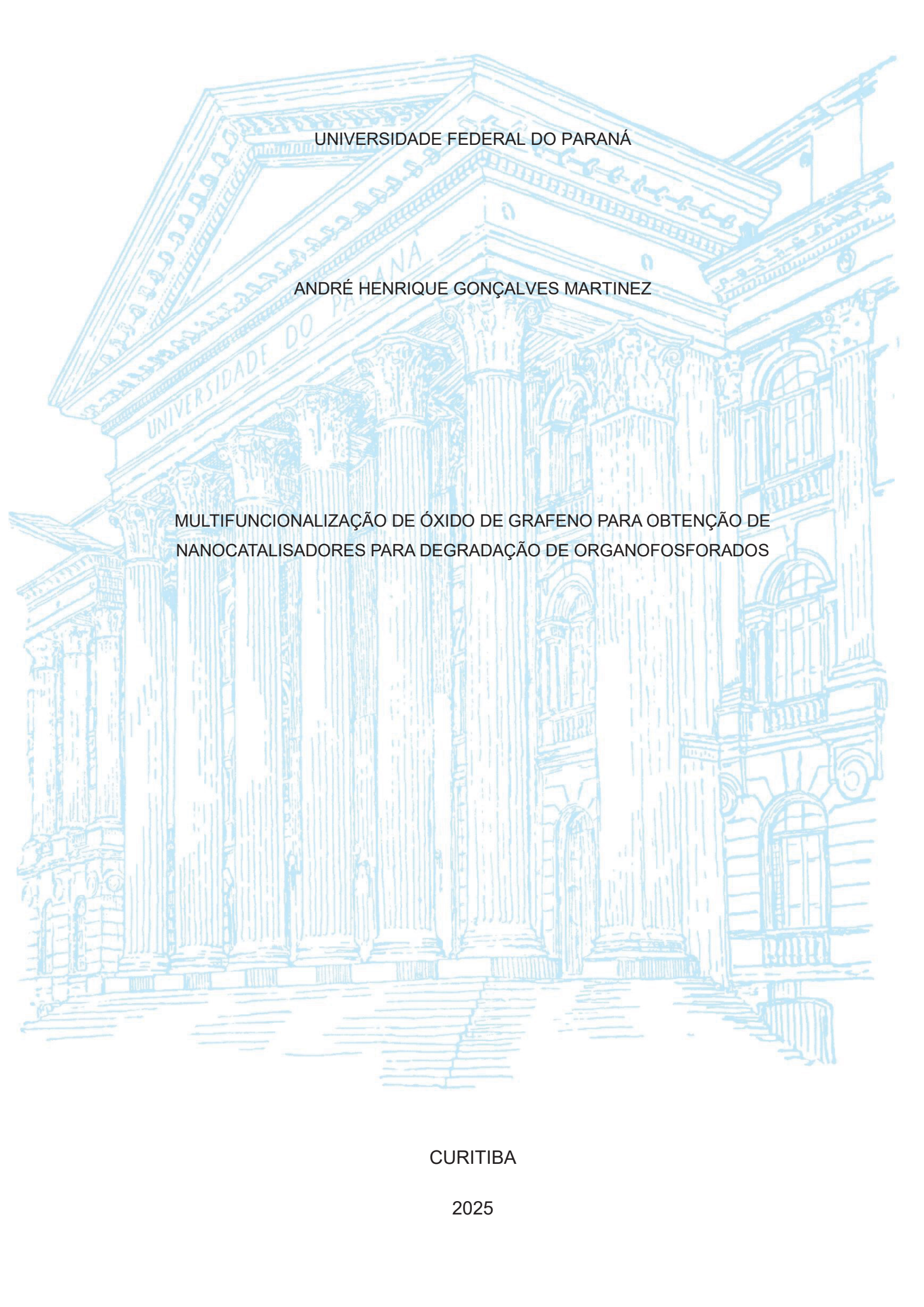




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRÉ HENRIQUE GONÇALVES MARTINEZ

MULTIFUNCIONALIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA OBTENÇÃO DE
NANOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS

CURITIBA

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRÉ HENRIQUE GONÇALVES MARTINEZ

MULTIFUNCIONALIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA OBTENÇÃO DE
NANOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS

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

Orientadora: Prof^a Dra. Elisa S. Orth

Coorientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin

CURITIBA

2025

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

Martinez, André Henrique Gonçalves
Multifuncionalização de óxido de grafeno para obtenção de
nanocatalisadores para degradação de organofosforados / André Henrique
Gonçalves Martinez. – Curitiba, 2025.
1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Elisa Souza Orth
Coorientador: Aldo José Gorgatti Zarbin

1. Óxido de grafeno. 2. Detoxificação. 3. Óxido de cobre. 4. Nitrofenóis. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Orth, Elisa Souza. IV. Zarbin, Aldo José Gorgatti. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE 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 **ANDRÉ HENRIQUE GONÇALVES MARTINEZ**, intitulada: **MULTIFUNCIONALIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA OBTENÇÃO DE NANOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS**, sob orientação da Profa. Dra. ELISA SOUZA ORTH, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Março de 2025.

Assinatura Eletrônica

24/03/2025 13:40:47.0

ELISA SOUZA ORTH

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

02/04/2025 17:39:33.0

MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/03/2025 10:59:49.0

CHRISTIAN WITTEE LOPES

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: 434627

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 434627

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os membros da minha família que possibilitaram que eu esteja escrevendo esse documento. Muito obrigado mãe, pai, vó Lurdes, vó Thomaz, vó Célia e batatinha. Amo muito todos vocês.

Agradeço a Prof^a. Dr^a. Elisa S. Orth por toda a orientação durante todos esses anos, aprendi muito com nossas conversas e reuniões. A oportunidade de realizar iniciação científica no seu laboratório possibilitou um grande crescimento em minha carreira científica e, por isso, sou extremamente grato.

Agradeço ao Prof Dr. Aldo José G. Zarbin por sempre estar disponível para responder dúvidas e questionamentos sobre o projeto, além de ceder o espaço e equipamentos de seu laboratório para inúmeras análises que foram realizadas durante meu período no grupo.

Também agradeço aos membros atuais do GCC, por todas as conversas e companheirismo no laboratório. Muito obrigado Willian, Ana, Amanda, Bernardo, Gabriel, Gabriela, Mariane, Mayara, Patrícia e Thiago por tornarem o ambiente de trabalho organizado e descontraído. Além disso, não esquecerei de agradecer aos membros que já passaram pelo grupo como Alex, Mariana e, principalmente minha mãe científica, Yane.

Aos membros do GQM por todas as conversas e reuniões de grupo que tivemos. Os projetos do grupo são muito interessantes e agregaram muito conhecimento a mim. Obrigado Anderson, Carla, Carlos, Denys, Duda, Mandy, Maria, Mari, Paty, Victor e Wagner. Um agradecimento especial a Karol que ajudou com inúmeras análises dos resultados obtidos durante esse projeto de mestrado.

Agradeço aos meus amigos, que tornaram meus dias mais divertidos após uma longa semana trabalho. Obrigado Allan, Alberto, Bruno, Mateus, Manim, Otávio, Giselle, Washington.

Agradeço a banca examinadora composta pela Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira e o Prof. Dr. Christian Wittee Lopes por aceitar avaliar esse trabalho e trazer contribuições tão importantes durante o exame de qualificação.

Agradeço que alguns resultados puderam ser obtidos na Central Analítica com o técnico Ângelo, no infravermelho de multiusuário com a técnica Grazi e no centro de microscopia da UFPR com o técnico Deonir.

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

E à CAPES pela bolsa de estudos concedida.

“Let it rip”

The Bear

RESUMO

A utilização de recursos para a pesquisa e desenvolvimento de novos catalisadores para a degradação de organofosforados (OPs) se destaca atualmente devido à utilização desenfreada de pesticidas e armas químicas, gerando numerosos casos de intoxicação em diversos países. Esses compostos são altamente tóxicos para seres humanos e outros organismos. Dessa forma, o estudo para o controle, monitoramento e neutralização desses produtos químicos é extremamente relevante no contexto mundial atual, garantindo um ambiente seguro para a população, evitando efeitos fatais. Uma forma de realizar a detoxificação dos OPs é por meio de nanocatalisadores, os quais são capazes de realizar reações que aceleram o processo de degradação desses compostos altamente estáveis. Sabendo disso, o óxido de grafeno (GO) é um nanomaterial carbonáceo com grande potencial para formar um nanocatalisador, devido ao número significativo de grupos funcionais oxigenados (grupos epóxi, hidroxilas, cetonas e carboxilas) presentes em sua superfície que facilitam sua funcionalização ou através da incorporação de nanopartículas (NPs) metálicas (ex. cobre) nesse mesmo GO. Assim, a proposta deste trabalho é a funcionalização do GO via grupos epóxidos com cisteamina e óxido de cobre, para avaliar sua eficiência como nanocatalisador em reações de desfosforilação e redução do produto nitrofenol formado (que também apresenta uma toxicidade significativa). Para a caracterização das amostras obtidas foram utilizadas análises termogravimétricas, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com EDS, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução acoplado com EDS, espectroscopia Raman, Difração de Raios X e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X. Os estudos cinéticos foram realizados por meio da técnica de espectrofotometria UV-VIS acompanhando a reação das amostras com o substrato modelo dietil-2,4-dinitrofenilfosfato (DEDNPP), 4-nitrofenol (4-NP), 2-nitrofenol (2-NP) e 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP). Resultados encontrados por meio das várias técnicas de caracterização realizadas confirmaram a funcionalização com cisteamina e óxido de cobre além de uma leve redução do GO utilizado. Os estudos cinéticos revelaram um incremento catalítico na ordem de 10^4 vezes em relação à hidrólise espontânea de DEDNPP. Com esses ganhos cinéticos, foram propostos mecanismos de neutralização destacando o efeito de grupos carboxilatos presentes no caso de GOSH, atuando como catalisadores básicos auxiliando o ataque nucleofílico do nanomaterial funcionalizado. Em adição, também foi destacada a atuação das NPs de óxido de cobre como ácido de Lewis, aumentando a eletrofilicidade do DEDNPP através da interação com o oxigênio ligado ao átomo de fósforo, assim melhorando o desempenho dos grupos nucleofílicos ancorados em GO no ataque ao centro de fósforo. Ainda com todos os materiais sendo heterogêneos, possibilitando seu reuso por no mínimo 5 vezes, mantendo sua morfologia (confirmado por várias técnicas de caracterização) e sua atividade catalítica. Nas reações de redução dos nitrofenóis (4-NP e 2-NP), observa-se um sucesso na reação de redução em menos de 15 minutos quando foram utilizados os materiais contendo NPs de óxido de cobre. Dessa forma, o estudo confirma a possibilidade de total detoxificação de um pesticida através de sua desfosforilação e redução dos seus grupos nitro, proporcionando um método para a obtenção de um pesticida totalmente atóxico. Além disso, é esperado que esse estudo promova avanços nas futuras pesquisas com relação a nanocatalisadores multifuncionais considerando o efeito de um suporte ativo e NPs metálicas, explicando seus possíveis sinergismos e diferentes aplicações.

Palavras-chave: Funcionalização. Detoxificação. Óxido de cobre. Nitrofenol.

ABSTRACT

The allocation of resources for research and development of new catalysts for the degradation of organophosphates (OPs) is currently a major focus due to the rampant use of pesticides and chemical weapons, leading to numerous cases of poisoning in various countries, given that these compounds are highly toxic to humans and other organisms. Therefore, the study of control and neutralization of these chemicals is of extreme importance in today's global context, ensuring a safe environment for the population and avoiding lethal effects. One approach to detoxifying OPs is through nanocatalysts, which can facilitate reactions that accelerate the degradation of these highly stable compounds. Graphene oxide (GO) is a carbonaceous nanomaterial with significant potential for forming a nanocatalyst due to the substantial presence of oxygenated functional groups (epoxy, hydroxyl, ketone, and carboxyl groups) on its surface, which enable its functionalization or the incorporation of metallic nanoparticles (NPs), such as copper oxide, into GO backbone. Thus, this study proposes the functionalization of GO via epoxy groups with cysteamine and copper oxide to evaluate its efficiency as a nanocatalyst in dephosphorylation reactions and in the reduction of the resulting nitrophenol product (which also exhibits significant toxicity). The characterization of the obtained samples was carried out using thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), high-resolution transmission electron microscopy coupled with EDS, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy. Kinetic studies were performed using UV-VIS spectrophotometry, monitoring the reaction of the samples with the model substrates diethyl-2,4-dinitrophenyl phosphate (DEDNPP), 4-nitrophenol (4-NP), 2-nitrophenol (2-NP), and 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP). The results obtained from various characterization techniques confirmed the successful functionalization with cysteamine and copper oxide, along with a slight reduction of the GO structure. Kinetic studies revealed a catalytic enhancement of approximately 10^4 times compared to the spontaneous hydrolysis of DEDNPP. Based on these kinetic gains, neutralization mechanisms were proposed, highlighting the role of carboxylate groups in GOSH, which act as basic catalysts facilitating the nucleophilic attack of the functionalized nanomaterial. Additionally, the role of copper oxide NPs as Lewis acids was emphasized, increasing the electrophilicity of DEDNPP through interaction with the oxygen bonded to the phosphorus atom, thereby improving the performance of nucleophilic groups anchored to GO in attacking the phosphorus center. Despite being heterogeneous materials, the catalysts maintained their morphology (confirmed by multiple characterization techniques) and catalytic activity, allowing for up to five reuse cycles. In the nitrophenol (4-NP and 2-NP) reduction reactions, successful reduction was observed in less than 15 minutes when materials containing copper oxide NPs were used. Thus, this study confirms the possibility of complete detoxification of a pesticide through its dephosphorylation and the reduction of its nitro groups, providing a method to obtain a completely non-toxic pesticide. Furthermore, this research is expected to promote advances in future studies on multifunctional nanocatalysts, considering the synergistic effects of an active support and metallic NPs, explaining their potential interactions and different applications.

Keywords: Functionalization. Detoxification. Copper Oxide. Nitrophenol.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CLASSES DE ÉSTERES ORGANOFOSFORADOS, ARMAS QUÍMICAS E PESTICIDAS.	20
FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS OXIGENADOS NO GO.....	23
FIGURA 3 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO EM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM GO.	24
FIGURA 4 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO VIA HIDROXILAS COM DDMAT	25
FIGURA 5 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO VIA HIDROXILAS COM DMDA	26
FIGURA 6 - REAÇÃO DE ABERTURA DO ANEL EPÓXIDO NO GO.....	26
FIGURA 7 - DIFERENTES METODOLOGIAS DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DE GO	29
FIGURA 8 - NANOMATERIAIS DE CARBONO ESTUDADOS PELO GCC	31
FIGURA 9 - ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE FILMES DE rGO/Cu _x ONPS EM UMA ÚNICA ROTA.	32
Figura 10 - METODOLOGIA DE CRESCIMENTO DE NPs DE PRATA EM NANOFITAS DE GO	33
FIGURA 11 - REAÇÃO DOS NANOCATALISADORES FUNCIONALIZADOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM O DEDNPP.	34
FIGURA 12 - FUNCIONALIZAÇÃO DO GO VIA EPÓXIDO COM CA.....	40
FIGURA 13 - FUNCIONALIZAÇÃO DO GOSH COM NPs de CuO.....	40
FIGURA 14 - FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM NPs de CuO.....	41
FIGURA 15 - FUNCIONALIZAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO.	46
FIGURA 16 - ESPECTROS DE FTIR DO GO, GOSH, rGOSH-Cu _x ONPs E rGO-Cu _x ONPs.	47
FIGURA 17 - ESPECTROS DE FTIR DO GO, GOSH, rGOSH-Cu _x ONPs E rGO-Cu _x ONPs NA REGIÃO ENTRE 2000 E 1000 CM ⁻¹	48
FIGURA 18 - ESPECTROS DE FTIR DO GOSH, rGOSH-Cu _x ONPs E rGO-Cu _x ONPs NA REGIÃO ENTRE 1000 E 400 CM ⁻¹	49

FIGURA 19 - ESPECTROSCOPIA RAMAN (532 nm) DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.....	51
FIGURA 20 - ESPECTROSCOPIA RAMAN (532 nm) DE rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs ENTRE 1200-1800 CM ⁻¹	52
FIGURA 21 - ESPECTROSCOPIA RAMAN (633 nm) DE GOSH e rGOSH-Cu _x ONPs ENTRE 1000-100 cm ⁻¹	53
FIGURA 22 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM AR SINTÉTICO DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs E rGOSH-Cu _x ONPs	56
FIGURA 23 - ANÁLISE DSC DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.	59
FIGURA 24 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM ATMOSFERA INERTE DE GO, GOSH E rGO-Cu _x ONPs.....	61
FIGURA 25 - MEV DAS AMOSTRAS DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.	63
FIGURA 26 - EDS DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.	65
FIGURA 27- HRTEM DE rGO-Cu _x ONPs.....	66
FIGURA 28 - EDS DE rGO-Cu _x ONPs.....	67
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMA DE RAO X DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPS.....	68
FIGURA 30 - DIFRATOGRAMA DE RAO X NA REGIÃO DE 30° A 45° DE rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPS.	69
FIGURA 31 - ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DE GO.....	70
FIGURA 32 - ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA REGIÃO DE C 1s (A) e O 1s (B) DO GO.	71
FIGURA 33 - ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DE GOSH.	72
FIGURA 34 - ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA REGIÃO DE C 1s (A) e O 1s (B) DO GOSH.....	73

FIGURA 35 - ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA REGIÃO DE N 1s (A) e S 2p (B) DO GOSH.....	74
FIGURA 36 - REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.	75
FIGURA 37 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP com rGOSH-Cu _x ONPs (COMPORTAMENTO ANÁLOGO PARA TODOS OS NANOCATALISADORES DE GO FUNCIONALIZADO).....	76
FIGURA 38 - PERFIL CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP RELACIONANDO ABSORBÂNCIA (EM 400 NM) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA GOSH. rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.	77
FIGURA 39 - TESTES DE RECICLAGEM DAS AMOSTRAS DE GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.....	81
FIGURA 40 - FTIR DOS CATALISADORES ANTES E APÓS 5 REUSOS DE GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.....	82
FIGURA 41 - MEV ANTES E APÓS 5 REUSOS DE GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.....	84
FIGURA 42 - EDS APÓS 5 REUSOS DE GOSH, rGO-Cu _x ONPs E rGOSH-Cu _x ONPs NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.	85
FIGURA 43 - ESPECTROSCOPIA RAMAN ANTES E APÓS 5 REUSOS DE GOSH, rGO-Cu _x ONPs E rGOSH-Cu _x ONPs NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.	87
FIGURA 44 - INCREMENTOS CATALÍTICOS PARA REAÇÃO DO DEDNPP COM DIFERENTES NANOMATERIAIS A 21 °C E EM pH 8,5.....	89
FIGURA 45 - MECANISMOS PROPOSTOS PARA REAÇÃO DE GOSH E rGOSH-Cu _x ONPs COM DEDNPP.	90
FIGURA 46 - REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO DE 4-NP, 2-NP e 2,4-DNP COM Cu _x ONPs.	91
FIGURA 47 - ESPECTROS CONSECUTIVOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP, 2-NP E 2,4-DNP COM rGOSH-Cu _x ONPs (21 °C, pH 8,5 e 1 mol.L ⁻¹ DE NaBH ₄).	92
FIGURA 48 - MECANISMO PROPOSTO PARA REAÇÃO DE rGO-Cu _x ONPs E rGOSH-Cu _x ONPs COM 4-NP.	96

FIGURA 49 - PERFIL CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP RELACIONANDO ABSORBÂNCIA EM (A) 400 nm (B) 420 nm.97

FIGURA 50 - REAÇÃO COMPLETA DE DEDNPP ATÉ 2,4-DAP.....98

FIGURA 51 - REAÇÃO COMPLETA COM rGOSH-Cu_xONPs, ONDE (A) ESPECTROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP; (B) PERFIL CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO E (C) ESPECTROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP. (COMPORTAMENTO ANÁLOGO PARA rGO-Cu_xONPs).99

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DIFERENTES PARÂMETROS PARA REAÇÕES DE REDUÇÃO DE NITROARENOS REPORTADAS NA LITERATURA.	35
TABELA 2 - ATRIBUIÇÕES PARA AS DIFERENTES BANDAS ENCONTRADAS NO FTIR DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs E rGOSH-Cu _x ONPs	49
TABELA 3 - VALORES DAS RAZÕES I _D /I _G PARA O GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs COM DIFERENTES LASERS.....	53
TABELA 4 - VALORES DAS TEMPERATURAS E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.....	57
TABELA 5 - VALORES DAS TEMPERATURAS E ENTALPIAS DE PROCESSOS NO DSC PARA GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.	59
TABELA 6 - VALORES DAS TEMPERATURAS E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DE GO, GOSH E rGO-Cu _x ONPs EM ATMOSFERA INERTE.	61
TABELA 7 - MAPEAMENTO EDS DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs. .	66
TABELA 8 - MAPEAMENTO EDS DE rGO-Cu _x ONPs.....	67
TABELA 9 - ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA GO NA REGIÃO DE C1s e O 1s.	71
TABELA 10 - ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA GOSH NA REGIÃO DE C 1s, O 1s, N 1s e S 2p.	74
TABELA 11 - CONSTANTES CINÉTICAS DE NANOCATALISADORES NA REAÇÃO COM DEDNPP.....	78
TABELA 12 - MAPEAMENTO EDS DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs APÓS A CATÁLISE.	86
TABELA 13 - VALORES DAS RAZÕES I _D /I _G (532 nm) PARA GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs ANTES E APÓS A CATÁLISE.	88
TABELA 14 - EFETIVIDADE DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP E 2,4-DNP APÓS 20 MINUTOS PARA GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.....	93

