila	532,0	38,5
	O*-(C=O)-C	Ácido carboxílico	533,0	11,5
Nitrogênio	N-C=O	Amida	398,9	38,9
	NH ₂	Amina	399,5	49,8
	N ⁺	Amina desprotonada	401,0	11,3

FONTE: o autor (2025).

Os experimentos de espectrofotometria de raios X possibilitaram sugerir a posição de ancoramento do EDA no GO, nos ácidos ou epóxidos. Com essa análise foi calculado a porcentagem atômica de cada ligação que os átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio estão realizando. Em relação ao grau de funcionalização, os

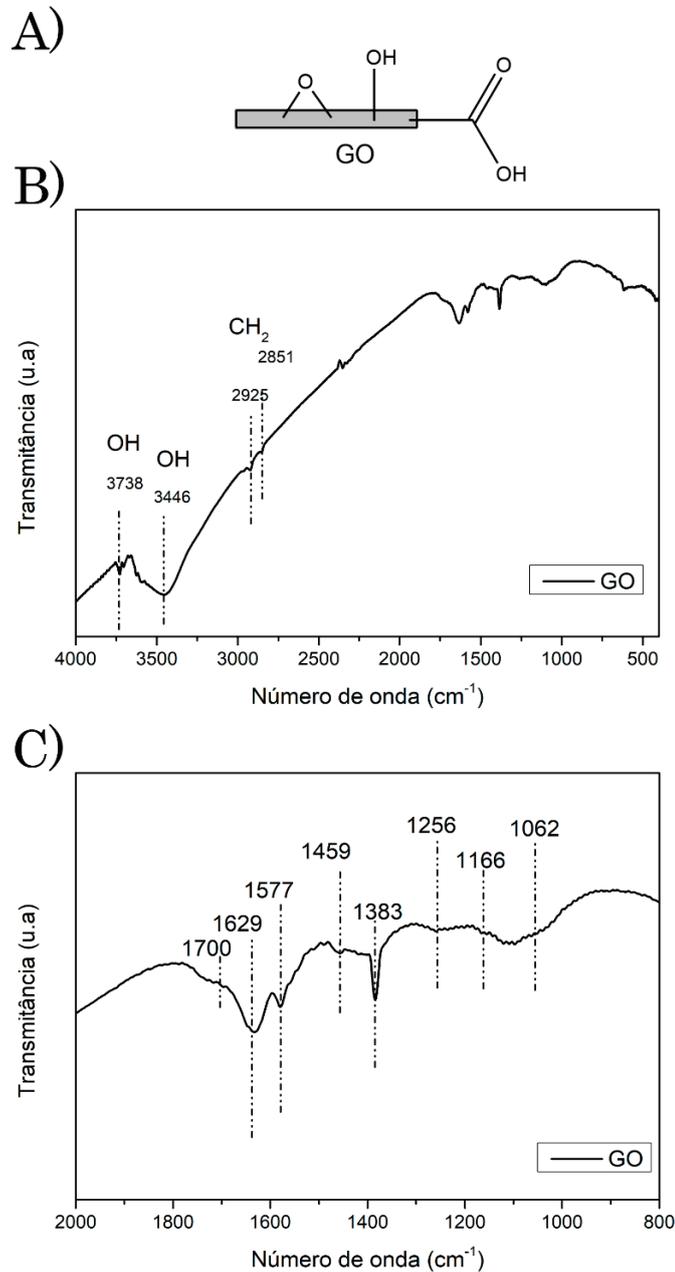
resultados obtidos por XPS estão de acordo com os obtidos pelo CHNS, sendo que a amostra funcionalizada por epóxidos teve um percentual de funcionalização de 2,05 % por XPS e CHNS, o material funcionalizado pelos ácidos apresentou uma taxa de funcionalização de 4,2 % por XPS e de 4,25 % por CHNS. As duas amostras funcionalizadas (GOEDA1 e GOEDA2) apresentaram bandas de amina em energias de ligação similares, porém com grande diferença de porcentagem. As demais amostras preparadas nesse trabalho ainda devem ser analisadas.

5.5 ESPECTROSCPIA INFRAVERMELHO

Inicialmente analisando o espectro de infravermelho obtido para o GO (FIGURA 31), pode-se identificar as bandas características atribuídas^{53,54} a esse material. As bandas encontradas no espectro na região de 3738 e 3434 cm^{-1} são atribuídas respectivamente às hidroxilas sem realizar e realizando ligações de hidrogênio. O conjunto de bandas em 2925 e 2851 são referentes ao CH_2 ^{14,41,54}. Sobre as bandas na região inferior a 2000 cm^{-1} , diversas bandas referentes a estrutura carbonácea aparecem: em 1700 cm^{-1} aparece uma banda referente ao ácido carboxílico (estiramento C=O), uma banda em 1577 cm^{-1} atribuída as ligações C=C aromáticas. A banda fina e intensa em 1383 cm^{-1} pode ser relacionada a deformação angular da ligação C-OH, em carbono terciário⁴¹, sendo provavelmente uma contaminação na análise causada pelo álcool isopropílico.

Já na região entre 1280 e 1000 cm^{-1} é encontrado um grupo de bandas pouco intensas, que são referentes aos grupos oxigenados (estiramentos C-O-C de epóxidos e estiramentos C-OH de ácidos carboxílicos). As bandas atribuídas aos estiramentos das ligações dos epóxidos foram: 1256 (C-O), 1166 (C-O) e 1062 (C-O-C) cm^{-1} ^{153,54}. Também é possível identificar um ombro de cada lado da banda em 1113 cm^{-1} , que também são atribuídos aos estiramentos dos anéis de epóxido⁴¹.

FIGURA 31 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS DE GO E C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 cm^{-1} .

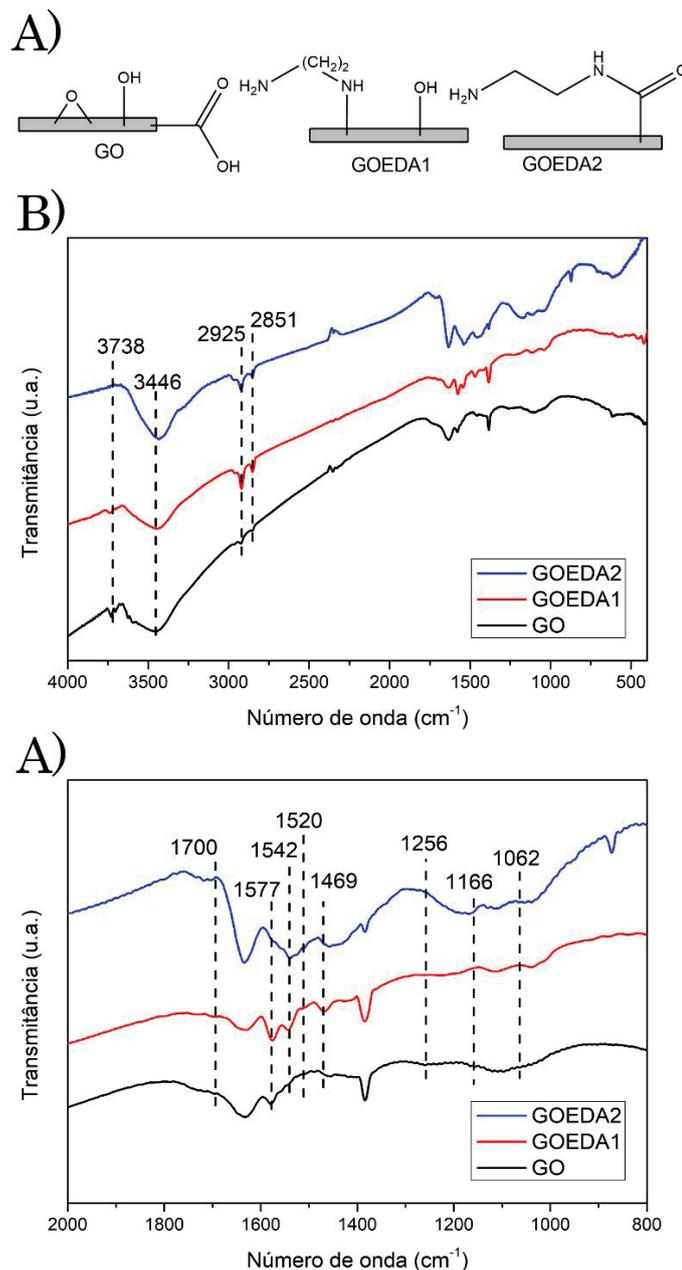


Fonte: o autor (2024).

As bandas da estrutura carbonácea do GO também são encontradas nas amostras após serem funcionalizadas, mostrando que a estrutura do GO foi mantida ao decorrer das funcionalizações. Na FIGURA 32 é mostrado o espectro detalhado obtido para a amostra funcionalizada com etilenodiamina *via* grupos epóxidos (GOEDA1) e pelos ácidos carboxílicos (GOEDA2). Nesse espectro é obtido diversos indícios da funcionalização covalente entre o EDA e o GO. A intensidade da

banda referente ao estiramento da ligação de OH livre de ligações de hidrogênio, em 3738 cm^{-1} ⁴¹, diminuiu após a funcionalização pelas duas rotas, enquanto a banda em 3446 cm^{-1} não teve uma mudança aparente. Isso sugere que o grupo amina do EDA, que é capaz de realizar essa ligação, foi adicionado. Próximo a essa região, o aumento de intensidade das bandas de CH_2 (2925 e 2851 cm^{-1}) também mostra que a sua quantidade no material cresceu, que foi relacionado ao CH_2 do EDA⁵⁴.

FIGURA 32 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO, GOEDA1 E GOEDA2. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS GOEDA1, GOEDA2 E GO C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 CM^{-1} .



Fonte: o autor (2024).

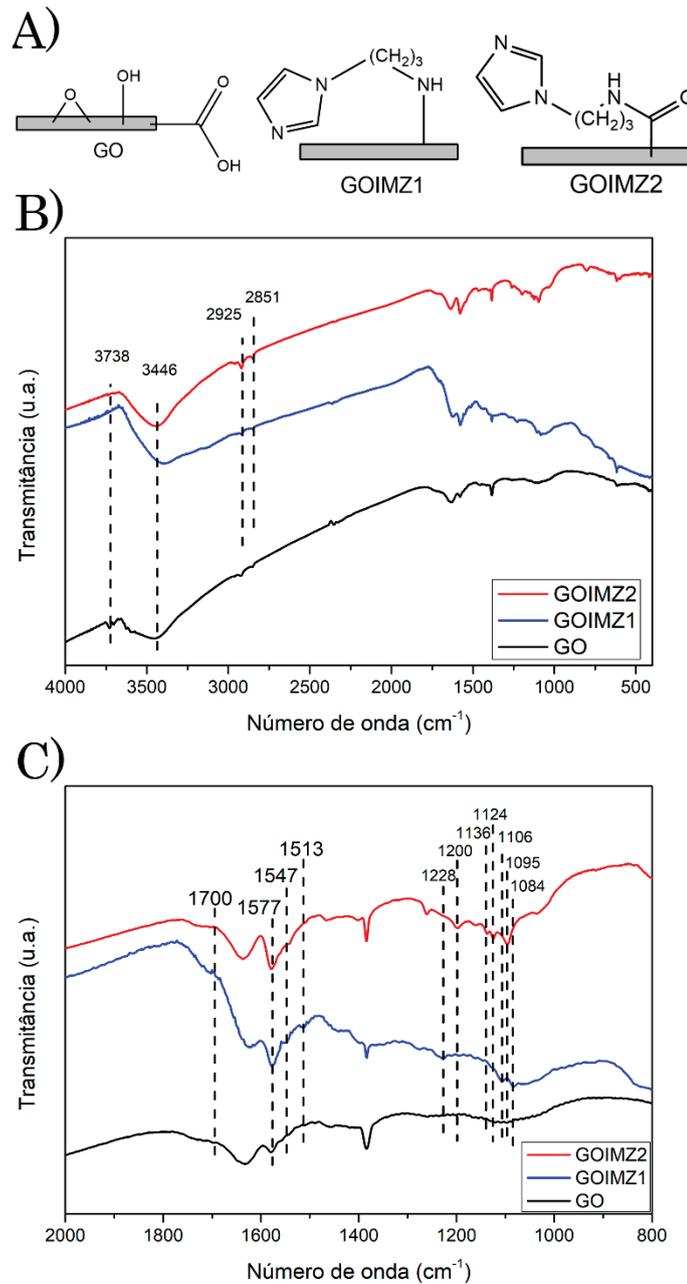
Na região entre 2000 e 400 cm^{-1} diversas bandas podem ser atribuídas. Sendo elas as novas bandas encontradas para o GOEDA1: em 1542 e 1469 cm^{-1} sendo essas bandas referentes a flexão das ligações N-H e N-C respectivamente^{14,41,53,54}. Para a amostra GOEDA2, as novas bandas referentes a essas flexões foram em 1542 e 1520 cm^{-1} , a banda em 1469 cm^{-1} foi encontrada mais alargada do que para a amostra funcionalizada pelos epóxidos. Além das novas bandas, as mudanças de intensidade e deslocamentos são importantes resultados. A diminuição da intensidade do ombro na amostra GOEDA1 em 1166 cm^{-1} é proveniente da redução de grupos epóxidos, mostrando que a reação acontece seletivamente nessa posição⁴¹, na amostra GOEDA2 foi notado a diminuição da banda de ácidos carboxílicos em 1700 cm^{-1} . Em relação a amostra GOEDA2, a banda em 1542 cm^{-1} , de N-H, foi encontrada de forma mais intensa, podendo ser um indicativo dessa ligação em amidas. A banda relativa ao estiramento C=O (N-C=O) de amidas não pode ser identificado claramente no espectro, devido a possível sobreposição da água adsorvida. Esses resultados indicam que ocorreu a ligação covalente entre o EDA e o GO e que a ligação aconteceu pelos ácidos carboxílicos para a amostra GOEDA2 e *via* os grupos epóxidos para o material GOEDA1.

As amostras funcionalizadas com o derivado de imidazol pelos epóxidos (GOIMZ1) e ácidos carboxílicos (GOIMZ2) (FIGURA 33) tiveram atribuições similares as anteriores para as bandas de OH, com a diminuição da intensidade das bandas de OH isolados e mantendo constante a banda em 3446 cm^{-1} . Nessa amostra também foi identificado o aumento da intensidade relativa das bandas referentes ao CH₂, em 2921 e 2851; em que o aumento é atribuído a adição do API^{14,41,53}.

Para a amostra GOIMZ2, uma importante atribuição é a diminuição da banda de ácidos carboxílicos em 1700 cm^{-1} (estiramento C=O), sugerindo que ocorreu a funcionalização. As bandas referentes ao ancoramento do API nas duas amostras são encontradas em 1547 e 1513 cm^{-1} , atribuídas à ligação N-H. Além dessas, foram encontradas as bandas do estiramento N-C para o GOIMZ1 elas estão em 1228, 1106, e 1084 cm^{-1} ; enquanto para o GOIMZ2, foram encontradas nos números de onda de: 1200, 1136, 1124 e 1095 cm^{-1} ^{14,41,53}. A mudança entre esses resultados indica a diferença entre os ambientes químicos em que a amina está inserida em cada material. No GOIMZ1, a amina pode estar interagindo com ácidos carboxílicos e hidroxilas do

resto do material; de outro lado o GOIMZ2, por estar ancorado nos ácidos, é limitado a interagir apenas com hidroxilas, dessa forma gerando diferença entre os espectros.

FIGURA 33 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO, GOIMZ1 E GOIMZ2. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS GOIMZ1, GOIMZ2 E GO C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 cm^{-1} .

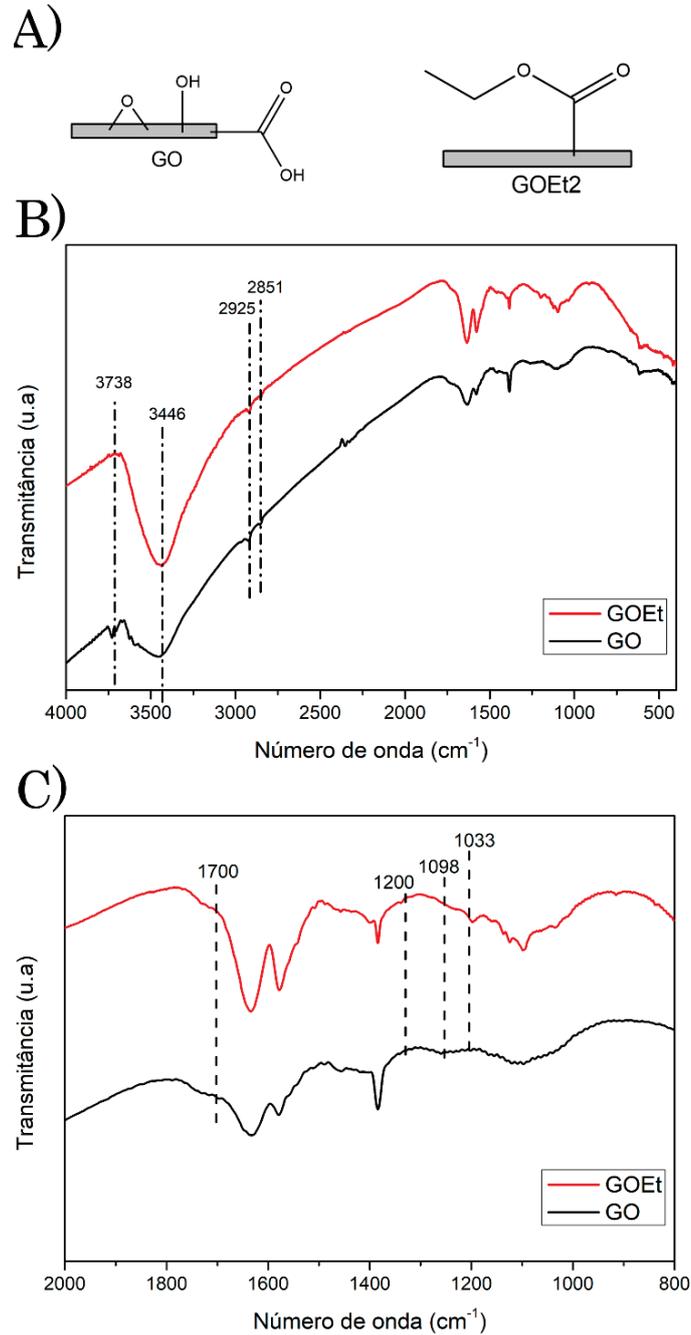


FONTE: o autor (2024).

Na FIGURA 34 é mostrado o espectro obtido para o material de GO que teve os ácidos bloqueados pela esterificação antes da adição de grupos nucleofílicos

(GOEt). Nota-se que ele manteve as bandas atribuídas ao CH₂ e hidroxilas, enquanto as bandas de OH sem realizar ligações de hidrogênio diminuíram; indicando que isso pode ser uma consequência da rota sintética utilizada. O espectro de infravermelho do GOEt2 é muito similar ao do GO, porém é possível identificar bandas provenientes das ligações do éster que foi formado e da diminuição da banda atribuída aos ácidos carboxílicos. Ocorre a leve diminuição da banda em 1700 cm⁻¹, que indica a esterificação. Já a formação das bandas em 1200, 1098 e 1033 cm⁻¹ nos mostram a formação de um éster⁵⁴, sendo atribuídas aos estiramentos das ligações (C-O)OC e C-O. Dessa forma é possível de afirmar que ocorreu o bloqueio dos ácidos.

FIGURA 34 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO E GOET2. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS GO E GOET2 C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 cm^{-1} .

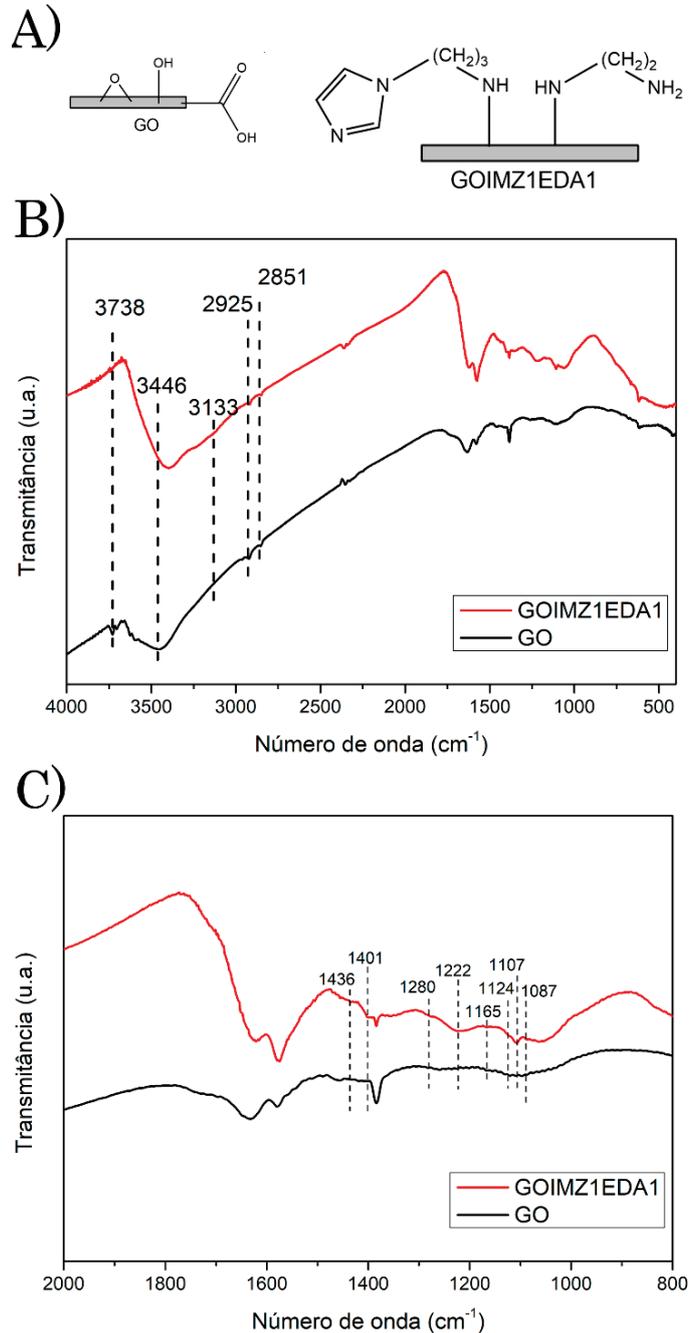


Fonte: o autor (2024).

Os resultados da amostra bifuncionalizada com EDA e API pelos epóxidos (GOIMZ1EDA1) é mostrado na FIGURA 35. É possível identificar as bandas atribuídas ao CH_2 e hidroxilas, em 2851, 2925 e 3446 cm^{-1} . Diferente dos demais materiais apresentados até então, foi possível atribuir a pequena banda encontrada em 3133

cm^{-1} a ligação N-H₂, que provavelmente decorrente do EDA. Nessa amostra, foram encontradas as bandas referentes aos estiramentos da ligação C-N e N-H em 1436 e 1401 cm^{-1} , porém sem ser possível diferenciar se são referentes ao EDA ou IMZ. Na região de 1280 cm^{-1} foi encontrada uma banda relacionada a vibração OH de ácidos carboxílicos. Isso juntamente a não redução da banda em 1700 cm^{-1} , pode ser um indicativo que a funcionalização não ocorreu nesses grupos. A banda encontrada em 1222 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-N de amins secundarias. Na região inferior a 1200 cm^{-1} foram encontradas novas bandas atribuídas as ligações N-C dos anéis imidazólicos: 1124 e 1107 cm^{-1} , indicando o ancoramento do API. Nessa região ocorreu a diminuição da intensidade de bandas relacionadas ao estiramento C-O-C de epóxidos em 1165 e 1087 cm^{-1} , mostrando que é o sitio em que a funcionalização provavelmente ocorreu.

FIGURA 35 – A) ESTRUTURA SIMPLIFICADA DO GO E GOIMZ1EDA1. B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AS AMOSTRAS GO E GOIMZ1EDA1 C) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 800 cm^{-1} .



FONTE: o autor (2025).

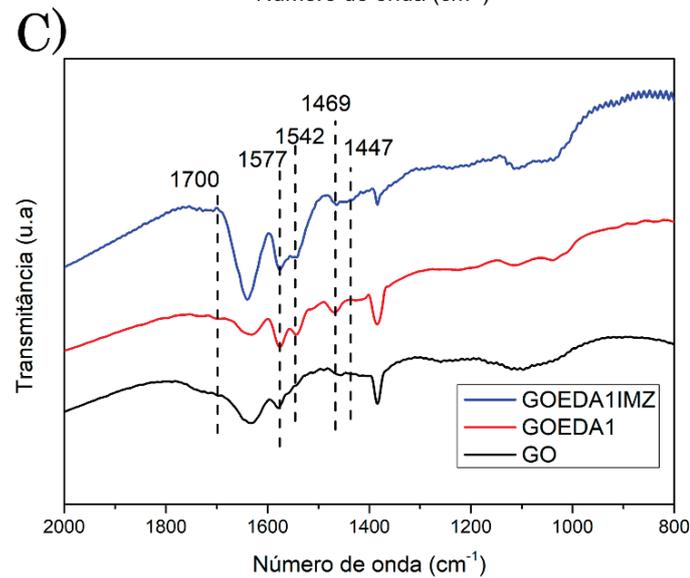
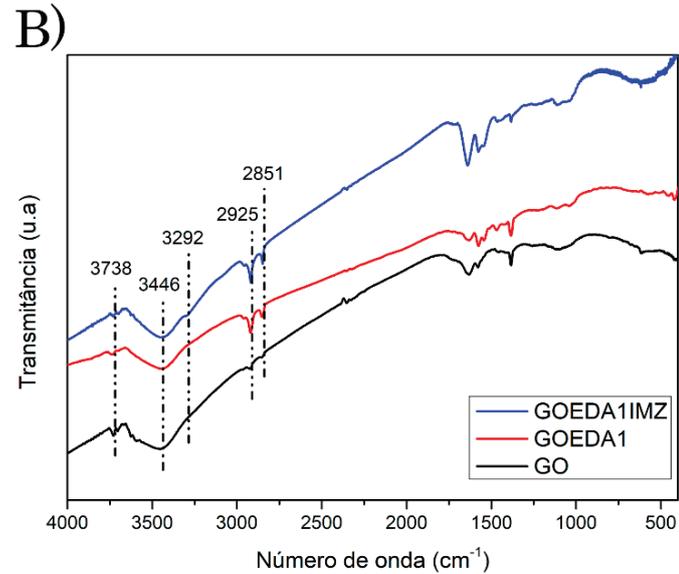
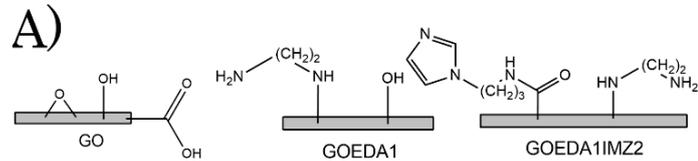
A FIGURA 36 mostra o espectro obtido para a amostra bifuncionalizada com EDA pelos epóxidos e API pelos ácidos carboxílicos (GOEDA1IMZ2), além também de mostrar os espectros do material precursor (GO e GOEDA1). Inicialmente observa-se o decréscimo da banda de ácido carboxílico em 1700 cm^{-1} , indicando, que a

funcionalização ocorreu nessa posição^{14,41}. Além disso, para essa amostra é importante analisar e compreender as mudanças de intensidade e deslocamentos encontrados.

Em relação à funcionalização com o API, pode ser atribuída ao grupo imidazol a banda em 1447 cm^{-1} , que é referente ao estiramento da ligação C-N da cadeia do API com o nitrogênio do anel aromático. Também foi observado um aumento de intensidade na região 1577 cm^{-1} , podendo ser relacionado ao estiramento C=O. Infelizmente algumas outras bandas relacionadas ao anel imidazólico, entre 1300 e 1100 cm^{-1} não foram possíveis de diferenciá-las em relação as amostras precursoras^{14,41,54}.

O grande aumento de intensidade da banda de amidas, junto com a baixa intensidade das bandas do imidazol levanta a possibilidade de reticulação das folhas de GO, causado pela reação do EDA com ácidos carboxílicos ativados. Esse aumento de intensidade da banda atribuída as amidas podem ser tanto pela reticulação do EDA quanto pelo ancoramento do API. Outro indício disso está na mudança da intensidade relativa das bandas em 1577 e 1542 cm^{-1} , em que a banda de 1542 cm^{-1} que é relacionada a ligação N-H diminuiu significativamente; dessa forma indicando que o NH_2 presente no EDA pode ter se ligado ao ácido carboxílico formando uma amida.

FIGURA 36 - A) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1IMZ2 COMPARADA COM OS ESPECTROS OBTIDOS PARA O GO E GOEDA1 E B) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 400 CM⁻¹.



Fonte: o autor (2024).

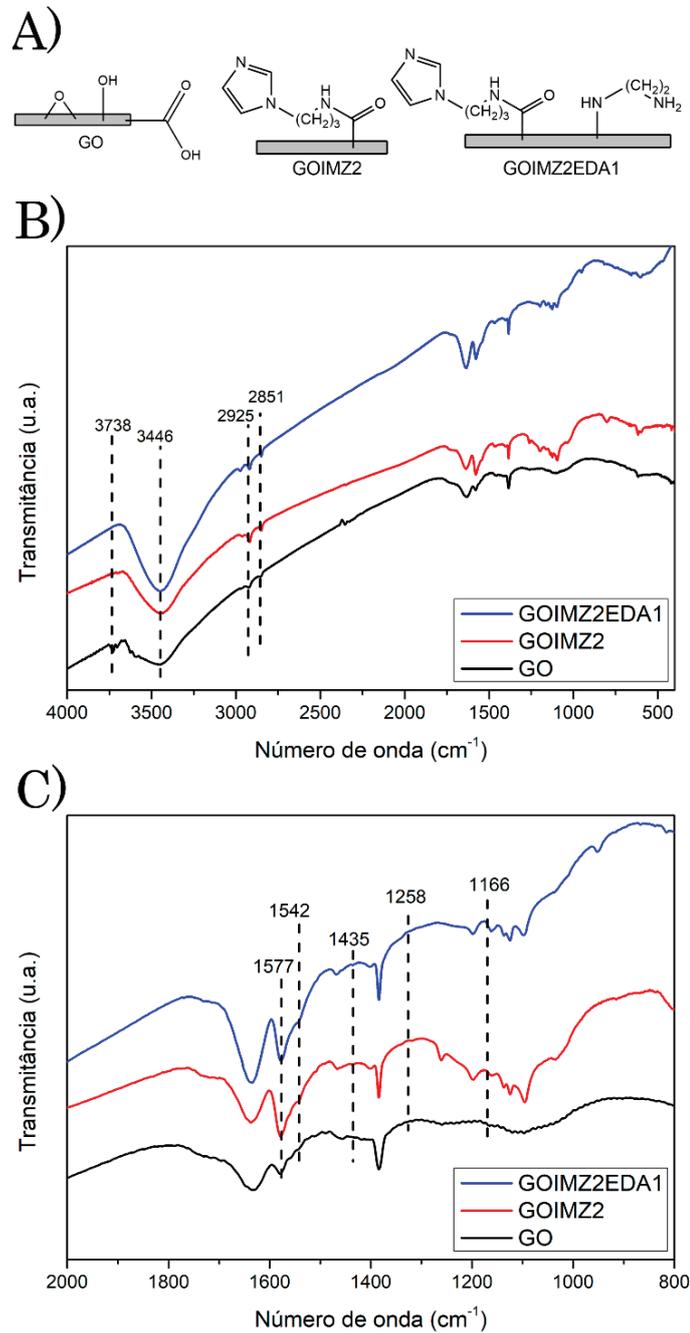
Na FIGURA 37 é mostrado os espectros obtidos para o GO, para a amostra que ancorada com o API via ácidos carboxílicos (GOIMZ2) e a bifuncionalizada com EDA via epóxidos (GOIMZ2EDA1). Nesses resultados foi possível notar o mesmo padrão para a região superior a 2800 cm⁻¹: a diminuição das bandas de OH isolados,

a banda da hidroxila mantida igual e as bandas de CH_2 . Já na região inferior a 2000 cm^{-1} foi notado que a banda de $\text{C}=\text{C}$ em 1629 cm^{-1} foi mais intensa que a banda em 1577 cm^{-1} , podendo indicar que a amostra está com mais água adsorvida, já que não teve outros indícios de que tenha aumentado a estrutura de carbonos $\text{C}=\text{C}$. Um dado importante foi o incremento da intensidade da banda em 1542 cm^{-1} que é relativo as ligações N-H , provenientes da amina⁴¹.