TABELA 15 - TEMPO (EM MINUTOS) NECESSÁRIO PARA A REDUÇÃO COMPLETA DO(S) GRUPO(S) NITRO DE 4-NP, 2-NP E 2,4-DNP EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaBH ₄ (21 °C, pH 8,5).....	94
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

2-NP	2-nitrofenol
2-AP	2-aminofenol
4-NP	4-nitrofenol
4-AP	4-aminofenol
4-NSP	4-nitrosofenol
4-HAP	4-hidroxilaminafenol
2,4-DNP	2,4-dinitrofenol
2,4-DAP	2,4-diaminofenol
AcHE	Acetilcolinesterase
BSE	Elétrons retroespalhados
CA	Cisteamina
DCC	N,N-diciclohexilcarbodiimida
DDMAT	Ácido 2-(((dodeciltio)carbonotiol)tio)-2-metilpropanóico
DEDNPP	2,4-dinitrofenil fosfato
DMDA	N,N-dimetilacetamida dimetil acetal
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DRX	Difração de Raios X
DSC	calorimetria diferencial exploratória
DTG	Análise térmica diferencial
EDC	N-(3-dimetilamonipropil) -N'-etilcarbodiimida
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
GCC	Grupo de catalise e cinética
GO	Óxido de grafeno
GOIMZ	Óxido de grafeno funcionalizado com imidazol via grupos epóxidos
GOSH	Óxido de grafeno funcionalizado com cisteamina via grupos epóxidos

GOSHIMZ Óxido de grafeno funcionalizado com cisteamina via ácidos carboxílicos e imidazol via ácidos carboxílicos

GOSHIMZ2 Óxido de grafeno funcionalizado com cisteamina via grupos epóxidos e imidazol via ácidos carboxílicos

GQM Grupo de química de materiais

GrO Óxido de grafite

HD Cloridrato de hidroxilamina

k_{cat} Constante do catalisador

k_{obs} Constante de velocidade observada

MEV Microscopia eletrônica de varredura

NHS N-hidroxisuccimida

NPs Nanopartículas

OPs Organofosforados

rGO Óxido de grafeno reduzido

rGO-Cu_xONPs Óxido de grafeno ancorado com nanopartículas de óxido de cobre (I) e (II)

rGOSH-Cu_xONPs Óxido de grafeno reduzido funcionalizado com cisteamina via grupos epóxidos ancorado com nanopartículas de óxido de cobre (I) e (II)

RPM Rotações por minuto

SE Elétrons secundários

TEPP Tetraetilpirofosfato

TGA Análise termogravimétrica

UV-vis Espectroscopia no ultravioleta visível

XPS Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. Organofosforados e as armas químicas	20
1.2. Grafeno e óxido de grafeno (GO)	22
1.3. Funcionalização de óxido de grafeno	23
1.4. Nanocatalisadores baseados em GO	33
2. JUSTIFICATIVA	37
3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	38
3.1. Objetivo geral	38
3.2. Objetivos específicos.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. Materiais.....	38
4.2 Métodos	39
4.2.1. Obtenção da dispersão de GO.....	39
4.2.2. Funcionalização do GO via epóxido com CA	39
4.2.3. Funcionalização do GOSH com NPs de CuO	40
4.2.4. Funcionalização do GO com NPs de CuO	40
4.3. Caracterização dos materiais	41
4.4. Estudo catalítico com organofosforados	42
4.4.1. Reação de desfosforilação do organofosforado modelo.....	42
4.4.2. Reação de redução de 4-NP, 2-NP e 2,4-DNP	43
4.4.3. Reação completa da detoxificação do organofosforado	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Caracterização dos nanomateriais funcionalizados	46
5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	46
5.1.2. Espectroscopia Raman	50
5.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	54
5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	62

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (<i>HRTEM</i>) / Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (<i>EDS</i>)	66
5.1.5. Difractometria de Raios-X (<i>DRX</i>)	67
5.1.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (<i>XPS</i>).....	69
5.2. Nanocatalisadores na neutralização de organofosforados	75
5.2.1. Reação de desfosforilação com simulante de pesticida	75
5.2.2. Redução de 4-NP, 2-NP e 2,4-DNP com GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs	90
5.2.2. REAÇÃO COMPLETA DE DESFOSFORILAÇÃO DE DEDNPP E REDUÇÃO DE 2,4-DNP COM GOSH, rGO-Cu _x ONPs e rGOSH-Cu _x ONPs.....	97
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
ANEXOS – TABELAS, FIGURAS E IMAGENS COMPLEMENTARES.....	114

1.INTRODUÇÃO

Nanomateriais baseados em grafeno, como o óxido de grafeno (GO), apresentam inúmeras propriedades que os tornam extremamente relevantes em diversos tipos de aplicação, dentre elas, como catalisadores em diferentes processos catalíticos^{1, 2}. O catalisador é uma substância que proporciona novas etapas reacionais para uma determinada reação química, levando a uma energia de ativação menor que do processo não catalisado. Temos alguns tipos de catálise reportados na literatura, porém, no caso de GO os processos envolvem a chamada catálise heterogênea. Nessa catálise o reagente e o catalisador estão em fases diferentes e a reação ocorre na superfície do catalisador. Dessa forma, a velocidade é dependente da área disponível e, portanto, sabendo que os materiais nano têm a vantagem de possuir alta área superficial, observa-se um grande aumento da atividade catalítica de reações que exploram esse potencial.

Uma das grandes problemáticas do mundo moderno é a utilização de pesticidas, já que com o constante crescimento da população mundial e mudanças progressivas em sua dieta alimentar, uma necessidade em aumentar a produção agrícola vem sendo gerada. Porém, os efeitos tóxicos a curto e longo prazo para os seres vivos são alarmantes, já que esses compostos possuem um mecanismo de ação projetado para impactar enzimas encontradas dentro do organismo vivo, levando a diversos problemas de saúde.³

A partir das informações apresentadas observamos um cenário que carece de pesquisas no que tange a diminuição dos efeitos tóxicos desses compostos. Uma forma de realizar reações de detoxificação é por meio de nanocatalisadores, onde o grande desafio se encontrar na capacidade de acelerar um processo de degradação de um determinado composto estável de forma rápida e seletiva. Portanto, estudos sobre essas reações envolvem tanto a análise de sua velocidade como do mecanismo observado durante seu andamento.

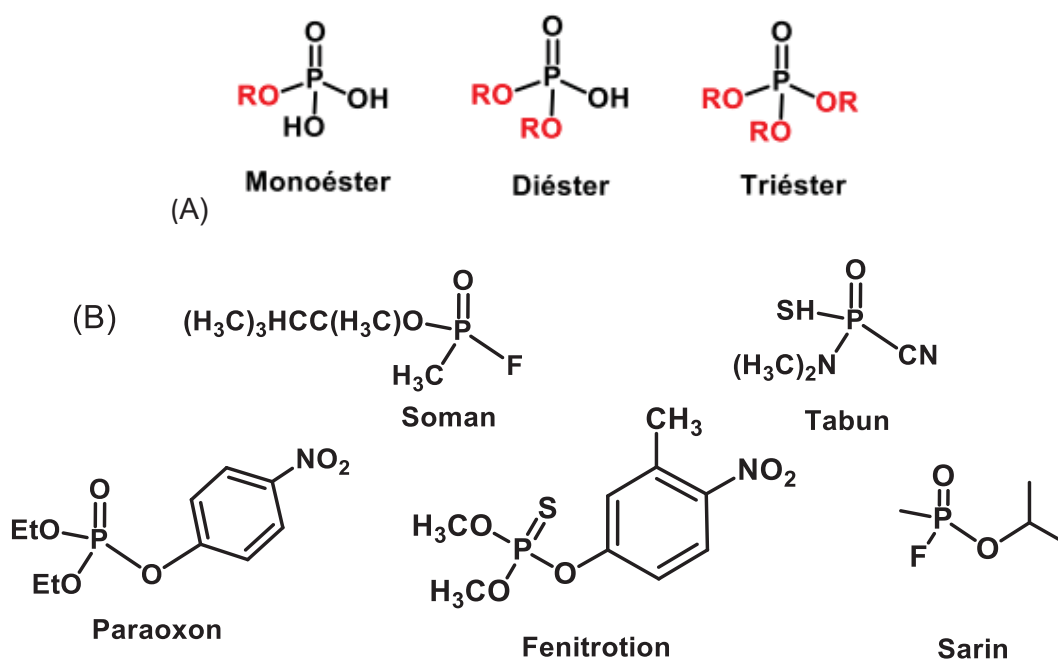
Assim, a proposta deste trabalho foi a funcionalização do GO *via* modificação de seus diferentes grupos oxigenados com diversas moléculas/nucleófilos/nanopartículas para avaliar sua eficiência como nanocatalisador em reações de detoxificação de um organofosforado. Dessa forma, espera-se obter materiais mono e bifuncionalizados com propriedades catalíticas distintas. A proposta é inovadora, além de englobar outros pontos importantes, como: uma funcionalização seletiva de um nanomaterial carbonáceo; utilização de sínteses com racionamento de reagentes e temperatura ambiente e, por fim, catálise e cinética da reação de desfosforilação e, subsequente redução do seu subproduto, para neutralização completa de um material tóxico, assegurando o bem-estar da população e promovendo uma maior segurança química através da nanotecnologia.

1.1. ORGANOFOSFORADOS E AS ARMAS QUÍMICAS

Os OPs são substâncias conhecidas por sua alta toxicidade quando na forma de triésteres e por sua aplicação em pesticidas e armas químicas. Em geral, a estrutura dos OPs consiste em um átomo de fósforo pentavalente com ligação P=O ou P=S e os demais átomos ligados por ligações simples, podendo ser mono-, di- ou triésteres (FIGURA 1A). Esses compostos em sua forma de triésteres são a base dos pesticidas e armas químicas, sendo sintéticos e conhecidos pela alta estabilidade das suas ligações, o que torna sua quebra um desafio, ainda levando em conta a seletividade da reação de degradação, pois vários mecanismos diferentes podem ser observados dependendo do pH, temperatura, catalisador etc⁴.

O primeiro OP sintetizado foi o tetraetilpirofosfato (TEPP), em 1854. Após isso, Gerhard Schaefer, em sua pesquisa sobre inseticidas, obteve acidentalmente o Tabun (o-etil-N,N-dimetil-fosforamido-cianidato) e o Sarin (o-isopropil-metil-fosono-fluoridato).^{5, 6} Além disso, outros exemplos bem conhecidos são o Soman (2-(fluoro-metil-fosforil)oxipropano) e o Paraoxon (fosfato de dietila p-nitrofenila)⁴ (apresentados na FIGURA 1B). A utilização desses OPs como armas químicas, os chamados OPs neurotóxicos, é um fator de alerta até os dias atuais, desde a sua utilização para uso militar ou uso por organizações terroristas.

FIGURA 1 - CLASSES DE ÉSTERES ORGANOFOSFORADOS, ARMAS QUÍMICAS E PESTICIDAS.



Fonte: Adaptado de Brisebois et. al. (2007)⁴ e Santos et. al. (2020)⁷.

Com o aumento população mundial e a necessidade de uma maior produção agrícola, o combate à proliferação de pragas e pestes tem crescido nos últimos anos e, com isso, a quantidade de uso de diferentes pesticidas também tem aumentado. Atualmente existem inúmeros OPs que possuem uso ilegal em vários países, mas ainda estão presentes em diversos produtos. No Brasil, estudos reportados pelo Programa de Análise de Resíduos em Agrotóxicos (PARA) indicam a presença de uma concentração relativamente alta desses pesticidas em alimentos como batatas, cebolas e sucos de laranja⁸. O país acaba por não tem adotado leis rígidas para o controle do uso desses pesticidas e vem propondo mudanças nas leis vigentes a fim de facilitar novos registros⁹.

O problema relacionado com essa produção em massa se deve ao fato que a maior parte das armas químicas agem como inibidores da acetilcolinesterase (AChE), que é uma enzima cuja ação é crucial na propagação do impulso nervoso, e quando reage com o OP causa sua desativação de maneira irreversível. Estudos mostram a alta toxicidade desses compostos em mamíferos, onde até baixas concentrações de OP podem levar o indivíduo a casos de câncer devido a acumulação do neurotransmissor acetilcolina (produto da decomposição da AChE) em seus receptores^{10, 11}. Outros estudos reportam, por exemplo, que no caso do herbicida glifosato, ocorre a danificação de células endócrinas, placentárias, epiteliais e do próprio DNA¹¹⁻¹³.

Diversos casos de contaminação ocorrem anualmente no mundo todo então torna-se necessário uma descontaminação e o descarte adequado de grandes estoques. Em 1998, o Sistema Nacional de Toxicologia registrou 5268 casos de intoxicação por agrotóxicos, sendo que 181 foram vítimas fatais¹⁴. Já em casos de usos terroristas desses agente químicos temos, por exemplo, o ataque no metrô de Tóquio em 1995, onde, com o uso do Sarin, 13 pessoas foram mortas e outras contaminadas¹⁵. Em 2017, o mesmo gás desta vez foi utilizado na Síria, durante sua guerra civil¹⁶. Outros casos mais atuais envolvem o uso do VX e do Novichock¹⁷, também em 2017, no assassinato do Kim Jong-nam, o meio irmão do governante norte coreano Kim Jong-um, no aeroporto internacional de Kuala Lumpur. Já na Inglaterra houve o envenenamento de Sergei Skripal, um ex-espião russo, que o deixou internado durante um mês no hospital e afetou até outras pessoas que tiveram contato com o paciente, como o detetive Nick Bailey e sua filha Yulia¹⁷.

A OMS estima que aproximadamente 220.000 mortes sejam causadas por casos de intoxicação por pesticidas ou ainda suicídio decorrentes do uso de OPs. A respeito da intoxicação dos trabalhadores agrícolas, são cerca de 25 milhões anualmente. Com todo esse contexto, os nanocatalisadores, especialmente aqueles baseados em nanomateriais carbonáceos, tem chamado a atenção como uma forma de realizar essa detoxificação dos OPs através da quebra dessa ligação P=O, mencionada anteriormente.

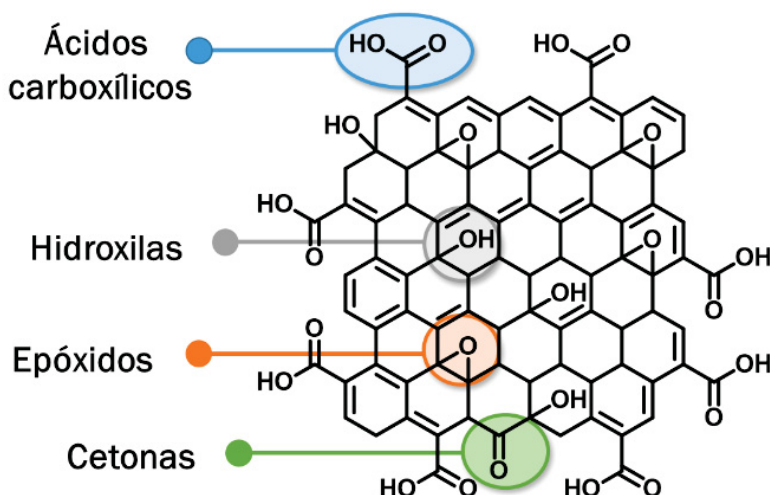
1.2. GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

O primeiro trabalho para a obtenção do grafeno foi realizado em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester, no qual o grafeno obtido a partir do grafite pela técnica de esfoliação mecânica¹⁸. O grafeno é uma nanoestrutura caracterizada por uma folha plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 (conjugação π ao longo da folha). Com isso, sua estrutura eletrônica resulta em propriedades como resistência mecânica, alta mobilidade eletrônica, área superficial maior que a do grafite e uma alta condutividade térmica¹⁹. Estas características o tornam utilizável em várias aplicações, como em baterias, sensores e como catalisadores²⁰. E, além disso, o grafeno pode ser modificado a fim de se obter determinadas funções, alterando e modulando suas propriedades²¹.

Na literatura são reportados alguns derivados de grafeno, dentre eles destaca-se o GO. Nele estão presentes vários grupos funcionais oxigenados como: epóxidos, carboxilas e hidroxilas. São diversos os métodos de obtenção do GO, tais como esfoliação em fase líquida de grafite²², deposição química²³, síntese orgânica²⁴ e oxidação química do grafite²⁵. Dentre os principais métodos de oxidação química do grafite, existe o método Hummers.²⁵ Esse método foi realizado em 1958, por Hummers e Offeman, consistindo na oxidação do grafite por tratamentos ácidos e posterior redução (química ou térmica). Nesse experimento, o grafite é oxidado com permanganato de potássio, nitrato de sódio e ácido sulfúrico concentrado²⁶.

Segundo Ajayan²⁷, o GO não existe como uma estrutura estática (com um número definido de grupos funcionais) e esse modelo é evidentemente confirmado pela observação de diferentes estruturas e graus de oxidação dependendo das condições de síntese do grafeno e os agentes oxidantes utilizados²⁸. Dentre os grupos presentes na estrutura do GO usados para funcionalização, destaca-se o grupo carboxílico (presentes nas bordas do GO) e epóxidos e hidroxilas (FIGURA 2) (presentes no chamado plano basal) que podem realizar ligações com diferentes reagentes. Os defeitos que aparecem na rede, inerentes a esse processo de oxidação do GO, têm uma forte influência em suas propriedades. As ligações mais fracas ao redor de áreas de defeitos afetam a condutividade térmica, reduzem a resistência mecânica e as ligações incompletas aumentam a reatividade do grafeno²⁹.

FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS OXIGENADOS NO GO.



Fonte: Do autor (2023).

1.3. FUNCIONALIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

A funcionalização pode promover a melhoria de propriedades de um determinado material com o objetivo de ampliar suas possibilidades de aplicação. Dentro desse campo, a funcionalização seletiva de materiais do tipo grafeno, em especial, se trata de uma área muito complexa e muito promissora. Isso ocorre devido aos vários sítios disponíveis para sua funcionalização (variando desde os diferentes grupos oxigenados até ligações diretamente com os carbonos sp^2), diferentes reagentes que podem ser utilizados (materiais poliméricos, nanopartículas etc) e, por fim, como o GO pode atuar como suporte ativo otimizando diferentes aplicações.

O grafeno funcionalizado já teve aplicação reportada em vários campos como na dessalinização³⁰, produtos para saúde³¹⁻³³, separação de óleo e água³⁴, células solares³⁵ e armazenamento de energia³⁶. Alguns outros estudos trazem, por exemplo, a influência do efeito de vizinhança nos materiais funcionalizados para utilização como nanocatalisadores,³⁷ aumentando ainda mais a importância do controle da seletividade nas variadas aplicações do GO funcionalizado.

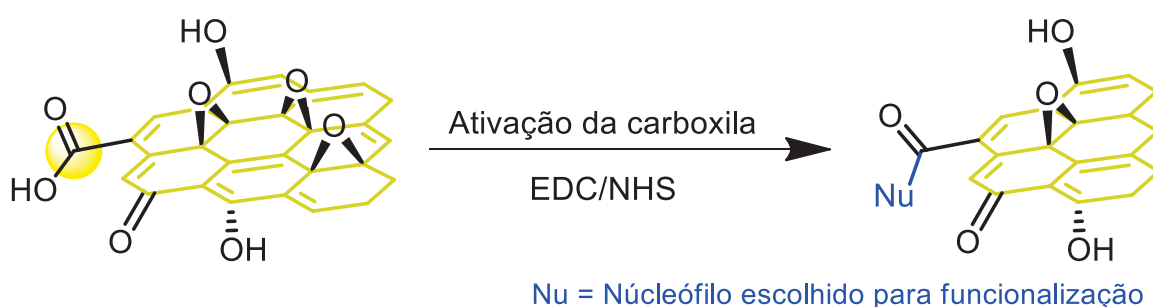
Materiais poliméricos e oligoméricos também podem ser empregados nessa funcionalização. Por exemplo, a literatura relata um GO que foi ativado por 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC) e funcionalizado com quitosana, com suas propriedades sendo aplicadas em um sistema de um medicamento insolúvel em água³⁸. Um fator importante nesse tipo de processo é que deve ser feito em condições amenas, porque o GO não é estável em altas temperaturas e pode acabar sendo reduzido, perdendo parte dos seus grupos oxigenados³⁹.

É conhecido que existem dois tipos principais de funcionalização: não-covalente e covalente⁴⁰. Contudo, a não-covalente apresenta a desvantagem de que pode ocorrer a lixiviação dos grupos ancorados, uma característica não favorável para aplicação em catálise⁴¹. Já a funcionalização covalente caracteriza-se com a introdução de novos grupos funcionais através de ligações covalentes, formando ligações estáveis. Nesse caso, podendo ocorrer de quatro formas diferentes: substituição nucleofílica, adição nucleofílica, condensação e adição^{41, 42, 43, 44, 45}.

A funcionalização *via* ácidos carboxílicos leva a uma baixa eficiência comparada aos outros métodos, devido ao limitado número de grupos COOH no GO. Isso ocorre porque, devido à alta área superficial, materiais bidimensionais têm um número limitado de grupos nas suas bordas. Dessa forma, diferentes técnicas como diminuir o tamanho da folha do GO⁴⁶ ou realizar método de carboxilação das hidroxilas com ácido cloroacético na presença de hidróxido de sódio estão sendo estudados⁴⁷⁻⁴⁹. Destaca-se que para funcionalização da carboxila é necessária uma etapa de ativação, para que em seguida o grupo de interesse seja ancorado, formando uma ligação éster ou amida. Os reagentes comumente usados para ativação de carboxila são: cloreto de tionila (SOCl₂), N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) e 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC)³⁶.

Na FIGURA 3 está ilustrado uma reação de funcionalização nos ácidos carboxílicos do GO, incluindo a etapa de ativação dos grupos.⁴² A ativação se dá pela reação com os ácidos carboxílicos de GO resultando em um intermediário o-acilurea, que é mais suscetível ao ataque nucleofílico. Porém em algumas reações o ataque a esse intermediário ainda é desfavorável, resultado em reações lentas. Portanto uma etapa é realizada anteriormente pelo reagente de estabilização NHS (N-hidroxissuccinimida) e o intermediário. Por fim, é possível verificar a formação de um nanomaterial com grupos funcionais ligados covalentemente à folha do GO por meio da formação, nesse caso, de amidas ou ésteres³⁶.

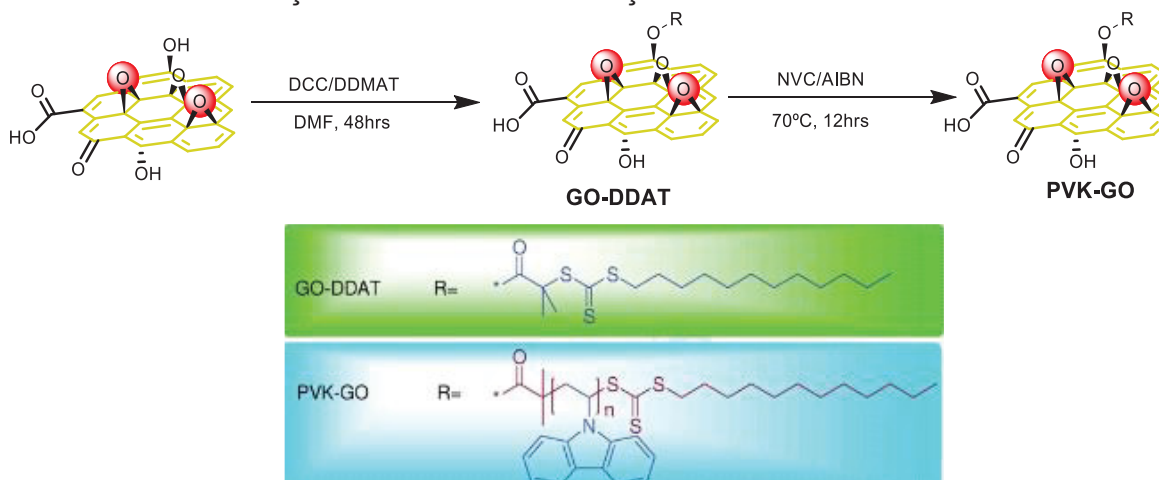
FIGURA 3 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO EM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM GO.



Fonte: Adaptado de Gonçalves et al. (2024)⁵⁰.

Já os grupos hidroxilas podem ser funcionalizados usando a química de acoplamento da carbodiimida, como demonstrado na FIGURA 4. Nesse caso os hidróxidos ligados à superfície do GO servem como nucleófilos e condensam com um ácido carboxílico. Zhang e colaboradores⁵¹ demonstram que os grupos hidroxilas do GO podem ser capturados com $C_{17}H_{32}O_2S_3$ (DDMAT), um agente transferidor de cadeia, por acoplamento de carbodiimida. Após isso, o polivinilcarbazol foi adicionado de forma controlada em um GO funcionalizado com o DDMAT para montar materiais que possuem propriedades elétricas interessante para aplicação como sensores.

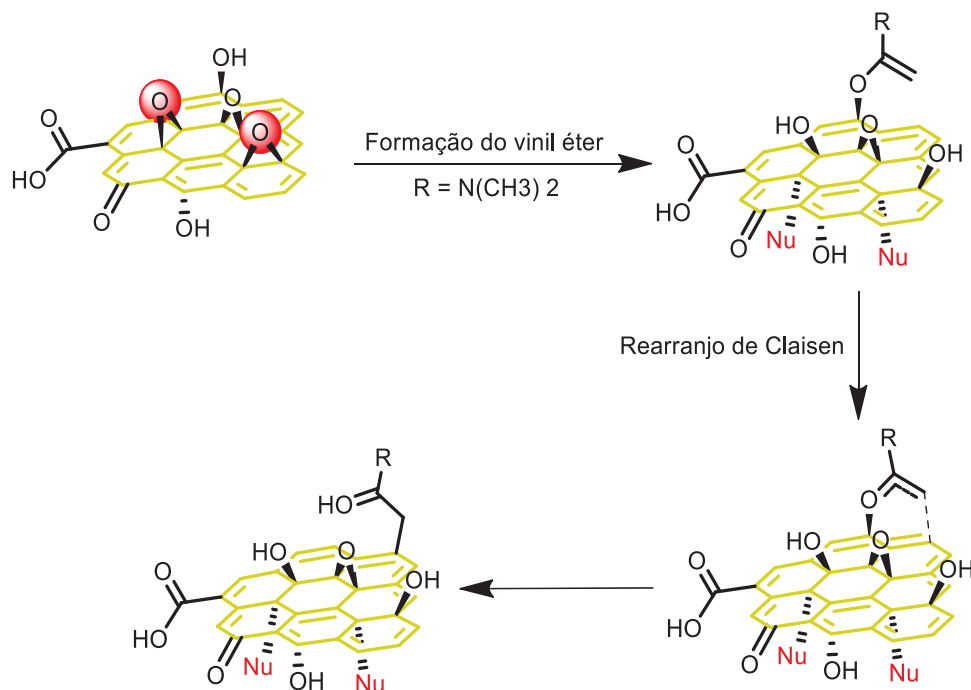
FIGURA 4 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO VIA HIDROXILAS COM DDMAT



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2011)⁵¹.

Outro método de funcionalização contido na FIGURA 5 que inicialmente utiliza a reatividade de grupos hidroxilas é pela reação da N,N-dimetilacetamida dimetil acetal (DMDA) com GO. Nesse caso o grupo hidroxila condensa com DMDA (3,4-dimetoxifenil-2-propilamina) para formar um intermediário vinil éter que sofre um rearranjo sigmatrópico [3,3] de Claisen com a superfície do carbono, onde ocorre a migração de uma ligação σ para uma nova posição na molécula, simultaneamente com uma reorganização do sistema π , para resultar na formação de uma nova ligação C-C. Tais formações de ligações C-C são extremamente raras para a química de funcionalização do GO, e tem grande importância e utilidade no campo dos grafenos funcionalizados^{52,53}.

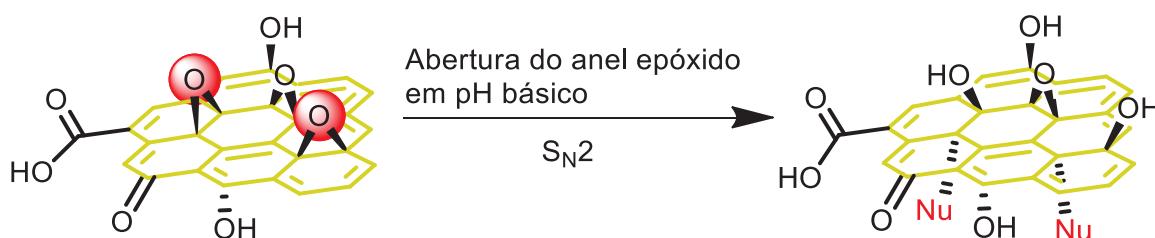
FIGURA 5 - REAÇÃO DE FUNCIONALIZAÇÃO VIA HIDROXILAS COM DMDA



Fonte: Adaptado de Collins et al. (2014) ⁵².

Outra rota de funcionalização no plano basal do GO é a abertura dos grupos epóxidos. O nucleófilo de escolha geralmente é uma amina ou tiol, podendo ser alifático ou aromático. Seu mecanismo de funcionalização é apresentado na FIGURA 6. Essa funcionalização ocorre pela abertura do anel epóxido envolvendo um ataque nucleofílico ao carbono sp^3 , seguido pela transferência de hidrogênio pelo oxigênio do epóxidos e a formação do produto, não necessitando de reagentes de acoplamento e sendo de fácil reprodução⁵⁴. Nesse caso, além da ligação do nucleófilo ligado ao plano basal, forma-se outro grupo hidroxila devido à abertura do epóxido.

FIGURA 6 - REAÇÃO DE ABERTURA DO ANEL EPÓXIDO NO GO.



Fonte: Adaptado de Gonçalves et al. (2024)⁵⁰.

A utilização de solução básica é um dos principais métodos para fazer a abertura efetiva do anel epóxido, seguindo um mecanismo SN2, com ataque nucleofílico. Se o ataque ocorrer no carbono eletrofílico, o grupo nucleofílico tem que fazer a interação na face oposta. Se o ataque ocorrer no carbono com dupla ligação, a aproximação pode ser na mesma face ou na oposta, criando um grupo hidroxila^{55, 56}.

A reação também pode ser realizada em pH ácido, sendo reportado ⁵⁷ que, em geral, teremos uma reação SN1, com o ataque ocorrendo no carbono mais substituído, ocorrendo a reação de grupos hidroxila com o carbocátion formado, gerando um anel epóxido protonado altamente reativo que pode ser quebrado por nucleófilos fracos como água, gerando duas hidroxilas. Mas, ainda deve ser levado em consideração que a deslocalização dessas cargas positivas acaba gerando grupos epóxidos menos protonados, consequentemente resultando na ocorrência de menos reações de abertura desse respectivo grupo funcional. ⁵⁸

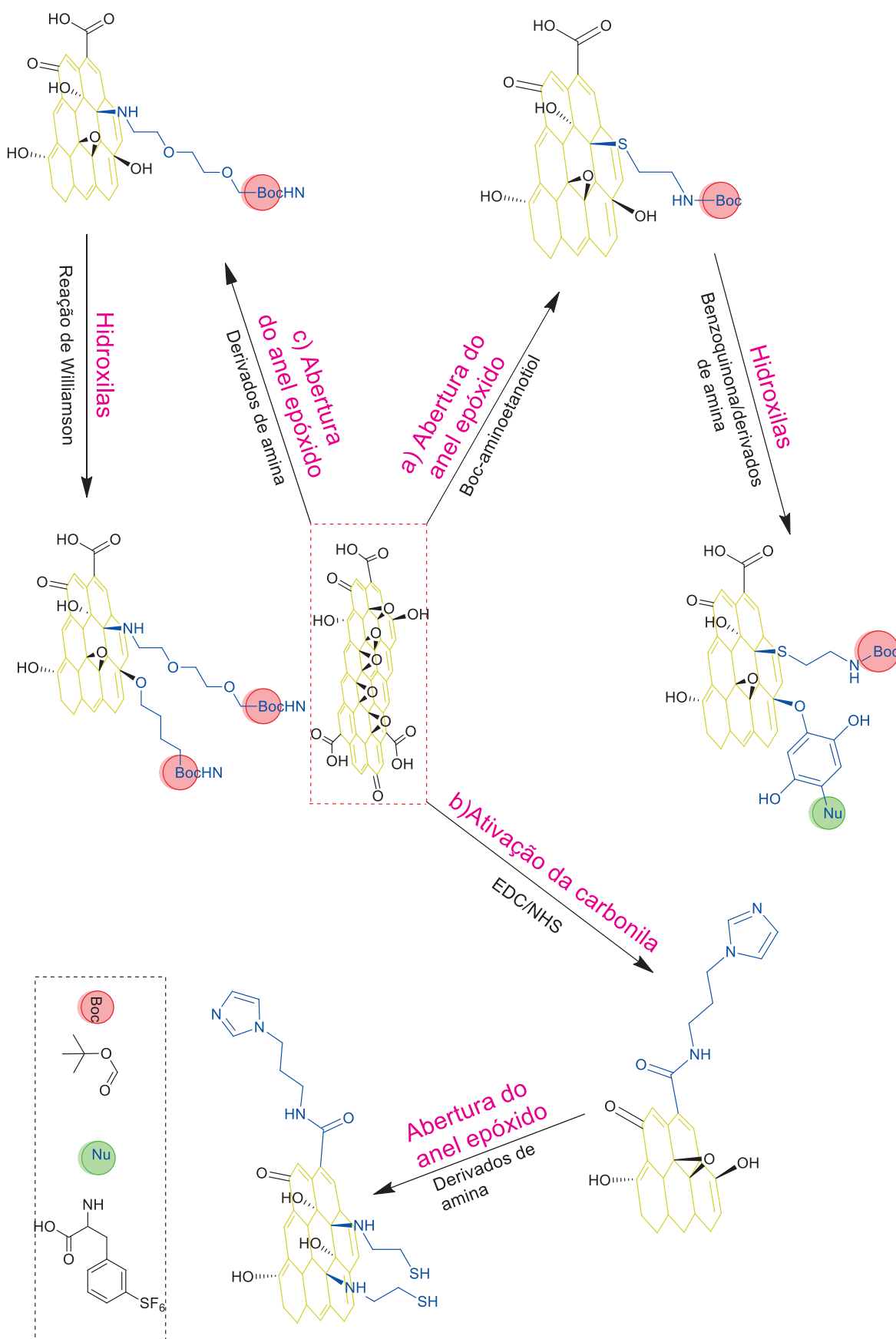
Um dos fatores que também podem influenciar esse tipo de funcionalização é o solvente. A funcionalização pode ser realizada em vários solventes como (DMF)⁵⁹, (THF)⁶⁰ e (DMSO)⁵⁶. Alguns fatores na sua escolha envolvem fatores como o uso de catalisadores e efeitos sinérgicos entre o solvente e os reagentes. O DMF, por exemplo, pode facilitar reações SN2, como a de abertura de epóxidos, porque esse solvente pode solvatar positivamente os íons e não interagir bem com os ânions, assim aumentando a reatividade dos nucleófilos e a efetividade da reação⁶¹. Porém, do ponto de vista ambiental, utilizar a água ainda acaba sendo mais interessante⁵⁴.

Além de nucleófilos heteroatômicos, carbânions também podem ser usados em funcionalizações. Vemos, por exemplo, que Swager e colaboradores utilizam malonitrila de sódio para formar uma ligação C-C com o carbono hibridizado sp^2 do grafite⁶⁰. Outros nucleófilos à base de carbono foram testados (como organolítio e organocupratos), mas ambos se provaram incompatíveis com GO, mostrando que a basicidade dos nucleófilos mencionados pode ser um problema já que podem gerar a redução/desoxigenação do GO ⁶².

Em outra vertente, temos também a realização de bifuncionalizações no GO. Na FIGURA 7 vemos que no caminho a) temos um mecanismo próprio para introdução de diferentes nucleófilos, com uma abertura do anel epóxido seguida de uma adição de Michael, considerando que a benzoquinona é muito usada como um agente de acoplamento e também pode reagir com azidas, fosfinas e grupos tióis. A conjugação ocorre entre a benzoquinona e uma amina ou hidroxilas. Portanto, nesse caso temos a combinação de abertura de anéis epóxidos, carboxilação e amidação, com esse método sendo realizado sob condições brandas e sem aquecimento. Já no caminho B) é relatado um material onde é realizada a ativação e funcionalização da carbonila, seguida da

abertura do anel epóxido. Esse material foi estudado para aplicação na catálise e é relatado um baixo grau de funcionalização mas com um alto desempenho catalítico, sendo esse resultado atribuído ao efeito de vizinhança dos grupos vizinhos, devido aos efeitos estéricos e o posicionamento dos grupos oxigenados ⁶³. Já no caminho c) temos duas cadeias de aminas protegidas ortogonalmente para permitir a quebra seletiva dos grupos protetores, permitindo mais uma funcionalização (como uma amidação) com moléculas de interesse sob condições brandas e preservando a estrutura do GO. A reação de Williamson forma uma ligação entre um organohaleto e um álcool desprotonado via reação de substituição. Mostrando que podemos ter a abertura do anel epóxido, juntamente com a reação de Williamson em grupo hidroxilas (esterificação/eterificação)⁶⁴. Essa funcionalização leva em consideração a aplicação desse nanomaterial particularmente na nanomedicina, onde o GO bifuncionalizado pode ser explorado com medicamentos, proteínas e peptídeos em aplicações como biosensores e tratamentos terapêuticos⁵³.

FIGURA 7 - DIFERENTES METODOLOGIAS DE BIFUNCIONALIZAÇÃO DE GO



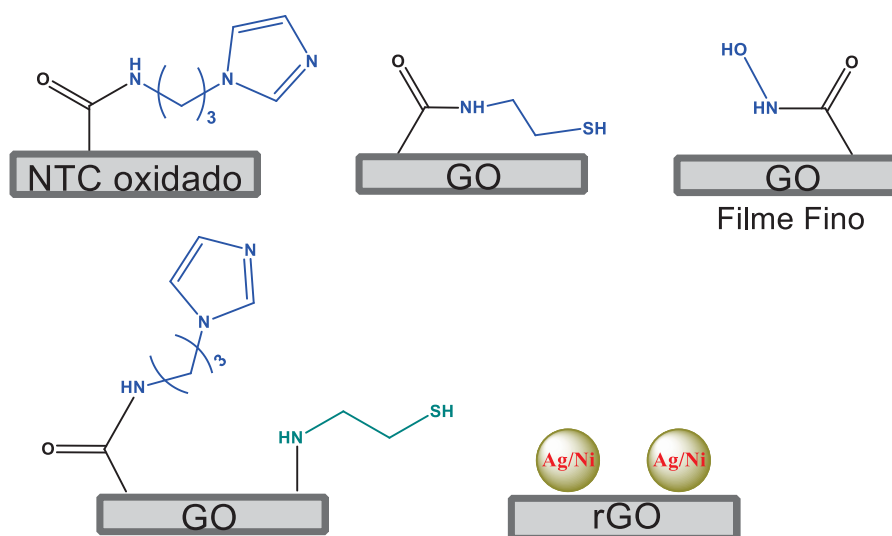
Fonte: Adaptado de Gonçalves et al. (2024)⁵⁰.

Alguns outros trabalhos exploram a funcionalização covalente com dois grupos (-NH_2 e -NH_3^+) levando a um GO bifuncionalizado a partir da utilização de N-isopropilideno-3-aminopropil-trietoxissilano (ITES), formando um material caracterizado por uma matriz incorporando nanopartículas (nanocompósito), sendo utilizado em revestimentos de resina epóxico, demonstrando comportamento hidrofóbico excepcional e proteção dupla contra corrosão para aço-carbono em solução de cloreto de sódio⁶⁵.

Ainda assim, os estudos reportam que quando foi realizada a combinação com anel epóxico e carboxilação/amidação, a redução parcial do GO resultou em uma menor eficiência da funcionalização total e limitou esse método para futuras aplicações. De forma de que nessa funcionalização via grupos epóxidos, o GO deve ser pré-tratado com ácido m-cloroperoxibenzóico para aumentar o número de carbonos com esse grupo funcional na sua superfície. Além disso, todas essas estratégias envolvem a reação explorando os grupos -COOH nas bordas do GO, e como mencionado anteriormente eles estão presentes em menores quantidades na estrutura do GO^{31,37}.

Em nosso grupo de pesquisa, dedicamo-nos, por exemplo, ao estudo da funcionalização do GO e dos nanotubos de carbono, tanto para a criação de produtos que empregam sua forma em pó quanto para a produção de filmes finos desses materiais específicos. Um de nossos trabalhos já reportou nanotubos de carbono oxidados preenchidos com óxidos de ferro e funcionalizados quimicamente nos sítios de ácido carboxílico com 1-(3-aminopropil)imidazol (API)⁶⁶. Enquanto outro artigo demonstrou um nanocatalisador na forma de filme fino entre GO e API, e GO e HD (cloridrato de hidroxilamina) também via ácidos carboxílicos. Além de relatar a síntese e aplicação dos nanocompósitos entre rGO, Ag e Ni (níquel metálico e hidróxido) para a produção de hidrogênio⁶⁷. Por fim, um de nossos últimos trabalhos também investigou como a mono e bifuncionalização (realizada pela combinação de funcionalizações via grupos epóxidos e ácidos carboxílicos) são influenciadas pelo efeito da vizinhança em processos catalíticos, mostrando que a estrutura do GO, com seus grupos funcionais oxigenados, desempenha um papel crucial nesses processo³⁷. Um resumo de todas as estruturas desses nanomateriais está representada na FIGURA 8.