Como num geral as ligações C-N da ligação pelos epóxidos aparecem como bandas próximas às bandas de amida já existentes na precursora (GOIMZ2), não foi possível identificar o surgimento de novas bandas. Porém essa funcionalização pode ser confirmada pela redução drástica de várias bandas relacionadas aos grupos epóxidos, como as bandas atribuídas aos estiramentos C-O de epóxidos em 1258 , 1166 e 1037 cm^{-1} , que diminuíram bastante quando comparamos o espectro da GOIMZ2EDA1 com o da amostra que foi apenas funcionalizada com o API (GOIMZ2)^{14,41}. Com essa diminuição dos grupos epóxidos e o leve incremento da banda proveniente da ligação N-H , é possível sugerir o sucesso da funcionalização.

As duas abordagens de bifuncionalização geraram os materiais GOEDA1IMZ2 e GOIMZ2EDA1, que apresentaram espectros difíceis de analisar. Porém a rota que teve o EDA funcionalizado pelos epóxidos e então modificado com API nos ácidos, apresentou a banda do estiramento NH em 3292 cm^{-1} . Sendo uma forma fácil de evidenciar a funcionalização. Os outros indícios da bifuncionalização das duas amostras bifuncionalizadas com EDA e API são principalmente a diminuição das bandas relacionadas ao sitio em que a funcionalização está ocorrendo, além das mudanças de intensidade das bandas referentes as ligações C-N e N-H .

FIGURA 37 - A) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AMOSTRA GOIMZ2EDA1 COMPARADA COM OS ESPECTROS OBTIDOS PARA O GO E GOIMZ2 E B) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 400 CM-1.



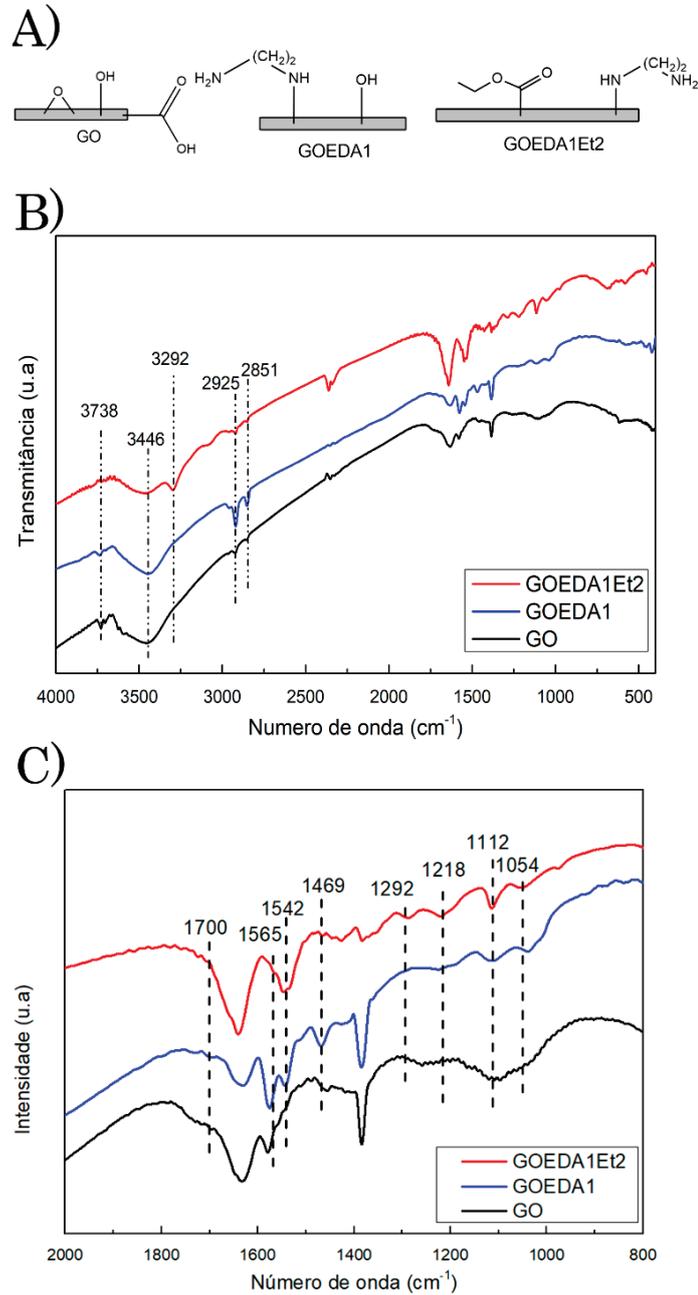
Fonte: o autor (2024).

Outra amostra bifuncionalizada analisada (FIGURA 38) foi a que teve o EDA adicionado nos epóxidos e que os ácidos carboxílicos foram bloqueados (GOEDA1Et2). No espectro de infravermelho obtido foi notado que as hidroxilas isoladas em 3738 cm^{-1} não foram mais identificadas. Diferente dos outros espectros, para essa amostra foi possível identificar uma banda intensa atribuída ao estiramento

NH de amina em 3292 cm^{-1} . Além delas, as bandas referentes ao CH_2 do EDA foram mantidas, mas numa menor intensidade^{41,54}.

Outras bandas mantidas que tiveram diferentes intensidades foram as bandas referentes aos estiramentos de ligações C-N (1577 , 1565 e 1469 cm^{-1}) e N-H (1542 cm^{-1})^{14,41}. A banda em 1565 cm^{-1} na amostra GOEDA1 era intensa e após o bloqueio dos ácidos ela ficou muito menos intensa, aparecendo apenas como um ombro da banda da ligação N-H. Em relação a formação do éster, quatro bandas foram atribuídas: 1292 e 1218 cm^{-1} relativas ao estiramento C-O e as bandas em 1112 e 1054 cm^{-1} são referentes ao estiramento C=O⁵⁴.

FIGURA 38 - A) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1Et2 COMPARADA COM OS ESPECTROS OBTIDOS PARA O GO E GOEDA1 E B) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 400 CM-1.



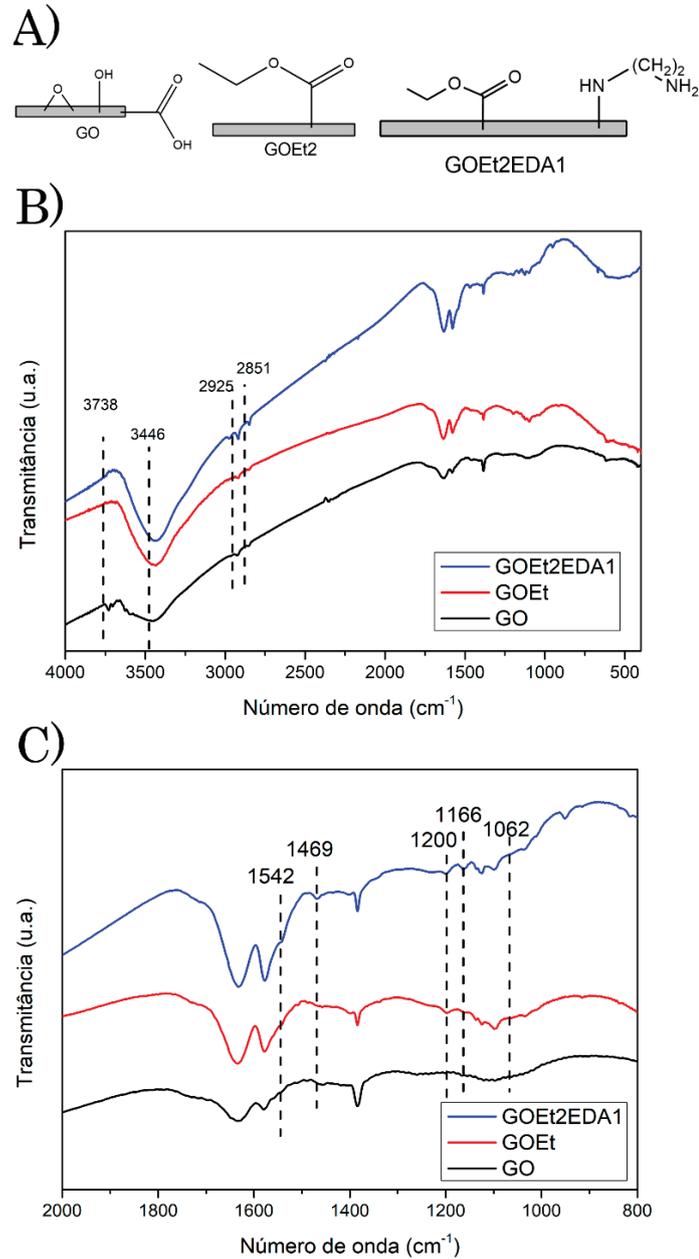
Fonte: o autor (2024).

A FIGURA 39 mostra o espectro obtido para o material que teve os ácidos bloqueados e em sequência foi funcionalizada nos epóxidos com EDA (GOEt2EDA1), além de mostrar os espectros dos materiais precursores (GO e GOEt2) para comparação. Foi identificado um leve aumento da intensidade das bandas em 2925 e 2851 cm^{-1} , indicando o aumento de grupos CH_2 provenientes do EDA⁵⁴. Nesse

material foi possível atribuir incrementos de intensidade e uma nova banda relacionada as aminas, assim como a diminuição de bandas atribuídas aos epóxidos. O aumento da intensidade da banda em 1577 cm^{-1} pode ser um identificativo da presença de ligações C-N no material⁴¹. Além dessa, outra banda encontrada relacionada a essa ligação foi a em 1469 cm^{-1} , que também indica a ligação C-N. Foi notada a diminuição de algumas bandas de estiramentos C-O de epóxidos em 1166 e 1062 cm^{-1} , que é atrelada a abertura dos epóxidos pelo EDA^{41,54}. Também houve uma pequena diminuição de bandas atribuídas ao estiramento C-O de éster, em 1200 cm^{-1} , mostrando que parte dos ácidos bloqueados podem ter sofrido hidrólise durante a síntese do material bifuncionalizado.

Os dois materiais que tiveram os seus ácidos bloqueados (GOEDA1Et2 e GOEt2EDA1) apresentaram espectros bem diferentes entre si. O material que foi inicialmente modificado com EDA e depois teve os seus ácidos bloqueados (GOEDA1Et2), apresentou bandas intensas relacionadas a amina. Já no material que teve os ácidos bloqueados antes do ancoramento do EDA (GOEt2EDA1), as bandas atribuídas as ligações do nitrogênio foram muito mais sutis e com pouca intensidade. Por isso a bifuncionalização dessa amostra teve seus indicativos principalmente pela grande diminuição das bandas atribuídas ao grupo epóxido. Outra diferença entre esses materiais é que como o GOEDA1Et2 tem o EDA ancorado antes da esterificação, o material pode acabar reticulando durante o processo de bloqueio, visto que não tem diferença entre as condições de síntese. Essa possível reticulação pode ser um dos fatores que traz essa diferença entre os espectros.

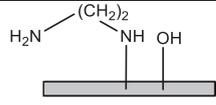
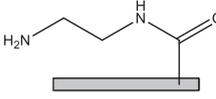
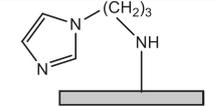
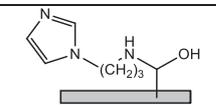
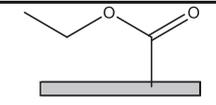
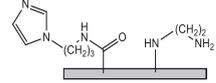
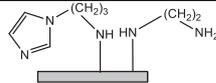
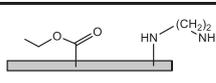
FIGURA 39 - A) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEt2EDA1 COMPARADA COM OS ESPECTROS OBTIDOS PARA O GO E GOEt2 E B) AMPLIAÇÃO DO INTERVALO ENTRE 2000 E 400 cm^{-1} .



FONTE: o autor (2025).

As principais bandas identificadas para os materiais funcionalizados estão na TABELA 9. Esses resultados junto dos obtidos através de outras técnicas foram essenciais para a caracterização e entendimento das reações de funcionalização e das diferenças que cada rota de bifuncionalização apresentam.

TABELA 9 - COMPARAÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS OBTIDAS EM CADA AMOSTRA FUNCIONALIZADA.

Material	Representação do material	Bandas características/cm ⁻¹								
GOEDA1		2851	1542	1469	1111	1166				
GOEDA2		2851	1700	1542	1520	1469				
GOIMZ1		2851	1547	1513	1228	1106	1084			
GOIMZ2		2851	1700	1547	1513	1200	1136	1124	1095	
GOEt2		1700	1200	1098	1033-					
GOEDA1IMZ2		1700	1447	1577	1542					
GOIMZ2EDA1		3292	1577	1542	1258	1166	1037			
GOIMZ1EDA1		3133	1436	1401	1280	1222	1124	1107	1165	1087
GOEDA1Et2		3292	1564	1469	1292	1218	1112	1054		
GOEt2EDA1		1577	1469	-1166	-1062	1200				

*Em verde: atribuições que tiveram bandas novas ou aumentos de intensidade. Em laranja as bandas que tiveram uma diminuição de intensidade.

FONTE: o autor (2025).

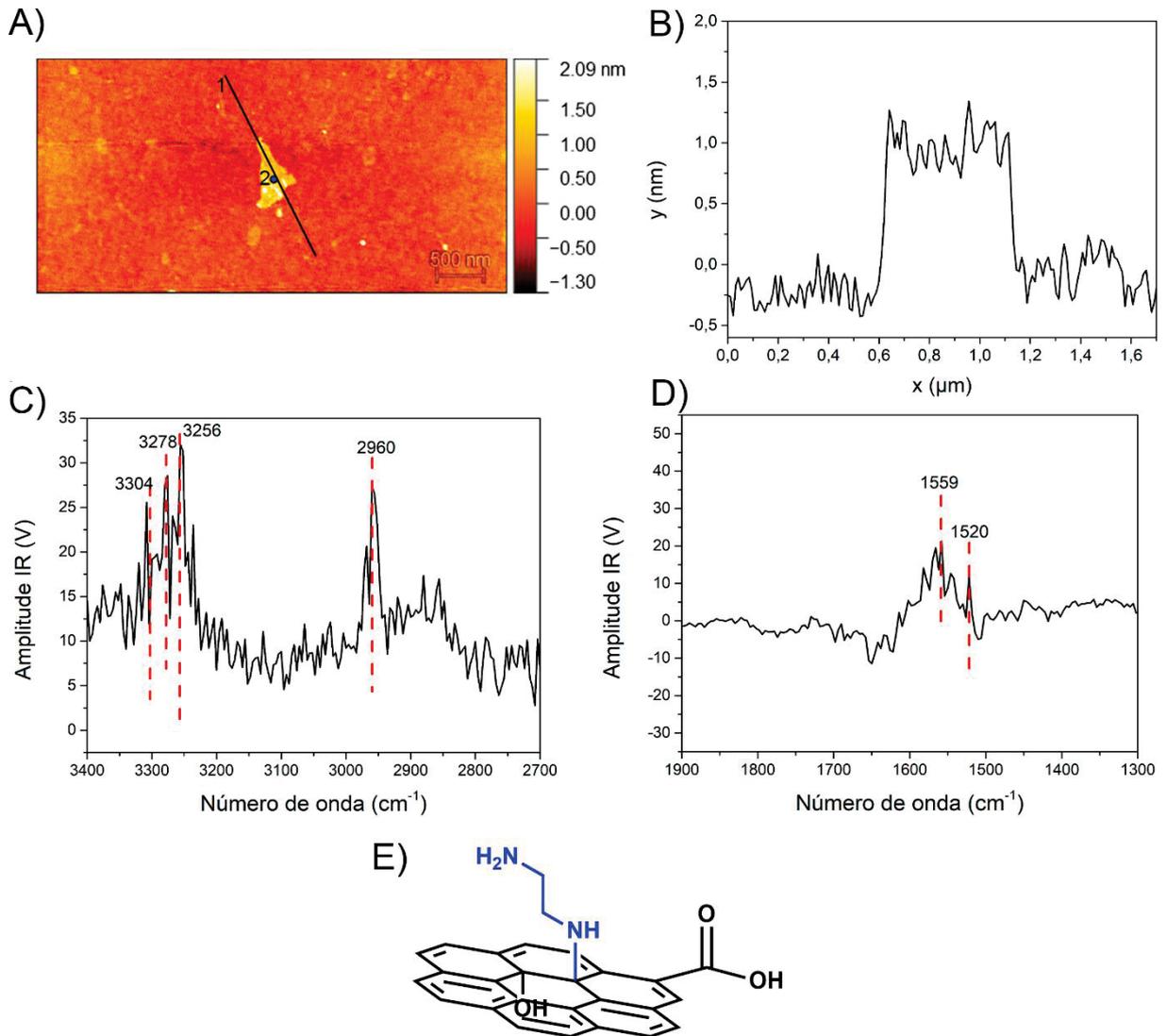
5.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os estudos de microscopia de força atômica acoplada com espectroscopia infravermelho (AFM-IR) foram realizados visando mapear os grupos nitrogenados nas folhas de GO funcionalizado pelos ácidos ou pelos epóxidos. Para isso, inicialmente foram realizados os mapas topográficos das amostras funcionalizadas com EDA pelos epóxidos (GOEDA1) e pelos ácidos (GOEDA2) no substrato de óxido de silício, de forma a compreender as dimensões da amostra e espessura das amostras. A técnica também possibilitou a obtenção de espectros de infravermelho pontuais comparáveis ao FTIR comum, que faz a análise do material na forma *bulk*.

Os resultados topográficos obtidos para a amostra GOEDA1 (funcionalizado pelos epóxidos) (FIGURA 40), mostraram folhas lisas com poucas dobras, tendo aproximadamente 1 nm de espessura, característico de uma camada bidimensional de GOEDA1³⁹. Nos espectros de IR obtidos no centro da folha (indicada com o número 2 na FIGURA 38a), presentes na FIGURA 38c e 38d, foram encontradas as bandas em 3304, 3278, 3256 e 2960 cm^{-1} . A banda em 3304 cm^{-1} foi atribuída a ligação O-H, já as bandas em 3274 e 3256 cm^{-1} podem ser atribuídas a ligação N-H⁵³, enquanto a banda em 2960 pode ser referente aos estiramentos das ligações CH₂. Também foram identificadas as bandas em 1559 e 1520 cm^{-1} relativas a flexão N-H, as bandas em diferentes posições pode indicar que são associadas a aminas diferentes. A banda em 1559 cm^{-1} pode ser referente a amina primária do EDA ancorado, enquanto a banda em 1520 cm^{-1} pode ser atribuída a secundária⁵³.

Esses resultados são compatíveis com os obtidos por FTIR, porém utilizando o AFM-IR foi possível obter bandas atribuídas a ligação N-H na faixa de 3200 a 3300 cm^{-1} , que provavelmente se deve a diferença de tamanho da região analisada. O FTIR obtém uma média de todo o conteúdo do *bulk* e o grau de funcionalização do GOEDA1 foi baixo, o sinal médio das bandas relacionadas a ligação N-H foram pequenos. Já no AFM-IR, como a região analisada é de aproximadamente 20 nm, caso tenha algum grupo nitrogenado ancorado na região, a intensidade dele, em relação as outras bandas, é muito maior^{55,56}.

FIGURA 40 – A) MAPA TOPOGRÁFICO DO GOEDA1. B) PERFIL TOPOGRAFICO OBTIDO DA LINHA 1. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO ADQUIRIDOS NO PONTO 2, C) DE 3400 A 2700 CM^{-1} E D) ENTRE 1900 E 1300 CM^{-1} . E) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO GOEDA1.



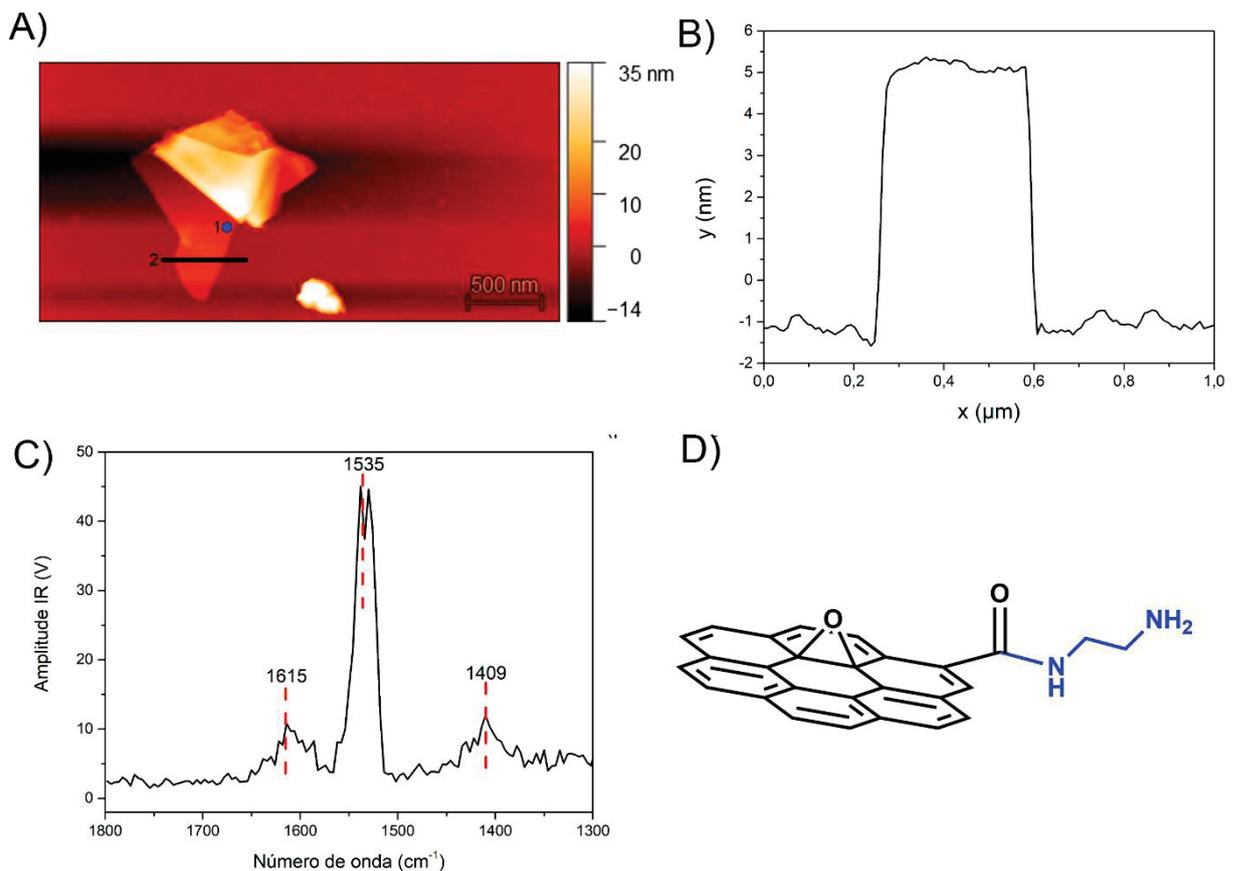
FONTE: o autor (2025).

Na amostra que foi funcionalizada pelos ácidos (GOEDA2) foram identificadas folhas grandes e com várias dobras (FIGURA 41). A análise da topografia mostrou uma espessura de 5 nm dessas folhas, indicando que a folha é composta de multicamadas do material. Na questão do tamanho e dobras, os materiais GOEDA1 e GOEDA2 apresentaram grandes diferenças, porém podem ser artefatos do preparo de amostra, desde a esfoliação no ultrassom até a secagem do material sobre o substrato.

A espectroscopia no infravermelho obtida do GOEDA2 no ponto 1 na FIGURA 41 (funcionalizado pelos ácidos), encontrou três bandas características para o material.

A primeira delas, em 1615 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento NC=O de amidas⁵³, o que não foi possível atribuir pelos resultados de FTIR do material *bulk*. Uma banda em 1535 cm^{-1} foi identificada e atribuída a flexão da ligação N-H, a próxima banda identificada foi em 1409 cm^{-1} e foi atribuída a flexão da ligação C-N. Esses resultados são compatíveis com os obtidos por FTIR, mesmo que com os comprimentos de onda tendo um deslocamento, pois essas mudanças do número de onda se devem ao FTIR realizar uma média de todo o material enquanto o AFM-IR faz a análise apenas no local⁵⁶.

FIGURA 41 – A) MAPA TOPOGRÁFICO DO GOEDA2. B) PERFIL TOPOGRAFICO OBTIDO DA LINHA 2. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO ADQUIRIDOS NO PONTO 1, C) DE 1800 A 1300 CM^{-1} . D) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOEDA2.



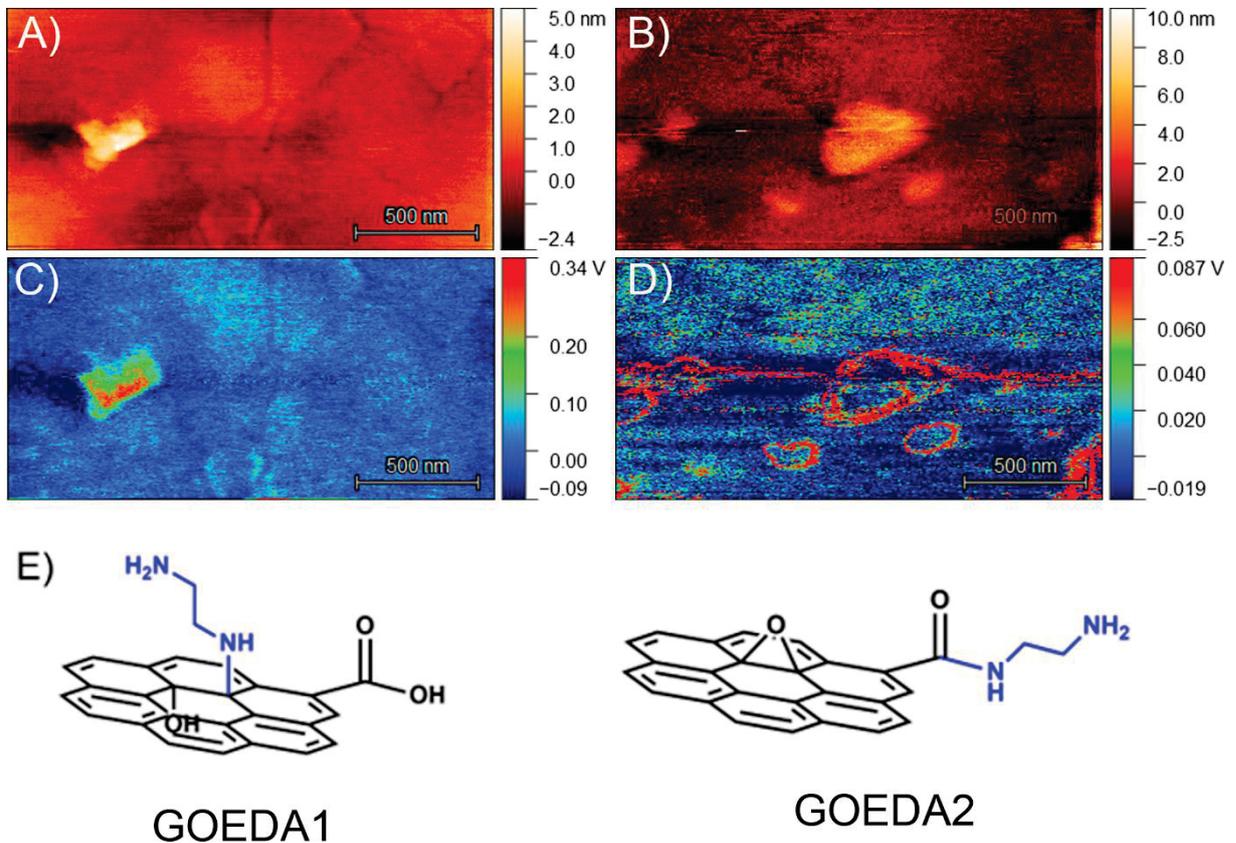
FONTE: o autor (2025).

Com o material caracterizado por AFM e AFM-IR, se tornou possível realizar o mapeamento dos grupos funcionais pelas folhas de óxido de grafeno. Para isso foi necessário trocar o substrato utilizado para um substrato de ouro recentemente esfolhado. Isso foi preciso devido a um fenômeno conhecido como *tip-enhanced effect*

ou *Surface Enhanced Infrared Spectroscopy* (SEIRS)^{55,57,58}, em que por utilizar uma ponta de ouro e um substrato de ouro numa amostra fina (geralmente menor que 10 nm), ocorre o acoplamento plasmônico ouro-ouro, causado pela fonte de infravermelho (IR)^{57,59}. Essa interação surge pelo acoplamento das bandas plasmônicas do ouro na superfície e na ponta. Na região do acoplamento é gerado um *hot-spot* plasmônico, que amplifica o campo elétrico e esse aumento do campo gera um aumento da absorção de IR, aumentando a intensidade dos sinais e sensibilidade da análise^{55-58,60}.