FIGURA 8 - NANOMATERIAIS DE CARBONO ESTUDADOS PELO GCC



Fonte: Do Autor (2025).

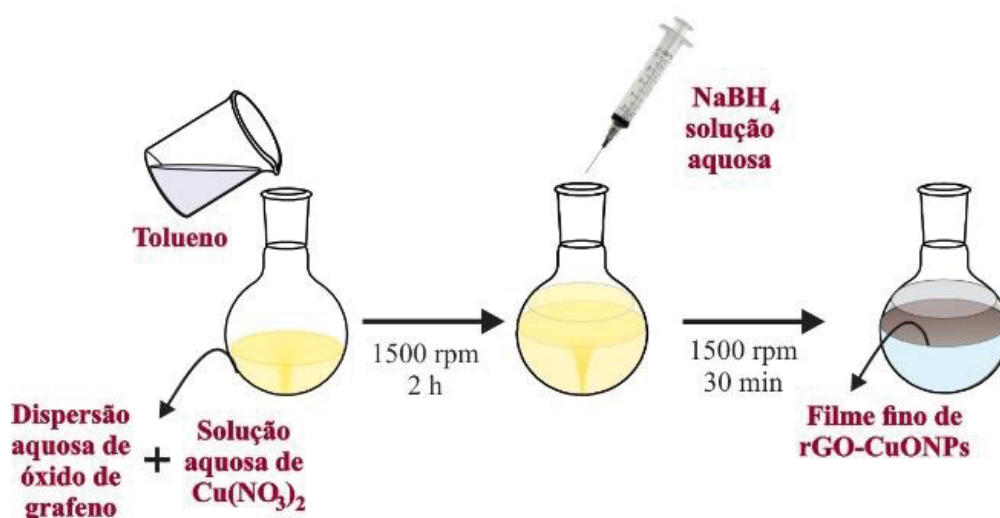
Outros estudos apontam a funcionalização do GO com diferentes nanopartículas metálicas.⁶⁸. Nesse caso, sua interação não é covalente, o que estabiliza sua aglomeração e dispersabilidade⁶⁹. O efeito sinérgico entre ambos aumenta as funcionalidades do material, com exemplos descrevendo NPs em óxido de grafeno reduzido (rGO) com aplicação para sensores de gás,⁷⁰ como substratos em SERS, material antibacteriano e nanocatalisadores.⁷¹

Muitos métodos já foram estudados para a preparação de diferentes NPs de cobre, incluindo sol-gel⁷², redução sono-química⁷³, redução térmica⁷⁴, redução química⁷⁵, eletrodeposição⁷⁶, dentre outras. Entre esses métodos, a redução química é uma das mais usadas, por ser simples, econômica e rentável⁷⁷. Sua principal vantagem é a obtenção de um nanocompósito em somente uma etapa, com essa síntese *in situ* já demonstrando em trabalhos anteriores uma maior eficácia na interação entre os componentes.

O grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM) já descreveu uma rota de preparação de nanocompósitos entre nanopartículas de prata (AgNPs) e GO, em temperatura e atmosfera ambiente. O material é obtido na forma um filme fino através de sínteses que ocorrem na interface entre dois líquidos imiscíveis e em duas rotas diferentes. Na primeira rota com o rGO na fase orgânica e o precursor das AgNPs na fase aquosa e na segunda rota ambos os precursores dos nanocompósitos (GO e AgNO₃) estão na fase aquosa. Após a adição do NaBH₄, ocorre a redução do Ag⁺ na estrutura do rGO ou a redução simultânea e controlada de GO e cátions Ag⁺⁷⁸. Essa rota foi posteriormente adaptada para a preparação de nanocompósitos entre o grafeno e nanopartículas de cobre e óxido de cobre, em sistemas interfaciais líquido-líquido, obtendo-se filmes finos altamente homogêneos e transparentes quando depositados em diferentes substratos.⁸¹ Além disso,

foram relatadas relações importantes entre a redução do GO, concentração de NaBH_4 e formação de NPs de óxido de cobre nesse sistema. A rota escolhida para a formação de filmes de $\text{rGO/Cu}_x\text{ONPs}$ está contida na FIGURA 9.

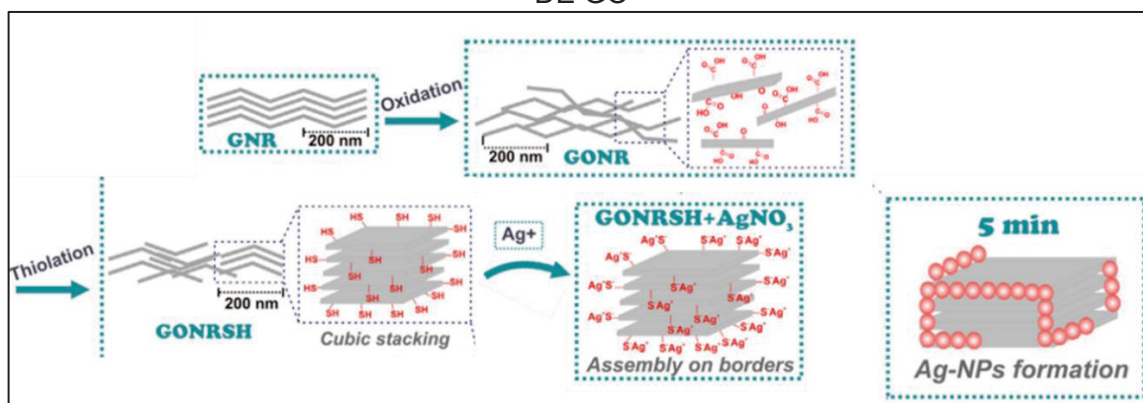
FIGURA 9 - ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE FILMES DE $\text{rGO/Cu}_x\text{ONPs}$ EM UMA ÚNICA ROTA.



Fonte: Reproduzido de Ramos et al. (2020)⁷⁹.

Essas nanopartículas metálicas são mais utilizadas devido às suas novas propriedades e alta área superficial. Porém a sua aglomeração durante a reação é incontável sem um estabilizante, devido ao seu pequeno tamanho. Esse processo acaba diminuindo sua atividade catalítica e dessa forma algumas pesquisas mostram sua imobilização em diferentes suportes, como os óxidos metálicos⁸⁰. É importante mencionar que as NPs podem decorar diretamente as folhas de grafeno e não são necessários ligantes moleculares para fazer a ponte entre as NPs e o grafeno. Porém, Fonsaca et al. já demonstraram que há um maior controle no local de crescimento dessas NPs e sua morfologia através da adição de reagentes que mudem a atividade da superfície de nanofitas de grafeno, como reportado na FIGURA 10. No caso reportado foi estudado primeiro a adição de cisteamina nas suas bordas, fato que favorece a diminuição da aglomeração de Ag-NPs na superfície da nanofita⁸¹.

Figura 10 - METODOLOGIA DE CRESCIMENTO DE NPs DE PRATA EM NANOFITAS DE GO



Adaptado de Fonsaca et al.(2015) ⁸¹.

Um aspecto que ainda deve ser melhor explorado é a quimiosseletividade e regioseletividade, já que poucos estudos como os reportados acima são conhecidos. Um dos principais fatores é a limitação de técnicas para a localização das reações na superfície do GO, tornando necessária uma maior pesquisa relacionada a esse tema⁸².

1.4. NANOCATALISADORES BASEADOS EM GO

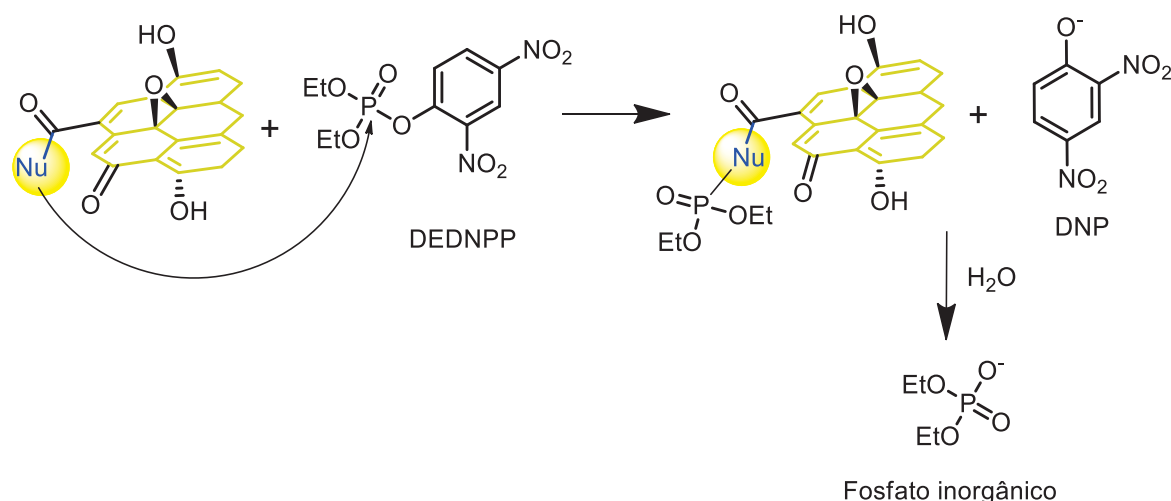
Existem algumas formas para neutralização dos compostos OPs, como a pirólise, solvólise, hidrólise e oxidação⁸³. A reação de neutralização espontânea dos organofosforados é extremamente lenta, podendo demorar milhares de anos para acontecer dependendo da estabilidade do composto. Em outra vertente, estudos mostram que GO pode apresentar propriedades vantajosas para liberação de fármacos, por exemplo, quando funcionalizados com polímeros, grupos aminos e sulfônicos^{84, 85}. Contudo, mais recentemente mostrou-se como a funcionalização do GO pode levar a catalisadores exatamente para as reações de desfosforilação mencionadas.

Nessa perspectiva, é possível aplicá-los nas reações de detoxificação de OPs, que levam a produtos de menor toxicidade. Essa utilização é vantajosa do ponto de vista que: (1) é possível funcionalizar o nanomaterial GO de forma a obter grupos com grande potencial nucleofílico frente aos OPs⁸⁶, (2) sua remoção ao final da reação e reciclagem é de alta eficiência e (3) é possível realizar funcionalizações direcionadas⁸⁷.

Os nanocatalisadores atuam como nucleófilos que reagem com o centro eletrofílico do fosfato (no caso de triésteres), clivando sua ligação (P-O) e levando a um grande incremento catalítico da reação, quando comparado com sua hidrólise espontânea. Essa reação ocorre pelo mecanismo concertado, análogo a um mecanismo SN₂, onde ocorre a quebra simultânea das ligações do éster ao ocorrer o ataque do nucleófilo. Levando em

consideração alguns nanocatalisadores funcionalizados via grupos ácidos carboxílicos no GCC, a reação já foi estudada e ocorre seguindo o mecanismo representado na FIGURA 11⁶⁶. Nesse caso, temos um ataque ao centro de fósforo, com estudos anteriores reportando que ao nucleófilo ser acoplado à um nanomaterial ou precursor, o ataque se torna seletivo a esse centro de fósforo³⁷.

FIGURA 11 - REAÇÃO DOS NANOCATALISADORES FUNCIONALIZADOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM O DEDNPP.



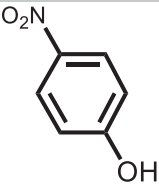
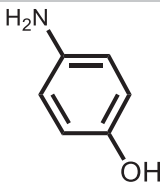
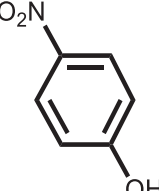
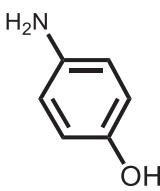
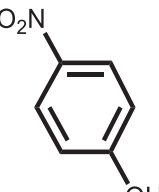
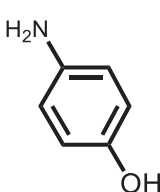
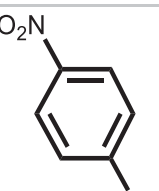
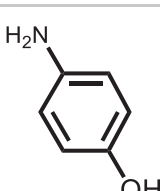
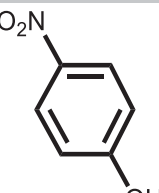
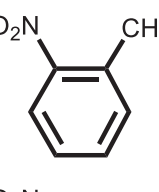
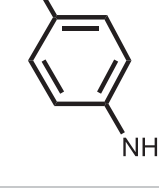
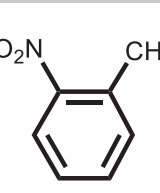
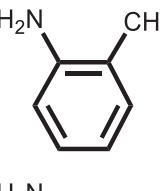
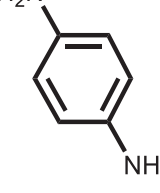
Fonte: Adaptado de Santos et al. (2022)³⁷.

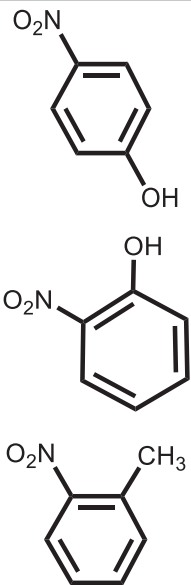
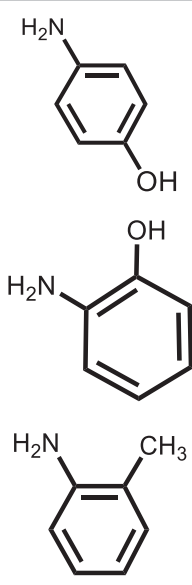
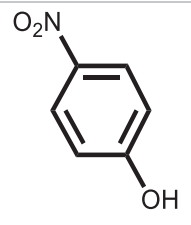
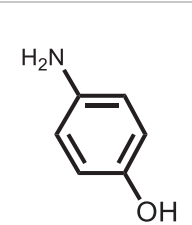
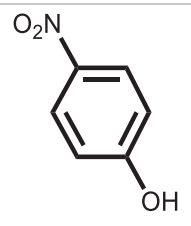
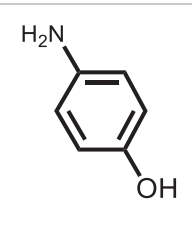
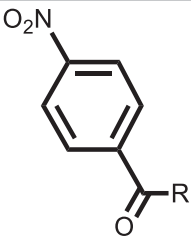
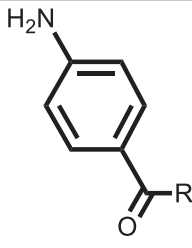
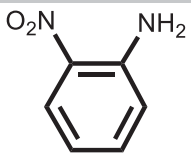
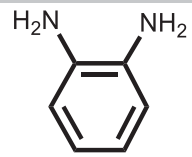
Atualmente temos um campo de estudo extremamente grande sobre nanocatalisadores baseados em GO com nanopartículas metálicas ou óxidos metálicos. Isso ocorre por elas serem altamente recomendadas para se obter altas atividades catalíticas em processos orgânicos de transferências de elétrons. Dentre esses metais, o cobre é um dos materiais que mais se sobressai pela sua atividade catalítica e custo reduzido, quando comparado a outros metais nobres, por exemplo⁸⁸. Sua atividade como nanocatalisador é observada, por exemplo, em reações de redução de nitrofenóis. Que se tratam de compostos fenólicos comuns e tóxicos presentes em esgotos de diferentes indústrias de medicamentos, papéis e inseticidas.

Existem métodos de tratamentos de diversos efluentes que buscam maior eficiência na detoxificação de rios. Dentre esses métodos, temos os processos oxidativos avançados (POAs). No entanto, sua ação eficaz está condicionada a vários fatores, como pH, temperatura e as concentrações de H₂, O₂ e Fe⁺²⁸⁹. Assim, sua eliminação por redução para grupos amina em presença de um catalisador acaba se tornando um método alternativo mais interessante. Com a reação de redução de 4-NP sendo o composto mais estudado nesse tipo de reação, geralmente utilizando NaBH₄ ou N₂H₄ como agentes

redutores e diferentes NPs metálicas como catalisadores da reação. Na TABELA 1, por exemplo, é possível observar um resumo de diversas reações de redução de nitroarenos reportadas na literatura ⁹⁰.

TABELA 1 - DIFERENTES PARÂMETROS PARA REAÇÕES DE REDUÇÃO DE NITROARENOS REPORTADAS NA LITERATURA.

Substrato	Catalisador	Redutor	Produto	Referência
	Ni-Co/HDL	H ₂		91
	Au NPs	NaBH ₄		92
	Cu/CuO NPs	NaBH ₄		93
	Ag NPs	NaBH ₄		94
  	GO-Fe ₃ O ₄	N ₂ H ₄	  	95

	GO-Pd NPs	H ₂		96
	Au-Ag/HDL	NaBH ₄		97
	Au NPs	NaBH ₄		98
	Co ₃ O ₄ /SiO ₂	N ₂ H ₄		99
	MnFe ₂ O ₄ /SiO ₂	NaBH ₄		100

Fonte: Do Autor (2025).

Dessa maneira, esse trabalho propõe-se a uma ideia inovadora de para um mesmo material termos sua multifuncionalização (com a utilização do mesmo em duas diferentes reações), sendo um avanço inédito e versátil, oferecendo novas possibilidades para o avanço da ciência de materiais.

2. JUSTIFICATIVA

O estudo de materiais baseados em grafeno é um tema de destaque atualmente, sendo que o GO é relevante pelas suas diferentes propriedades e aplicações possíveis de serem exploradas. Alguns exemplos demonstram sua utilização como sensor, no armazenamento de energia e na catálise heterogênea. Portanto, este trabalho tem como função complementar essas pesquisas já realizadas tanto na literatura quanto nos grupos de pesquisa de Catálise e Cinética (GCC) e de Química de Materiais (GQM) da UFPR, em particular no âmbito da catálise com GO. Seu diferencial pode ser observado na sua proposta de novas funcionalizações direcionadas, introduzindo moléculas e NPs de óxido de cobre nesse nanomaterial carbonáceo, visando compreender as interações e possíveis aplicações obtidas através dessas modificações.

O foco da nossa aplicação é na detoxificação de OPs, que são compostos empregados na forma de agrotóxicos e armas químicas (como o Tabun e Sarin). Dessa forma, o estudo dessa reação é importante levando em consideração a alta estabilidade desses compostos, o grande número de estoques de armas químicas e intoxicações acidentais no contexto doméstico mundial. Nosso grupo de pesquisa já possui conhecimento prévio de um alto incremento catalítico nesse tipo de reação, obtido pela funcionalização de GO via grupos epóxidos. Porém, a prática de utilizar NPs metálicas para possivelmente reduzir o produto da desfosforilação desse mesmo OP para um produto atóxico ainda é um estudo recente que, portanto, precisa ser melhor investigado. Considerando diferentes fatores como: (1) as possíveis interações entre o catalisador e o reagente utilizado, (2) as condições do meio reacional (pH, tampão e temperatura), (3) o agente redutor utilizado e sua concentração e (4) o provável caminho mecanístico da redução.

Dessa forma, o intuito deste trabalho primeiramente é observar o grau de funcionalização e os grupos nucleofílicos em GO. Para depois analisar suas interações com o OP modelo (DEDNPP) e se obter um novo material multifuncional que possa acelerar esse processo de neutralização. Com a reação sendo acompanhada desde sua desfosforilação até a redução do subproduto nitrofenol, obtendo-se uma detoxificação completa de um pesticida e demonstrando a possibilidade real da obtenção de um produto atóxico a partir de um reagente tão estável como um OP. Com todas essas informações, é possível observar que a segurança química, bem-estar social, crescimento econômico e sustentabilidade do nosso país também estarão atrelados com esse trabalho desenvolvido durante esse período do mestrado na UFPR, contribuindo com o avanço científico e inovação tecnológica através da ciência.

3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi realizar multifuncionalizações do GO utilizando sítios diferentes do GO, combinando diferentes grupos nucleofílicos e nanopartículas metálicas, para utilizá-lo como catalisador ativo e seletivo. Esses materiais foram avaliados como nanocatalisadores para detoxificação de organofosforados e na redução de nitrofenóis. O mesmo material pode (i) degradar organofosforado que gera produtos menos tóxicos, mas que ainda possuem certa toxicidade, como nitrofenóis; (ii) promover a redução catalítica dos nitrofenóis, utilizando as NPs e o borohidreto de sódio. Dessa forma, propõe-se uma rota de total de degradação do organofosforado até o produto menos tóxico possível.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja atingido, têm-se as seguintes estratégias:

- Obter GO a partir de grafite pelo método Hummers;
- Funcionalizar o GO com cisteamina e óxido de cobre, obtendo materiais mono- e bifuncionalizados;
- Caracterizar as amostras por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura acoplada com EDS (MEV/EDS), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução acoplada com EDS (HRTEM/EDS), espectroscopia visível e ultravioleta (UV-VIS), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS);
- Realizar o estudo cinético das amostras na reação com os organofosforados por meio de espectroscopia UV-VIS;
- Realizar o estudo cinético das amostras na reação de redução de derivados de nitrofenol (subproduto da degradação de organofosforados) por meio de espectroscopia UV-VIS.
- Avaliar a reciclagem dos nanocatalisadores.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os reagentes e materiais utilizados foram: grafite (Sigma, 90%); NaNO_3 (Vetec); 2,4-nitrofenol (Dinâmica); NaHCO_3 (Dinâmica); H_2SO_4 (Biotec, 95-98%); H_3PO_4 (Biotec); KMnO_4 (Synth, 99%); H_2O_2 (Neon, 30%); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Vetec); cloridrato de cisteamina (CA) (Sigma-Aldrich, 98%) e NaBH_4 (Sigma, 98%); HCl (Neon, 37%); NaOH (Neon). O DEDNPP

foi sintetizado pelo nosso grupo seguindo metodologia descrita em literatura.¹⁰¹ As dispersões e algumas soluções foram preparadas utilizando água deionizada ultrapura com $R = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

4.2 MÉTODOS

4.2.1. Obtenção da dispersão de GO

O GO foi preparado pelo método de Hummers.^{102,103} Para tal, foram adicionados 2 g de grafite e 1 g de NaNO_3 em um balão de 500 mL contendo 46 mL de H_2SO_4 (P.A.). Essa mistura foi mantida durante 15 minutos em agitação magnética e banho de gelo. No decorrer da agitação vigorosa foram adicionados 6 g de KMnO_4 (adições criteriosamente cronometradas de 2 g a cada 5 minutos) ao sistema. Manteve-se a mistura por mais 75 min sob agitação magnética.

A seguir, 92 mL de água deionizada foram adicionados e a agitação mantida durante 10 min. Subsequentemente, foram adicionados mais 280 mL água Milli-q em ebulição e, para finalizar, foram adicionados 10 mL de H_2O_2 (30%) à solução resultante, que foi mantida em agitação magnética durante 30 min.

A seguir, foram realizadas seis lavagens da dispersão final com uma solução de 1 L de HCl ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Após a retirada desse sobrenadante ácido foi realizada sua sonicação em ultrassom, com a dispersão obtida sendo centrifugada e, por fim, dialisada. Para a realização desse último processo foi preparada uma membrana com GO e uma barra magnética em seu interior, onde todo esse conjunto foi colocado em um bquer de 5 L. Nesse bquer foram adicionados 5 L de água Milli-q e uma bomba de aquário (FIGURA A1).

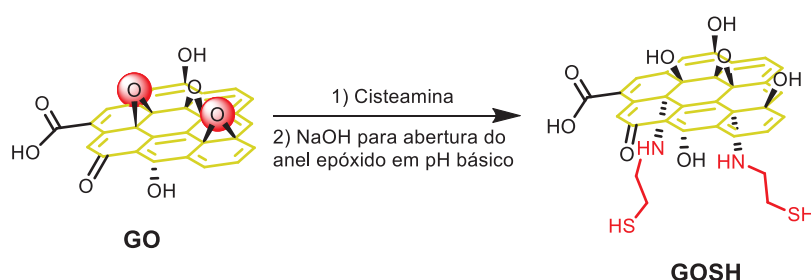
Com a membrana posicionada dentro do bquer com água, o mesmo deve ser coberto com plástico insulfilm e sua condutividade ($100 \mu\text{S}$) aferida a partir de uma alíquota de GO. Durante 1 semana, foi trocada a água de diálise durante a manhã e à noite.

Após esse procedimento, foi realizado sua rotoevaporação a vácuo e com controle de temperatura em 50°C (para evitar sua redução), obtendo-se uma dispersão de GO com concentração de $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

4.2.2. Funcionalização do GO via epóxido com CA

Para obtenção da amostra funcionalizada via grupos epóxidos no GO (FIGURA 12), o procedimento foi o seguinte: foram adicionados 0,50 g de CA ($4,4 \text{ mmol}$) em uma dispersão aquosa de 20 mL de GO ($5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Após solubilização foi ajustado o pH da dispersão com NaOH ($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) até o pH 10. Após isso, a reação foi deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 48 hrs. O sólido resultante (**GOSH**) também foi separado por centrifugação, (lavado 4 vezes com etanol e outras 4 vezes com água ultrapura), filtrado e seco a 50°C .

FIGURA 12 - FUNCIONALIZAÇÃO DO GO VIA EPÓXIDO COM CA

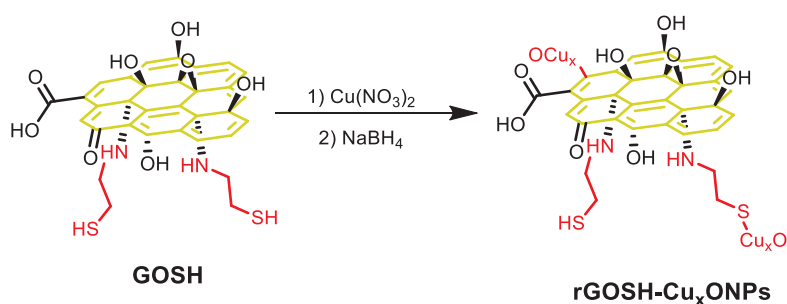


Fonte: Do Autor (2025)

4.2.3. Funcionalização do GOSH com NPs de CuO

Após isso, foi realizada uma nova etapa de funcionalização não explorada anteriormente pelo grupo de pesquisa e baseada em um trabalho do GQM-UFPR⁷⁹. Foram adicionados 4,8 mg do GOSH em um balão de 150 mL e adicionado 100 mL de água milli-q. Após sua dispersão em um ultrassom de ponta por 60 min, foram adicionados 9,6 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Portanto a proporção molar de $\text{GO}:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ estuda foi de [1:2]. A solução foi deixada em agitação por 3 h sob temperatura ambiente e, ao fim desse período, foi realizada a adição rápida de 96 mg de NaBH_4 (em 3 mL de H_2O). Então, o sistema foi deixado em agitação por mais 2 h e purificado por centrifugação (lavado 4 vezes com etanol e outras 4 vezes com água ultrapura), filtrado e seco a 50 °C, formando o sólido **rGOSH- Cu_xONPs** (FIGURA 13).

FIGURA 13 - FUNCIONALIZAÇÃO DO GOSH COM NPs de CuO



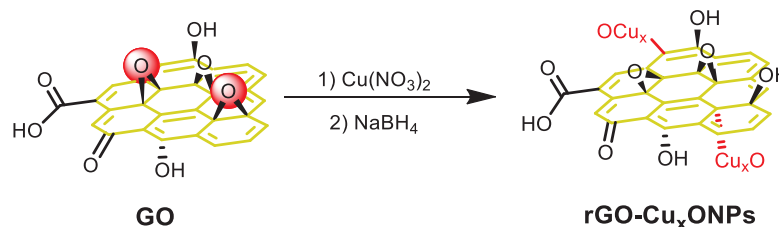
Fonte: Do Autor (2025)

4.2.4. Funcionalização do GO com NPs de CuO

Para obtenção da amostra funcionalizada somente com NPs de óxido de cobre (FIGURA 14) o procedimento foi baseado em trabalho prévio do GQM-UFPR⁷⁹. foram adicionados 0,2 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em uma dispersão aquosa de 20 mL de GO (5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). A solução foi deixada em agitação por 3 h sob temperatura ambiente e, ao fim desse período, foi realizada a adição rápida de 96 mg de NaBH_4 (em 3 mL de H_2O). Então o sistema foi deixado em agitação por mais 2 h e purificado por centrifugação (lavado 4 vezes com etanol

e outras 4 vezes com água ultrapura), filtrado e seco a 50 °C, formando o sólido **rGO-Cu_xONPs**.

FIGURA 14 - FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM NPs de CuO



Fonte: Do Autor (2025)

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Análise termogravimétrica (TGA): Análises realizadas em ar sintético com as amostras em pó foram feitas em um aparelho TA instruments modelo SDT Q600. A rampa utilizada foi de 5 °C.min⁻¹ até 70 °C, seguida de isoterma de 60 min e uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, variando a temperatura de 70 °C à 1000 °C.

As análises em atmosfera inerte com as amostras em pó foram realizadas em um analisador térmico de modelo 449 F3 Jupiter da Netzsch operado pela Central Analítica no Departamento de Química. A rampa utilizada foi de 5 °C min⁻¹ até 70°, seguida de isoterma de 60 min e uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, variando a temperatura de 70 °C à 1000 °C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Detector de Energia Dispersiva (EDS): As amostras foram dispersadas em ultrassom e as imagens foram feitas em um equipamento Mira FEG-SEM da TESCAN, usando detector In Beam e detector backscattering, com tensão de 10 kV em diferentes magnificações. A análise de espectroscopia de energia dispersiva foi realizada no mesmo equipamento, utilizando o acessório de EDS Oxford, a 10 kV de tensão;

Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM) / Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS): As amostras foram dispersadas em ultrassom e as imagens foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM F200 operado pelo Centro de Microscopia da UFPR, com uma resolução máxima de 0,1 nm. As imagens foram geradas em campo claro e em diferentes magnificações. Já a

análise de espectroscopia de energia dispersiva foi realizada nesse mesmo equipamento, que tem como acessório um detector SDD com uma área de 100 mm².

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): As medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para amostras dos nanomateriais funcionalizados foram realizadas em equipamento Bruker INVENIO-R, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 2 cm⁻¹. Foram realizadas análises em pastilhas, preparadas com KBr seco em mufla por 12 h à 600 °C. Os espectros foram obtidos com 64 acumulações.

Espectroscopia Raman: Os espectros Raman foram obtidos com um espectrofotômetro Witec, utilizando os lasers de excitação de 633,8 (vermelho) e 532 nm (verde) com as amostras na forma de pó sendo dispersadas em água e gotejadas sobre silício. São feitas em torno de 10 a 20 acumulações para cada amostra, com intensidade do laser de 1 mW. Foi obtido valores de I_D/I_G com base em cálculo das áreas integradas sob as curvas de 1 espectro Raman obtido pela média de pelo menos 2000 espectros Raman para cada amostra, que foram obtidos pela deconvolução Lorentziana das bandas correspondentes.

Difratometria de raios X: As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu (modelo XRD – 6000) operando com radiação CuK α (λ = 1,5418 Å), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Com todas as amostras sendo analisadas em sua forma de pó.

Espectroscopia fotoeletrônica de raio X (XPS): Os espectros foram adquiridos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas pela Prof.^a Dr^a Maria Luiza Rocco com o espectrômetro Scalab 250Xi da Thermo Scientific. Utilizou-se um analisador de energia eletrônica hemisférica operando com energia de passagem constante de 100 eV e 25 eV para alta resolução e espectros de levantamento, respectivamente. A fonte de elétrons consistiu em um feixe difuso de elétrons de baixa energia e íons de Ar⁺. A energia de excitação monocomponente Al K α (h ν = 1486,6 eV) com tamanho de ponto de raios X de 650 μ m foi usada para as medidas de XPS. Para o tratamento de dados foi utilizado o software Thermo Scientific Advantage XPS (versão 5.87), no qual 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. Para todos os espectros, a calibração da energia de ligação foi realizada usando a linha Au (4f_{5/2}) a 84,0 eV.

4.4. ESTUDO CATALÍTICO COM ORGANOFOSFORADOS

4.4.1. Reação de desfosforilação do organofosforado modelo

O potencial catalítico dos nanomateriais foi analisado através de estudos cinéticos por espectroscopia UV-Vis no espectrofotômetro Agilent modelo Cary 60 UV-Vis. As reações foram monitoradas em condições de pseudo-primeira ordem pela formação em 400 nm do 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP) resultante da reação de desfosforilação do DEDNPP (dietil 2,4-dinitrofenil fosfato). A reação foi realizada em um eppendorf de 2 mL. O procedimento utilizado começa com a adição de aproximadamente 1,5 mg do nanomaterial obtido em um eppendorf, onde foi acrescentado 2 mL de uma solução tampão de NaHCO_3 em pH 8,5 e o sistema mantido sob agitação controlada (1000 rpm) à 21 °C com o auxílio de um *thermo shaker*. A reação tem início com a adição de 10 μL de solução estoque de DEDNPP ($8,98 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila), resultando em concentrações finais de $4,49 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A cada 15 min de agitação a solução foi decantada por 30 min utilizando uma centrífuga pequena e, após isso, foi realizada a medição por UV-vis a partir da retirada de uma alíquota de 1,5 mL do eppendorf e sua transferência para uma cubeta. As curvas de absorbância *versus* tempo, resultando em constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs} . Foram repetidos 5 ciclos dessa mesma reação para assegurar a reciclagem do material e após foi caracterizado.

4.4.2. Reação de redução de 4-NP, 2-NP e 2,4-DNP

Para avaliar o potencial catalítico dos materiais estudou-se a reação de redução com NaBH_4 de soluções estáveis em acetonitrila de 4-NP (4-nitrofenol), 2-NP (2-nitrofenol) e 2,4-DNP (2,4-dinitrofenol) em condições de pseudo-primeira ordem, podendo-se obter o produto 4-AP (4-aminofenol), 2-AP (2-aminofenol) e 2,4-DAP (2,4-diaminofenol), respectivamente. Essa reação foi acompanhada pela diminuição de uma banda de absorção em 400 nm e aumento de outra banda em 300 nm. Para o estudo dessa reação foram adicionados aproximadamente 1,5 mg do nanomaterial obtido em um eppendorf, onde foi acrescentado 2 mL de uma solução tampão pH 8,5 de H_3PO_4 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), 100 μL de NaBH_4 preparado no dia da reação (foram testadas concentrações de 0,1, 0,5 e 1 mol.L^{-1}) e, por fim, o sistema mantido sob agitação controlada (1000 rpm) a 21 °C com o auxílio de um *thermo shaker*. A reação teve início com a adição de 10 μL de solução preparada de 4-NP ($6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila). Periodicamente, (após decantação utilizando uma centrífuga pequena) a solução foi medida por UV-Vis a partir da retirada de uma alíquota de 1,5 mL do eppendorf e sua transferência para uma cubeta. As curvas de absorbância *versus* tempo seguirão perfil de pseudo-primeira ordem para os reagentes, pela diminuição da banda de 4-NP, 2-NP e 2,4-DNP. E perfil de pseudo-primeira ordem para os produtos pela formação de 4-AP, 2-AP e 2,4-DAP.

4.4.3. Reação completa da detoxificação do organofosforado

Por fim, para avaliar a reação de completa detoxificação do DEDNPP primeiramente foi monitorada a formação em 400 nm do 2,4-DNP resultante da reação de desfosforilação do DEDNPP. A reação foi realizada em um eppendorf de 2 mL. O procedimento utilizado começou com a adição de aproximadamente 1,5 mg do nanomaterial obtido em um eppendorf, onde foi acrescentado 2 mL de uma solução tampão de H_3PO_4 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) em pH 8,5 e o sistema mantido sob agitação controlada (1000 rpm) à 21°C com o auxílio de um *thermo shaker*. A reação teve início com a adição de 10 μL de solução estoque de DEDNPP ($8,98 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila), resultando em concentrações finais de $4,49 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A cada 15 min de agitação a solução é decantada por 30 min utilizando uma centrífuga pequena e, após isso, foi realizada a medição por UV-Vis a partir da retirada de uma alíquota de 1,5 mL do eppendorf e sua transferência para uma cubeta. As curvas de absorbância *versus* tempo, resultando em constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs} .

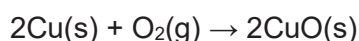
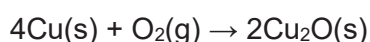
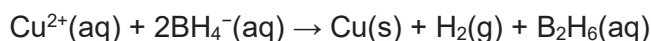
Para avaliar a eficiência da reação de redução, foi adicionado 100 μL de NaBH_4 (1 mol.L^{-1}), preparado no dia da reação, ao mesmo eppendorf onde foi realizada a reação anterior. Após o fim da reação de desfosforilação de DEDNPP temos a possibilidade da reação de redução ser acompanhada pela diminuição da banda em 400 nm e aumento da banda em 300 nm. O sistema mantido foi sob agitação controlada (1000 rpm) a 21°C com o auxílio de um *thermo shaker*. Periodicamente, (após decantação utilizando uma centrífuga pequena) a solução foi medida por UV-Vis a partir da retirada de uma alíquota de 1,5 mL do eppendorf e sua transferência para uma cubeta. As curvas de absorbância *versus* tempo seguirão perfil de pseudo-primeira ordem para os reagentes, pela diminuição da banda de 2,4-DNP e perfil de pseudo-primeira ordem para os produtos pela formação de 2,4-DAP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O trabalho descrito abaixo explora a funcionalização de GO com CA via grupos epóxidos (etapa conhecida como monofuncionalização, formando GOSH). Os grupos epóxidos estão posicionados no plano basal do GO, em uma maior quantidade quando comparado aos outros grupos funcionais presentes nessa estrutura. Alguns efeitos como de vizinhança e borda, têm influência conhecida em processos catalíticos estudados por nosso grupo de pesquisa e, portanto, foram levados em consideração na escolha dessa rota. Na funcionalização de GOSH, ocorre a abertura do anel epóxido envolvendo um ataque nucleofílico ao carbono sp^3 , seguido pela transferência de hidrogênio pelo oxigênio do epóxido. O pK_{aH} do NH_2 da CA tem valores reportados de aproximadamente 10,55¹⁰⁴.

Em seguida, GO e GOSH foram funcionalizados com nanopartículas de óxido de cobre. A síntese de rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs é baseada na redução simultânea do Cu^{2+} e GO pela adição de $NaBH_4$. Quando uma quantidade de redutor é adicionada rapidamente ao sistema, uma mudança de cor pode ser observada (de 1 a 5 segundos), pois a dispersão começa a adquirir tons alaranjados característicos da formação de nanopartículas de cobre metálico.

Na presença de oxigênio e em alto pH, a solução aquosa resultante da oxidação do boroidreto, o cobre metálico é instável e oxida para óxido de cobre. Portanto, durante a adição do $NaBH_4$, a coloração começa adquirir tons mais escuros, característico da oxidação das CuNPs para Cu_xONPs, representada nas equações a seguir:



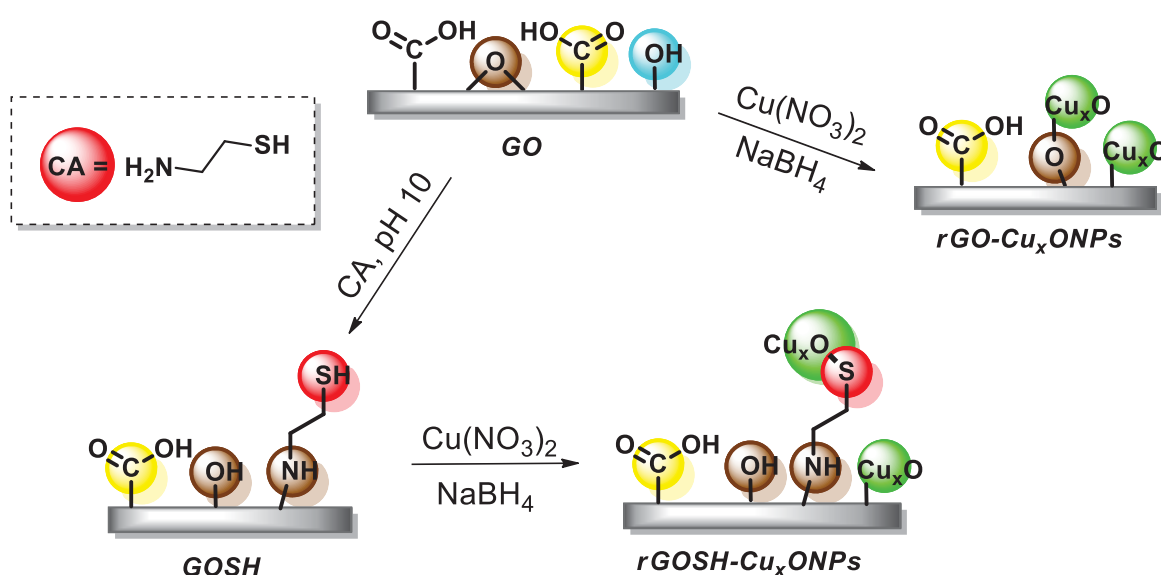
A proposta de formação inicial de nanopartícula metálica e posterior oxidação é baseada na evolução das cores durante o processo, e na hipótese de que o $NaBH_4$ está inicialmente reduzindo o Cu^{2+} a Cu^0 , que em meio oxidante, em pequenos tamanhos de partícula (alta superfície) e em altos valores de pH tende a se oxidar. Depois a solução se torna escura, pela redução de GO para rGO. Esse processo já foi bem compreendido nos trabalhos prévios do GQM-UFPR⁷⁹ usando GO não funcionalizado (similar à amostra rGO-Cu_xONPs preparada nesse trabalho), e o material final consiste de rGO decorado com nanopartículas de óxido de cobre I (Cu_2O) e óxido de cobre II (CuO), em diferentes proporções. Dessa forma, as nanopartículas são representadas genericamente por Cu_xO .