Os mapas de AFM-IR obtidos para as amostras de GO funcionalizadas com EDA pelos ácidos (GOEDA2) e epóxidos (GOEDA1) são mostrados na FIGURA 42. O mapeamento das amostras foi feito no número de onda obtido pela flexão da ligação N-H de cada uma das amostras. Para o GOEDA1, foi feita uma varredura no número de onda de 1512 cm^{-1} , enquanto para o GOEDA2, a varredura ocorreu em 1556 cm^{-1} . A FIGURA 42 A e B mostra o mapa topográfico obtido e a FIGURA 42 C e D apresenta a varredura no IR relativa a cada topografia, sendo a região azul onde não houve sinal de IR e as regiões vermelhas onde foi identificado sinal em dado comprimento de onda. Essa amplitude do sinal de IR é dada em volts (V). Para a amostra de GOEDA1 (FIGURA 42 e FIGURA 43), nota-se que o sinal é distribuído no interior da folha, e ausente nas bordas, confirmando que a rota de funcionalização pelos epóxidos ancora os grupos seletivamente no plano basal do GO. Enquanto isso, na amostra de GOEDA2 (FIGURA 42) foi observado que o sinal das flexões N-H foi encontrado apenas nas bordas das folhas, dessa forma provando que a funcionalização pela rota de ancoramento *via* ácidos carboxílicos ocorreu apenas nas bordas do material.

FIGURA 42 – MAPA TOPOGRÁFICO DO A) GOEDA1 E B) GOEDA2. C) MAPA DO SINAL DE INFRAVERMELHO DO GOEDA1 EM 1512 cm^{-1} E D) MAPA DO SINAL DE INFRAVERMELHO DO GOEDA2 EM 1556 cm^{-1} . EM E) A REPRESENTAÇÃO DO GOEDA1 E GOEDA2 MOSTRANDO O GRUPO NO PLANO BASAL E NAS BORDAS.



FONTE: o autor (2025).

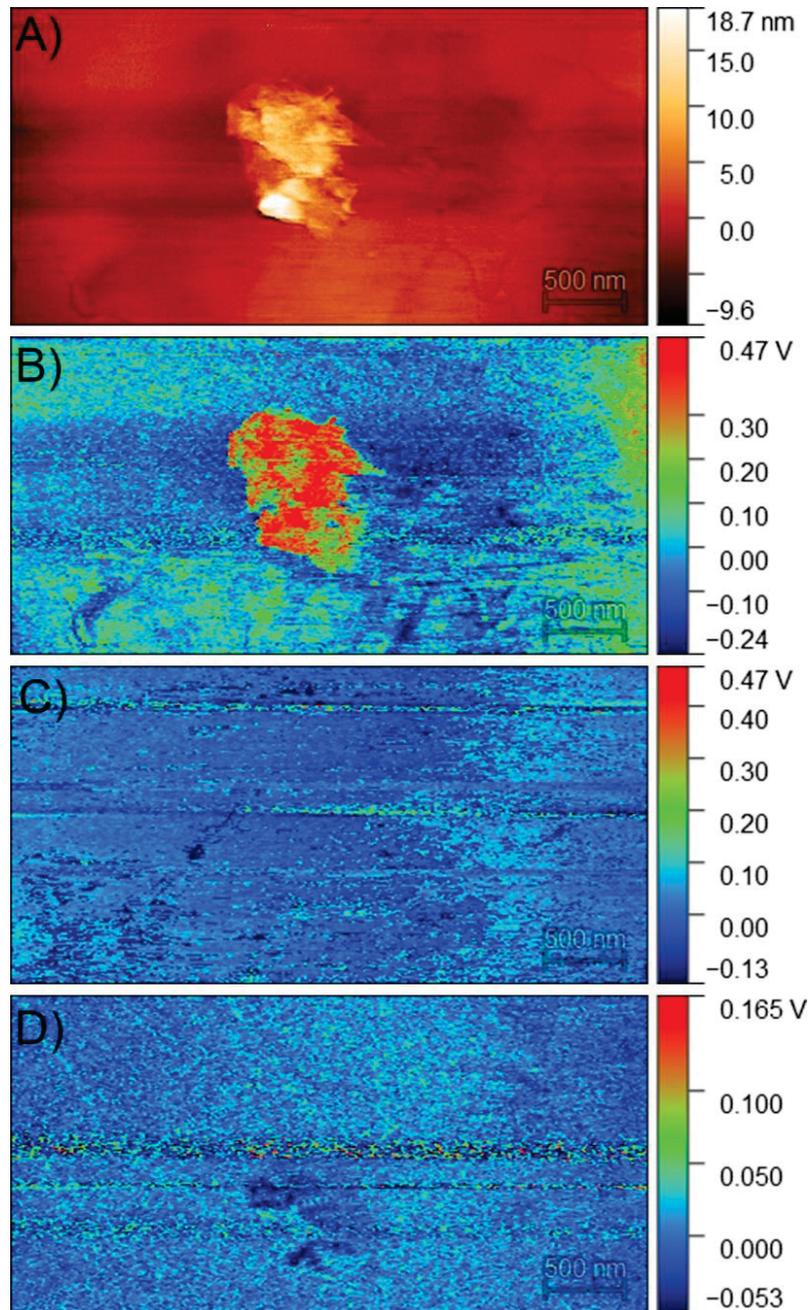
Visto que é uma técnica que ainda possui grandes desafios na análise, pela quantidade de artefatos que podem ocorrer, principalmente por efeitos de borda ou mudança de superfície foi realizado um estudo utilizando a amostra GOEDA1. Foi realizada a varredura do material em três comprimentos de onda distintos: o primeiro em um comprimento de onda que apresenta o sinal da flexão N-H (1512 cm^{-1}), o segundo numa região de estiramento C=O de amidas (1590 cm^{-1}) e o último em uma região em que o material não apresenta nenhum sinal (2000 cm^{-1}).

Na FIGURA 43 são apresentados os mapas obtidos para a topografia e os mapas de IR de cada número de onda. Nela se observa que só ocorreu a resposta do sinal de flexão N-H em 1512 cm^{-1} . A ausência de sinal nos outros dois números de onda e o fato de o sinal estar praticamente idêntico ao do fundo do substrato indicam que o sinal obtido no meio da folha não é proveniente de uma mudança na superfície

ou de um efeito do contato da ponta com as bordas da folha, mas sim que pode ser atribuído ao ancoramento dos grupos nitrogenados no GO.

Os experimentos de AFM-IR realizados possibilitaram a comprovação de que a funcionalização pela rota de ácidos carboxílicos ocorre seletivamente nas bordas das folhas de GO e que a rota pelos epóxidos ocorre no plano basal por toda a folha. Além disso foi possível identificar nos espectros bandas comuns entre o FTIR e o AFM-IR, além de bandas atribuídas ao ancoramento do EDA que a análise em *bulk* não foi capaz de obter. Destaca-se também que os espectros obtidos por AFM-IR apresentam certas limitações na caracterização do óxido de grafeno em si, tornando essas técnicas complementares uma as outras.

FIGURA 43 – A) MAPA TOPOGRÁFICO DO GOEDA1. MAPA OBTIDOS NOS NÚMEROS DE ONDA B) 1512, C) 1590 E D) 2000 CM^{-1} .



FONTE: o autor (2025).

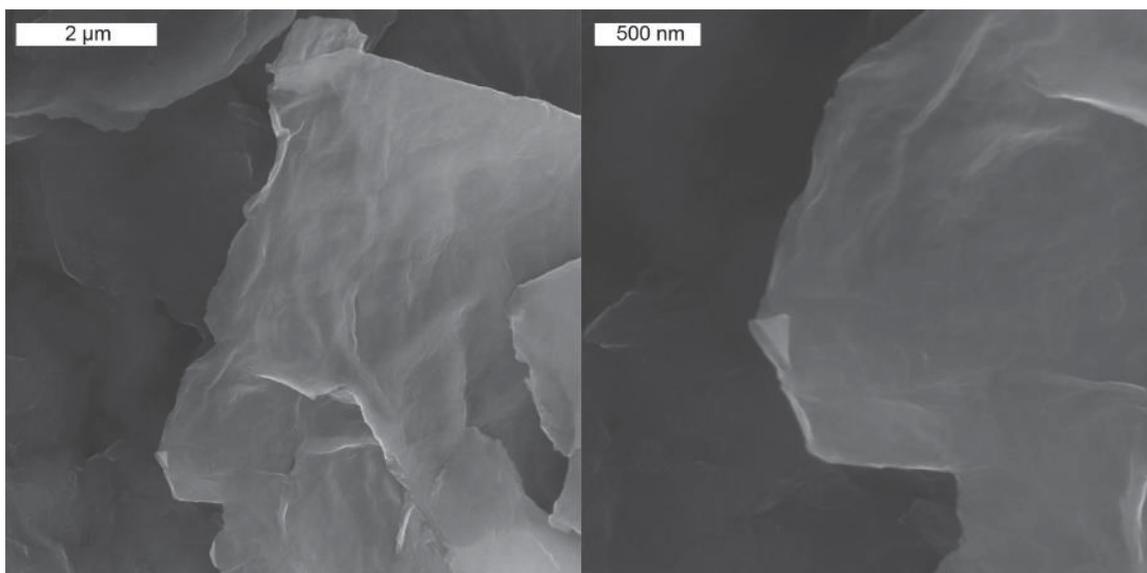
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais utilizados, que possibilitam o estudo da morfologia dos nanomateriais e a compreensão de como as folhas dos materiais bidimensionais estão dispostas. Além disso, combinando as imagens de MEV com as de espectroscopia de energia

dispersiva (EDS), é possível identificar quais elementos estão distribuídos pelas folhas, e aproximar a região em que eles estão presentes.

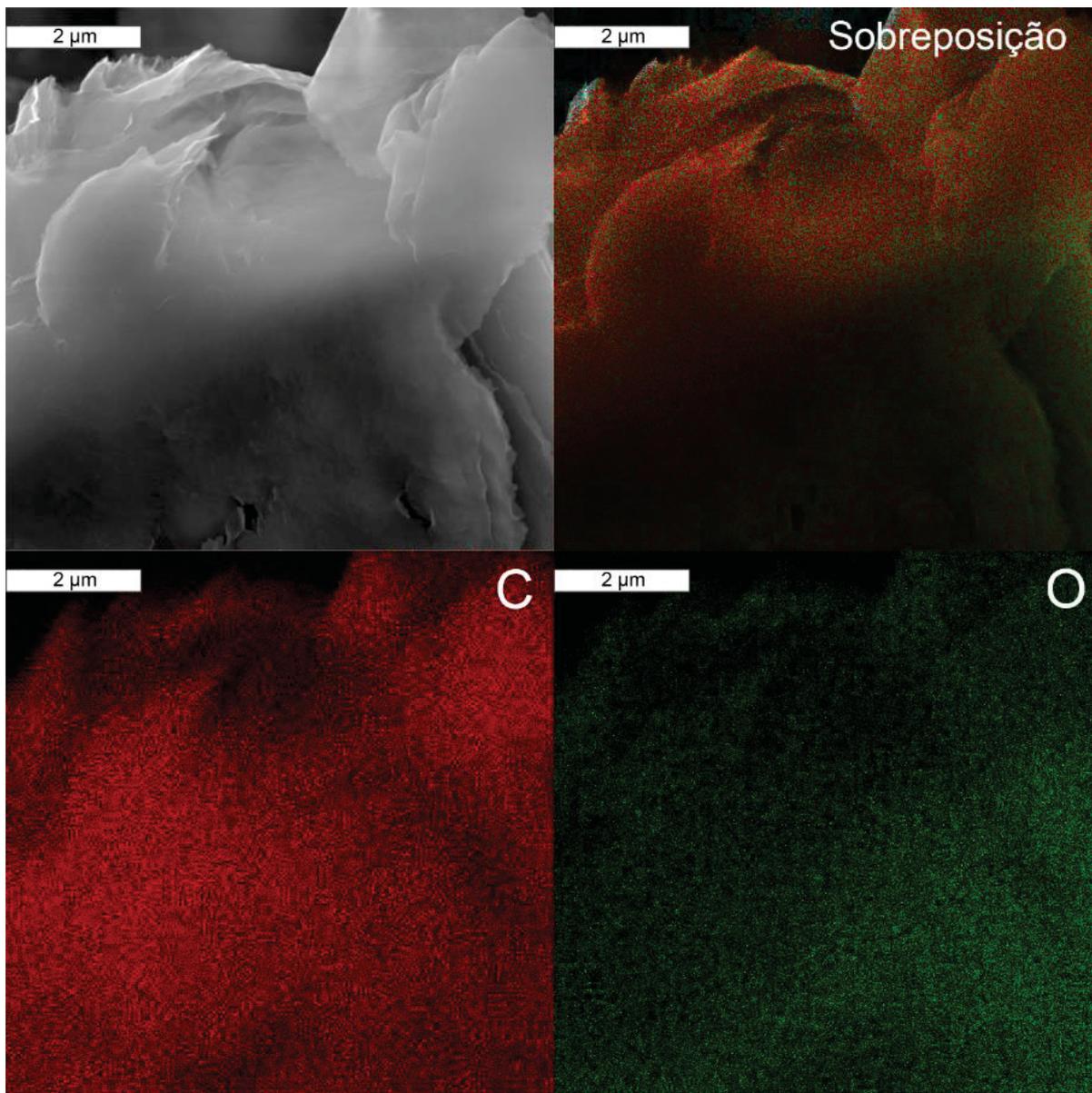
A FIGURA 44 mostra as imagens obtidas para o GO antes dele ser funcionalizado. Nessas imagens foi observado estruturas de folhas típicas de materiais bidimensionais derivados do grafite. Essas folhas foram encontradas em mono camadas e em múltiplas camadas empilhadas, bem como folhas dobradas. A estrutura delas apresentou rugosidades e regiões irregulares, sendo compatível com dados da literatura para o óxido de grafeno^{14,41}. Já na FIGURA 45 são observadas as imagens de EDS obtidas, que encontrou sinais referentes carbono e oxigênio, provenientes do GO, espalhados de maneira muito similar. Também foram identificados traços de enxofre e alumínio no material.

FIGURA 44 – IMAGENS DE MEV DO GO NAS MAGNIFICAÇÕES DE 25 E 75 KX.



FONTE: o autor (2025).

FIGURA 45 - IMAGENS DE MEV E EDS DO GO NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX.



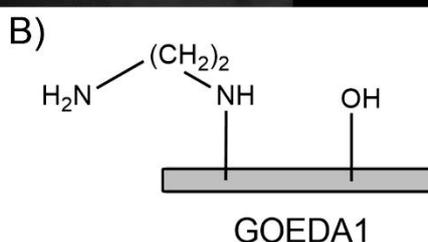
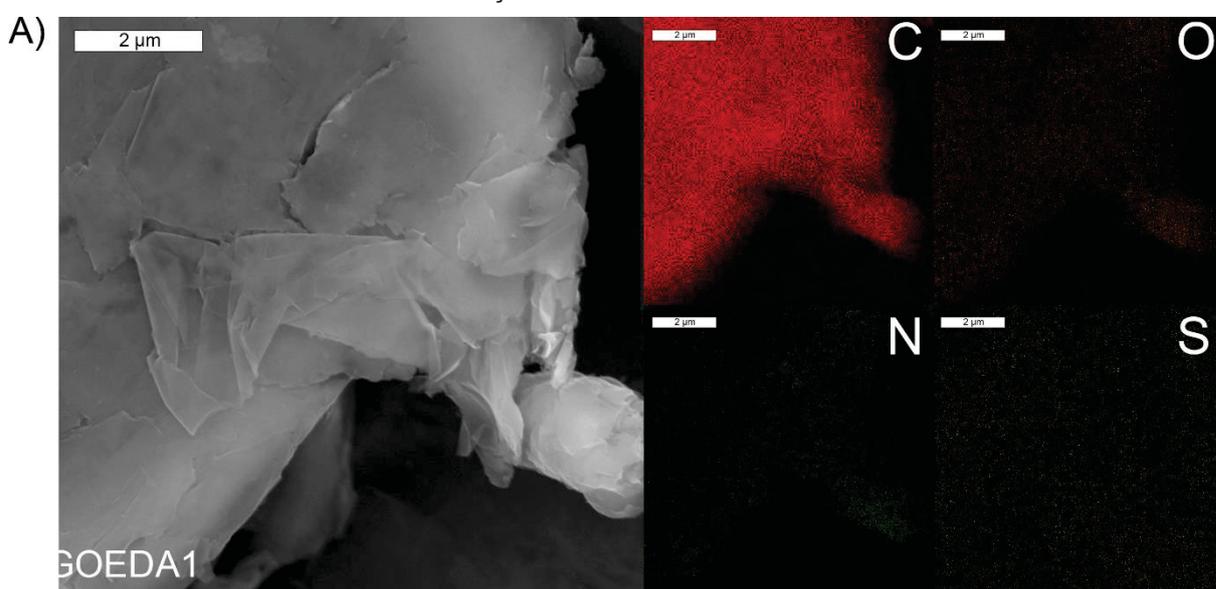
FONTE: o autor (2025)

Os materiais monofuncionalizados com grupos nitrogenados (EDA e API) também foram analisados por MEV e EDS (FIGURA 46 a FIGURA 49). Nessas amostras é interessante analisar se ocorreram mudanças estrutura (plano basal e nas bordas) e, utilizando as imagens de EDS, observar a presença de nitrogênio como um indicativo de funcionalização e avaliar se está distribuído uniformemente pelas folhas.

A amostra que foi funcionalizada com EDA pelos epóxidos (GOEDA1) apresentou folhas finas e mais empilhadas (FIGURA 46), em comparação os resultados do GO (FIGURA 44). Essas folhas apresentaram bordas e rugosidade no

plano similares ao GO. Os dados de EDS mostram átomos de carbono perfeitamente distribuídos como nos dados de MEV. Os átomos de oxigênio e nitrogênio se mostraram distribuídos da mesma forma que os de carbono, porém numa intensidade significativamente menor, principalmente os átomos de nitrogênio. Isso é justificável, visto que a taxa de funcionalização desse material é próximo a 2 %. Nesse material também foi indicado a presença de enxofre, podendo ser ainda um resquício da síntese do GO ou mesmo um artefato da técnica, já que o enxofre aparece em regiões em que na imagem de MEV não é encontrado nenhum material.

FIGURA 46 – A) IMAGENS DE MEV E EDS DO GOEDA1 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOEDA1.

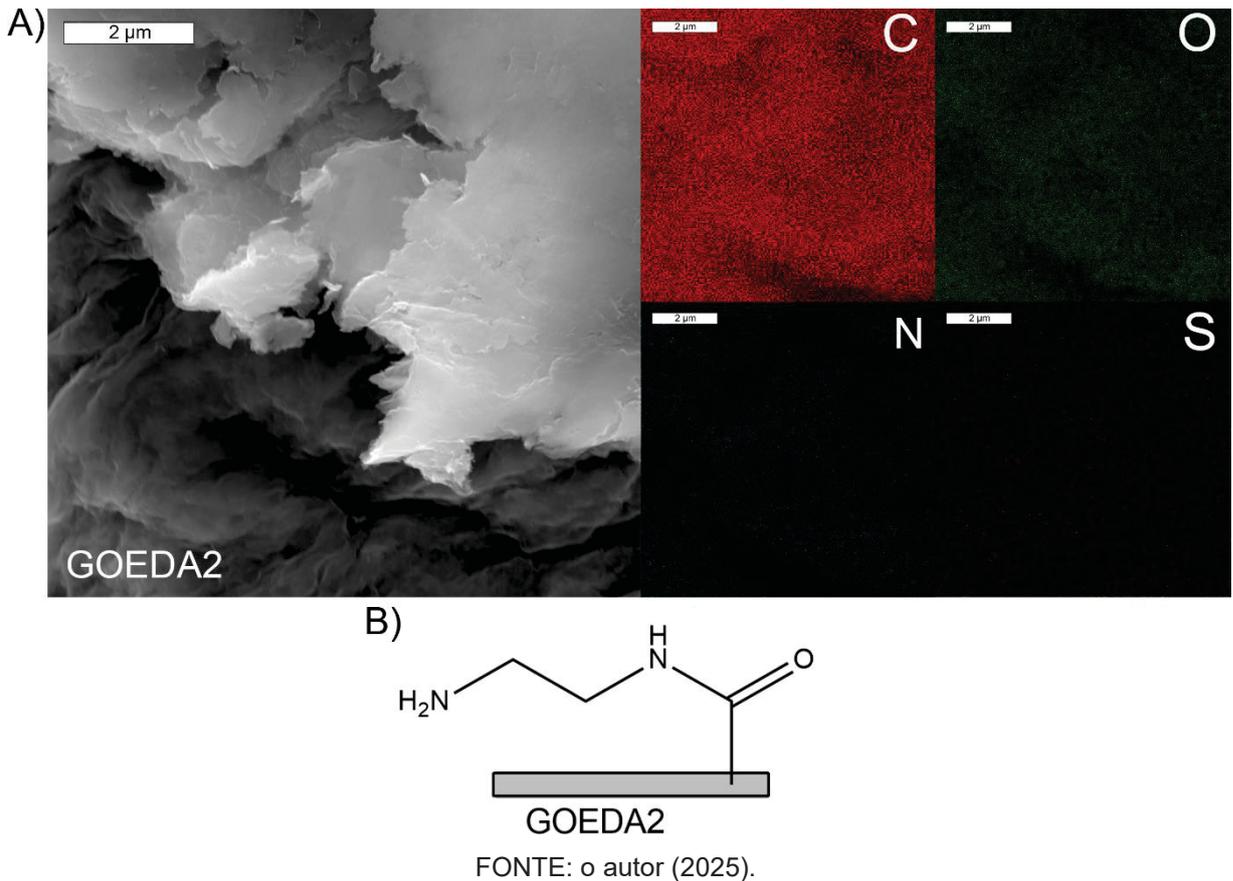


FONTE: o autor (2025).

Os resultados obtidos para o material funcionalizado com EDA pelos ácidos carboxílicos (GOEDA2) mostram folhas finas e sobrepostas (FIGURA 47), além disso elas apresentam bordas mais irregulares que as do GO e do GOEDA1. Da mesma forma que o material GOED1, os dados de EDS mostram átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Os átomos da estrutura carbonácea (carbono e oxigênio) apareceram em maior quantidade que o nitrogênio, que foi encontrado em baixa

quantidade, ele aparece principalmente nas regiões com mais carbono e oxigênio. O enxofre, dessa vez, aparece de forma similar ao nitrogênio, dificilmente sendo proveniente de um artefato e sim sendo um resquício da síntese do GO.

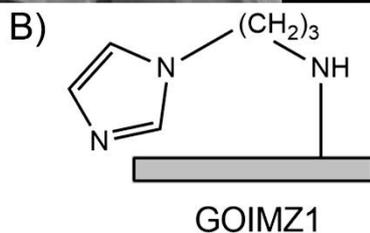
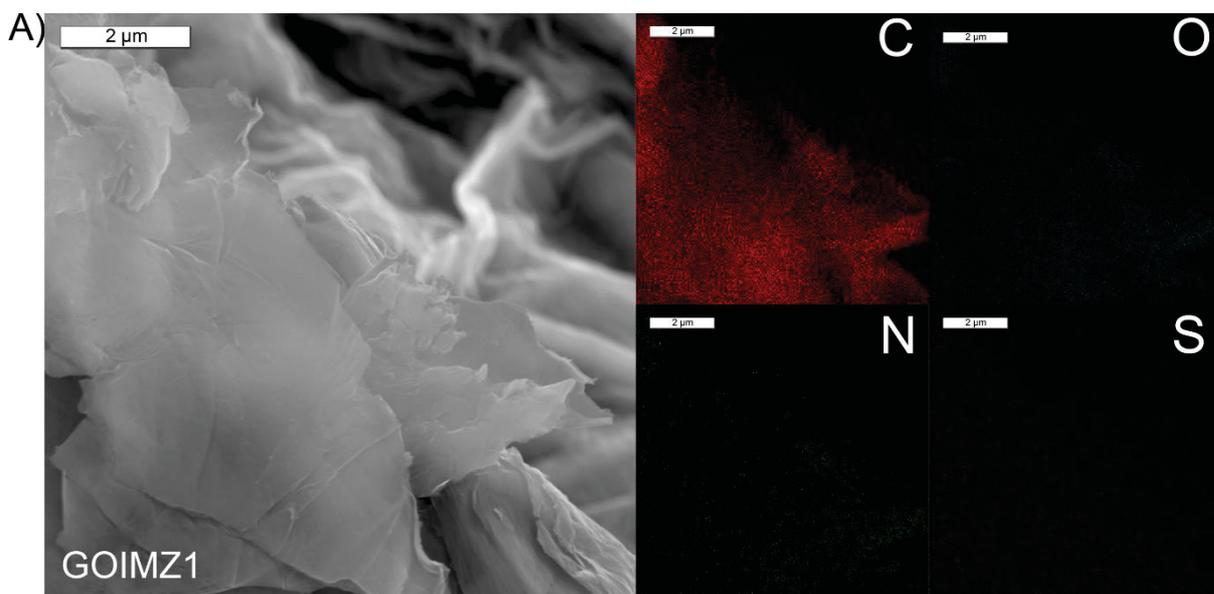
FIGURA 47 – A) IMAGENS DE MEV E EDS DO GOEDA2 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX. B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOEDA2.



Os materiais monofuncionalizados com API pelos epóxidos (GOIMZ1) e ácidos carboxílicos (GOIMZ2) estão dispostos na FIGURA 48 e FIGURA 49, respectivamente. Ambos os materiais apresentaram folhas sobrepostas e isolados, com rugosidade similares entre elas e o GO, porém nos nanomateriais funcionalizados mais dobras foram identificadas. O material GOIMZ1 apresentou bordas mais irregulares que o GO e que o GOIMZ2. Os resultados de EDS desses materiais mostram que o nitrogênio apresentou baixa intensidade, mas que o sinal dele foi encontrado apenas sobre as folhas dos dois materiais, junto do carbono e oxigênio (em alta intensidade). Nesses dois materiais o enxofre foi identificado por toda imagem, inclusive em regiões que está sem o material, dessa forma sendo considerado um artefato da medida.

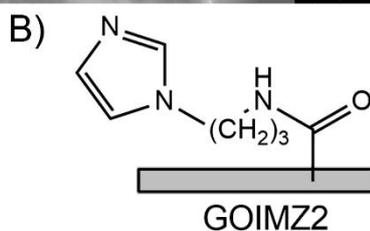
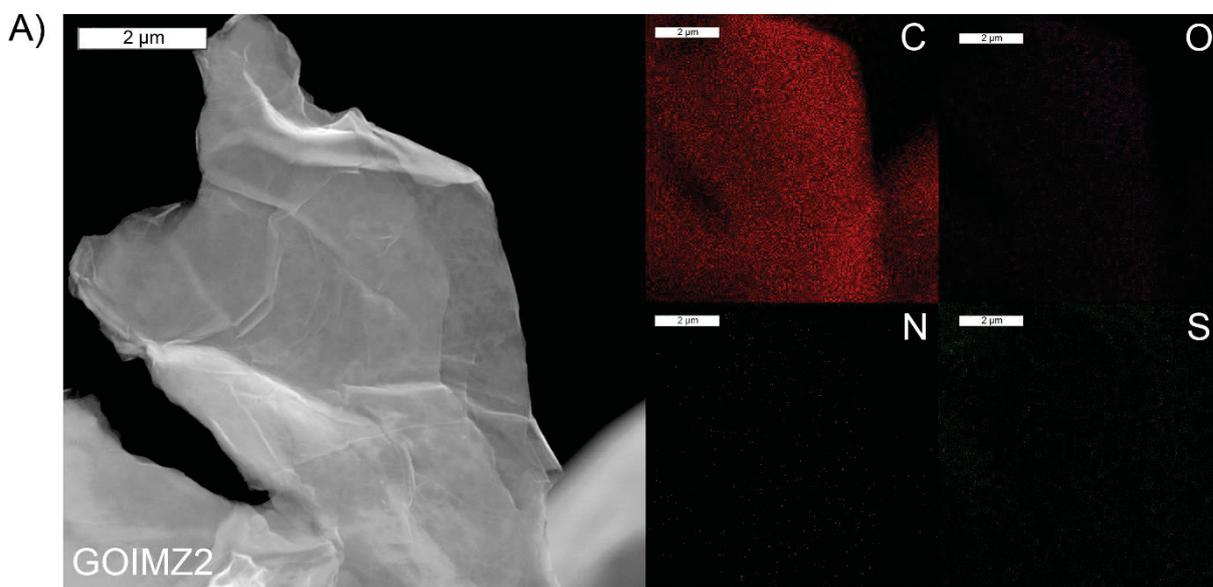
Num geral, para os materiais monofuncionalizados, os experimentos de MEV e EDS indicaram que o processo de funcionalização pode afetar a morfologia de diferentes maneiras. Os materiais GOEDA2 e GOIMZ1 foram os que apresentaram a maior diferença nas bordas das folhas, o GOEDA1 após a funcionalização teve, aparentemente, um empacotamento mais significativo e o material GOIMZ2 foi o que apresentou menos mudanças comparativamente ao GO. Dessa forma não é possível atribuir se as mudanças ocorreram devido a funcionalização ocorrer pelos ácidos ou epóxidos. Os dados de EDS também não foram capazes de indicar se a rota de funcionalização pelos ácidos ocorre apenas na borda das folhas e a pelos epóxidos no plano basal. Isso ocorreu devido ao alto empacotamento da amostra, o que faz com que os dados elementares da espectroscopia seja um somatório de diversas folhas e camadas do GO modificado.

FIGURA 48 - IMAGENS DE MEV E EDS DO GOIMZ1 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX. B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOIMZ1.



FONTE: o autor (2025).

FIGURA 49 - IMAGENS DE MEV E EDS DO GOIMZ2 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX. B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOIMZ2.