É reportado¹⁰⁵ que os cátions metálicos de Cu^{2+} interagem com grupos epóxidos (particularmente os átomos de oxigênio, após uma possível abertura dos anéis epóxidos causada pelo próprio íon metálico) formando ligações espalhadas uniformemente pelo plano basal do GO.¹⁰⁶ Além disso, é estudado¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ a provável formação de ligações

covalentes coordenadas com os outros diferentes grupos oxigenados no GO e interações metal- π na superfície desse nanomaterial.

Todas as estruturas dos produtos formados estão esquematizadas na FIGURA 15. A discussão dos resultados será dividida em dois tópicos: primeiramente a caracterização do GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs rGOSH-Cu_xONPs e, por fim, os resultados da catálise com esses nanomateriais.

FIGURA 15 - FUNCIONALIZAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO.



Fonte: Do autor (2024).

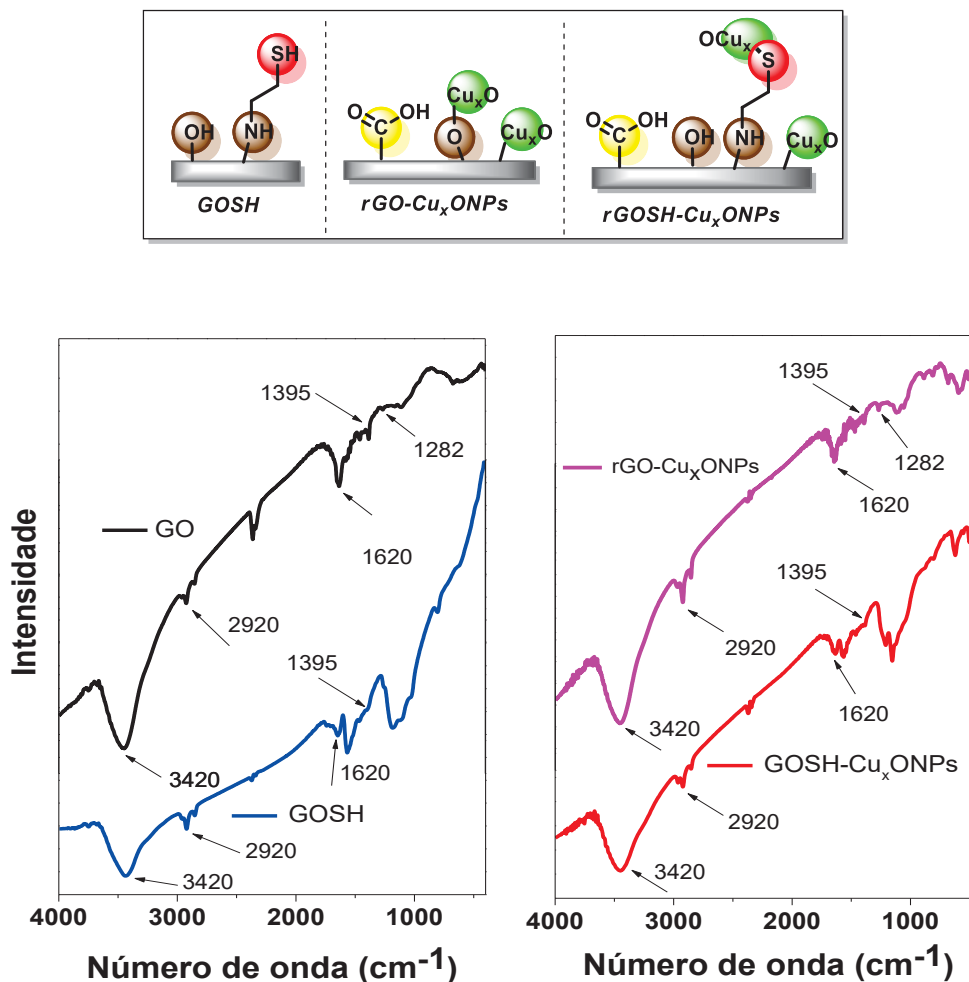
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS

5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na FIGURA 16 são apresentados os espectros de infravermelho (FTIR) referentes aos nanomateriais obtidos, bem como do GO utilizado, os quais apresentam comportamentos distintos. Devido à sobreposição de bandas entre os vários grupos oxigenados, a análise do FTIR é comumente complexa para materiais derivados do GO. Várias bandas na região entre $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ são difíceis de distinguir, mas geralmente atribuídas a ligações C-OH e C-O de grupos oxigenados presentes no GO. Observando o espectro de GO obtido, tem-se a presença de bandas de hidroxilas $\nu(\text{O-H})$ em 3420 cm^{-1} , ácidos carboxílicos em 1720 cm^{-1} e vemos uma banda de baixa intensidade em 1282 cm^{-1} derivada de epóxidos. Em 2920 cm^{-1} vemos uma banda relacionada a modos de vibração de metileno⁶⁸. Em todas as amostras funcionalizadas as bandas mencionadas em GO

também estão presentes (como a banda em 3420 cm^{-1} e 2920 cm^{-1}), porém algumas outras bandas apresentam intensidades diferentes em comparação com seu precursor.

FIGURA 16 - ESPECTROS DE FTIR DO GO, GOSH, rGOSH-Cu_xONPs E rGO-Cu_xONPs.

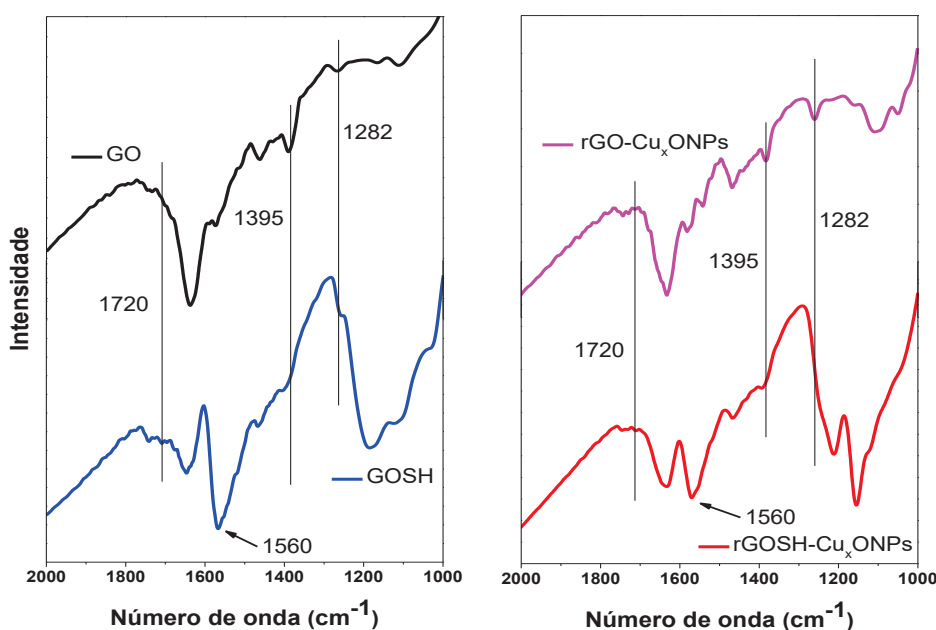


Fonte: Do autor (2024).

Na FIGURA 17 é apresentado um corte no espectro de FTIR na região de $2000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ referente aos nanomateriais obtidos. Analisando esse espectro pode-se notar várias diferenças em GOSH. Após a funcionalização a banda atribuída aos grupos epóxidos é menos perceptível, em 1282 cm^{-1} , indicando sucesso de funcionalização via essa rota¹⁰⁶. Além disso, na região entre $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ se vê uma diferença de intensidade ao GO puro que pode ter ocorrido devido à abertura de epóxidos, que geram novos grupos C-OH na superfície. Novas bandas aparecem em torno de $1600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ como em 1560 cm^{-1} atribuída a banda de $\nu(\text{N-H})$.⁶⁸ A banda de $\nu(\text{S-H})$ em torno de 2500 cm^{-1} , esperada pela literatura, não foi detectada devido à sua baixa intensidade.³⁷

Já em rGO-Cu_xONPS e rGOSH-Cu_xONPS vemos o aparecimento das mesmas bandas comuns de materiais de GO, porém percebe-se bandas mais discretas ou o total desaparecimento de bandas que estavam presentes nos dois materiais precursores, como a banda de epóxidos em 1282 cm⁻¹ e de ácidos carboxílicos em 1720 cm⁻¹.¹¹⁰ Isso indica que os grupos oxigenados da superfície podem ter sido reduzidos durante essa etapa, fato esperado pela utilização de NaBH₄ (agente redutor forte). Em rGOSH-Cu_xONPS, a banda do N-H em 1560 cm⁻¹ (comum a GOSH e diferente a rGO-Cu_xONPS) também aparece sendo um fato esperado pela funcionalização com CA e que indica sucesso desse processo.

FIGURA 17 - ESPECTROS DE FTIR DO GO, GOSH, rGOSH-Cu_xONPs E rGO-Cu_xONPs NA REGIÃO ENTRE 2000 E 1000 CM⁻¹. (MARCELA)



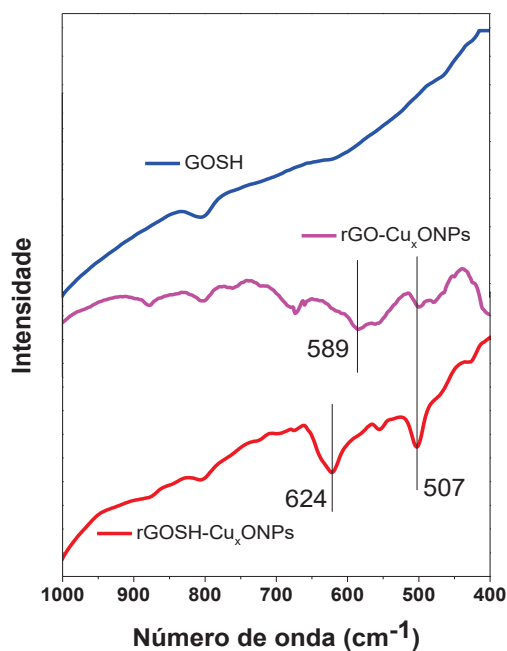
Fonte: Do autor (2024).

Na FIGURA 18 é apresentado um corte no FTIR na região de 1000-400 cm⁻¹. É reportado na literatura que CuO apresenta um sistema cristalino monoclinico (grupo espacial C_{2h}) com dois átomos por célula unitária e a teoria de grupos nos diz que essa estrutura tem dois modos ativos para Raman (A_g+2B_g) e seis para infravermelho (3A_u+3B_u)¹¹¹. Portanto, nesse caso, as bandas novas que podem ser visualizadas em 507 e 589 cm⁻¹ (no caso de rGO-Cu_xONPs) e em 624 e 507 cm⁻¹ (no caso de rGOSH-Cu_xONPs) podem estar relacionadas com a ligação ν(Cu-O) de nanopartículas de CuO de simetria monoclinica^{112,113}. A ligação das amostras funcionalizadas com NPs de CuO e Cu₂O pode ocorrer tanto em interações com grupos funcionais oxigenados do GO quanto em

interações com o ligante CA, dessa forma estudos do mecanismo de formação com relação a interação dos íons cobre em GOSH ainda serão estudados futuramente, pela reação de GOSH com íons Cu^{2+} .

Na TABELA 2 temos um resumo de todas as bandas encontradas para os quatro nanomateriais.

FIGURA 18 - ESPECTROS DE FTIR DO GOSH, rGOSH- Cu_xONPs E rGO- Cu_xONPs NA REGIÃO ENTRE 1000 E 400 cm^{-1} .



Fonte: Do autor (2024).

TABELA 2 - ATRIBUIÇÕES PARA AS DIFERENTES BANDAS ENCONTRADAS NO FTIR DE GO, GOSH, rGO- Cu_xONPs E rGOSH- Cu_xONPs .

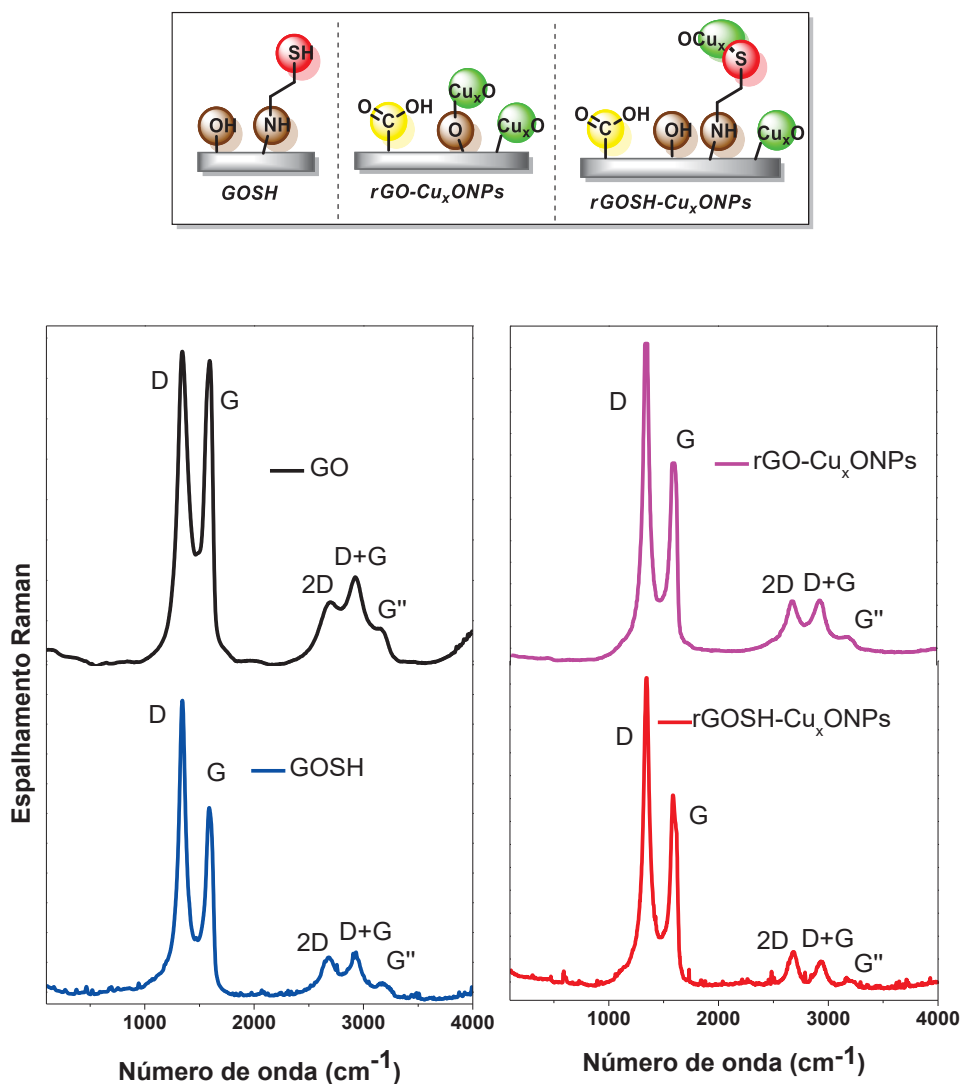
	GO	GOSH	rGO- Cu_xONPs	rGOSH- Cu_xONPs .	Ref.
$\nu(\text{O-H})$	3420 cm^{-1}	3420 cm^{-1}	3420 cm^{-1}	3420 cm^{-1}	68
$\nu(-\text{CH}_2)$	2920 cm^{-1}	2920 cm^{-1}	2920 cm^{-1}	2920 cm^{-1}	68
$\nu(-\text{COOH})$	1720 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	110
$\nu(\text{C-O-C})$	1282 cm^{-1}	1282 cm^{-1}	1282 cm^{-1}	X	106
$\nu(\text{N-H})$	X	1560 cm^{-1}	X	1560 cm^{-1}	110
$\nu(\text{Cu-O})$	X	X	507 e 589 cm^{-1}	624 e 507 cm^{-1}	112,113

Fonte: Do autor (2025)

5.1.2. Espectroscopia Raman

Na FIGURA 19 temos espectros Raman realizados com o laser verde (532 nm). Esse espectro é altamente representativo das amostras analisadas, cerca de 2000 pontos diferentes da amostra foram examinados, nos permitindo obter informações estruturais e eletrônicas representativas dos nanomateriais de carbono, como as chamadas bandas D e G. Presente em 1356 cm^{-1} a banda D está relacionada aos defeitos no GO e a banda G, presente em 1583 cm^{-1} , corresponde a vibrações C=C de carbono sp^2 no plano. A banda G se mostrou levemente deslocada (já que tipicamente aparece em 1580 cm^{-1}) para maiores números de onda em comparação com a literatura, indicando um menor grau de grafitização. Isso ocorre porque a oxidação e funcionalização introduzem barreiras entre as camadas, afastando-as e reduzindo a organização do empilhamento¹¹⁴.

FIGURA 19 - ESPECTROSCOPIA RAMAN (532 nm) DE GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

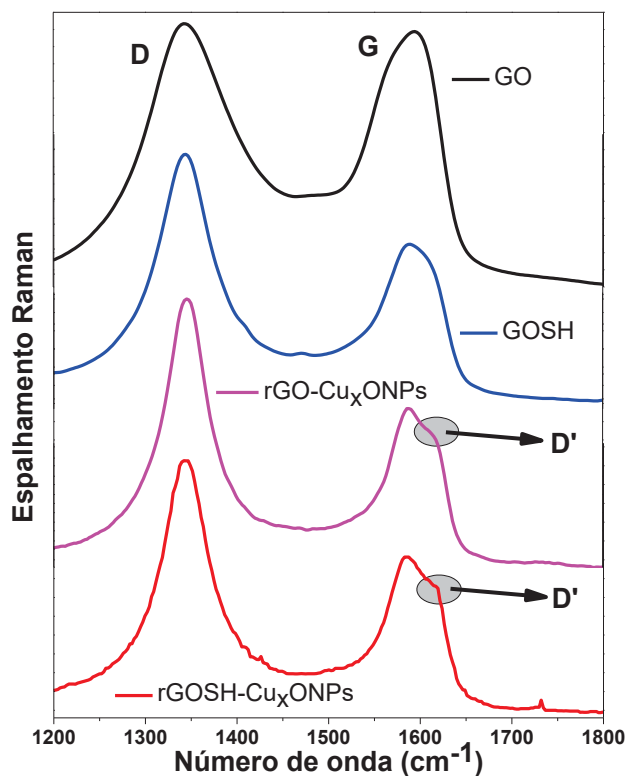


Fonte: Do autor (2024).

Podem ser observadas outras bandas em torno de 2650 cm^{-1} conhecida como banda 2D, ou banda G'. Tal banda é relacionada a organização estrutural das folhas do GO, indicando o número de camadas de forma que quanto maior o número de camadas maior a frequência e intensidade da banda. Outras bandas são apresentadas em 2930 e 3170 cm^{-1} referentes às bandas D+G e G'', respectivamente, as quais são bandas características desses materiais, referentes a modos combinados das bandas já descritas.

¹¹⁵ Ademais, a análise do Raman revelou uma mudança na banda G dos nanomateriais rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs (FIGURA 20) que está relacionada com o aparecimento da banda D' em aproximadamente 1617 cm^{-1} , e se deve a desordem ou defeitos na estrutura¹¹⁶.

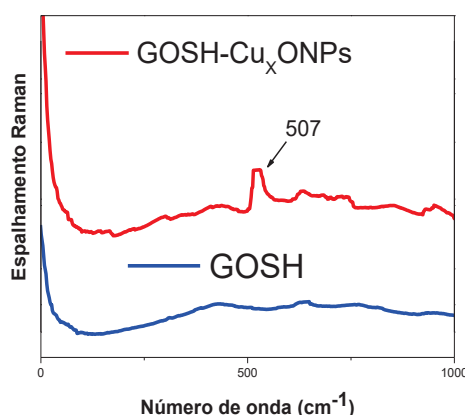
FIGURA 20 - ESPECTROSCOPIA RAMAN (532 nm) DE rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs ENTRE 1200-1800 CM⁻¹.



Fonte: Do autor (2024).

As análises com laser vermelho tiveram perfil semelhante ao observado em verde, com todas as bandas características desses materiais de GO. Porém analisando a região de menores número de onda no laser vermelho (FIGURA 21) podemos observar a presença de uma banda em 507 cm⁻¹ no nanomaterial rGOSH-Cu_xONPs, que pode estar relacionada justamente com a ligação Cu-O também observada no FTIR.

FIGURA 21 - ESPECTROSCOPIA RAMAN (633 nm) DE GOSH e rGOSH-Cu_xONPs ENTRE 1000-100 cm⁻¹.



Fonte: Do autor (2024).

Utilizando as medidas da área das bandas dos espectros, são extraídos os valores da razão I_D/I_G (contidos na TABELA 3) que fornece informações sobre o grau de desordem da estrutura do GO. Essa desordem pode ser causada pela interação dos grupos da superfície do **GO** com os grupos funcionalizantes. Desta forma, quanto maior o valor da razão I_D/I_G significa que maior é a desordem na estrutura do **GO**, indicando que mais grupos estão funcionalizados em sua superfície¹¹⁵.