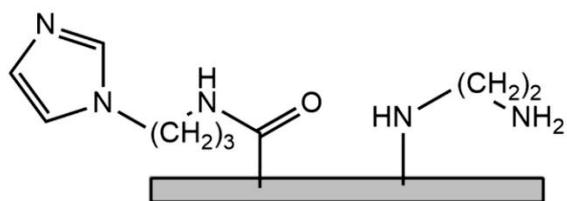
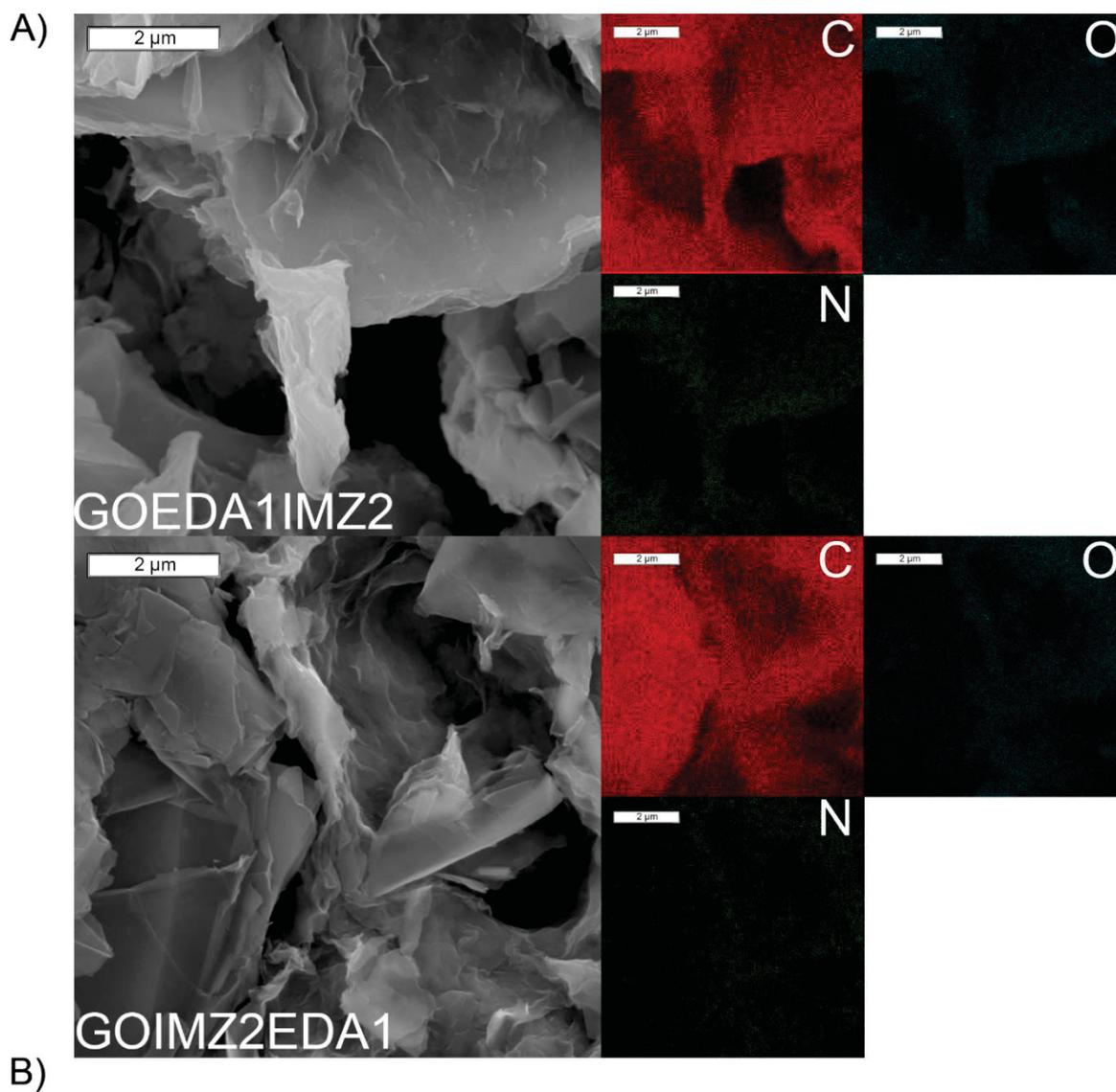
FONTE: o autor (2025).

Foram obtidas imagens de MEV e EDS para dois materiais bifuncionalizados (FIGURA 50): o material que foi inicialmente funcionalizado com EDA pelos epóxidos e depois com API pelos ácidos carboxílicos (GOEDA1IMZ2) e para o material que foi funcionalizado na sequência inversa (GOIMZ2EDA1). Os dois materiais se comportaram de forma similar, com ambos apresentando bordas irregulares e uma maior rugosidade aparente se comparado ao GO. Foram identificadas regiões nos dois materiais em que haviam maior empacotamento e regiões que as folhas estavam mais soltas.

As imagens de EDS apresentaram sinais de nitrogênio um pouco mais intensos que as dos materiais monofuncionalizados, sendo esse um pequeno indicativo da bifuncionalização desses materiais. A distribuição do nitrogênio nas duas amostras bifuncionalizadas acompanha de forma quase perfeita a posição dos sinais obtidos de carbono e oxigênio, que apresentaram sinais intensos.

O fato dos resultados dos materiais GOEDA1IMZ2 e GOIMZ2EDA1 apresentar um sinal de nitrogênio mais intenso que os seus precursores pode ser apenas algo relativo à região que foi analisada.

FIGURA 50 - IMAGENS DE MEV E EDS DO GOEDA1IMZ2 E GOIMZ2EDA1 NA MAGNIFICAÇÃO DE 25 KX. EM B) A REPRESENTAÇÃO ESQUEMATICA DO GOEDA1IMZ2 E GOIMZ2 EDA1.



GOEDA1IMZ2 e GOIMZ2EDA1

FONTE: o autor (2025).

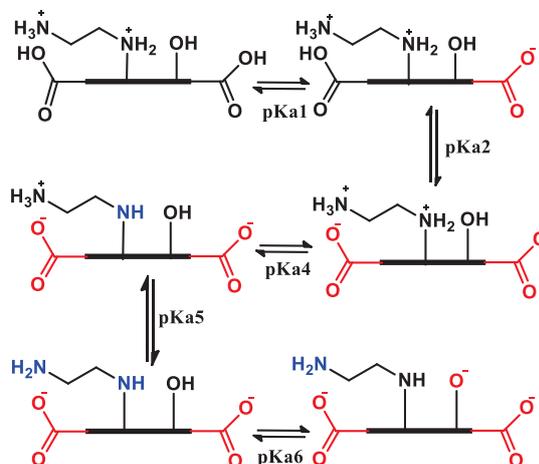
5.8 TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

A titulação potenciométrica é um importante experimento a ser realizado para o entendimento das reações de neutralização^{16,17}. Como ocorre a alteração do pKa do grupo na sua forma livre em relação ao mesmo grupo quando ancorado a uma plataforma, a alteração pode ser responsável por deixar um nucleófilo ainda melhor⁶¹. A realização da titulação também serve como uma comprovação da funcionalização, que é avaliada pela mudança de perfil e de novos valores de pKa para uma amostra. A determinação dos pKa's do GO e de alguns materiais derivados dele, como o GOIMZ2, já foram feitas anteriormente pelo Grupo de Catálise e Cinética (GCC-UFPR) utilizando essa mesma técnica.

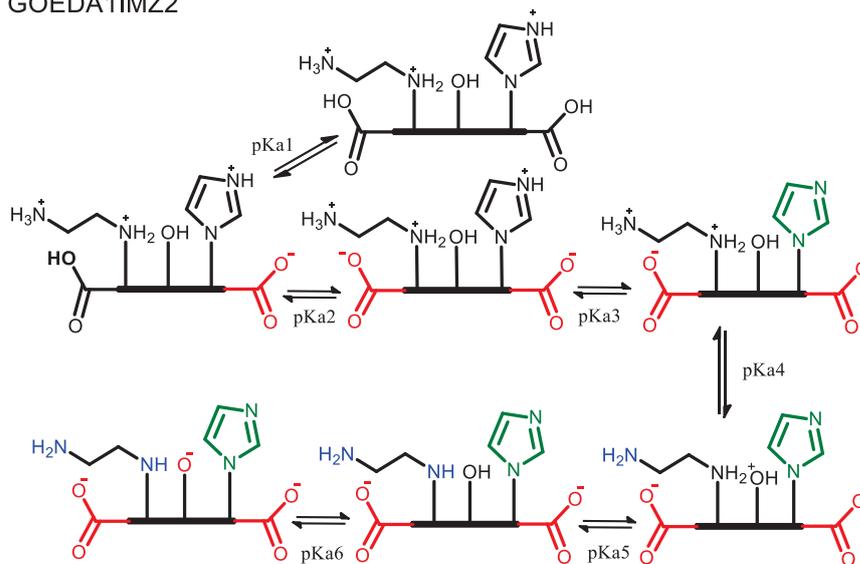
Os equilíbrios químicos que foram considerados para realizar os ajustes das titulações potenciométricas das amostras funcionalizadas *via* epóxidos com EDA (GOEDA1) e bifuncionalizada com EDA e API (GOEDA1IMZ2) e bifuncionalizada com EDA e etanol (GOEDA1Et2) são mostradas na FIGURA 51. Dentre esses equilíbrios, foram considerados as duas desprotonações do etilenodiamina, da amina secundária (pKa₄) e da amina primária (pKa₅), do anel imidazólico (pKa₃), as desprotonações dos ácidos carboxílicos (pKa₁ e pKa₂) e das hidroxilas (pKa₆). O GO apresenta dois grupos ácidos carboxílicos distintos, sendo a diferença de acidez entre eles devido a duas variações desses ácidos no GO. A mais ácida é relativa aos ácidos que se encontram próximos a outros grupos, como hidroxilas ou outros ácidos, e que estejam geometricamente favoráveis a uma interação, fazendo com que esses grupos ajudem na estabilização do ácido ionizado. Os com menor acidez são os ácidos encontrados isolados, não tendo grupos próximos para auxiliar na estabilização de carga⁶². Entre os equilíbrios não foi considerado o da amina indo de NH₂ para NH⁺, uma vez que isso deve ocorrer apenas em valores de pH mais altos do que os contemplados na titulação.

FIGURA 51 EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE CONSIDERADOS PARA OS MATERIAIS A) GOEDA1, B) GOEDA1IMZ2 E C) GOEDA1Et2.

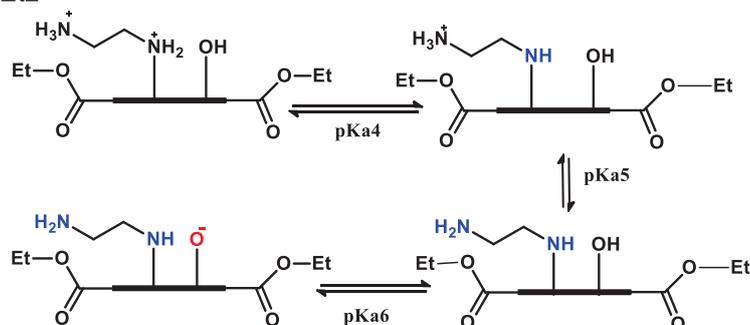
A) GOEDA1



B) GOEDA1IMZ2



C) GOEDA1Et2

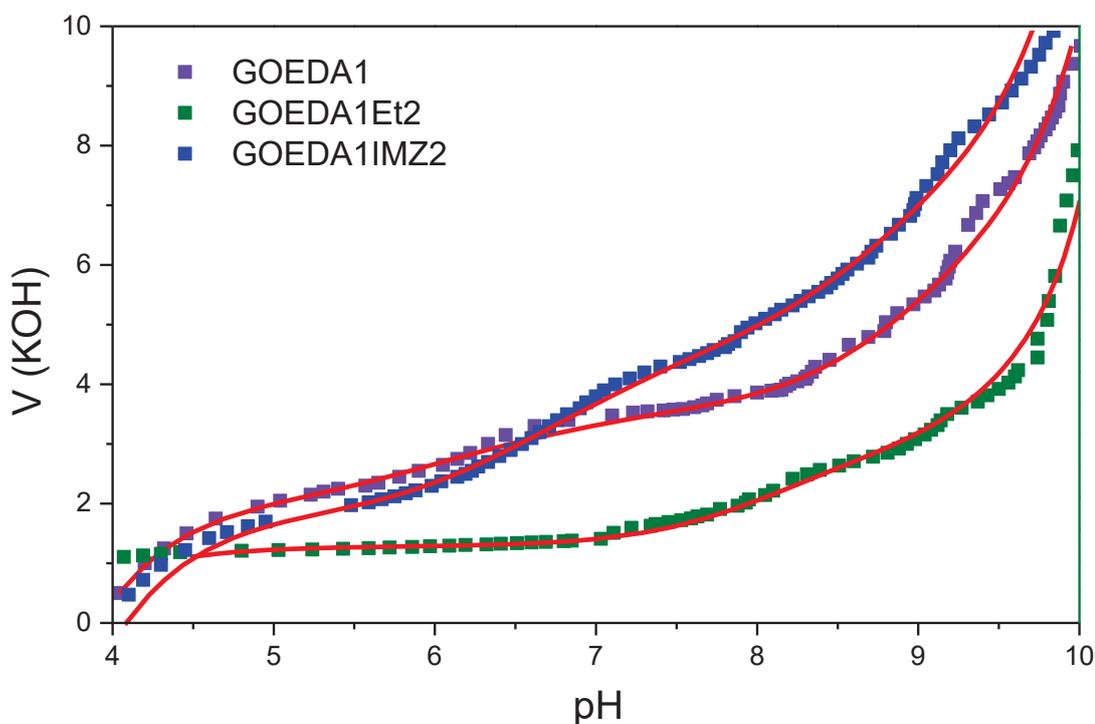


*Em vermelho os grupos oxigenados desprotonados, em verde o imidazol desprotonado e em azul é desprotonação das aminas.

Fonte: o autor (2024).

A FIGURA 52 apresenta as curvas obtidas nas titulações potenciométricas realizadas, sendo que os valores de pKa que foram calculados pelas curvas em vermelho estão na TABELA 10. Os valores de pKa obtidos para a amostra GOEDA1 são compatíveis com disponíveis em literatura para amostras derivadas de grafeno, sendo os valores em 4,08 e 6,02 referentes aos ácidos carboxílicos, mais e menos ácidos, respectivamente. O valor de pKa encontrado em 9,53 foi atribuído ao grupo hidroxila do GO, sendo compatível com resultados para amostras de GO funcionalizadas com nucleófilos adicionados via ácido carboxílico. Os demais resultados obtidos comprovam a funcionalização do material: os valores de pKa em pH 6,88 e 8,87 foram relacionados ao EDA ancorado no GO. Sendo o primeiro deles, $pK_{a3}=6,88$, referente a desprotonação da forma ácida da amina primária e o segundo, $pK_{a5}=8,87$, a desprotonação na amina secundária (FIGURA 51). Para comparação, os valores de pKa reportados na literatura para o etilenodiamina (a 25 °C em água) a primeira e segunda desprotonação citada são, respectivamente: 7,5 e 10,4⁶³⁻⁶⁵.

FIGURA 52 - TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DAS AMOSTRAS GOEDA1, GOEDA1ET2 E GOEDA1IMZ2 COM KOH 0,0015 MOL/L À 25 °C. A LINHA VERMELHA É REFERENTE AO AJUSTE PELO SOFTWARE BEST7⁶¹.



Fonte: o autor (2024)

TABELA 10 - VALORES DE PKA DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, IMIDAZOL, AMINAS E HIDROXILA OBTIDOS PELAS TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DAS AMOSTRAS.

	COOH (pKa ₁)	COOH (pKa ₂)	IMZ ⁺ (pKa ₃)	C ₂ NH ₂ ⁺ (pKa ₄)	CNH ₃ ⁺ (pKa ₅)	OH (pKa ₆)
GOEDA1	4,08	6,02	X	6,88	8,87	9,53
GOEDA1IMZ2	4,04	6,24	6,47	7,28	8,68	9,34
GOEDA1Et2	x	x	x	8,08	9,71	9,47

FONTE: o autor (2024).

Foi realizada a titulação para a amostra bifuncionalizada, que teve o derivado de imidazol adicionado nos ácidos carboxílicos de um material previamente funcionalizado com EDA (GOEDA1IMZ2) exibiu seis valores de pKa diferentes (TABELA 10). Os resultados mostraram pouca variação para o primeiro pKa dos ácidos carboxílicos, e uma variação um pouco maiores para o segundo pKa dos ácidos e para as hidroxilas, indicando uma mudança do ambiente químico que esses grupos estão inseridos. Desses resultados podem ser destacados: o pKa adicional em 6,47 referente ao imidazol, comprovando a adição do API e a mudança dos pKa's da amina. O valor para a desprotonação da amina primária do EDA diminuiu para 8,68, podendo ser justificada pela abstração do H⁺ pelo nitrogênio do imidazol. Como essa variação do segundo pKa do EDA foi ainda maior, quando comparado a ele puro, mostrou-se que o imidazol atua de maneira mais efetiva como catalisador básico do que os ácidos carboxílicos.

Um dos materiais que tiveram seus ácidos carboxílicos bloqueados numa reação de esterificação com etanol foi analisado pela titulação potenciométrica (FIGURA 52). Nela não foi possível encontrar os valores de pKa referente ao equilíbrio ácido-base dos ácidos carboxílicos, enquanto valores para as aminas primárias e secundárias foram possíveis de se obter (TABELA 10). Isso por si só já é um ótimo resultado, pois comprova que o bloqueio ocorreu como esperado, porém o mais interessante é o deslocamento dos valores de pKa relacionados a amina antes e depois da esterificação. Após o bloqueio dos ácidos, ocorreu um aumento dos dois valores de pKa's das aminas, sugerindo que os carboxilatos estavam auxiliando na desprotonação delas, ou seja, atuando como um catalisador básico.

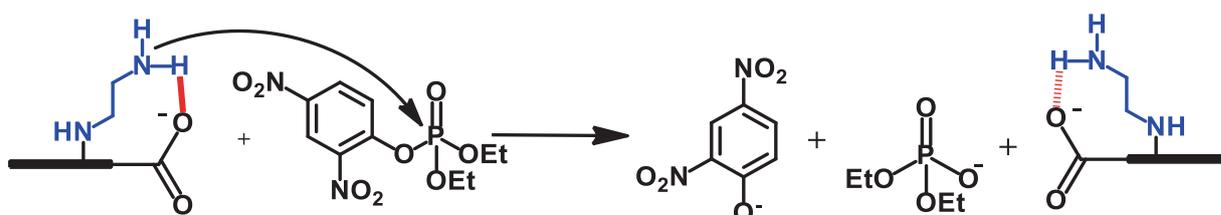
Esses resultados de pKa são de extrema relevância para a compreensão do mecanismo reacional dos catalisadores. Foi observado uma mudança significativa no

pKa em função da adição dos grupos imidazólicos e uma variação detectada após realizar o bloqueio dos ácidos carboxílicos. Esses resultados são compatíveis com a proposta do mecanismo de catálise básica entre o EDA e outros grupos, na qual após abstrair o hidrogênio do grupo EDA, o seu pKa diminui. Com essas titulações potenciométricas foi possível confirmar que o GO não atua apenas como um suporte para a heterogeneização de moléculas, mas que ele também pode participar ativamente da catálise utilizando os grupos ancorados.

5.9 ESTUDOS CINÉTICOS

Os estudos cinéticos foram realizados para avaliar os materiais como nanocatalisadores nas reações de neutralização de organofosforados e para isso eles foram avaliados na degradação do organofosforado modelo DEDNPP. Na reação representada na FIGURA 53, um dos produtos é o 2,4-DNP, que possui um conjunto de bandas características de absorvância que permitem o acompanhamento da cinética pela sua formação.

FIGURA 53 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO DO DEDNPP COM O NANOCATALISADOR GOEDA1.

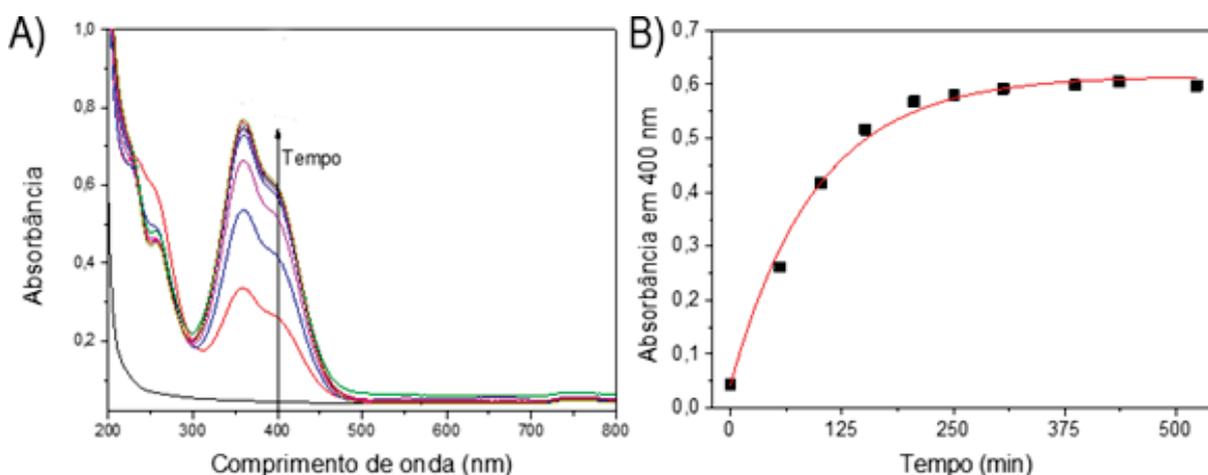


Fonte: O autor (2024).

Os espectros obtidos ao longo da reação do DEDNPP com o GOEDA1 (funcionalizado com EDA pelos epóxidos) mostram a formação do DNP (FIGURA 54), identificado pelo aumento da intensidade das bandas em 360 e 400 com o tempo. A banda em 400 nm foi utilizada para construção dos perfis cinéticos das amostras sintetizadas. Os espectros de absorvância e perfil obtido para cada amostra estão no Anexo I. Os perfis obtidos foram ajustados utilizando a equação pseudo-primeira ordem para os produtos a partir da absorvância em 400 nm, assim foi possível obter as constantes de velocidade observadas (k_{obs}) a partir dos parâmetros do ajuste.

Todas as cinéticas realizadas tiveram um ótimo ajuste da equação com os dados experimentais, com o R^2 se mantendo sempre acima de 0,98, um ótimo resultado se tratando de catalisadores heterogêneos.

FIGURA 54 – A) ESPECTROS UV-VIS TÍPICAMENTE OBTIDOS AO LONGO DA REAÇÃO DO GOEDA1 COM O DEDNPP EM PH 8,5. B) PERFIL DE PRIMEIRA ORDEM OBTIDOS PARA ESSA AMOSTRA.



Fonte: o autor (2024).

Os valores de k_{obs} (min^{-1}) obtidos para todos os materiais de forma análoga ao mostrado acima, foram normalizados pela massa de catalisador, obtendo uma nova constante chamada de k_{cat} ($\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$). A TABELA 11 mostra as constantes de velocidade obtidas para as amostras sintetizadas e outras da literatura. Nela é mostrado que amostra de GO funcionalizada *via* epóxido com EDA (GOEDA1) teve resultados surpreendentes, com uma constante de $4,86 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$, estando entre as maiores reportadas até o momento. Essa constante de velocidade é aproximadamente sete vezes maior que a amostra obtida *via* ácidos carboxílicos (GEODA2), que teve uma constante de $0,721 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$. Outro grupo de amostras que possibilitou compreender o efeito da posição de funcionalização é o das amostras funcionalizadas com API pelos epóxidos (GOIMZ1) e pelos ácidos (GOIMZ2), o GOIMZ1 que está no plano basal (*via* epóxidos) teve uma constante de velocidade de $1,64 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$, cerca de três vezes mais rápida do que o catalisador GOIMZ2 (obtido *via* ácido carboxílicos), que possui constante de $0,54 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$. Esses resultados caracterizam um efeito da posição de ancoramento, apresentando diferenças que

devem ser decorrentes a uma maior disponibilidade dos grupos no plano basal, para participar de efeitos de vizinhança.

Todos os materiais bifuncionalizados apresentaram constantes de velocidade muito altas comparados com os resultados já publicados na literatura. A maior entre eles e desse trabalho foi do material funcionalizado primeiro com API pelos ácidos carboxílicos e depois com o EDA (GOIMZ2EDA1), tendo uma constante surpreendente, de $6,23 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$. O material funcionalizado na outra sequência (GOEDA1IMZ2) teve uma constante bem menor comparativamente, de $1,72 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$. Essas diferenças podem ser decorrentes da rota de bifuncionalização, em que a amina do EDA já ancorado pode vir a reagir e formar uma ponte entre folhas, diminuindo a quantidade de grupos nucleofílicos para a catálise. O terceiro material bifuncionalizado com esses grupos foi sintetizado em apenas uma etapa, reagindo simultaneamente o EDA e o API pelos epóxidos (GOIMZ1EDA1): esse nanocatalisador teve um k_{cat} de $5,65 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$. Embora esse nanomaterial não tenha sido o melhor entre todos, a rota sintética dele não ainda não foi otimizada. Além disso a síntese desse material é mais simples, rápida e utilizando reagentes mais baratos e menos tóxicos que os materiais funcionalizados pelos ácidos e epóxidos.

Os materiais que tiveram os ácidos bloqueados permitiram o entendimento da função dos ácidos na catálise. O material que sofreu a esterificação após o EDA ser ancorado (GOEDA1Et2) teve um k_{cat} de $0,863 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ e a amostra que teve o ácido bloqueado antes (GOEt2EDA1) apresentou um k_{cat} de $1,57 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$. Em relação ao GOEDA1 esses valores foram consideravelmente menores, provando que o ácido carboxílico tem uma importante influência na catálise. A partir dessa diferença entre constantes de velocidade dos materiais com ácidos bloqueados para os com ácidos livres, foi possível propor a existência de um mecanismo de catalise básica. A diferença encontrada entre o GOEDA1Et2 e o GOEt2EDA1 pode ser mais um suporte para a ideia da reticulação das folhas de GO, visto que esses resultados são similares aos das amostras bifuncionalizadas com EDA e depois API.

TABELA 11 COMPARAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS OBTIDAS PARA AMOSTRAS DESSE TRABALHO COM A LITERATURA.

Amostra	Grupo nucleofílico	Rota de funcionalização	k_{cat} ($\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$)	Referência
GOEDA1	Amina	Epóxido	4,86	Este trabalho
GOEDA2	Amina	Ácido carboxílico	0,721	Este trabalho
GOEt	X	Ácido carboxílico	2×10^{-4}	Este trabalho
GOIMZ1	Imidazol	Epóxido	1,64	Este trabalho
GOIMZ2	Imidazol	Ácido carboxílico	0,54	Este trabalho
GOEDA1IMZ2	Amina/imidazol	Epóxido/Ácido carboxílico	1,72	Este trabalho
GOIMZ2EDA1	Amina/Imidazol	Epóxido/Ácido carboxílico	6,23	Este trabalho
GOIMZ1EDA1	Amina/Imidazol	Epóxidos	5,65	Este trabalho
GEODA1Et	Amina	Epóxido	0,863	Este trabalho
GOEt2EDA1	Amina	Epóxido	1,57	Este trabalho
GOSH1	Tiol	Epóxido	2,68	41
GOSH2	Tiol	Ácido carboxílico	0,526	14
Hidrólise alcalina	OH^-	-	$1,39 \times 10^{-4}$	41

FONTE: o autor (2024).

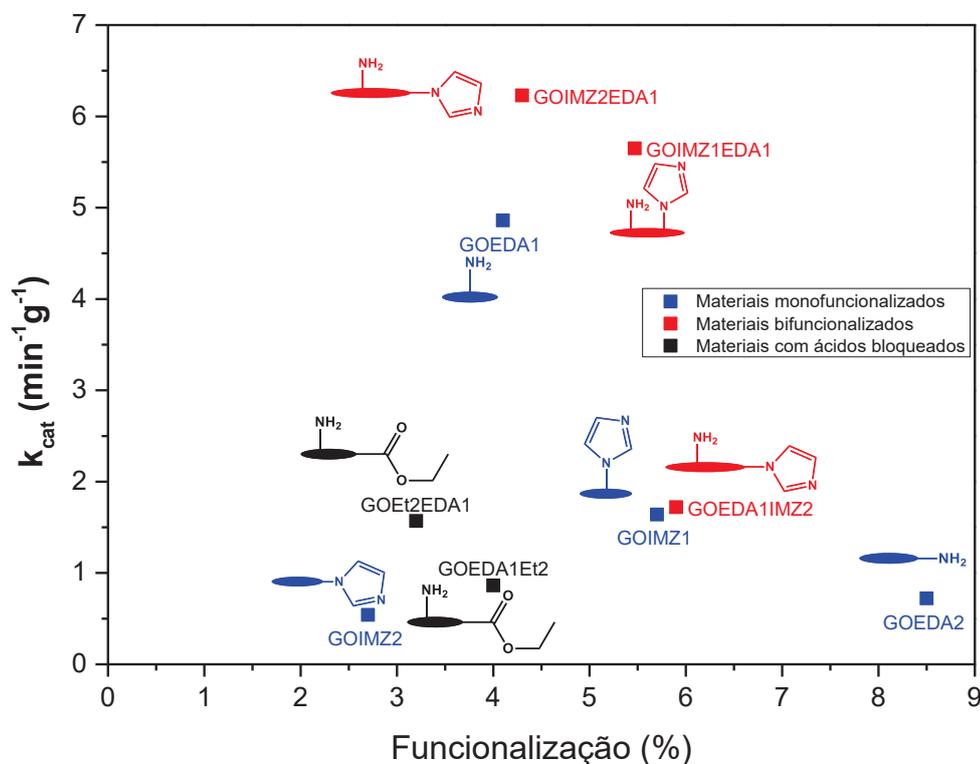
Esses ótimos resultados podem ser relacionados a catálise básica entre a amina e os ácidos carboxílicos ou entre a amina e o imidazol, justificando a grande diferença entre os resultados obtidos para os materiais GOEDA1 e GOEDA2, uma vez que na amostra funcionalizada pelos ácidos, tem menos grupos ácidos para atuar no sinergismo. Esse efeito sinérgico é confirmado pelos resultados das amostras com o EDA funcionalizado nos epóxidos que tiveram os ácidos bloqueados, quando os ácidos carboxílicos da amostra via epóxido foram bloqueados (GOEDA1Et2) notou-se um decréscimo de quase sete vezes do k_{cat} . Já para a amostra com os ácidos bloqueados antes da funcionalização com EDA (GOEt2EDA1) a constante foi aproximadamente 3 vezes menor que a da amostra GOEDA1. Quando o EDA foi adicionado nos epóxidos da amostra que tinha o API ancorado nos ácidos

(GOIMZ2EDA1) a constante de velocidade aumentou de forma significativa, indicando uma interação entre o anel imidazólico e a amina maior que a interação da amina com os ácidos carboxílicos. Uma vez que tanto o EDA quando o API estavam ancorados nos epóxidos (GOIMZ1EDA1) a constante de velocidade também foi surpreendente, indicando mais uma vez a interação do imidazol com o EDA ancorado. Esse resultado é extraordinário, mostrando que não apenas foi possível comprovar a catalise básica, mas também que é possível modular ela pela adição de outros grupos ao material, pelo bloqueio dos ácidos é possível impedir que ela ocorra ou é possível combinar grupos diferentes, como EDA e imidazol, para aumentar o sinergismo. Ou seja, é possível otimizar a catálise, utilizando uma base melhor como o imidazol, que auxilia no ataque da amina. Também mostram a enorme diferença que esses catalisadores bifuncionalizados apresentam ao mudar a ordem de funcionalização dos grupos.

Foi construído um gráfico relacionando as constantes de velocidades obtidas nos materiais sintetizados nesse trabalho junto com a porcentagem de funcionalização deles, obtida pela análise elementar CHNS (FIGURA 55). A primeira coisa que se destaca é que o k_{cat} não é proporcional a quantidade de funcionalização, isso é, o material mais funcionalizado não necessariamente é o melhor catalisador. Os dois dos três melhores nanocatalisadores (GOIMZ2EDA1 e GOIMZ1EDA1) tiveram uma taxa de funcionalização próxima, esses dois e o GOEDA1 também são três que mais se aproveitam dos eventos de vizinhança. Isso nos mostra claramente que buscar novos efeitos que potencializem o catalisador no próprio suporte, como o mecanismo de catálise básica no GO, é mais importante do que obter materiais super-funcionalizados. Esses efeitos sinérgicos do suporte, potencializando os catalisadores não tão funcionalizados foi algo já observado anteriormente pelo nosso grupo, entre grupos tiol e pelo carboxilato do GO e imidazol também ancorado.

Os outros materiais bifuncionalizados tiveram constantes e grau de funcionalização muito próximo, esse grupo é composto principalmente pelos materiais que tiveram grande parte do efeito de vizinhança suprimido, pela esterificação ou pelo EDA atuando como agente reticulante. Mesmo tendo uma porcentagem de funcionalização similar aos três catalisadores mais rápidos, a constante foi significativamente menor, indicando novamente a importância do efeito de vizinhança na preparação de novos catalisadores.

FIGURA 55 - RELAÇÃO ENTRE O GRAU DE FUNCIONALIZAÇÃO OBTIDO PELA ANÁLISE CHNS E A CONSTANTE DE VELOCIDADE NORMALIZADA DAS AMOSTRAS DESSE TRABALHO.

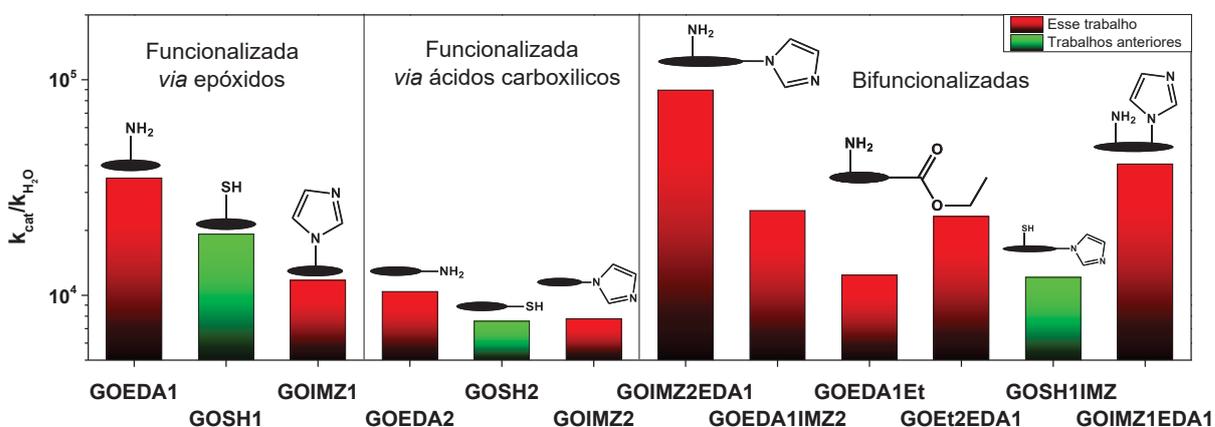


FONTE: o autor (2025).

Com os dados de constante de velocidade, foi calculado o incremento catalítico (k_{cat}/k_{H_2O}) de todos os nanocatalisadores, que é o quanto a constante de velocidade aumentou, quando comparada à hidrólise, mostrado para cada amostra na FIGURA 56. Esse processo é realizado para tornar as constantes comparáveis entre si e com outros resultados na literatura^{14,16,17,41}. A figura também compara os incrementos das amostras obtidas nesse trabalho com outros resultados de GO funcionalizado com cisteamina ou API *via* epóxido e ácido carboxílico. As amostras monofuncionalizadas pelos epóxidos, mesmo em outros trabalhos da literatura, tiveram valores significativamente maiores do que as funcionalizadas com os mesmos grupos pelos ácidos carboxílicos, enfatizando que a rota *via* epóxidos produz materiais que possam se aproveitar melhor de efeitos de vizinhança. Colaborando com isso, nota-se que os materiais bifuncionalizados foram todos catalisadores mais eficientes que os funcionalizados pelos ácidos. Dentre os bifuncionalizados, houve resultados melhores e piores, quando comparado com a funcionalização pelos epóxidos, essa diferença pode ser atribuída a rota de bifuncionalização, que pode causar modificações na estrutura, como a reticulação das folhas. Destaca-se que os resultados das amostras

GOEDA1, GOIMZ2EDA1 e GOIMZ1EDA1 são significativamente maiores que os outros da literatura^{14,16,17,29,41}. Essa diferença é causada pela grande influência da catálise básica nas amostras que utilizam a amina como nucleófilo, além dessa influência ser ainda maior quando a amina é acompanhada do anel imidazólico. Um dos pontos-chaves nesse trabalho foi utilizar um nucleófilo que ainda não havia sido usado anteriormente: a amina.

FIGURA 56 - INCREMENTO CATALÍTICO DOS MATERIAIS COMPARADOS COM OUTROS DA LITERATURA.



*As barras em vermelho representam as amostras desse trabalho

**As barras verdes se referem ao trabalho de Santos et. al. (2024)⁴¹.

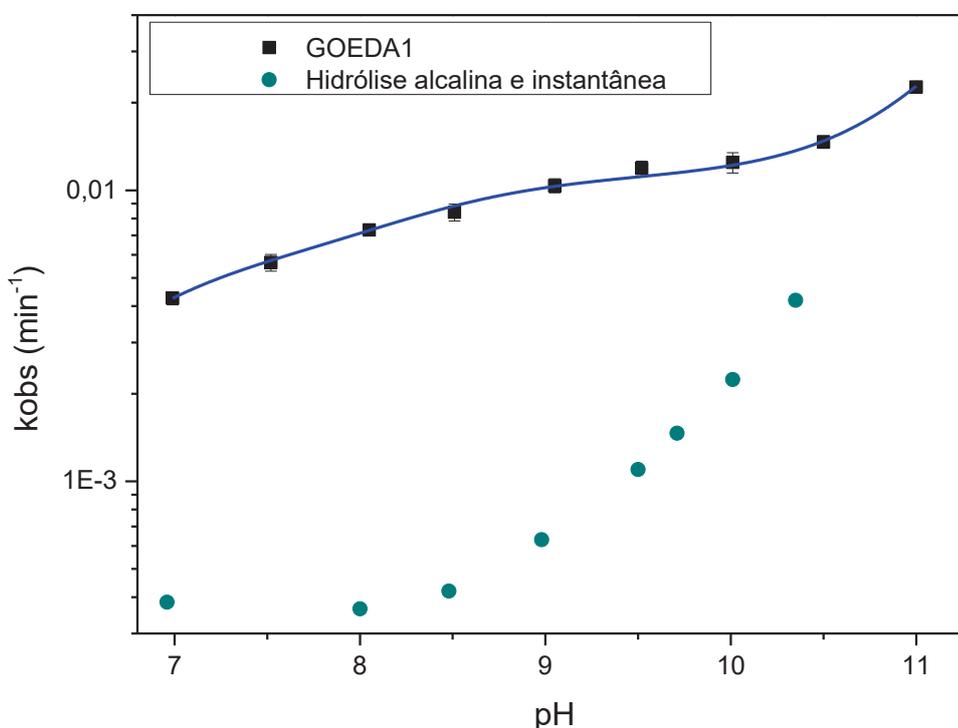
FONTE: o autor (2025).

Para auxiliar nas propostas de mecanismos, a catálise com a amostra funcionalizada com EDA *via* epóxidos (GOEDA1) foi estudada em diferentes valores de pH, (FIGURA 57)¹⁷. Os resultados mostram uma grande influência do pH do meio reacional na catálise. No perfil, pode-se observar três regiões distintas, a primeira é um aumento rápido da constante de velocidade próximo a pH7, seguida de um aumento um pouco mais gradual entre os pH's 7,5 e 10,5 e um aumento intenso entre 10,5 e 11.

Essas variações se devem as diferentes concentrações de espécies no meio, em pH próximo a 7, o aumento da velocidade da reação se deve ao aumento de grupos NH₂, em decorrência da desprotonação no pKa3 do GOEDA1. O aumento gradual e a não formação de um platô é devido a desprotonação da amina secundária do EDA, NH⁺, no pH próximo ao pKa4, formando o grupo NH⁺, que é um nucleófilo ainda melhor. A última região é referente a hidrólise alcalina, em que em pH 11 já está

em um ambiente na qual a concentração de íons OH^- é expressiva o suficiente para que a sua contribuição na constante de velocidade seja maior que a dos catalisadores, é notável isso ao comparar os resultados do GOEDA1 com a hidrólise alcalina que segue a mesma tendência.

FIGURA 57 - PERFIL DE PH OBTIDO PARA A AMOSTRA GOEDA1 NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP À 21 °C EM COMPARAÇÃO COM A HIDRÓLISE ESPONTÂNEA E ALCALINA¹⁷. AS BARRAS DE ERRO FORAM OBTIDAS PELO AJUSTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO AJUSTE COM EQUAÇÃO 2.



FONTE: o autor (2024)

O perfil que foi obtido é característico tanto de uma catálise nucleofílica quanto de uma catálise básica geral¹⁹, em que a constante de velocidade aumenta, conforme a concentração de grupos nucleofílicos/básicos aumenta no meio. Pela equação de ajuste do perfil de pH (EQUAÇÃO 2), foi possível obter valores referentes ao pK_a de cada uma dessas espécies citadas e a contribuição da constante de velocidade de cada uma delas na constante de velocidade observada (k_{obs}). Isso porque nessa equação os termos: " k_0 ", " k_{OH} ", " k_1 " e " k_2 " são referentes as constantes de velocidade, em que k_0 e k_{OH} são as constantes pela hidrólise e hidrólise alcalina, respectivamente; já o termo k_1 refere-se a amina secundária (NH) e k_2 se refere a primária, da mesma

forma “K_{a1}” e “K_{a2}” refere-se a constante de equilíbrio do ácido conjugado de cada uma dessas espécies. Os resultados obtidos pelos parâmetros de ajuste da equação (TABELA 12) mostram constantes de velocidade (não normalizadas) muito altas para o nanocatalisador. Destaca-se que pelo perfil foi possível diferenciar a influência de cada um dos grupos do material na neutralização e em qual faixa de pH eles atuam.

$$k_{obs} = k_0 + k_{OH}[OH^-] + \frac{k_1 K_{a1}}{K_{a1} + K_{a1}[H^+]} + \frac{k_2 K_{a2}}{K_{a2} + K_{a2}[H^+]} \quad (2)$$

TABELA 12 CONSTANTES CINÉTICAS DO AJUSTE OBTIDAS PELO PERFIL DE PH DA FIGURA 57 E COMPARAÇÃO DOS VALORES DE PKA OBTIDOS A PARTIR DESSE PERFIL DE PH COM OS RESULTADOS DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.

Grupo	Amina primaria	Amina secundaria
	k ₁	k ₂
Constante de velocidade (min ⁻¹)	0,00526	0,00637
pKa (perfil pH)	6,66	8,60
pKa (titulação potenciométrica)	6,88	8,87

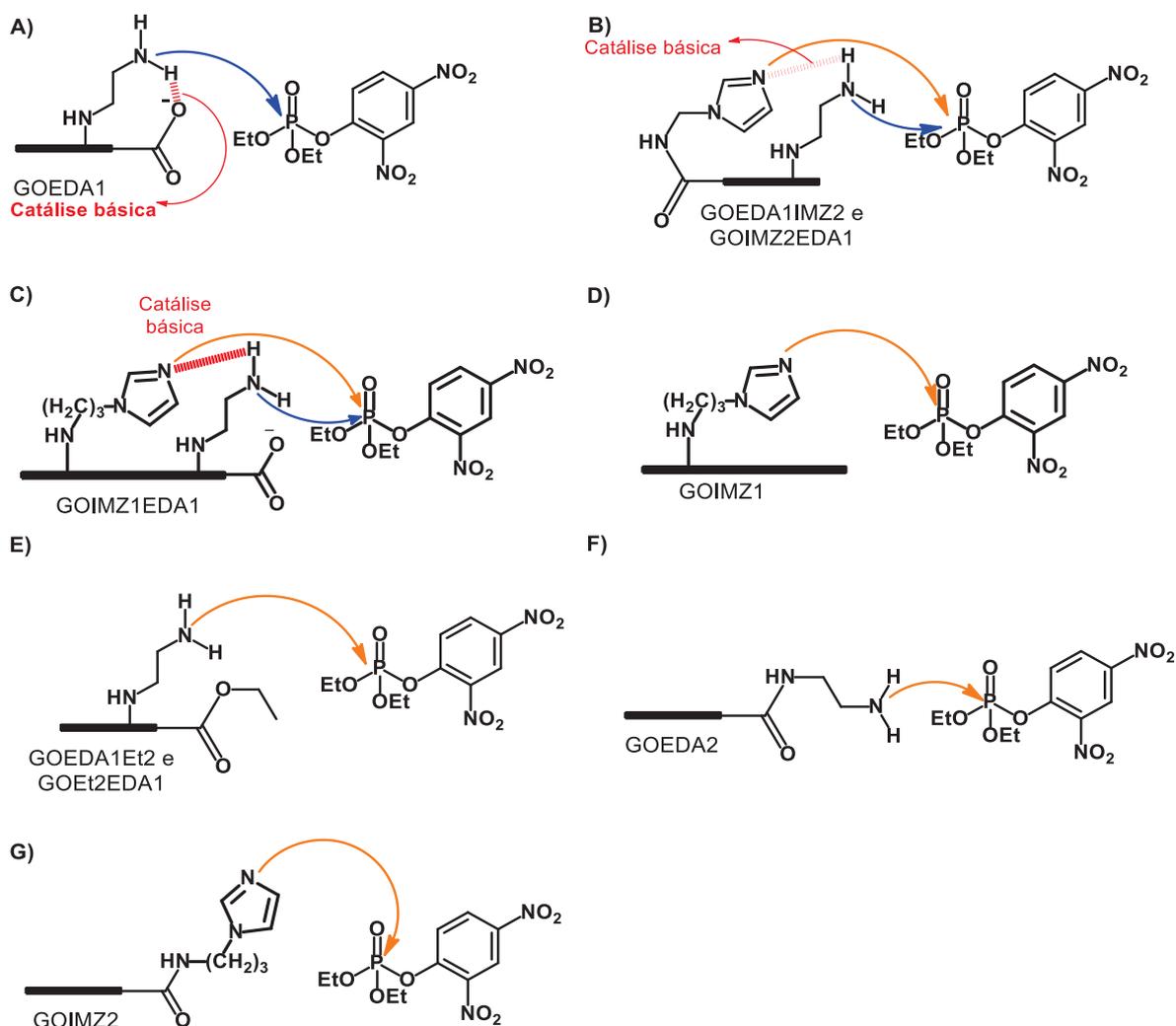
FONTE: o autor (2025).

Com isso também foi possível compreender a utilidade dos catalisadores sintetizados em condições mais brandas de pH, podendo expandir o campo de aplicação desses catalisadores. Além disso, um dos pontos altos dos resultados obtidos pelo perfil de pH é a compreensão e validação do mecanismo de catálise básica proposto. Devido a clara diferença entre as constantes de velocidade obtidas para os materiais com ácidos bloqueados, é possível de sugerir que ocorre catalise básica, que pode ocorrer simultaneamente com uma catálise nucleofílica. Também com esses resultados foi possível sugerir que o catalisador não é apenas a amina primaria e que tem uma importante contribuição da amina ligada ao GO.

O mecanismo de catálise básica proposto ocorre entre a amina do EDA e os ácidos carboxílicos do GO ou entre o EDA e o nitrogênio do anel imidazólico do API, ambos mostrados na FIGURA 58, isso vale para as amostras GOEDA1, GOEDA1IMZ2, GOIMZ2EDA1 e GOIMZ1EDA1, esses materiais podem apresentar tanto a catálise básica, quanto nucleofílica, sendo catalisadores bifuncionais. Quando o meio está com o pH acima dos valores de pKa do ácido carboxílico, ele se encontra

majoritariamente na forma de carboxilato, podendo atuar como um nucleófilo; nesta forma ele abstrai um hidrogênio das aminas, formando uma ligação de hidrogênio com elas de forma que aumenta a nucleofilicidade do átomo de nitrogênio, sendo o mesmo processo com o API. Isso foi observado utilizando resultados obtidos nas amostras com EDA e ácidos bloqueados (GOEDA1Et2 e GOEt2EDA1) em comparação com os da amostra GOEDA1. Quando o ácido é bloqueado não é formado o carboxilato devido a esterificação, impedindo que ocorra o efeito sinérgico que levaria a deixar a amina ainda mais nucleofílica. Para amostras GOEDA1Et2, GOEt2EDA1, GOEDA1, GOIMZ1 e GOIMZ2 foi proposto um mecanismo de catálise nucleofílica, em que o nucleófilo (amina ou imidazol) realiza o ataque ao centro de fósforo sem a assistência do carboxilato.

FIGURA 58 - MECANISMOS PROPOSTOS PARA AS AMOSTRAS: A) PARA O GOEDA1, B) GOEDA1IMZ2 E GOIMZ2EDA1; C) GOIMZ1EDA1, D) GOIMZ1, E) GOEDA1ET2 E GOET2EDA1, F) GOEDA2 E G) GOIMZ2. AS SETAS AZUIS SÃO REFERENTES A REAÇÃO ATICADA PELA CATÁLISE BÁSICA E AS SETAS LARANJAS A CATÁLISE NUCLEOFÍLICA.



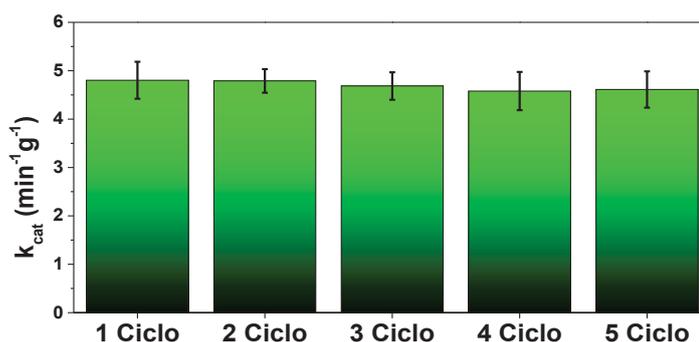
FONTE: o autor (2024).

5.9.1 Reuso das amostras

Os estudos de reciclagem do catalisador foram realizados com a amostra funcionalizada *via* epóxidos com EDA (GOEDA1). A mesma amostra do nanocatalisador foi submetida a cinco ciclos reacionais com o DEDNPP, acompanhada por espectroscopia no UV para calcular a constante de velocidade de cada ciclo de reação. Entre cada ciclo de reação foi realizado um processo de lavagem com água ultrapura. Os valores da constante de velocidade obtida em cada reação

são mostrados no gráfico de barras na FIGURA 59. Nessa figura, não é notada nenhuma diferença estatística na constante de velocidade obtida, comprovando que o grupo amina é capaz de se regenerar quase que totalmente após a reação com o OP.

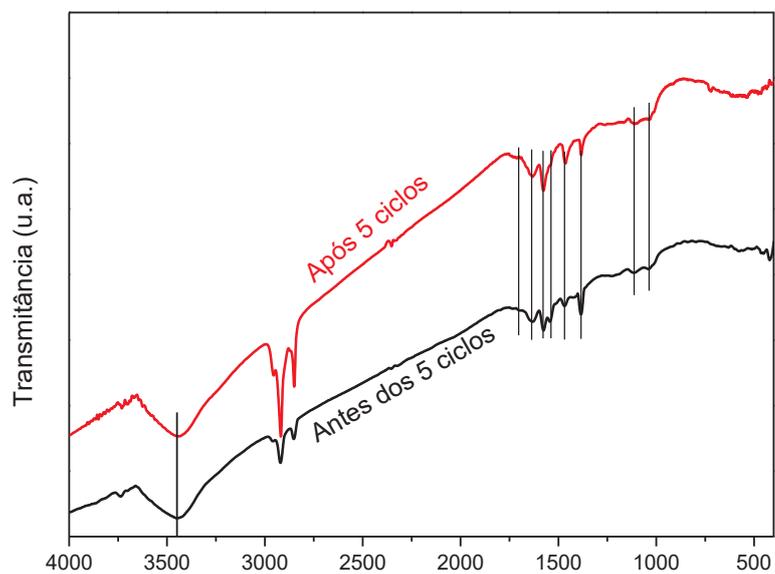
FIGURA 59 - CICLOS DE RECICLAGEM DA AMOSTRA GOEDA1 COM O ORGANOFOSFORADO DEDNPP EM PH9. O ERRO FOI OBTIDO A PARTIR DO AJUSTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.



FONTE: o autor (2024).

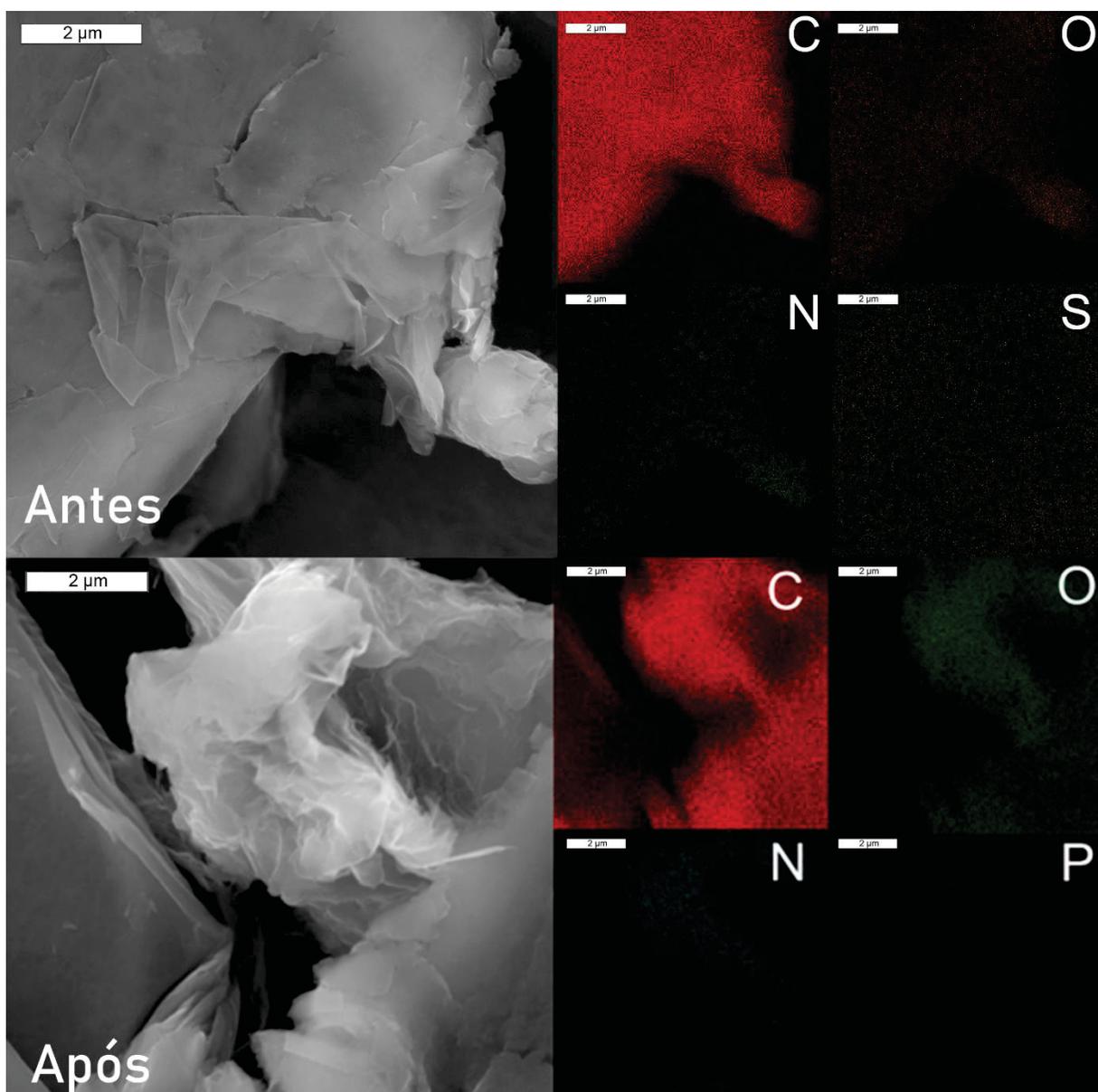
Foi realizada as caracterizações de FTIR (FIGURA 60) e MEV-EDS (FIGURA 61) do material após esses cinco ciclos de reação. O FTIR mostrou que não ocorreu a formação de novas ligações, sugerindo que não houve uma ligação estável da amina com o organofosforado. Também foi possível notar que todas as bandas do GOEDA1 se mantiveram após a reação, indicando que os grupos que foram ancorados no material não sofreram lixiviação conforme foi sendo realizada as reações. As imagens de MEV do material após a reciclagem apresentaram folhas com dobras e bordas regulares, muito similar à do catalisador antes das reações. Além disso foi possível identificar a presença de átomos de nitrogênio pelo EDS e nenhuma presença de átomos de fósforo. Isso indica que o fosforo não apenas não se ligou ao grupo nucleofílico, mas como também não ocorreu a adsorção do DEDNPP no GOEDA1.

FIGURA 60 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO GOEDA1 ANTES E DEPOIS DOS CINCO CICLOS NA REAÇÃO COM DEDNPP.



FONTE: o autor (2024).

FIGURA 61 – IMAGENS DE MEV E EDS DO GOEDA1 ANTES E APÓS OS CINCO CICLOS DE REAÇÃO.



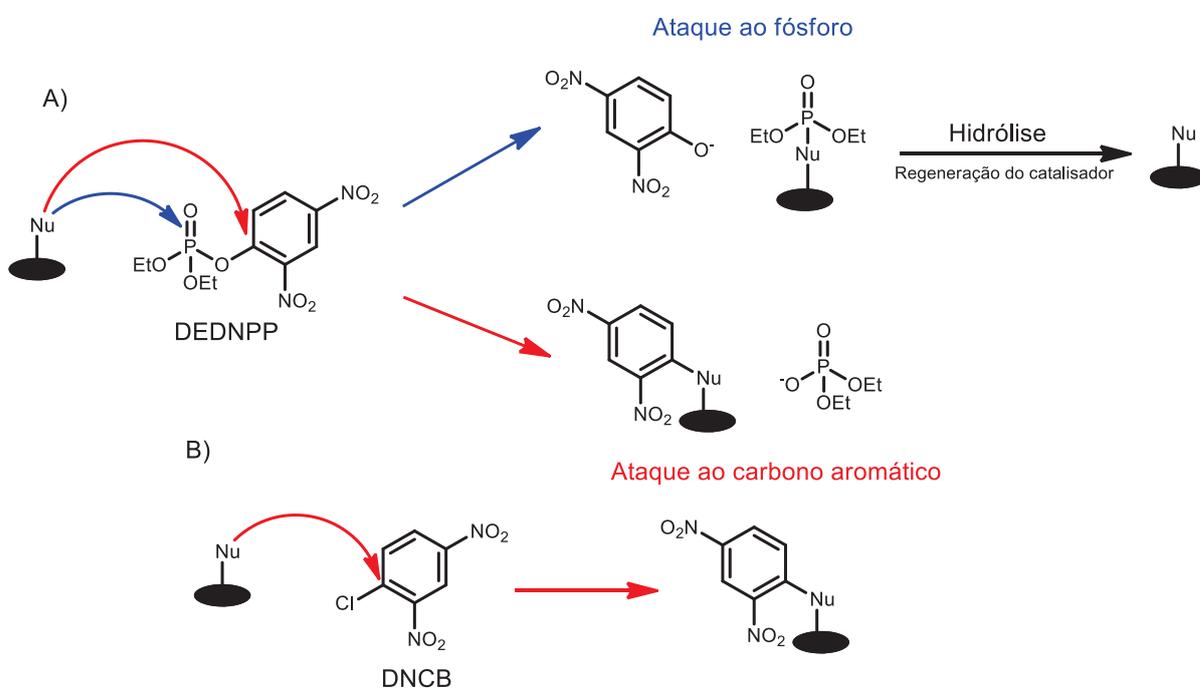
FONTE: o autor (2025).

Dessa forma é possível mostrar que o EDA ancorado no GO é capaz de atacar seletivamente o centro de fosforo, levando a um produto menos tóxico e a regeneração do catalisador. Ressalta-se que se o nucleófilo atacasse outra posição do organofosforado ele não seria regenerado, portanto seria observado uma diminuição da constante de velocidade a cada uso. Para comprovar essa seletividade, outros experimentos foram feitos, como utilizar o nanocatalisador na presença de moléculas que só permitiriam o ataque a uma posição não catalítica, como a posição do carbono aromático ligado ao OP.

5.9.2 Estudos de seletividade

A reação com o DNCB é utilizada para avaliar se ocorre o ataque do nucleófilo ao carbono aromático visto que o produto dessa reação seria o 2,4-DNP que absorve no UV-vis em 400 nm. Dessa forma é possível investigar a seletividade do catalisador, pois se não houver a reação com DNCB, é um indicativo que o catalisador não realiza o ataque nucleofílico ao carbono aromático (FIGURA 62). Essa reação foi realizada utilizando o catalisador funcionalizado com EDA *via* grupos epóxidos (GOEDA1) em tampão pH 9,0 e os resultados são mostrados na FIGURA 63-A. É possível observar que não ocorreu a formação do produto 2,4-DNP, devido à ausência da sua banda característica. Porém é notável um decaimento da banda referente aos reagentes (DNCB) e a não formação de produtos, sendo esse um indicativo que o GOEDA1 ou está reagindo com o DNCB num ataque suicida do EDA ao carbono aromático ou que o DNCB adsorve no GO.

FIGURA 62 - CAMINHOS REACIONAIS DE UM NUCLEÓFILO ANCORADO EM GO COM O A) DEDNPP E EM B) DNCB.