TABELA 3 - VALORES DAS RAZÕES I_D/I_G PARA O GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs COM DIFERENTES LASERS.

633 nm	GO	GOSH	rGO-Cu _x ONPs	rGOSH-Cu _x ONPs
I_D/I_G	2,00±0,08	2,04±0,03	2,05±0,06	2,08±0,06
532 nm	GO	GOSH	rGO-Cu _x ONPs	rGOSH-Cu _x ONPs
I_D/I_G	1,45±0,05	1,87±0,03	1,80±0,05	2,02±0,08

Fonte: Do autor (2024).

Observando a análise realizada com o laser de 532 nm, vemos um aumento na I_D/I_G quando foi utilizado conforme foram realizadas as funcionalizações de GO para rGO-Cu_xONPs e GOSH e, em sequência do último, rGOSH-Cu_xONPs. Esse efeito é bem conhecido na literatura e é considerado evidência da redução do GO para rGO, que ocorre devido à formação de regiões contendo defeitos de Stone-Wales (pentágonos e heptágonos) na estrutura hexagonal de carbono sp² no rGO, bem como devido à presença

de ligações incompletas no interior da folha, levando à formação de ilhas de grafeno. Então menores intensidades também indicam a formação de folhas reduzidas com estrutura mais organizada^{29, 117}.

Outra explicação para a mudança de intensidade da banda D para a banda G é a interação das folhas rGO com Cu_xONPs, fazendo com que os domínios sp² diminuam de tamanho após a redução. Comparando os dados dessa razão nota-se que temos uma maior disparidade de valores com o laser verde (fato que era esperado por ele fornecer um forte aprimoramento da ressonância, aumentando a intensidade do sinal de uma amostra pouco fluorescente) onde é observado o crescimento esperado conforme são realizadas mais funcionalizações no GO¹¹⁸. Sendo que quando realizamos dois tratamentos, tanto de funcionalização com uma molécula, quanto com uma nanopartícula metálica vemos um aumento bem considerável dessa razão quando comparado a somente uma monofuncionalização, indicando sucesso de funcionalização¹¹⁸. Fato não observado quando foram realizadas as análises com laser vermelho, onde os valores de razão I_D/I_G permaneceram inalterados entre as amostras funcionalizadas.

5.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA do GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs estão presentes na FIGURA 22 observa-se para o GO as perdas de massa referente aos grupos oxigenados (que ocorre em torno de 200 °C) de 25,0%, e ao plano basal (em torno de 500 °C) de 40,6%.¹¹⁹ Além disso, uma pequena perda de massa (em torno de 700 °C) de 4,3% também é observada em GO, de resquícios do plano basal não queimados anteriormente¹²⁰. Essa diferença entre regiões de perda de carbono do plano basal ocorre devido ao fato de carbonos sp³ se tratarem de regiões no GO com funcionalização e defeitos, gerando um plano basal mais instável. Já em regiões de carbono sp² temos regiões pouco modificadas e com plano basal bem estruturado, e sendo assim, mais estáveis.

Para o nanomaterial GOSH verifica-se que no intervalo de temperatura entre 235,7 e 342,6; tem-se a perda de massa adicional, relacionada a funcionalização com CA. Sendo um valor considerável (11,0%) quando comparado a outros reagentes funcionalizantes via epóxidos utilizados anteriormente pelo grupo de pesquisa, onde essa perda adicional acaba não aparecendo¹²¹. A TABELA 4 apresenta os dados detalhados do TGA e através de sua análise é possível verificar a diminuição dos grupos oxigenados presentes do GO após a funcionalização: esses grupos diminuem de 25,0% para em torno de 6,91% em GOSH. Esses resultados vão de acordo ao esperado já que diminuição dos grupos

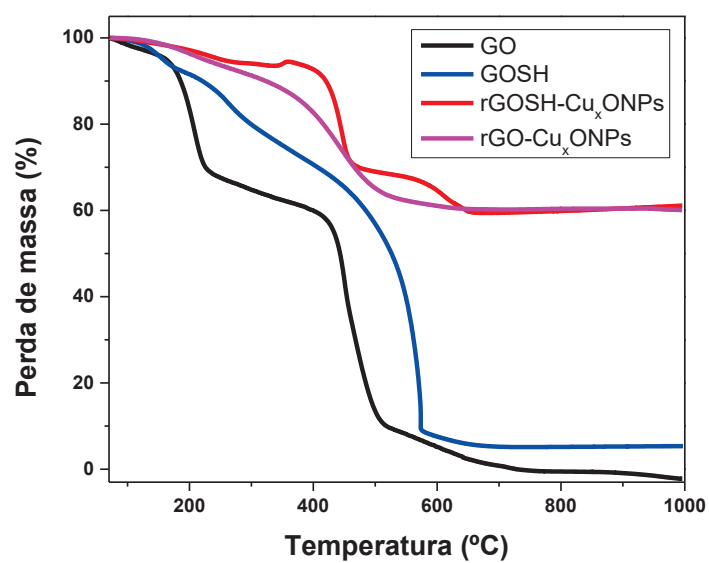
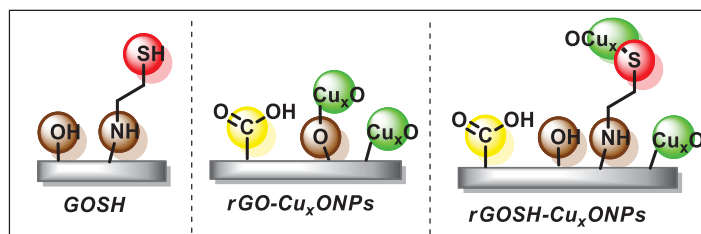
oxigenados pode ser justificada pela funcionalização destes com a molécula funcionalizante.

Para o nanomaterial rGO-Cu_xONPS são observadas duas perdas de massa, a primeira referente aos grupos oxigenados (que ocorre em torno de 200 °C) de apenas 6,7%, indicando possível redução dos grupos oxigenados pela utilização de NaBH₄. A segunda perda pode estar relacionada a perda do plano basal (porém ocorre em torno de 400 °C) de 27,4%, indicando uma menor estabilidade do material após a funcionalização, o que é coerente com dados já coletados para essas amostras, que demonstram que as NPs de óxido de cobre catalisam a decomposição térmica do GO. Além disso, observa-se um alto valor de resíduo (60,1%) na amostra rGO-Cu_xONPS, que indica que o nanomaterial obteve uma alta taxa de funcionalização com nanopartículas de óxido de cobre.

Já para o nanomaterial rGOSH-Cu_xONPS são observados três processos de perda de massa e um processo de ganho de massa (em torno de 0,2%). As faixas de temperatura não são condizentes com os processos típicos de um nanomaterial de óxido de grafeno, fato que nos indica que processos oxidativos envolvendo CuO e Cu₂O podem estar ocorrendo já que a análise foi realizada em ar sintético. Porém, a segunda perda (em torno de 450 °C) pode ser atribuída a queima do esqueleto carbonáceo e a terceira (em torno de 600 °C) pode estar ocorrendo devido a resquícios do esqueleto carbonáceo não queimados anteriormente. Dessa forma todas as amostras foram enviadas para análise em atmosfera inerte para que a hipótese seja confirmada. Na análise da amostra de rGOSH-Cu_xONPS um resultado interessante foi o de alto resíduo obtido (58,6%) indicando que o nanomaterial obteve uma alta taxa de funcionalização com nanopartículas de óxido de cobre.

As proporções de C/Cu foram calculadas pela porcentagem de cobre presente no resíduo (considerando-se que em atmosfera oxidante o resíduo é formado majoritariamente por CuO e que por estequiometria pode-se obter a porcentagem de Cu) e a porcentagem de carbono mensurada na perda de massa na faixa de 400 °C (atribuída à decomposição do plano basal, sem a presença dos grupos oxigenados). Com as razões de C/Cu calculadas, foi constatado que esses valores ficaram próximos aos valores esperados pela proporção 1:2 utilizada na síntese.

FIGURA 22 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM AR SINTÉTICO DE GO, GOSH, $rGO-Cu_xONPs$ E $rGOSH-Cu_xONPs$



Fonte: Do autor (2024).

TABELA 4 - VALORES DAS TEMPERATURAS E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DE GO, GOSH, rGO-Cu_xONPS e rGOSH-Cu_xONPS.

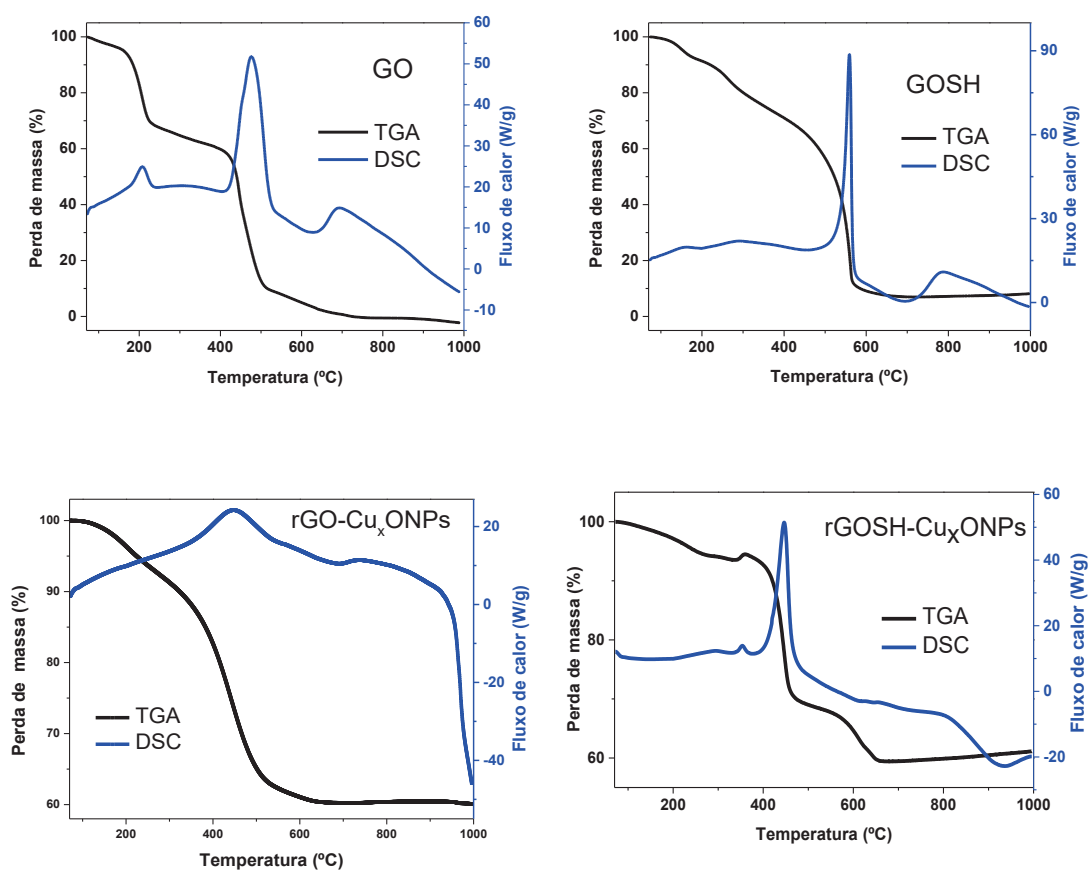
	GO	GOSH	rGO-Cu _x ONPS	rGOSH-Cu _x ONPS
Temperatura (°C) / Perda de massa (%)	144,8 – 241,2 /25,0	120,2 – 207,8 /6,9	127,2 – 230,6 /6,7	x
	x	235,7 – 342,6 /11,0	x	234,3 – 312,2 /1,8
	420,9 – 516,2 /40,6	400,9 – 577,9 /56,4	316,7 – 590,5 /27,4	390,0 – 457,3 / 24,0
	638,8 – 748,4 /4,3			539,2 – 645,7 /9,0
Resíduo (%)	-0,5	5,3	60,1	58,6
% Cu			47,9	46,8
C (%) / Cu (%)			0,57	0,51

Fonte: Do autor (2024).

Para entender como funciona a transferência de calor relacionada com os eventos de perda de massa observados na tabela anterior foram analisadas as curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) (FIGURA 23). Para o GO, é observado a ocorrência de três eventos distintos e exotérmicos, sendo os três coincidentes com a perda de grupos oxigenados (em torno de 200 °C), a perda do esqueleto carbonáceo (em torno de 500 °C) e com o pequeno último evento de perda de massa em GO (em torno de 700 °C). Esses três eventos são esperados por estarem relacionados com uma perda de massa no TGA. Adicionalmente, em GOSH observa-se três eventos exotérmicos significativos relacionados com a queima dos grupos oxigenados do GO, a funcionalização com cisteamina e outra do seu esqueleto carbonáceo. Além disso, temos um último evento, que aparece em GOSH (em torno de 700 °C), não estando relacionado com uma perda significativa de massa, nesse caso não sendo um evento esperado pois um processo oxidativo ou de transição de fase não é previsto para essa amostra em específico.

Em rGO-Cu_xONPS, vemos um evento exotérmico, sendo ele o momento de perda de massa coincidente com a perda do esqueleto carbonáceo (em torno de 400 °C) e um outro evento endotérmico não relacionado com uma perda de massa significativa em torno de 600 °C, relacionado com um evento típico e provavelmente relacionado a alguma transição de fase envolvendo as estruturas de óxido de cobre. Por fim, também se observa um evento endotérmico com pico em 1000 °C, porém nesse caso o processo não teve seu fim nessa temperatura máxima e, portanto, não é possível descobrir sua entalpia. Já para rGOSH-Cu_xONPS, vemos dois eventos exotérmicos, sendo um deles o momento de ganho de massa e o outro relacionado com a grande perda de massa que ocorre em 450 °C, relacionada a queima do plano basal. Por fim observa-se também um evento endotérmico com pico em 918,29 °C, nesse caso também provavelmente relacionado a processos oxidativos ou de transição de fase envolvendo as estruturas de óxido de cobre.

A TABELA 5 apresenta os dados detalhados do DSC, onde vemos a temperatura dos picos exotérmicos/endotérmicos observados juntamente da entalpia de cada um dos processos observados.

FIGURA 23 - ANÁLISE DSC DE GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

Fonte: Do autor (2024).

TABELA 5 - VALORES DAS TEMPERATURAS E ENTALPIAS DE PROCESSOS NO DSC PARA GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

	GO	GOSH	rGO-Cu _x ONPS	rGOSH-Cu _x ONPS
Temperatura (°C) / Entalpia (J/g)	208,0 / -747,8	187,2 / -1080	x	x
	x	290,3 / -1353	x	353,8 / -224,1
	477,7/ -11614	599,5 / -9630	444,3 / -6940	446,7 / -8372
	699,0/ -4252	677,9 / -8785	666,3 / +782,8	918,3 / +4273

Fonte: Do autor (2024).

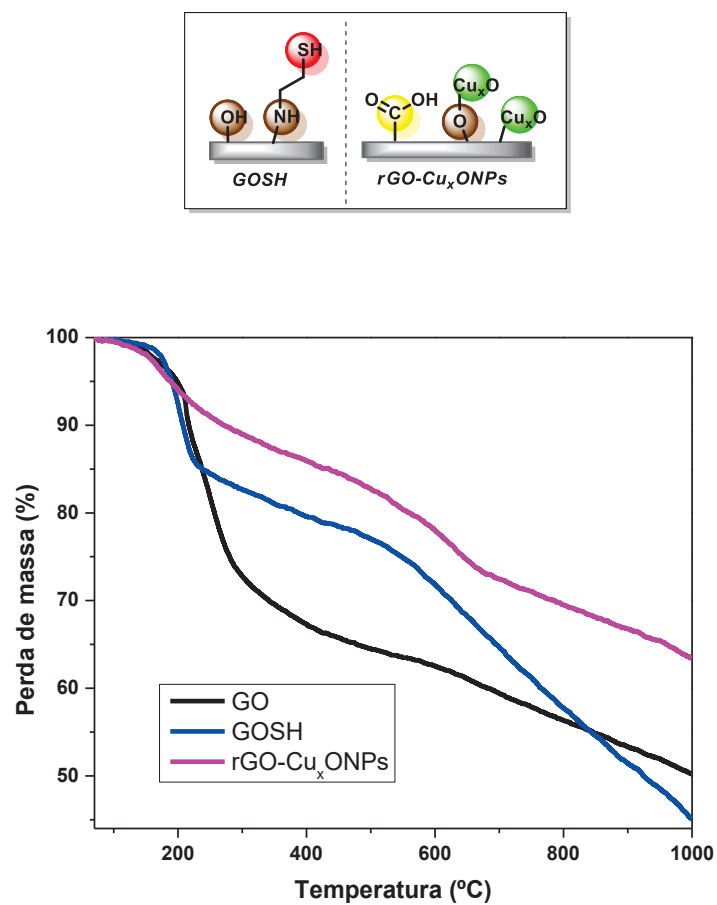
Após isso, foi realizada a análise termogravimétrica em atmosfera inerte para três amostras (GO, GOSH e rGO-Cu_xONPs) contida na FIGURA 24. Observa-se para o GO uma perda de massa referente aos grupos oxigenados (que ocorre em torno de 200 °C) de 26,6 %, porcentagem parecida com a observada em ar sintético.¹¹⁹ Além disso, uma perda de massa (em torno de 600 °C) de 12,2% também é observada em GO, essa perda provavelmente ocorre pela presença de impurezas ou defeitos em GO que deixam alguns domínios carbonáceos menos estáveis.^{122, 123}

Para o nanomaterial GOSH verifica-se a perda de massa de grupos oxigenados (em torno de 200 °C) de 13,4%.¹¹⁹ Esse valor é maior que o observado em ar sintético, porém a perda de massa adicional relacionada com a funcionalização não foi observada para esse nanomaterial. Por fim, também há outra queda em torno de 600 °C de 27,7% para GOSH, relacionada também com a perda dos domínios grafíticos menos estáveis.^{122,}

123

Já para o nanomaterial rGO-Cu_xONPs são observadas as duas mesmas perdas de massa com valores de apenas 7,2% para os oxigenados e 10% para os domínios grafíticos defeituosos, respectivamente. Porém, uma nova perda de massa ocorre em torno de 550 °C de 8,7%, podendo estar relacionada com uma decomposição de domínios carbonáceos sp³ ainda menos estáveis devido a uma grande presença de defeitos no GO. Comparando esses três resultados em atmosfera inerte na TABELA 6 vemos que a diminuição da porcentagem dos grupos oxigenados pode ser justificada pela funcionalização destes com a molécula funcionalizante e, no caso de rGO-Cu_xONPs, uma possível redução dos grupos oxigenados pela utilização de NaBH₄. Também se observam valores altos de resíduo em todas as amostras devido a perda do esqueleto carbonáceo não ocorrer nesse tipo de análise e a presença de cobre em rGO-Cu_xONPs.

FIGURA 24 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM ATMOSFERA INERTE DE GO, GOSH E rGO-Cu_xONPs



Fonte: Do autor (2024)

TABELA 6 - VALORES DAS TEMPERATURAS E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA DE GO, GOSH E rGO-Cu_xONPs EM ATMOSFERA INERTE.