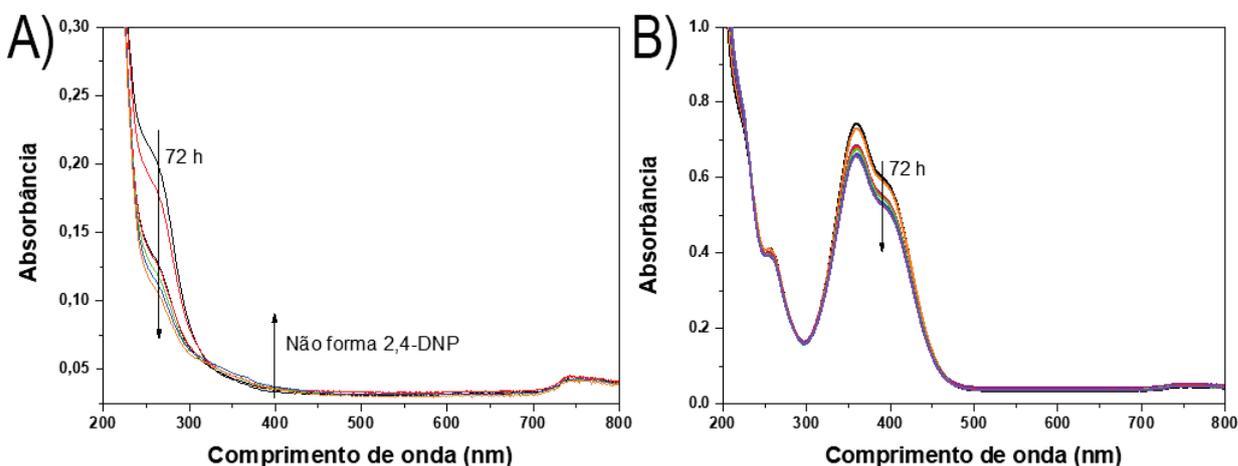


Além desse estudo, foi avaliada a possibilidade de adsorção das moléculas estudadas (DEDNPP e DNCB) e seus produtos (2,4-DNP) nos catalisadores de GO.

Foram realizados experimentos com o 2,4-DNP, como esse derivado do fenol tem alta absorvidade molar e uma banda característica em 400 nm no UV-vis, a adsorção foi avaliada acompanhando a reação dessa molécula com o nanocatalisador GOEDA1 em tampão pH 9,0 (FIGURA 63-B). O fenômeno de adsorção é constatado pela diminuição dessa banda com o tempo, sem que esteja ocorrendo reação, uma vez que não existe nenhum caminho reacional, nessas condições análise, entre o GOEDA1 e o 2,4-DNP.

Os dados obtidos mostraram que quando o material GOEDA1 estava presente juntamente do 2,4-DNP a banda do nitrofenol diminuiu vagarosamente, caracterizando o processo de adsorção. A adsorção no catalisador foi lenta, já que no período de 72 h não houve uma diminuição significativa da banda em 400 nm. Além disso a reação entre o catalisador GOEDA1 e o organofosforado DEDNPP ocorre num período de aproximadamente 7 h nessas mesmas condições, por isso foi considerado que a adsorção não é significativa o suficiente para influenciar na determinação das constantes de velocidade nesse trabalho.

FIGURA 63 - ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA NO UV-VIS OBTIDOS NA A) REAÇÃO DO GOEDA1 COM O DNCB EM PH9. B) REAÇÃO DO GOEDA1 COM O 2,4-DNP EM PH9.



FONTE: o autor (2024).

5.9.3 Relação de energia livre de Brønsted

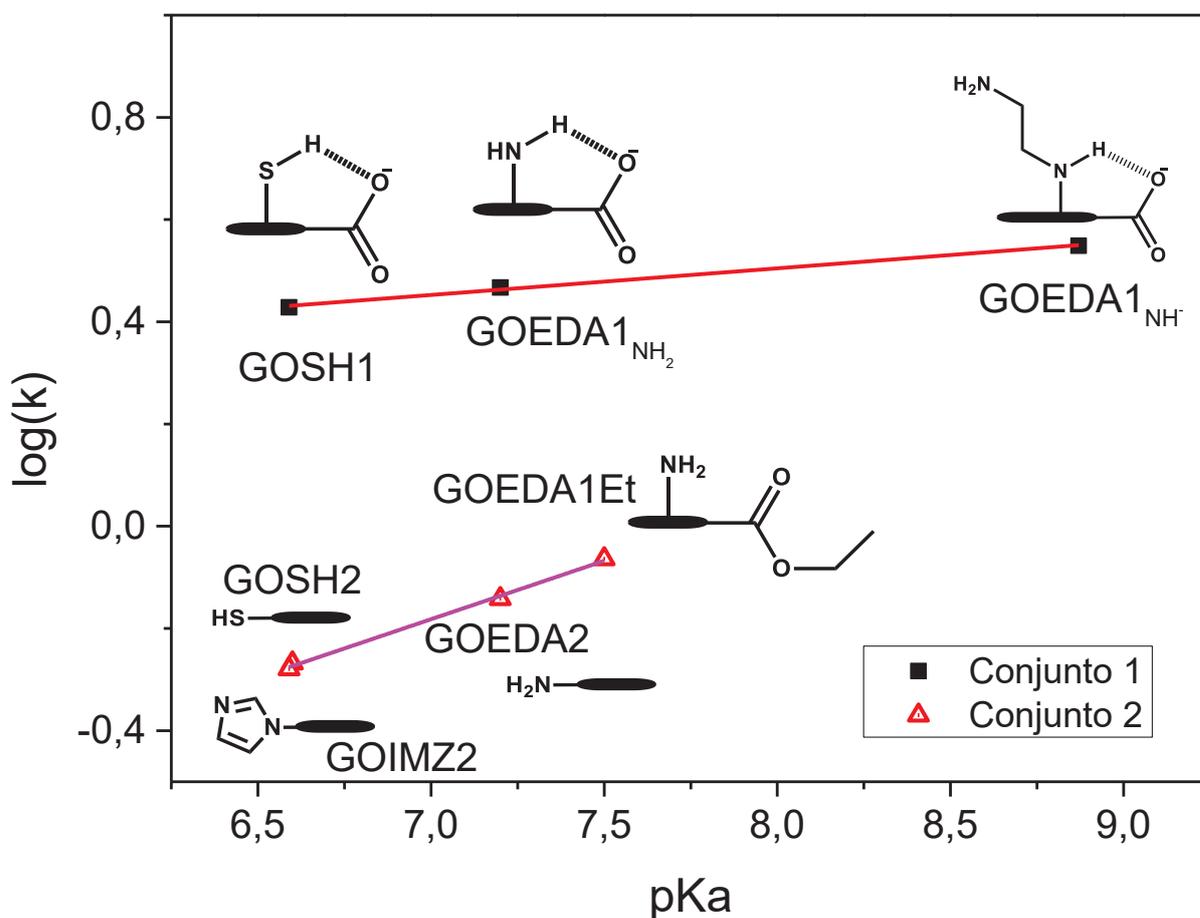
Para analisar a reação de desfosforilização promovida por grupos ancorados no GO em posições diferentes foi construído um gráfico de Brønsted, que é analisado a variação do logaritmo da constante de velocidade em função do pKa do grupo nucleofílico (EQUAÇÃO 3). Com isso é possível obter informações sobre o mecanismo da reação, as possíveis conformações do estado de transição das moléculas na reação, além disso compreender também o papel do nucleófilo na catálise¹⁹.

$$\ln(k) = \beta_{nuc} \cdot pKa \quad (3)$$

Graficamente é obtido a constante β_{nuc} de Brønsted, em que valores de β_{nuc} negativos indicam um grupo de saída, valores iguais a zero mostram que não existe uma influência do nucleófilo na reação, valores maiores que zero e menores que 1 correspondem a reações que sofrem influência da catálise básica e por último, valores maiores que 1 indicam reações que são fortemente influenciadas pela força do nucleófilo¹⁹.

Foram utilizados os resultados obtidos para as amostras de GO funcionalizadas com EDA *via* ácidos carboxílicos (GOEDA2), epóxidos (GOEDA1) e epóxidos com ácidos bloqueados (GOEDA1Et2) para a construção do gráfico de Brønsted, (FIGURA 64). Também foram utilizados os seguintes resultados reportados na literatura: o GO funcionalizado com API *via* ácidos carboxílicos (GOIMZ2), com a cisteamina funcionalizada pelos ácidos (GOSH2) e epóxidos (GOSH1). Para a amostra GOEDA1, foi considerada a contribuição tanto dos dois grupos amina (primária e secundária), uma vez que a titulação potenciométrica mostra que em pH 8,5 existe a presença de ambos os grupos, diferentemente das amostras GOEDA2 e GOEDA1Et2, que em 8,5 a concentração de NH₂ (amina primária) é muito maior que a concentração de NH (amina secundária).

FIGURA 64 - GRÁFICO DE BRØNSTED DOS MATERIAIS DERIVADOS DO GO NA NEUTRALIZAÇÃO DO DEDNPP EM PH 8,5 E 21 °C.



FONTE: o autor (2024).

Existe a clara distinção de dois conjuntos de catalisadores e por isso foi ajustada uma reta diferente para cada um deles. Para o primeiro grupo, que possui apenas amostras funcionalizadas pelos epóxidos, foi obtido um β_{nuc} de 0,125, enquanto para o segundo grupo, que possui majoritariamente materiais funcionalizados *via* ácidos carboxílicos foi encontrado um β_{nuc} de 0,228. Pode-se afirmar que ambos grupos sofrem pouca influência do nucleófilo, porém cada um dos dois conjuntos pode se beneficiar de efeitos diferentes. O conjunto de amostras funcionalizadas somente pelos epóxidos é muito mais reativo, por se beneficiar mais dos efeitos de vizinhança, como a catálise básica¹⁹.

Valores de β_{nuc} positivos e menores que 1 podem ser considerados indicativos de que esteja ocorrendo a catálise básica, além disso, quanto maior o valor de β_{nuc} , mais significativo é a força do nucleófilo para a reação, ou seja: a reação é tão mais rápida quanto mais forte é o nucleófilo¹⁹. Nesse caso, o grupo 1 apresentou maiores

constantes de velocidade e um β_{nuc} menor, porém ainda muito próximos, quando comparados ao grupo 2, dessa forma pode-se compreender que para o primeiro conjunto a catálise básica é mais influente. Os materiais do grupo 2 também sofrem pouca influência do nucleófilo; mas as menores constantes de velocidade, ao comparar com o grupo 1, indicam que mesmo com um mecanismo similar, o grupo 2 não se aproveita tanto da catálise básica. Podendo ser justificado pela rota de funcionalização, que ao ancorar os grupos nucleofílicos, os ácidos são utilizados para a ancoragem e por isso são impedidos de realizar a interação necessária.

Outra grande comprovação da catálise básica ser um divisor entre os grupos foram os resultados obtidos para a amostra funcionalizada com EDA pelos epóxidos e que teve os ácidos bloqueados (GOEDA1Et2). Os resultados desse material mostram uma mudança de grupo, em que antes de ter seus ácidos bloqueados ela era pertencente ao grupo 1 e após o bloqueio, mostrou resultados extremamente compatíveis com o grupo 2.

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi realizada a síntese do GO e de 10 nanomateriais derivados do GO. Dentre esses materiais, 9 são inéditos e 5 são bifuncionalizados. As modificações feitas foram pelo ancoramento de etilas, etilenodiamina e aminopropilimidazol nos ácidos carboxílicos do GO, nos epóxidos ocorreu o ancoramento do etilenodiamina e do derivado de imidazol. Pela primeira vez foram feitos os estudos mecanísticos, bloqueando os grupos ácidos carboxílicos, para avaliar efeitos de vizinhança no óxido de grafeno.

As técnicas de caracterização utilizadas, (TGA, CHNS, FTIR, AFM-IR, MEV-EDS, XPS e titulação potenciométrica) confirmaram o sucesso da funcionalização. A espectroscopia de infravermelho comprovou a mudança do material em cada etapa sintética, sendo identificadas as novas bandas, dos grupos adicionados, e mudanças de intensidades das bandas do sítio de funcionalização. Com a análise de XPS pode-se comprovar que as reações estavam acontecendo no sítio escolhido para cada rota. Os experimentos de AFM-IR observaram novamente as bandas relativas as amins adicionadas, esses estudos foram o grande diferencial para comprovar que a síntese pelos ácidos carboxílicos é seletiva para as bordas das folhas de GO, enquanto a rota *via* epóxidos ancora as amins por todo o plano basal, algo que pelas outras técnicas de caracterização, não era possível de ser feito. Pelas análises de termogravimetria, foram apontados novos eventos de perda de massa e mudança da estabilidade térmica, que são associados ao ancoramento dos grupos e a reestruturação da rede de carbonos sp^2 . A análise elementar CHNS utilizando também os resultados de TGA, possibilitou determinar o porcentual de funcionalização das amostras, mostrando as diferenças entre as rotas de funcionalização, em que amostras produzidas pelos epóxidos tem uma taxa de funcionalização menor. As titulações potenciométricas encontraram novos valores pKas relacionados as amins e ao imidazol, além disso para as amostras com ácidos bloqueados foi possível identificar a ausência dos pKa's dos ácidos carboxílicos.

Esses nanomateriais funcionalizados com nucleófilos nitrogenados se provaram excelentes catalisadores na reação de neutralização de organofosforados. Isso foi explicado pelos estudos mecanísticos inéditos para esse tipo de material. Utilizando-se de funcionalizações seletivas, foi possível provar que ocorre um

mecanismo de catálise básica entre os grupos do GO e a amina primária do etilenodiamina ancorado, evidenciando um sinergismo entre grupos em um mesmo material. Também foi provado pelos materiais bifuncionalizados, que adicionar outros grupos, como derivados de imidazol, podem incrementar ainda mais esse efeito sinérgico por ser uma catalisador básico melhor, porém isso é dependente da rota de bifuncionalização desses materiais. Esse efeito sinérgico foi estudado a fundo e comprovado com o estudo cinético, perfil de pH, de Energia Livre de Brønsted e titulação potenciométrica.

Os melhores nanocatalisadores obtidos nesse trabalho foram dois catalisadores bifuncionalizados, sendo esse um grande resultado inovador, pois muitas vezes os multifuncionalizados acabam tendo constantes de velocidade menores que os monofuncionalizados. O material funcionalizado em uma etapa com EDA e API (GOIMZ1EDA1) foi o segundo melhor catalisador, que inclusive foi produzido numa nova rota sintética, muito mais simples e rápido. O melhor entre os desse trabalho foi o material modificado com API nos ácidos e em seguida com EDA nos epóxidos (GOIMZ2EDA1). Isso possibilitou que o efeito sinérgico maior entre o imidazol e a amina, deixando-a muito mais reativa e sem que a amina reticulasse com outras folhas de GO. Dessa forma foi evidenciado que a sequência e posição de funcionalização é extremamente importante para a nanoarquitetura de novos catalisadores, evitando reações indesejadas e possibilitando a modulações de propriedades.

REFERÊNCIAS

1. TIMPERLEY, C. M.;TATTERSALL, J., *Best Synthetic Methods: Organophosphorous (V), Chemistry - Chapter 1 General Overview*, C. M. Timperley, Ed. (2014).
2. MARRS, T. C., "ORGANOPHOSPHATE POISONING" (1993).
3. MATTHEWS, G., "Organophosphates and health: Lakshman Karalliedde, Stanley Feldman, John Henry and Timothy Marrs (Eds.); Imperial College Press, London, 2001. ISBN 1-86094-270-9," **Crop Protection** **21**, 875 (2002).
4. SILVA, V. B.;CAMPOS, R. B.;PAVEZ, P.;MEDEIROS, M.;ORTH, E. S., "Nucleophilic Neutralization of Organophosphates: Lack of Selectivity or Plenty of Versatility?," **Chemical Record** **21** 10, 2638 (2021); <https://doi.org/10.1002/tcr.202100123>.
5. ALDUNATE, R.;CASAR, J. C.;BRANDAN, E.;INESTROSA, N. C., "Structural and functional organization of synaptic acetylcholinesterase," **Brain Res Rev** **47** 1–3, 96 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.brainresrev.2004.07.019>.
6. GILL, J. P. K.;SETHI, N.;MOHAN, A.;DATTA, S.;GIRDHAR, M., "Glyphosate toxicity for animals," in *Environmental Chemistry Letters* **16** 2, pp. 401–426, Springer Verlag (2018); <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0689-0>.
7. FAO, "FAOSTAT (Pesticides Use) <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP> . Acesso em: 24/05/2023."
8. SINAN, "DATASUS (INTOXICAÇÃO EXÓGENA - NOTIFICAÇÕES REGISTRADAS NO SINAN NET - BRASIL). Disponível em:

<http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/tabcgi.exe?sinannet/cnv/Intoxbr.def>. Acesso em: 24/05/2023.”

9. COMUNICAÇÃO SOCIAL DA POLÍCIA FEDERAL EM GUAÍRA/PR, “PF e BPFron apreendem 500kg de agrotóxicos contrabandeados em Guaíra/PR;” 12 April 2024.
10. ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO DO IBAMA, “Ibama, Mapa e PRF apreendem 152 toneladas de agrotóxicos irregulares em SP;” 24 August 2023.
11. SILVA, V.;ORTH, E., “Imidazol E Catálise: Um Par Perfeito,” **Quim Nova** **44** 3, 318 (2020); <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170659>.
12. KATZUNG, ertram G.;MASTERS, S. B.;TREVOR, A. J., *Farmacologia Básica e Clínica*, 12th ed. (2014).
13. SIDHU, G.;SINGH, S.;KUMAR, V.;DHANJAL, D.;DATTA, S.;SINGH, J., “Toxicity, monitoring and biodegradation of organophosphate pesticides: A review,” **Crit Rev Environ Sci Technol** **49** (2019); <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1565554>.
14. SANTOS, Y. H.;MARTINEZ, A. H. G.;VEIGA, A. G.;ROCCO, M. L. M.;ZARBIN, A. J. G.;ORTH, E. S., “Neighboring Effects on the Selective Bifunctionalization of Graphene Oxide for Nanocatalytic Organophosphate Neutralization,” **ACS Appl Nano Mater** **5** 5, 6001 (2022); <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00832>.
15. HOSTERT, L.;CAMPOS, R. B.;FONSACA, J. E. S.;SILVA, V. B.;BLASKIEVICZ, S. F.;FERREIRA, J. G. L.;TAKARADA, W.;NAIDEK, N.;SANTOS, Y. H.;NASCIMENTO, L. L. Q.;ZARBIN, A. J. G.;ORTH, E. S., “Targeted catalytic degradation of organophosphates: Pursuing sensors,” **Pure and Applied Chemistry** **90** 10, 1593 (2018); <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0104>.

16. FERREIRA, J. G. L.; TAKARADA, W. H.; ORTH, E. S., "Waste-derived biocatalysts for pesticide degradation," **J Hazard Mater** **427** November 2021 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127885>.
17. TAKARADA, W. H.; FERREIRA, J. G. L.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; ORTH, E. S., "Functionalization of gum arabic derivatives for catalytic neutralization of organophosphates," **React Funct Polym** **181** September, 1 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105422>.
18. SILVERMAN, R. B.; HOLLADAY, M. W., "General Acid–Base Catalysis," in *The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action*, Third, pp. 170–172, Elsevier (2004).
19. WILLIAMS, A.; WILLIAMS, J., *Free Energy Relationships in Organic and Bio-organic Chemistry*, The Royal Society of Chemistry (2003); <https://doi.org/10.1039/9781847550927>.
20. BLOW, D. M.; BIRKTOFT, J. J.; HARTLEY, B. S., "Role of a Buried Acid Group in the Mechanism of Action of Chymotrypsin," Academic Press (1969); <https://doi.org/doi.org/10.1038/221337a0>.
21. DEBUS, H., "Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal (On the reaction of ammonia upon glyoxal)," **Annalen der Chemie und Pharmacie** **107** 2, 199 (1858).
22. VERMA, A.; JOSHI, S.; SINGH, D., "ChemInform Abstract: Imidazole: Having Versatile Biological Activities," **ChemInform** **45** 44, no (2014); <https://doi.org/10.1002/chin.201444281>.
23. HOFMAN, K., "Imidazole and its derivatives" (1953); <https://doi.org/10.1002/9780470186541.fmatter>.

24. SHALINI, K.;SHARMA, P.;KUMAR, N., "Imidazole and its biological activities: A review," **Chem. Sin** **1** 3, 36 (2010).
25. SHABALIN, D. A.;CAMP, J. E., "Recent advances in the synthesis of imidazoles," **Org Biomol Chem** **18** 21, 3950, Royal Society of Chemistry (2020); <https://doi.org/10.1039/d0ob00350f>.
26. FERREIRA, J. G. L.;GREIN-IANKOVSKI, A.;OLIVEIRA, M. A. S.;SIMAS-TOSIN, F. F.;RIEGEL-VIDOTTI, I. C.;ORTH, E. S., "A tailored biocatalyst achieved by the rational anchoring of imidazole groups on a natural polymer: furnishing a potential artificial nuclease by sustainable materials engineering," **Chemical Communications** **51** 28, 6210 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5CC00860C>.
27. FERREIRA, J. G. L.;ORTH, E. S., "Degrading pesticides with waste product: Imidazole-functionalized rice husk catalyst for organophosphate detoxification," **J Braz Chem Soc** **28** 9, 1760 (2017); <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170027>.
28. BRUICE, T. C.;FIFE, T. H.;BRUNO, J. J.;BENKOVIC, Patricia., "Hydroxyl Group (V)¹and Imidazole (X)²Catalysis. The General Base Catalysis of Ester Hydrolysis by Imidazole and the Influence of a Neighboring Hydroxyl Group," **J Am Chem Soc** **84** 15, 3012 (1962); <https://doi.org/10.1021/ja00874a035>.
29. HOSTERT, L.;BLASKIEVICZ, S. F.;FONSACA, J. E. S.;DOMINGUES, S. H.;ZARBIN, A. J. G.;ORTH, E. S., "Imidazole-derived graphene nanocatalysts for organophosphate destruction: Powder and thin film heterogeneous reactions," **J Catal** **356**, 75, Elsevier Inc. (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.008>.
30. CAMPOS, R. B.;SILVA, V. B.;MENEZES, L. R. A.;OCAMPOS, F. M. M.;FERNANDES, J. M.;BARISON, A.;OLIVEIRA, A. R. M.;TANTILLO, D. J.;ORTH, E. S., "Competitive Reactivity of Tautomers in the Degradation of Organophosphates by Imidazole Derivatives," **Chemistry – A European Journal** **26** 22, 5017 (2020); <https://doi.org/10.1002/chem.201905379>.

31. WANDERLIND, E. H.;LIZ, D. G.;GEROLA, A. P.;AFFELDT, R. F.;NASCIMENTO, V.;BRETANHA, L. C.;MONTECINOS, R.;GARCIA-RIO, L.;FIEDLER, H. D.;NOME, F., "Imidazole-Functionalized Pillar[5]arenes: Highly Reactive and Selective Supramolecular Artificial Enzymes," **ACS Catal** **8** 4, 3343 (2018); <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00901>.
32. NIERI, P.;CARPI, S.;FOGLI, S.;POLINI, B.;BRESCHI, M. C.;PODESTÀ, A., "Cholinesterase-like organocatalysis by imidazole and imidazole-bearing molecules," **Sci Rep** **7** 1, 45760 (2017); <https://doi.org/10.1038/srep45760>.
33. ALENCAR, E.;SANTANA, D., "Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil," **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz** **4** 16, 1 (2017).
34. VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.;VILAR, E. O., "Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos," **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** **2** 11, 54 (2016).
35. MAO, H. Y.;LAURENT, S.;CHEN, W.;AKHAVAN, O.;IMANI, M.;ASHKARRAN, A. A.;MAHMOUDI, M., "Graphene: Promises, facts, opportunities, and challenges in nanomedicine," **Chem Rev** **113** 5, 3407 (2013); <https://doi.org/10.1021/cr300335p>.
36. LAYEK, R. K.;NANDI, A. K., "A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene," **Polymer (Guildf)** **54** 19, 5087, Elsevier Ltd (2013); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.027>.
37. DREYER, D. R.;TODD, A. D.;BIELAWSKI, C. W., "Harnessing the chemistry of graphene oxide," **Chem Soc Rev** **43** 15, 5288 (2014); <https://doi.org/10.1039/c4cs00060a>.
38. PÉREZ, L. A.;BAJALES, N.;LACCONI, G. I., "Raman spectroscopy coupled with AFM scan head: A versatile combination for tailoring graphene oxide/reduced

- graphene oxide hybrid materials," **Appl Surf Sci** **495**, 143539 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143539>.
39. LIU, Z.;RIOS-CARVAJAL, T.;CECCATO, M.;HASSENKAM, T., "Nanoscale chemical mapping of oxygen functional groups on graphene oxide using atomic force microscopy-coupled infrared spectroscopy," **J Colloid Interface Sci** **556**, 458, Academic Press Inc. (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.089>.
40. LIU, Z.;NØRGAARD, K.;OVERGAARD, M. H.;CECCATO, M.;MACKENZIE, D. M. A.;STENGER, N.;STIPP, S. L. S.;HASSENKAM, T., "Direct observation of oxygen configuration on individual graphene oxide sheets," **Carbon N Y** **127**, 141, Elsevier Ltd (2018); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.100>.
41. SANTOS, Y. H.;MARTINEZ, A. H. G.;VEIGA, A. G.;ROCCO, M. L. M.;ZARBIN, A. J. G.;ORTH, E. S., "Site-selective Mono- and Bifunctionalization of Graphene Oxide: Screening Nanocatalysts for Organophosphate Degradation," **ChemCatChem** **16** 3 (2024); <https://doi.org/10.1002/cctc.202301440>.
42. GONÇALVES, M. G.;COSTA, V. O.;MARTINEZ, A. H. G.;RÉGNIER, B. M.;GOMES, G. C. B.;ZARBIN, A. J. G.;ORTH, E. S., "Functionalization of Graphene Oxide via Epoxide Groups: A Comprehensive Look at Synthetic Routes and Challenges," **Frontiers Carbon** **3** (2024); <https://doi.org/10.3389/frcrb.2024.1393077>.
43. FONSACA, J. E. S.;HOSTERT, L.;ZARBIN, A. J. G.;ORTH, E. S., "Chemical safety using functionalized carbon nanomaterials: neutralization and detection of organophosphorus compounds," **J Mater Chem A Mater** **12** 14, 8124 (2024); <https://doi.org/10.1039/D3TA07332G>.
44. HOSTERT, L.;ZARBIN, A. J. G.;ORTH, E. S., "Hydroxamic acid-functionalized graphene thin films as nanocatalysts towards organophosphate degradation," **JPhys Materials** **3** 3 (2020); <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab854c>.

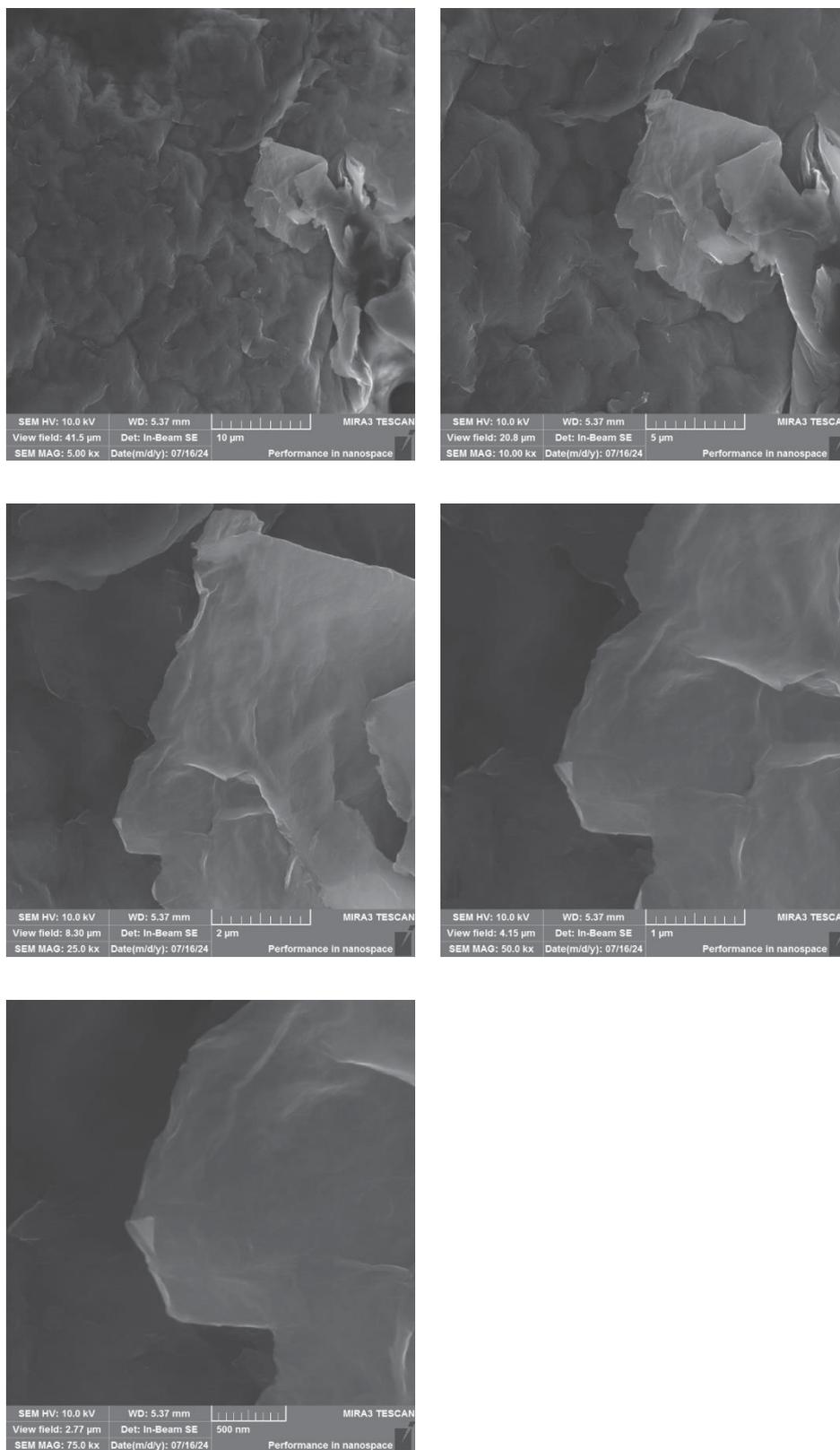
45. BIGLEY, A. N.; XIANG, D. F.; NARINDOSHVILI, T.; BURGERT, C. W.; HENGGE, A. C.; RAUSHEL, F. M., "Transition State Analysis of the Reaction Catalyzed by the Phosphotriesterase from *Sphingobium* sp. TCM1," **Biochemistry** **58** 9, 1246, American Chemical Society (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.9b00041>.
46. SANTOS, Y.; HOSTERT, L.; ALMEIDA, T.; ZARBIN, A.; SOUZA, V.; ORTH, E., "Functionalized Crumpled Graphene as Nanocatalysts for Organophosphate Neutralization," **J Braz Chem Soc**, Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ) (2024); <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20240063>.
47. HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E., "Preparation of Graphitic Oxide," **J Am Chem Soc** **80** 6, 1339 (1958); <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
48. ORTH, E. S.; BRANDÃO, T. A. S.; SOUZA, B. S.; PLIEGO, J. R.; VAZ, B. G.; EBERLIN, M. N.; KIRBY, A. J.; NOME, F., "Intramolecular catalysis of phosphodiester hydrolysis by two imidazoles," **J Am Chem Soc** **132** 24, 8513 (2010); <https://doi.org/10.1021/ja1034733>.
49. 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 Appl Nano Mater** **5** (2022); <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c00859>.
50. MOTEKAITIS, R. J.; MARTELL, A. E., *Determination and Use of Stability Constants, 2nd Edition*, VCH Publishers, New York (1992).
51. EDERER, J.; JANOŠ, P.; ECORCHARD, P.; TOLASZ, J.; ŠTENGL, V.; BENEŠ, H.; PERCHACZ, M.; POP-GEORGIEVSKI, O., "Determination of amino groups on functionalized graphene oxide for polyurethane nanomaterials: XPS quantitation vs. functional speciation," **RSC Adv** **7** 21, 12464, Royal Society of Chemistry (2017); <https://doi.org/10.1039/c6ra28745j>.

52. YAMADA, Y.;KIM, J.;MATSUO, S.;SATO, S., "Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy," **Carbon N Y** **70**, 59 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.061>.
53. BRUSKO, V.;KHANNANOV, A.;RAKHMATULLIN, A.;DIMIEV, A. M., "Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide," **Carbon N Y** **229**, Elsevier Ltd (2024); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119507>.
54. ȚUCUREANU, V.;MATEI, A.;AVRAM, A. M., "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," in *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **46** 6, pp. 502–520, Taylor and Francis Ltd. (2016); <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>.
55. JAKOB, D. S.;SCHWARTZ, J. J.;PAVLIDIS, G.;GRUTTER, K. E.;CENTRONE, A., "Understanding AFM-IR Signal Dependence on Sample Thickness and Laser Excitation: Experimental and Theoretical Insights," **Anal Chem** **96** 41, 16195 (2024); <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c02834>.
56. SCHWARTZ, J. J.;JAKOB, D. S.;CENTRONE, A., "A guide to nanoscale IR spectroscopy: resonance enhanced transduction in contact and tapping mode AFM-IR," **Chem Soc Rev** **51** 13, 5248 (2022); <https://doi.org/10.1039/D2CS00095D>.
57. LI, J.;JAHNG, J.;PANG, J.;MORRISON, W.;LI, J.;LEE, E. S.;XU, J.-J.;CHEN, H.-Y.;XIA, X.-H., "Tip-Enhanced Infrared Imaging with Sub-10 nm Resolution and Hypersensitivity," **J Phys Chem Lett** **11** 5, 1697 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00129>.
58. MORSCH, S.;BASTIDAS, P. D.;ROWLAND, S. M., "AFM-IR insights into the chemistry of interfacial tracking," **J Mater Chem A Mater** **5** 46, 24508 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7TA06642B>.

59. MORSCH, S.;LYON, S.;EDMONDSON, S.;GIBBON, S., "Reflectance in AFM-IR: Implications for Interpretation and Remote Analysis of the Buried Interface," **Anal Chem** **92** 12, 8117 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05793>.
60. LI, J.;LIANG, J.;LAN, M.-H.;XIA, X.-H., "Atomic Force Microscopy-Based Nanoscale Infrared Techniques for Catalysis," **J Phys Chem Lett** **14** 50, 11318 (2023); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c02937>.
61. ORTH, E. S.;FERREIRA, J. G. L.;FONSACA, J. E. S.;BLASKIEVICZ, S. F.;DOMINGUES, S. H.;DASGUPTA, A.;TERRONES, M.;ZARBIN, A. J. G., "pKa determination of graphene-like materials: Validating chemical functionalization," **J Colloid Interface Sci** **467**, 239 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.013>.
62. KONKENA, B.;VASUDEVAN, S., "Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pKa Measurements," **J Phys Chem Lett** **3** 7, 867 (2012); <https://doi.org/10.1021/jz300236w>.
63. ZHONG, H.;LIU, C.;GE, W.;SUN, R.;HUANG, F.;WANG, X., "Self-Assembled Conjugated Polymer/Chitosan- *graft* -Oleic Acid Micelles for Fast Visible Detection of Aliphatic Biogenic Amines by 'Turn-On' FRET," **ACS Appl Mater Interfaces** **9** 27, 22875 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06168>.
64. KHALIL, M. M.;MAHMOUD, R. K., "New Insights into M(II)–Hydroxamate Interactions: The Electro-Analytical Behavior of Metal(II) Complexes Involving Monohydroxamic Acids and Diamines in an Aqueous Medium," **J Chem Eng Data** **53** 10, 2318 (2008); <https://doi.org/10.1021/je800182e>.
65. PERRIN, D. D.;DEMPSEY, B.;SERJEANT, E. P., *pK a Prediction for Organic Acids and Bases*, Springer Netherlands, Dordrecht (1981); <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5883-8>.

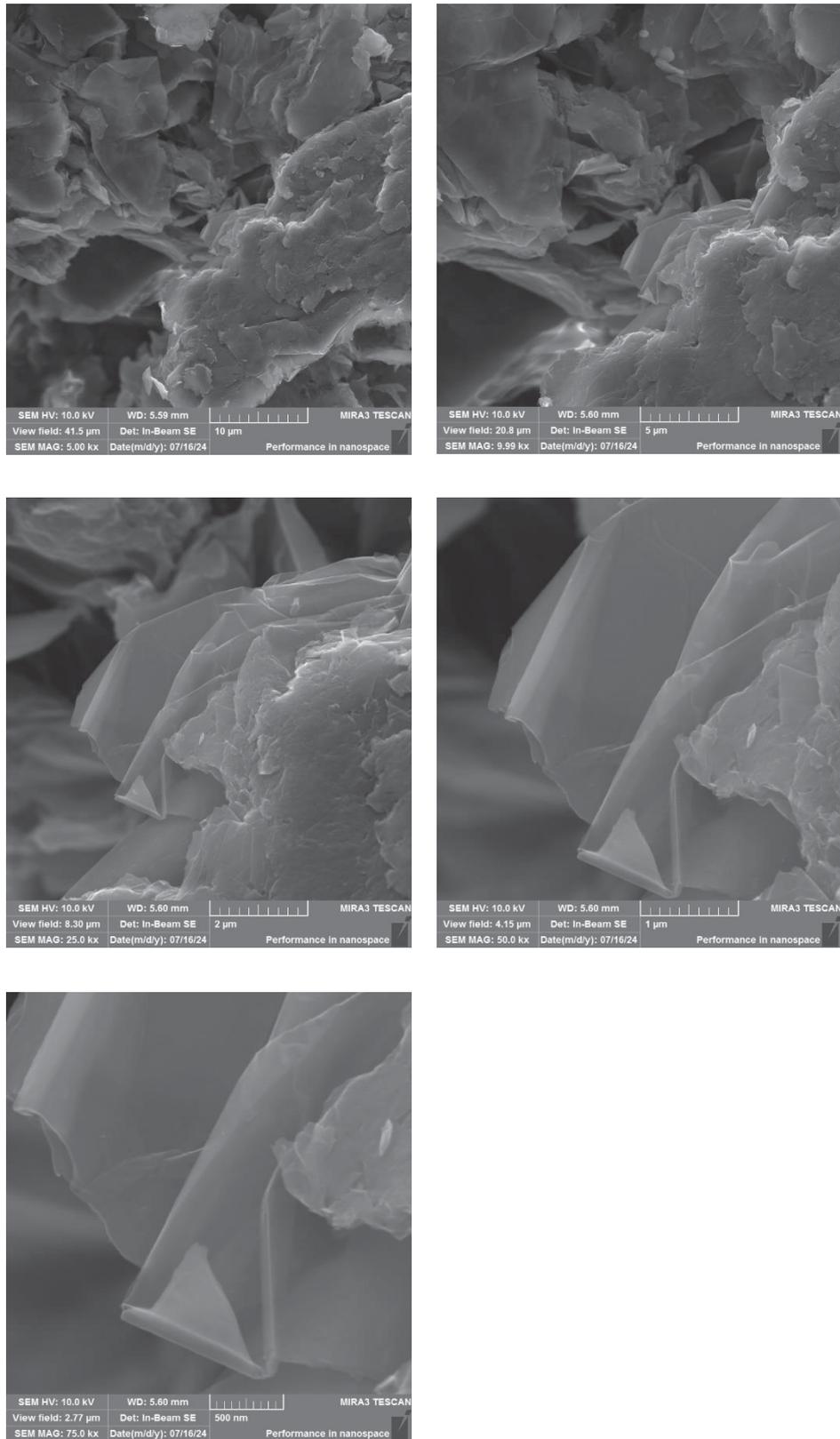
ANEXO 1 – MATERIAL SUPLEMENTAR

FIGURA S. 1- IMAGENS DE MEV DO GO EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.



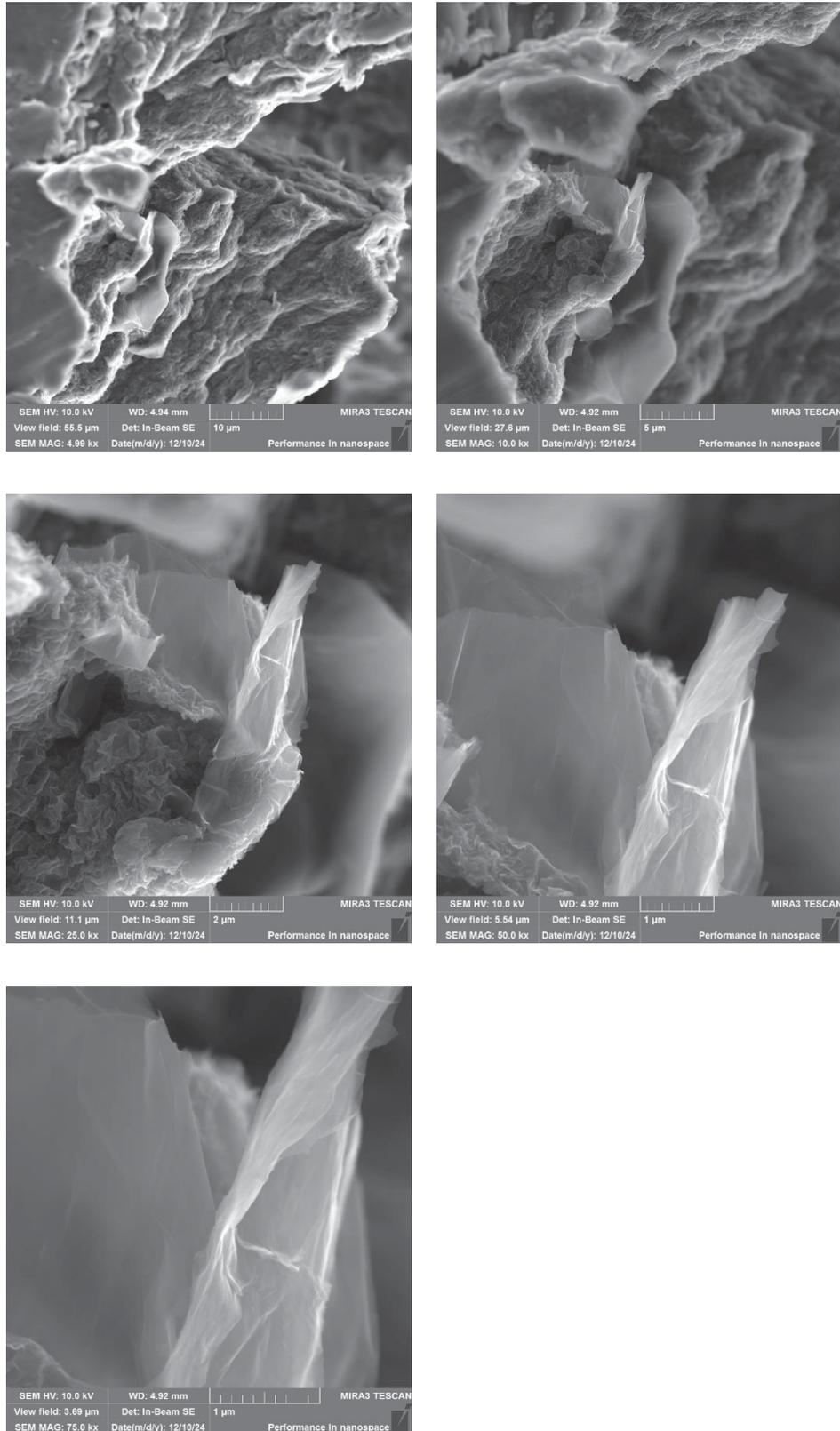
FONTE: o autor (2025)

FIGURA S. 2 - IMAGENS DE MEV DO GO EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.



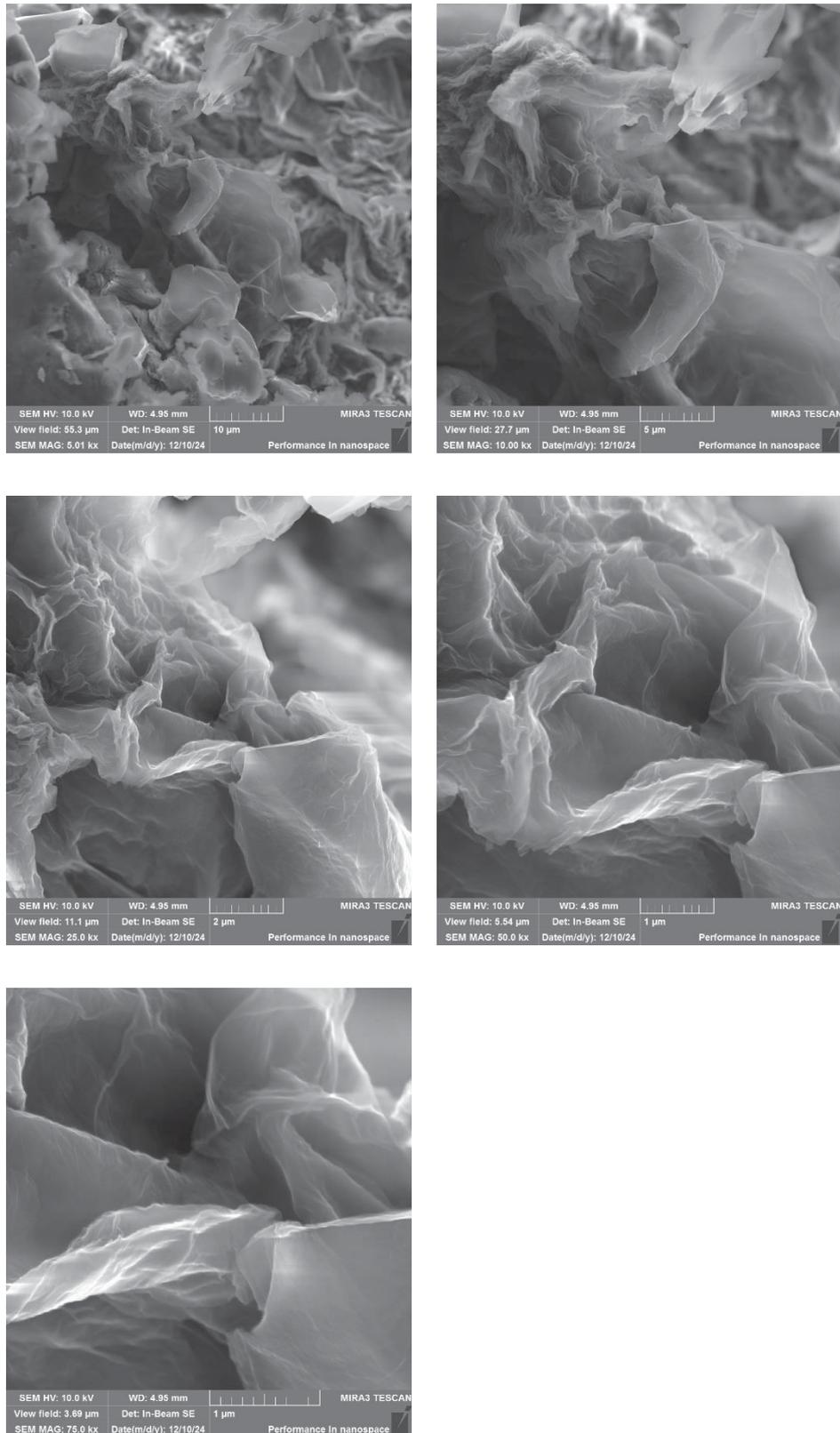
FONTE: o autor (2025).

FIGURA S. 3 - IMAGENS DE MEV DO GOEDA2 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.



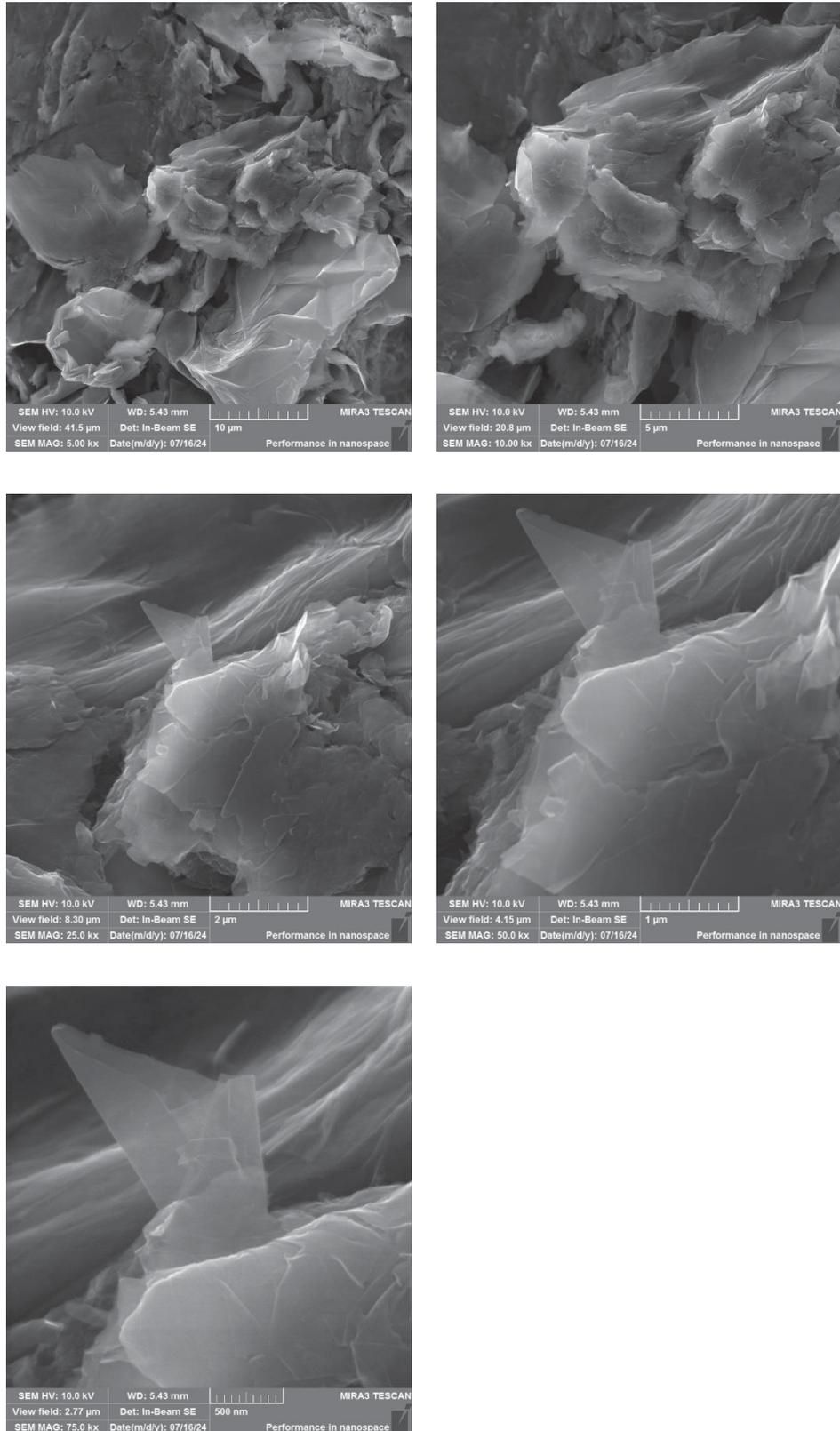
FONTE: o autor (2025).

FIGURA S. 4 - IMAGENS DE MEV DO GOIMZ1 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.



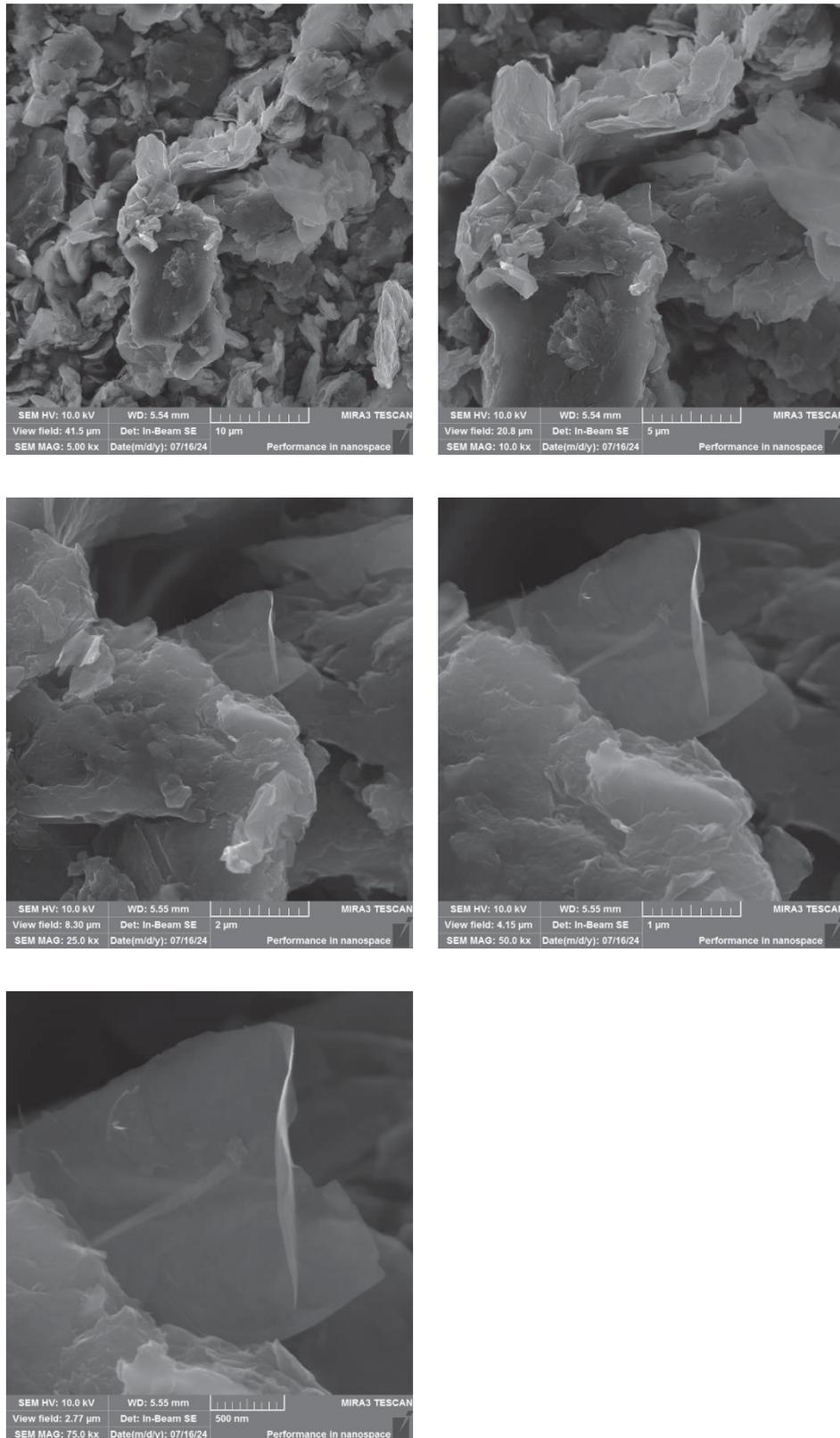
FONTE: o autor (2025).

FIGURA S. 5 - IMAGENS DE MEV DO GOIMZ2 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.



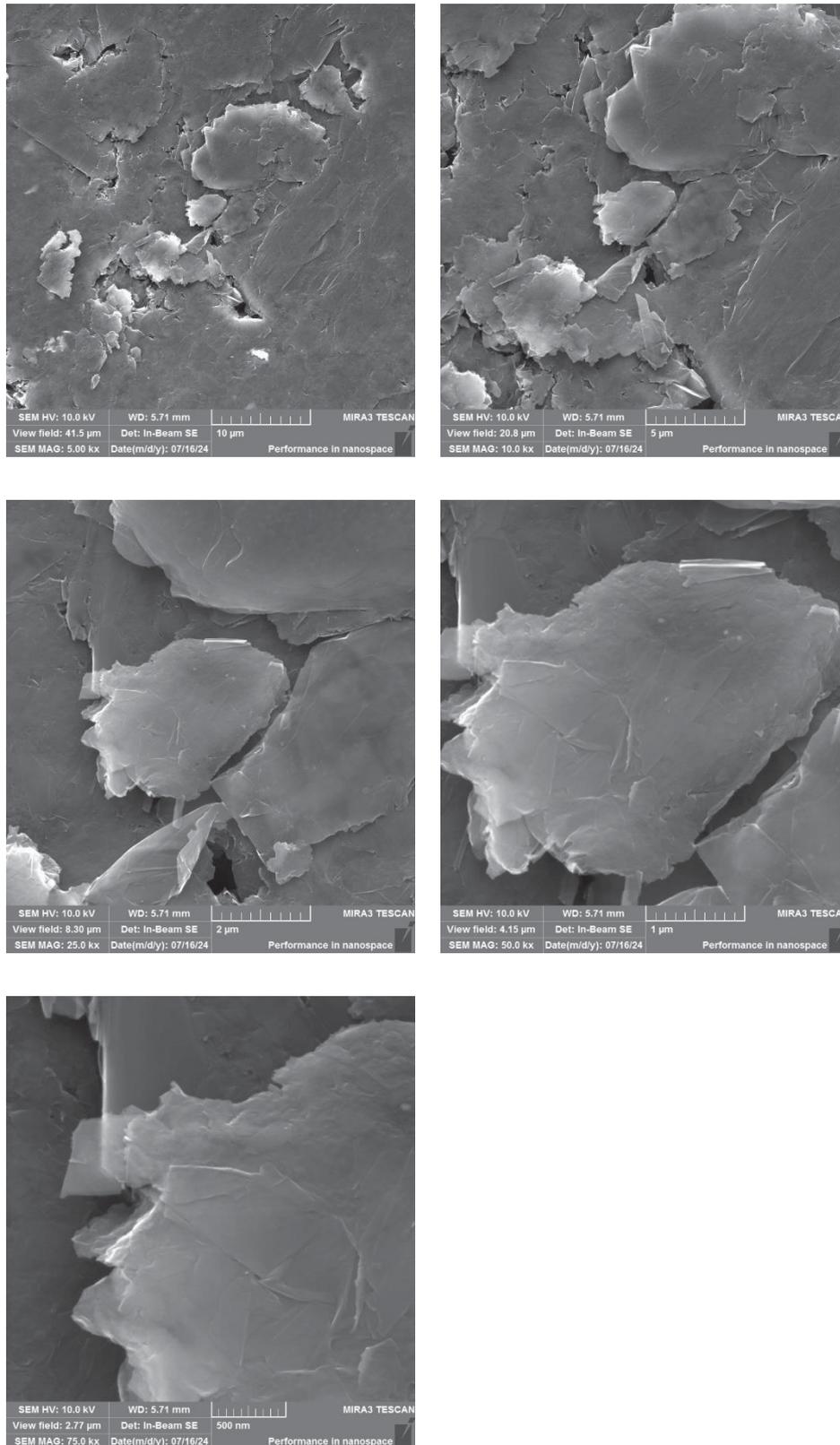
FONTE: o autor (2025).

FIGURA S. 6 - IMAGENS DE MEV DO GOEDA1IMZ2 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.



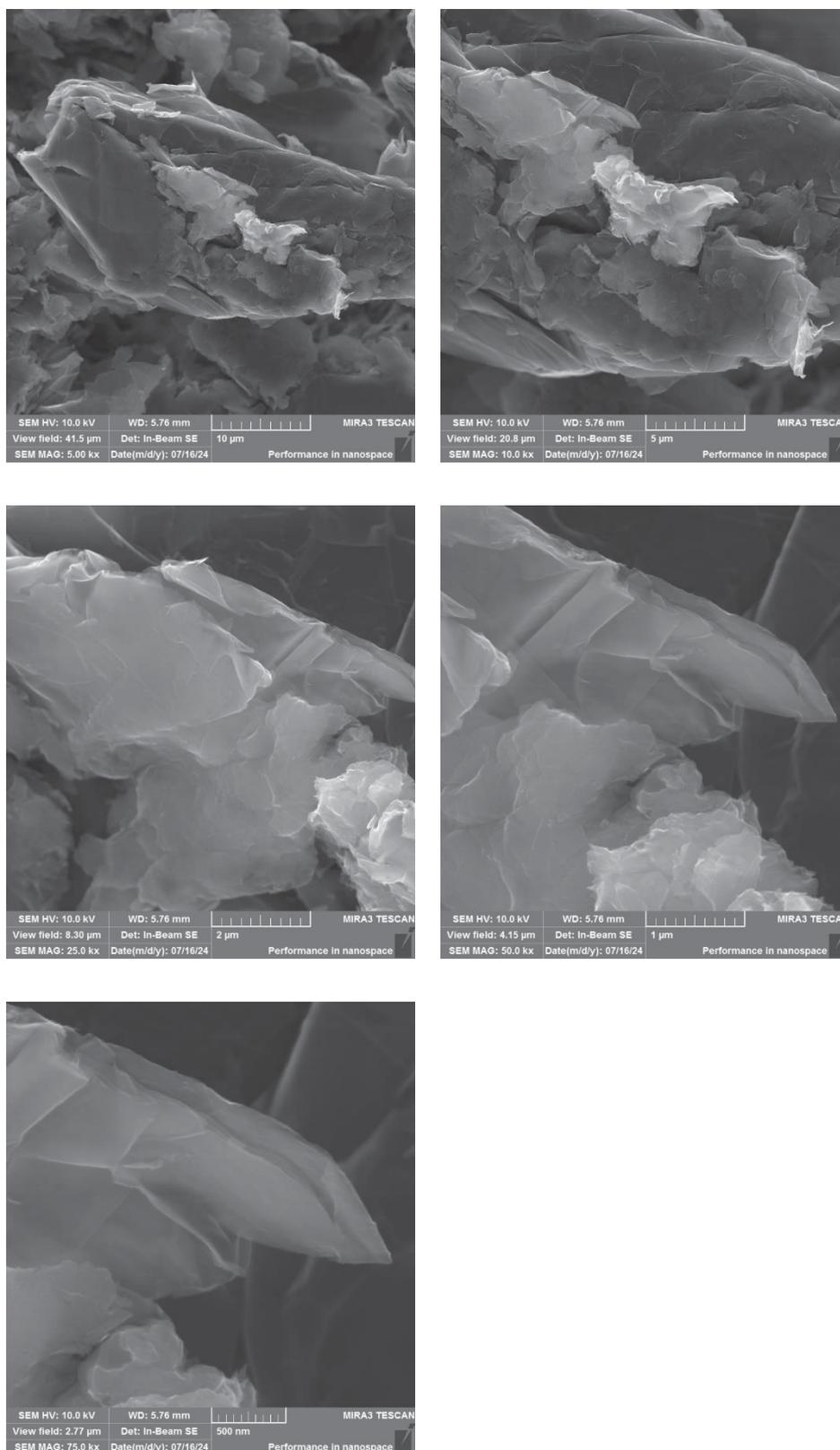
FONTE: o autor (2025).

FIGURA S. 7 - IMAGENS DE MEV DO GOIMZ2EDA1 EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.



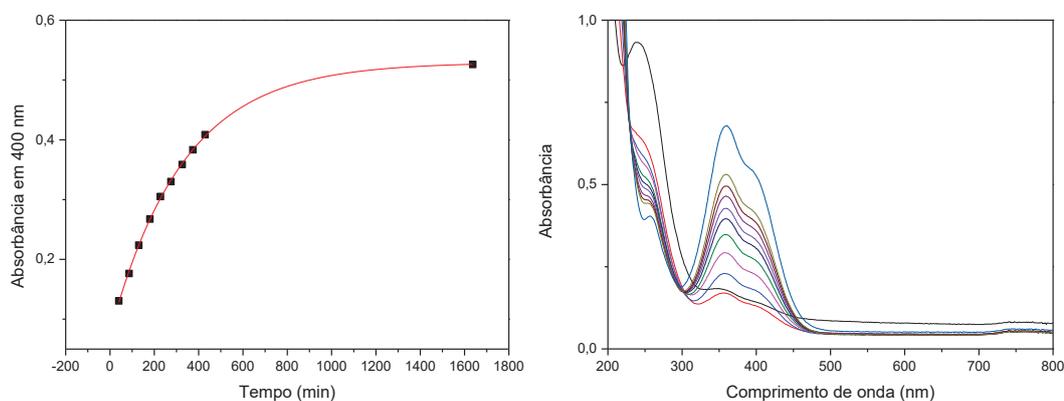
FONTE: o autor (2025).

FIGURA S. 8 - IMAGENS DE MEV DO GOEDA1 APÓS CINCO CICLOS DE REAÇÃO COM O DEDNPP EM DIVERSAS AMPLIFICAÇÕES.



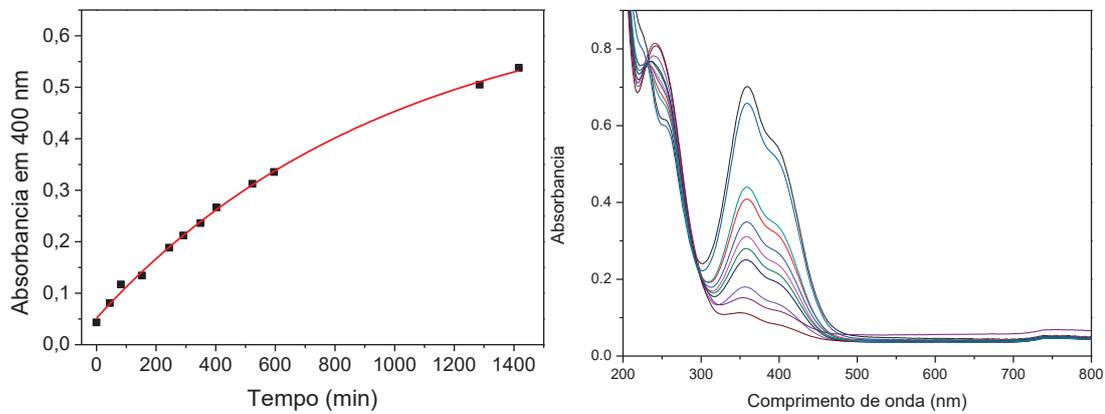
FONTE: o autor (2025).

FIGURA S. 9 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 8,5.



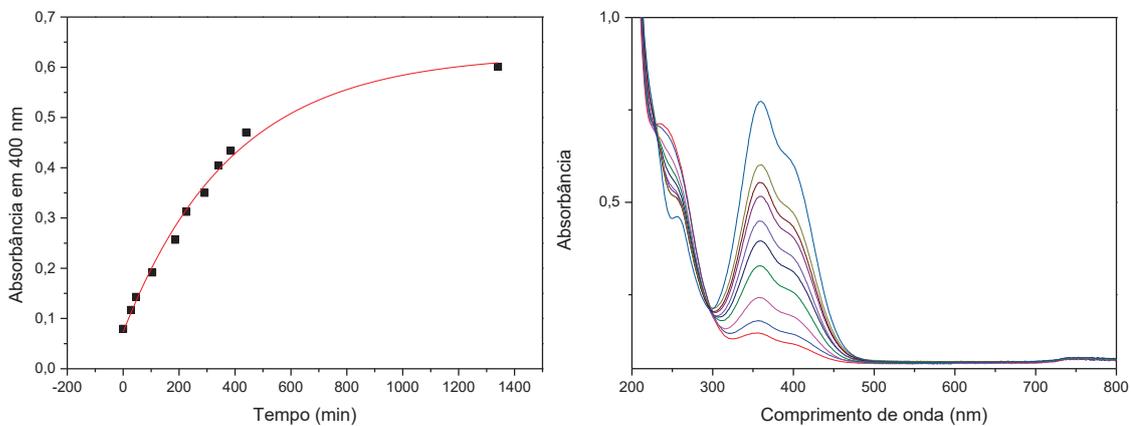
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 10 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA2 EM PH 8,5.



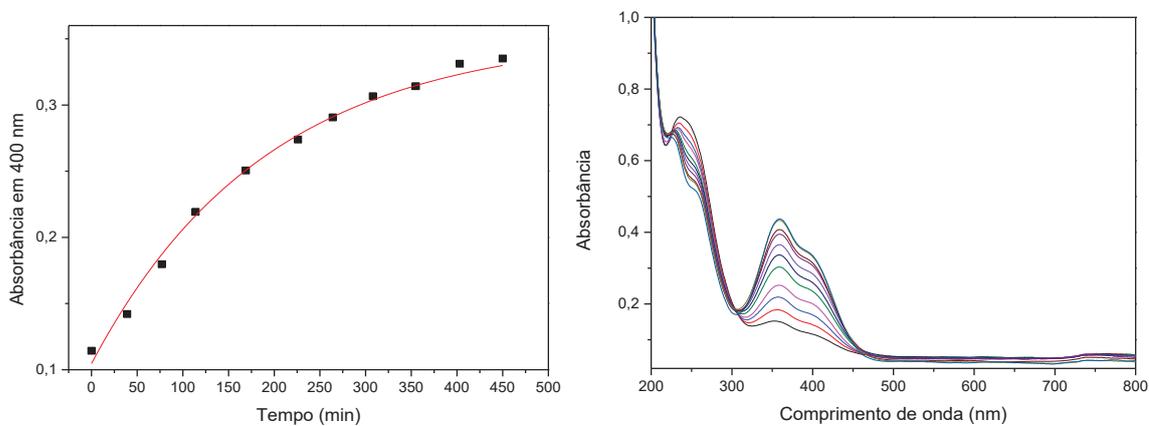
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 11 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1MZ2 EM PH 8,5.



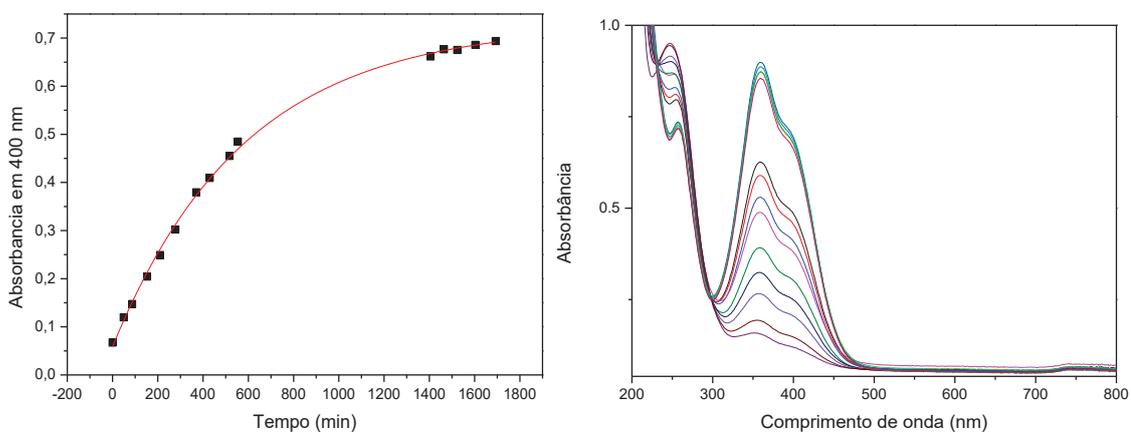
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 12 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOIMZ2EDA1 EM PH 8,5.



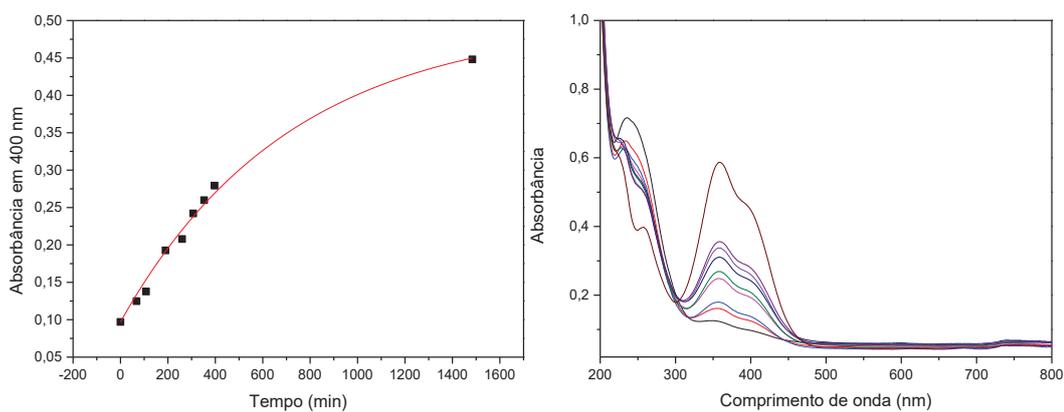
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 13 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1ET2 EM PH 8,5.



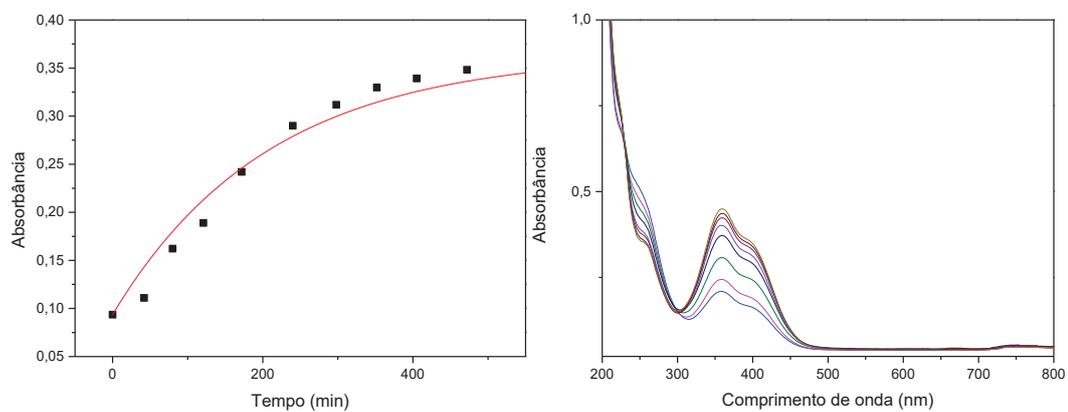
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 14 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOET2EDA1 EM PH 8,5.



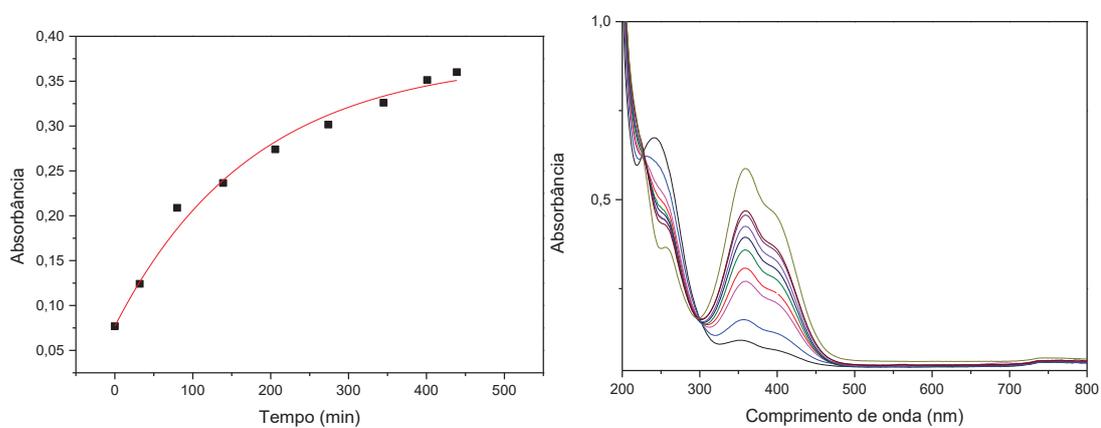
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 15 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1
EM PH 7,0.



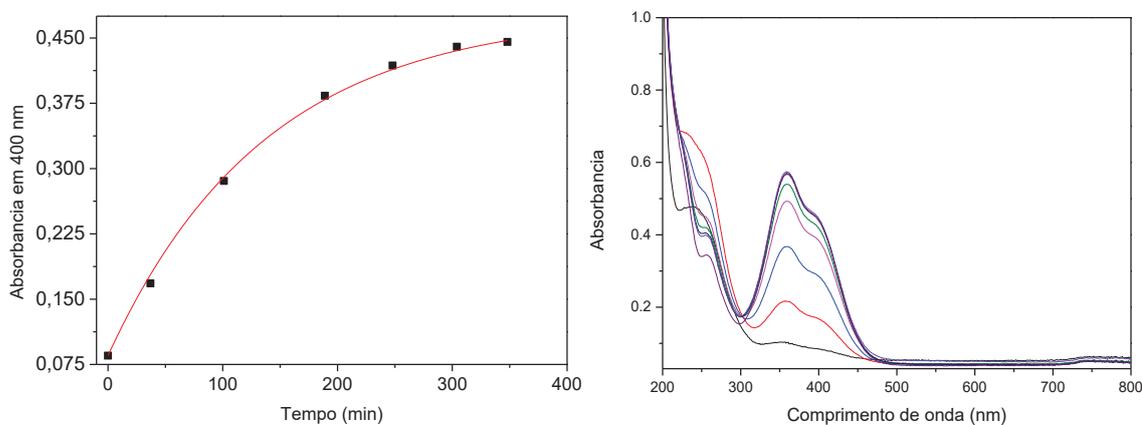
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 16 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1
EM PH 7,5.



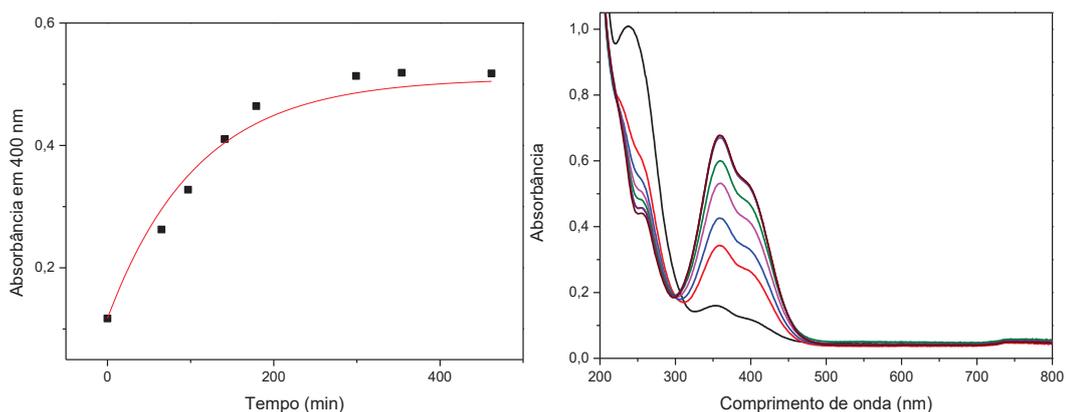
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 17 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 8,0.



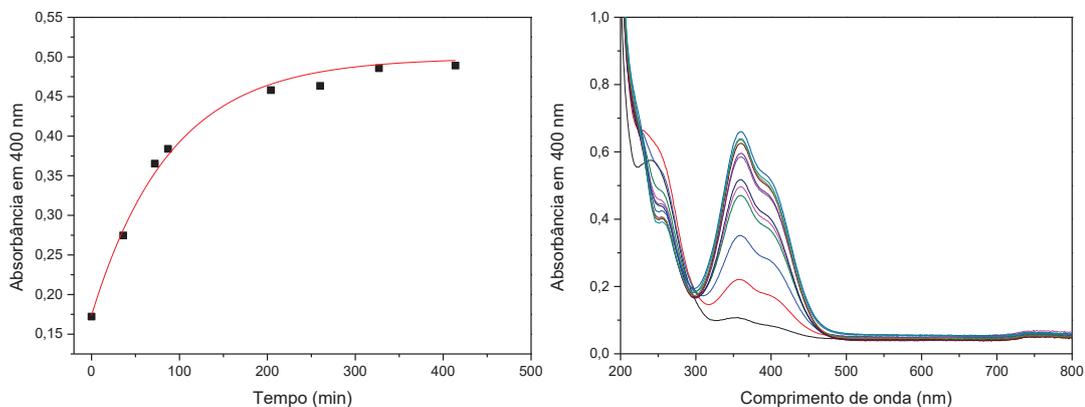
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 18 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 9,0.



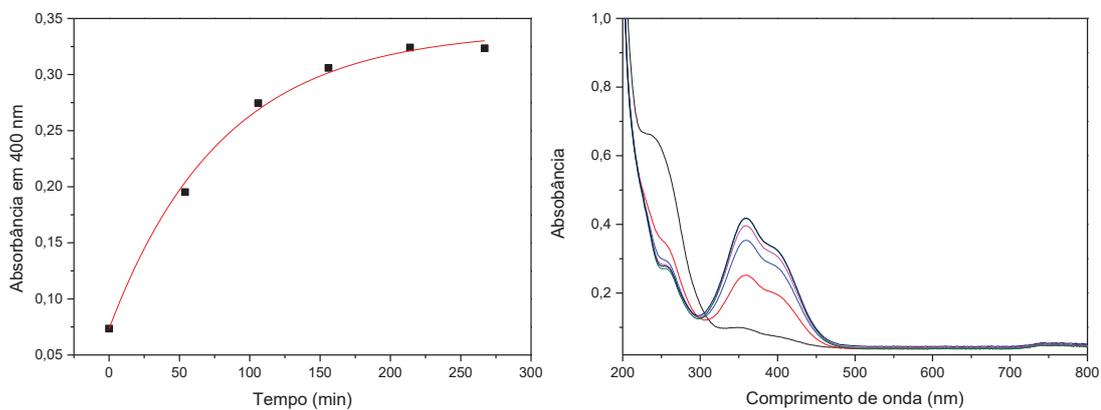
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 19 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 9,5.



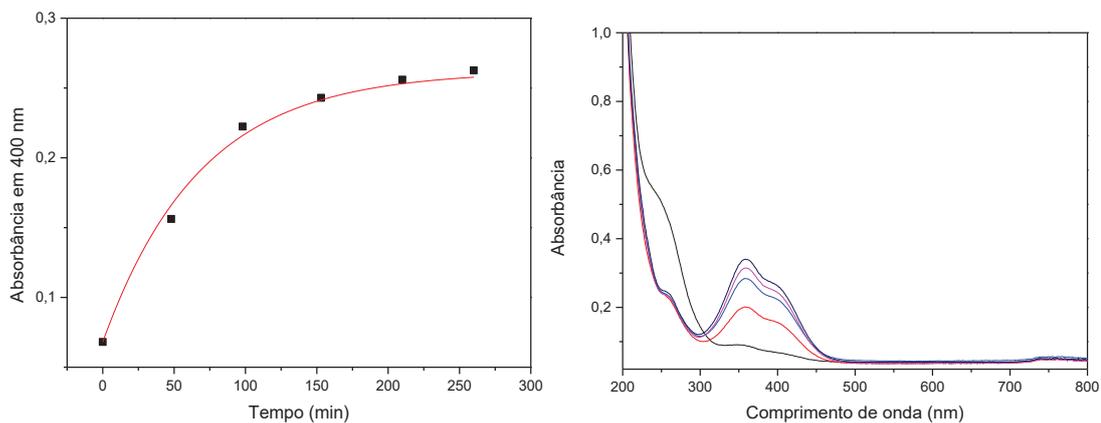
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 20 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 10,0



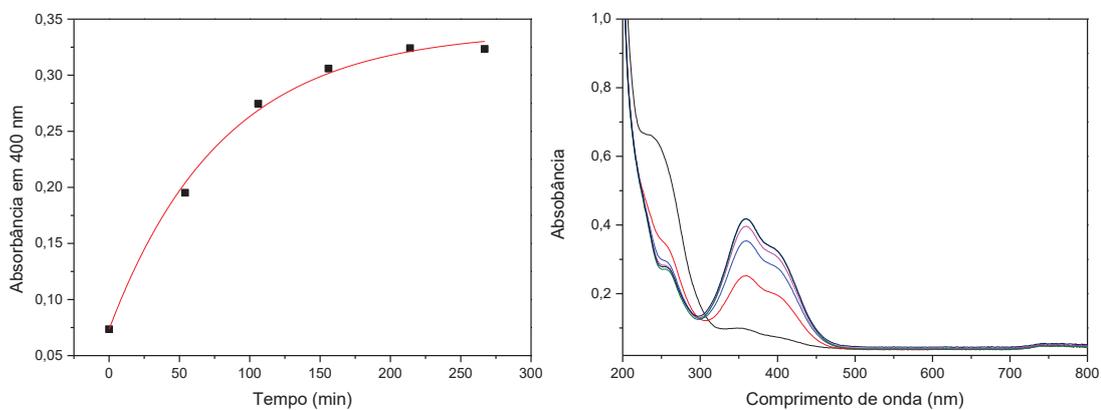
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 21 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 10,5.



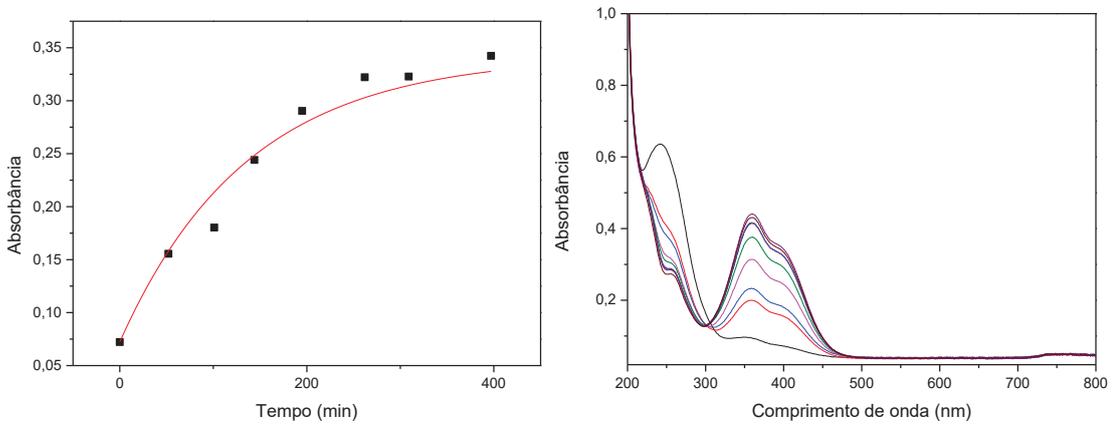
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 22 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 EM PH 11,0



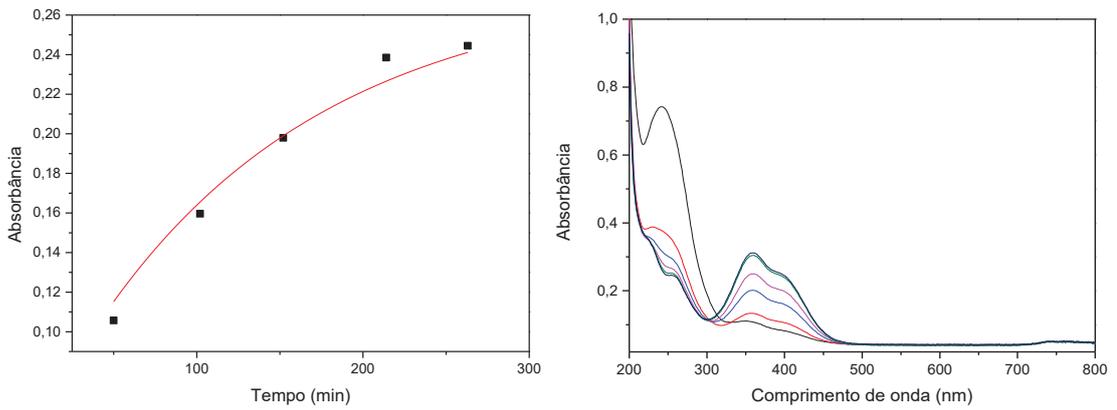
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 23 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO PRIMEIRO CICLO DE USO.



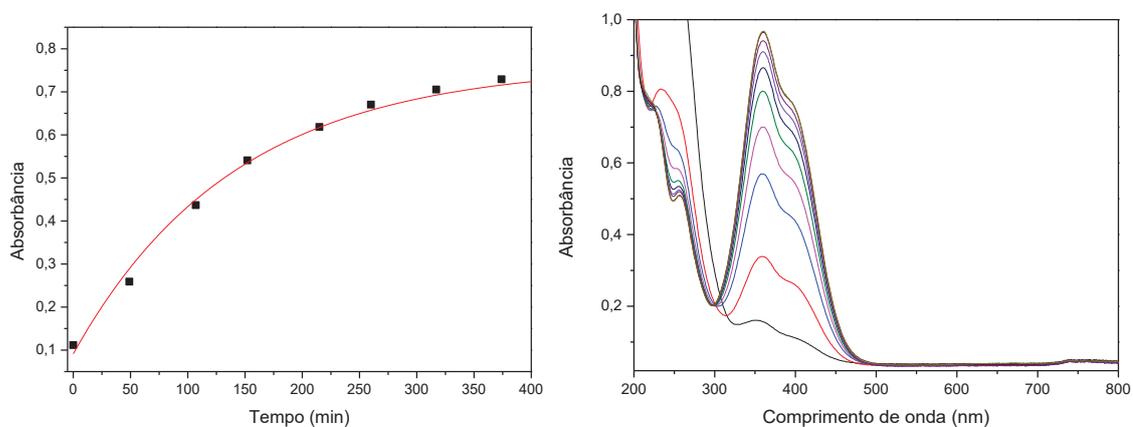
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 24 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO SEGUNDO CICLO DE USO.



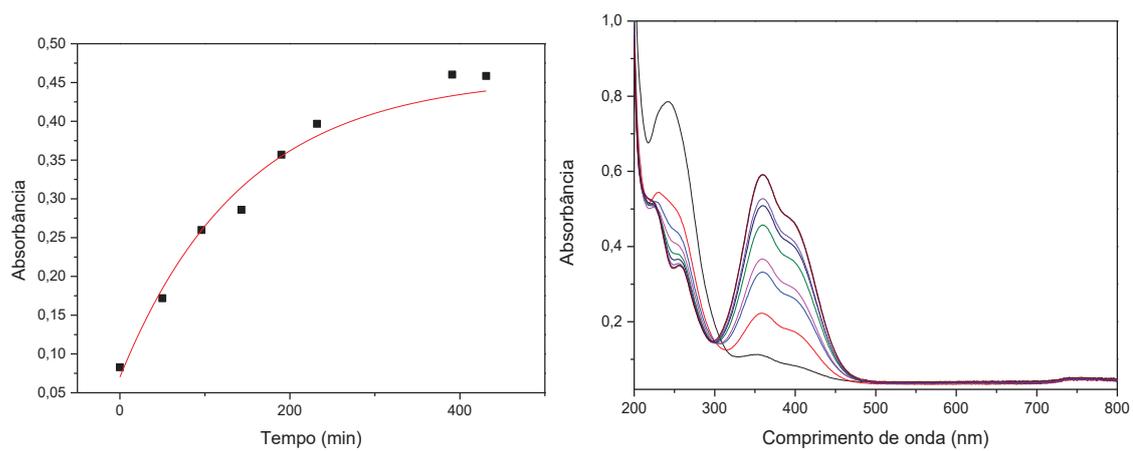
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 25 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO TERCEIRO CICLO DE USO.



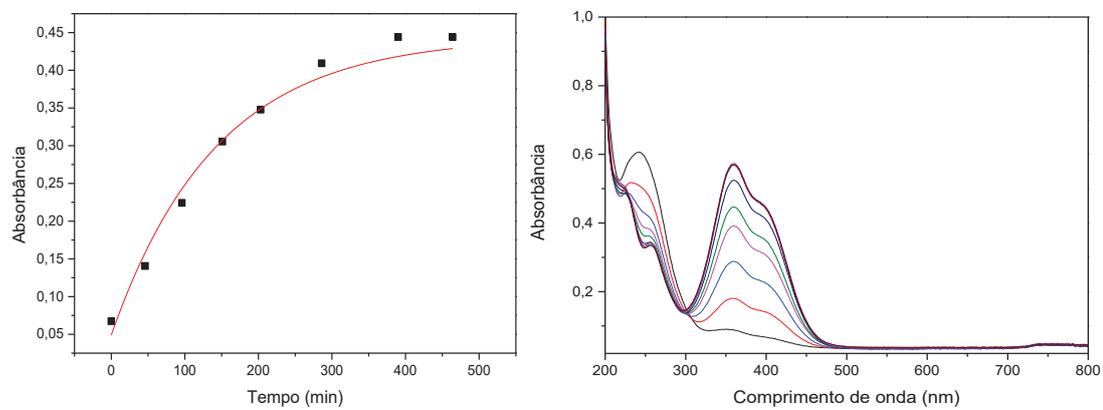
FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 26 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO QUARTO CICLO DE USO.



FONTE: o autor (2024).

FIGURA S. 27 - ESPECTROS E PERFIL CINÉTICO OBTIDO PARA AMOSTRA GOEDA1 NO QUINTO CICLO DE USO.



FONTE: o autor (2024).