	GO	GOSH	rGO-Cu _x ONPs
Temperatura (°C) / Perda de massa (%)	142,6 – 302,2 /26,6	151,9 – 236,8 /13,4	139,5 – 210,9 /7,2
			546,9 - 667,6 /8,7
	589,6 – 1000 /12,2	569-1000 /27,7	677,2-1000 /10
Resíduo (%)	50,3	45,2	63,4

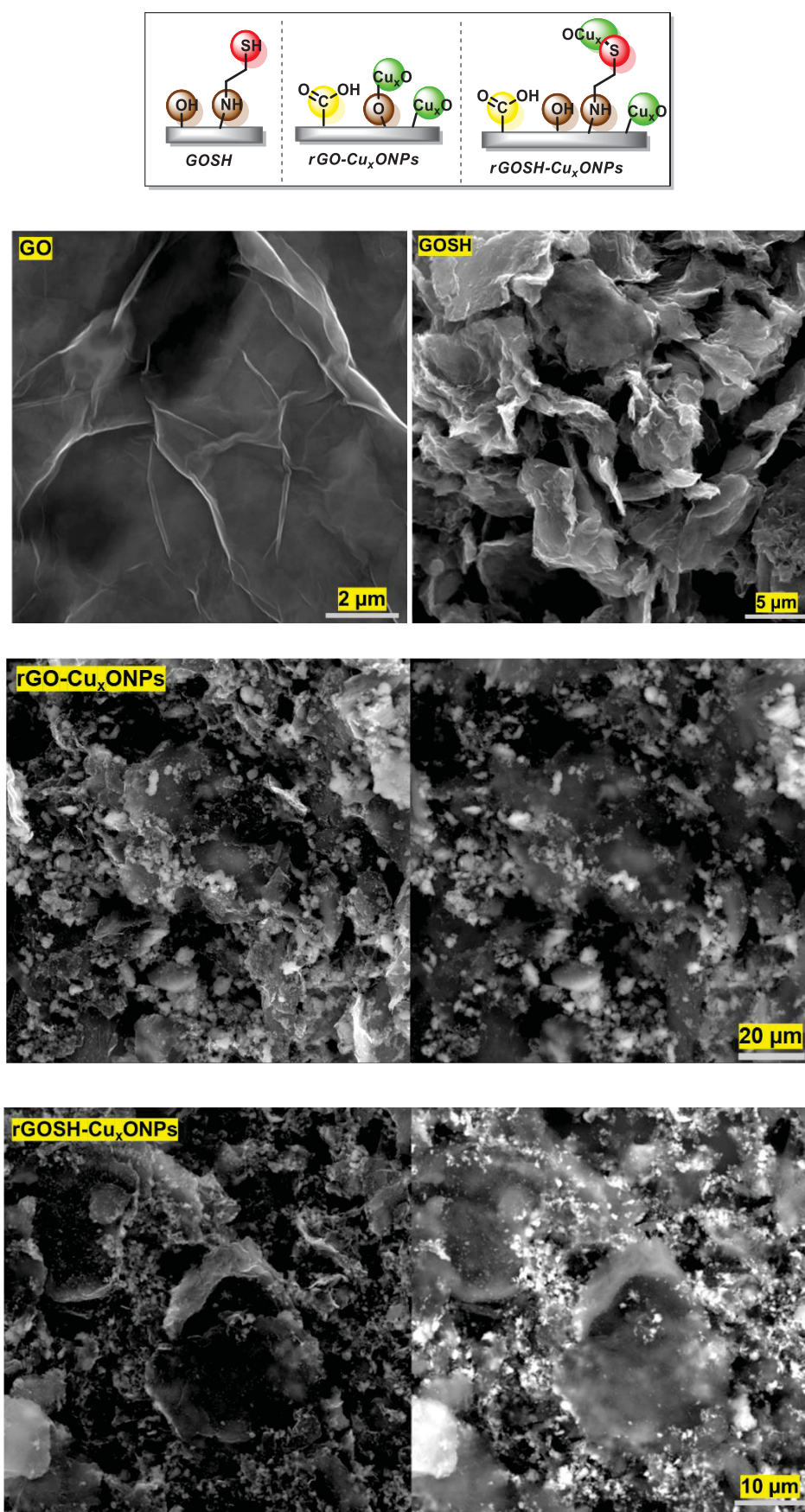
Fonte: Do autor (2024).

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

As imagens de MEV das amostras (FIGURA 25) foram obtidas com detector de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). No caso de BSE, elementos pesados (altos valores de Z) espalham melhor os elétrons do feixe primário, fazendo com que apareçam mais brilhantes na imagem. Dessa forma pode-se encontrar mais facilmente a presença de Cu_xONPs , que aparecem com brilho mais intenso em $\text{rGOSH-Cu}_x\text{ONPs}$.

As imagens de MEV revelaram que o GO consiste em folhas contendo dobras e bordas, facilmente detectadas em todas as amostras. Em GOSH vemos a mesma morfologia observada em GO. Já em $\text{rGO-Cu}_x\text{ONPs}$ e $\text{rGOSH-Cu}_x\text{ONPs}$ pode-se ver a presença de NPs de diferentes tamanhos e formas.

FIGURA 25 - MEV DAS AMOSTRAS DE GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

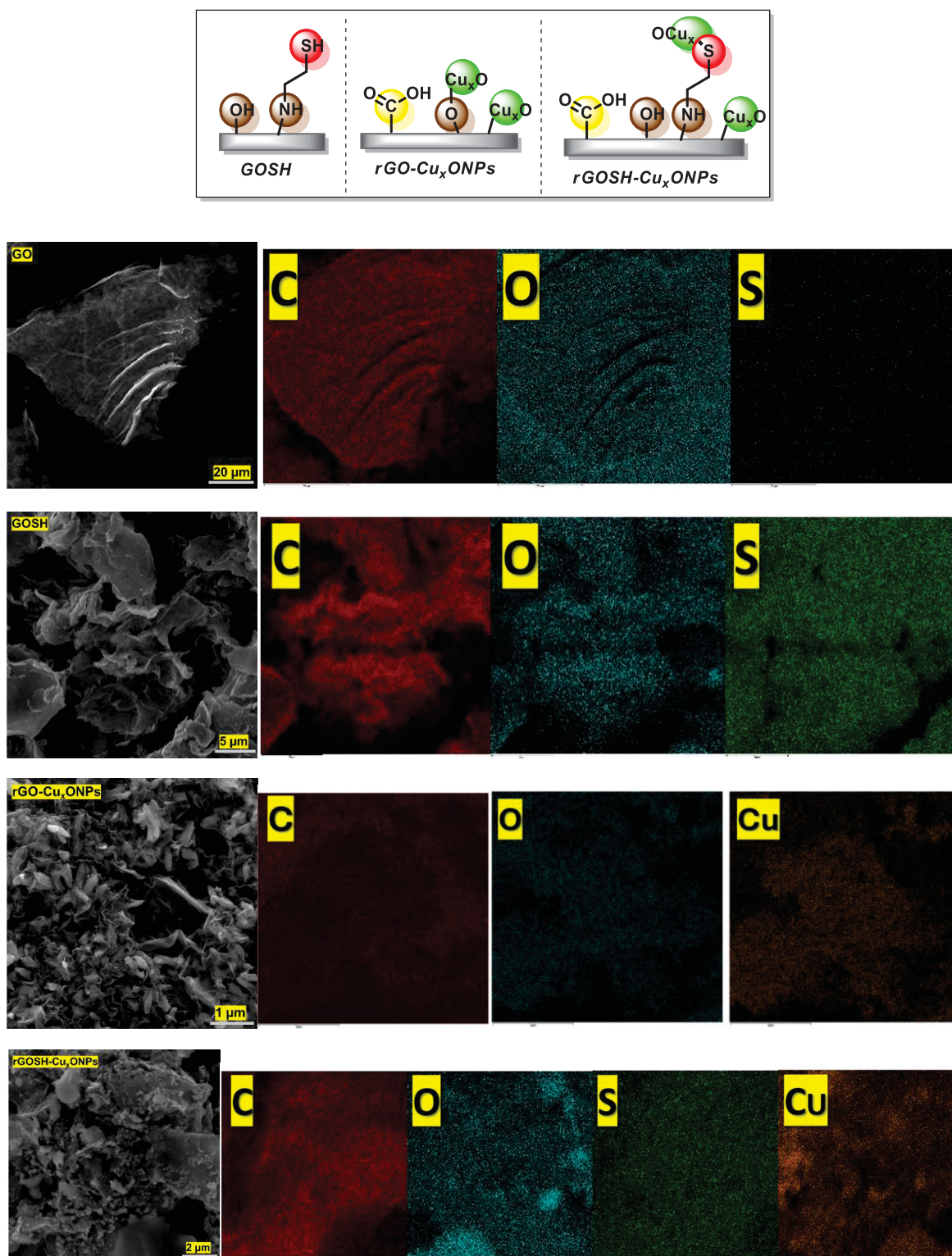


Fonte: Do autor (2024).

Embora os grupos funcionais no GO e no rGO possuam locais reativos preferenciais para a nucleação e ancoragem das NPs, durante a redução podem coexistir folhas de GO e rGO que têm locais de nucleação diferentes e geram morfologias de NPs diferentes,¹²⁴ como mostrado em trabalhos anteriores de filmes finos de rGO/Cu_xONPs.¹²⁴ Esse fato vai de acordo com a desorganização apresentada dos pontos “mais brilhantes” nos nanomateriais com NPs de óxido de cobre desse trabalho, isso ocorre devido a resolução no MEV não ser o suficiente já que temos várias folhas empilhadas de GO. Então, não é possível identificar se essas NPs estão sendo formadas na borda ou plano basal.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (FIGURA 26) é uma técnica complementar ao analisar morfologia e composição dos materiais. Através dessa análise, é possível concluir que GO apresenta carbono e oxigênio, GOSH apresenta carbono, oxigênio e enxofre (este proveniente da cisteamina), rGO-Cu_xONPs apresenta carbono, oxigênio e cobre e, por fim, rGOSH-Cu_xONPs contém carbono, oxigênio, enxofre e cobre.

Comparando as imagens pode-se notar um aumento considerável de enxofre na amostra conforme foi realizada a sua funcionalização para GOSH (comparado com GO), além de uma diminuição dos oxigênios em sua superfície. Os dois dados são esperados, e constituem em um grande índice de sucesso de funcionalização. Já em rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs vemos um leve aumento do número de oxigênios que pode estar relacionado com a presença de oxigênios do óxido de cobre na amostra. O cobre está presente nas duas funcionalizações, porém não foi encontrado enxofre em em rGO-Cu_xONPs, fato que era o esperado. Na TABELA 7 podemos observar o espectro de EDS com as respectivas porcentagens de cada elemento apresentado, levando em consideração que esse EDS se trata de uma técnica qualitativa.

FIGURA 26 - EDS DE GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

Fonte: Do autor (2024).

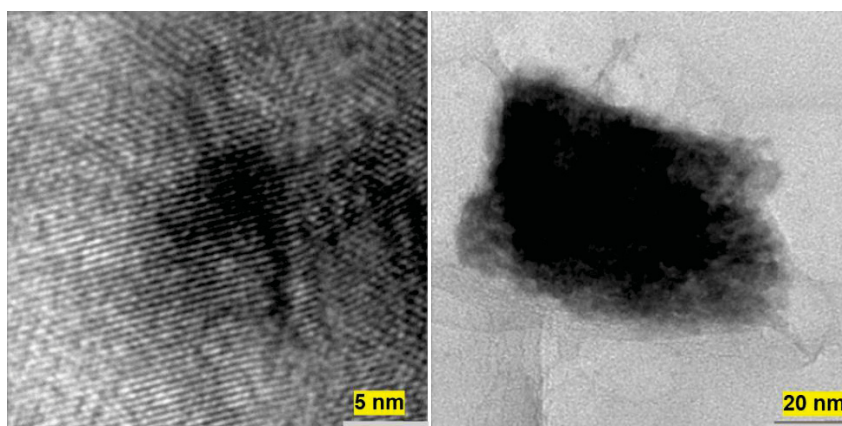
TABELA 7 - MAPEAMENTO EDS DE GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

Amostra	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Enxofre (%)	Cobre (%)
GO	56,5	43,5	-	-
GOSH	74,8	13,4	11,8	-
rGO-Cu _x ONPs	33,9	19,8	-	46,3
rGOSH-Cu _x ONPs	58,6	13,6	5,1	22,5

Fonte: Do autor (2024).

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM) / Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) da amostra rGO-Cu_xONPs (FIGURA 27) revelaram que o GO consiste em folhas contendo dobras e bordas, e pode-se notar a presença de NPs de Cu_xO de diferentes tamanhos e formas nessa amostra, sendo observados predominantemente formatos cúbicos e grandes aglomerados de nanopartículas por toda sua superfície.

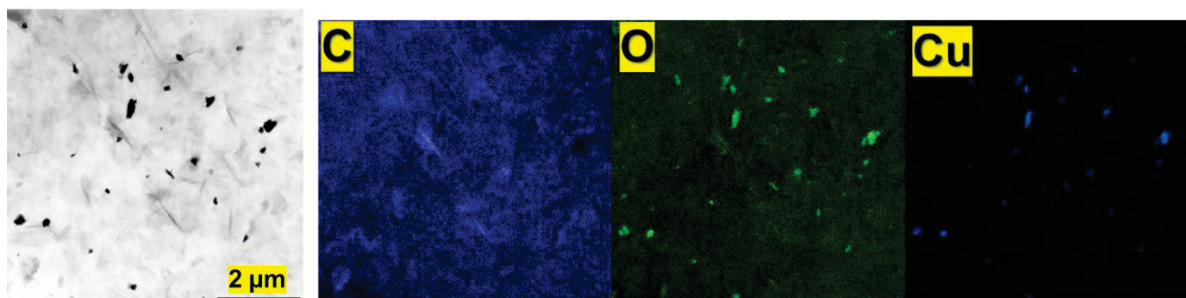
FIGURA 27- HRTEM DE rGO-Cu_xONPs.

Fonte: Do autor (2025).

O EDS semiquantitativo dessa amostra (FIGURA 28) nos permite concluir que rGO-Cu_xONPs apresenta carbono, oxigênio e cobre. Comparando as imagens com as imagens obtidas no MEV nota-se que as nanopartículas estão mais distribuídas pela superfície de GO em diferentes aglomerados de NPs, indicando que talvez essa interação entre rGO e Cu_xONPs não é tão forte nesse caso. Ademais, na TABELA 8 pode-se notar uma proporção de 1:1 entre oxigênio e cobre nessa amostra indicando um sucesso de funcionalização. As

análises das amostras GO, GOSH e rGOSH-Cu_xONPs ainda não foram feitas e serão realizadas no futuro.

FIGURA 28 - EDS DE rGO-Cu_xONPs.



Fonte: Do autor (2025).

TABELA 8 - MAPEAMENTO EDS DE rGO-Cu_xONPs.

Amostra	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Cobre (%)
rGO-Cu _x ONPs	50,52	23,29	24,38

Fonte: Do autor (2025).

5.1.5. Difractometria de Raios X (DRX)

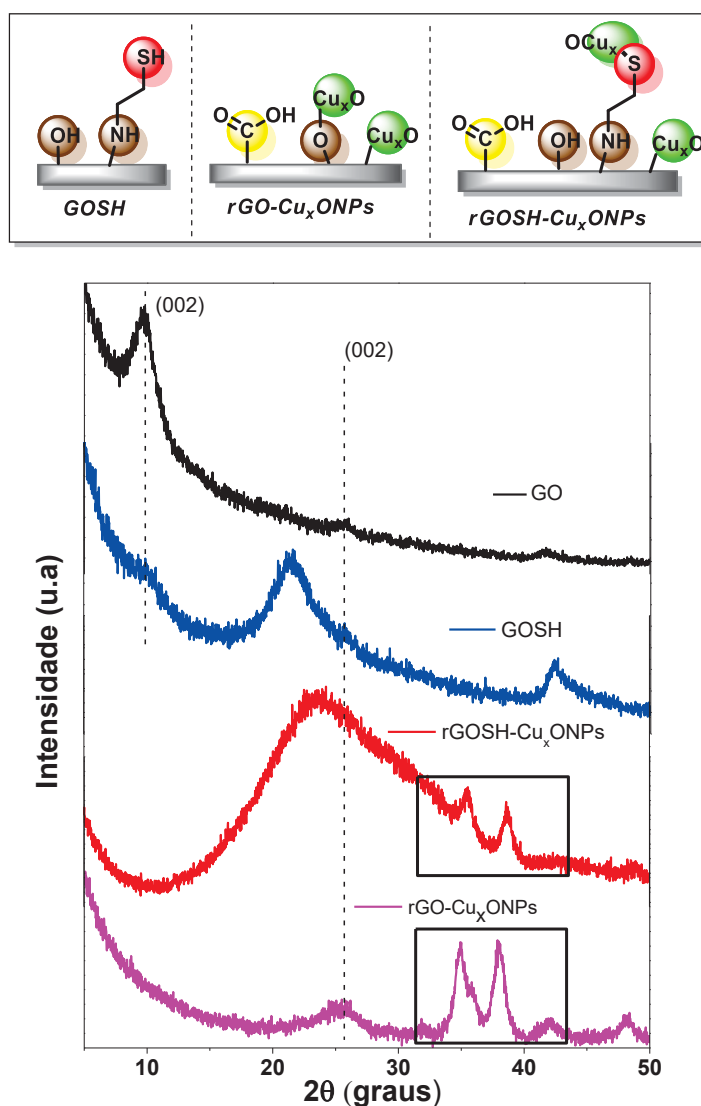
Para identificar as espécies de cobre presentes nessas amostras, foram realizadas análises por difratometria de raios X. Na FIGURA 29 primeiramente é possível observar que em GO a presença de dois picos típicos de materiais grafíticos, o primeiro em $2\theta = 9,6^\circ$ (com uma distância interplanar $d_{002} = 9,21 \text{ \AA}$) é atribuído ao GO e está relacionado à expansão das folhas do grafeno devido à inserção de grupos oxigenados ou à água adsorvida¹²⁵. O outro pico com característica mais alargada ocorre em $2\theta = 26,0^\circ$ (distância interplanar $d_{002} = 3,42 \text{ \AA}$) e é característico do grafite puro, sendo relacionado com o plano (002) desse material. É reportado¹⁰¹ que a relação de intensidade entre estes dois picos está associada ao grau de oxidação da amostra, ou seja, quanto maior é a intensidade do pico em $9,6^\circ$ em relação a em $26,0^\circ$, mais oxidada ela é^{79, 81, 126}. Mostrando que o método Hummers utilizado foi bem eficiente na oxidação do GO obtido.

O plano (002) do grafite desloca para $2\theta = 26,2^\circ$ ($d_{002} = 3,40 \text{ \AA}$) em GOSH, isso ocorre pela inserção de grupos funcionais nas folhas do óxido de grafeno¹²⁷. A funcionalização levou a diferenças significativas no difratograma, com o surgimento de um novo pico em $2\theta = 21,5^\circ$ (distância interplanar $d_{002} = 4,13 \text{ \AA}$), indicando que a funcionalização

resulta em uma nova estrutura organizacional, o que está de acordo com resultados anteriores observados em nosso grupo^{81, 126, 127}.

As amostras de rGO-CuONPs e rGOSH-Cu_xONPs apresentam pico em $d_{002} = 3,42$ Å característico do grafite puro, porém o primeiro pico em $d_{002} = 9,21$ Å relacionado com as folhas de grafeno não foi mais observado em $2\theta = 9,6$. Em rGOSH-Cu_xONPs pode-se observar o pico relacionado com a funcionalização que aparece também em GOSH, porém dessa vez com leve deslocamento para $d_{002} = 3,72$ Å. Além disso, também ocorre a aparição de cinco novos picos para rGO-CuONPs e dois picos para rGOSH-Cu_xONPs na região entre 30 e 45 graus.

FIGURA 29 - DIFRATOGRAMA DE RAO X DE GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

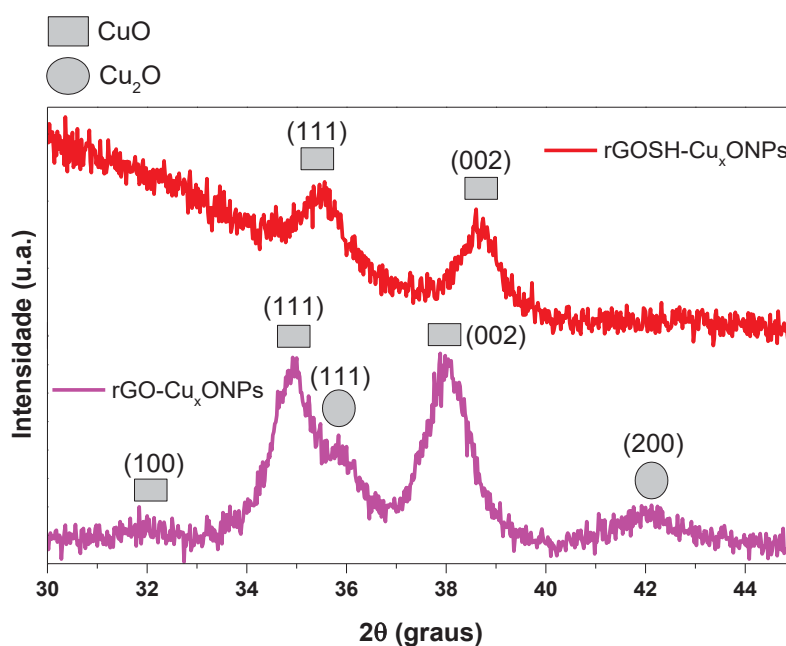


Fonte: Do autor (2025).

Ao utilizar um zoom nessa região nas duas amostras com óxido de cobre podemos perceber na FIGURA 30 a presença de diferentes picos relacionados com NPs de óxido de cobre: 1) Para CuO temos picos em: $d = 2,56$ e $2,53$ (devido ao plano (002)); $d = 2,33$ e $2,36$ (plano (111)) e $d = 2,76$ (plano (110)) (JCPDS 45-0937)^{112, 128-131} e 2) Para Cu₂O temos picos em $d = 2,10$ (devido ao plano (200)) e $d = 2,48$ (plano (111)) (JCPDS 05-0667)¹³¹⁻¹³³.

É interessante observar que não foi possível encontrar picos referentes a Cu₂O na amostra rGOSH-Cu_xONPs indicando que a mudança de morfologia do GO com a funcionalização com CA modificou o processo de formação das NPs de óxido de cobre. Isso se trata de um fato interessante pois pode acarretar tanto em eficiências diferentes na reação proposta nesse trabalho como em novas aplicações para o material rGOSH-Cu_xONPs.

FIGURA 30 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X NA REGIÃO DE 30° A 45° DE rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.



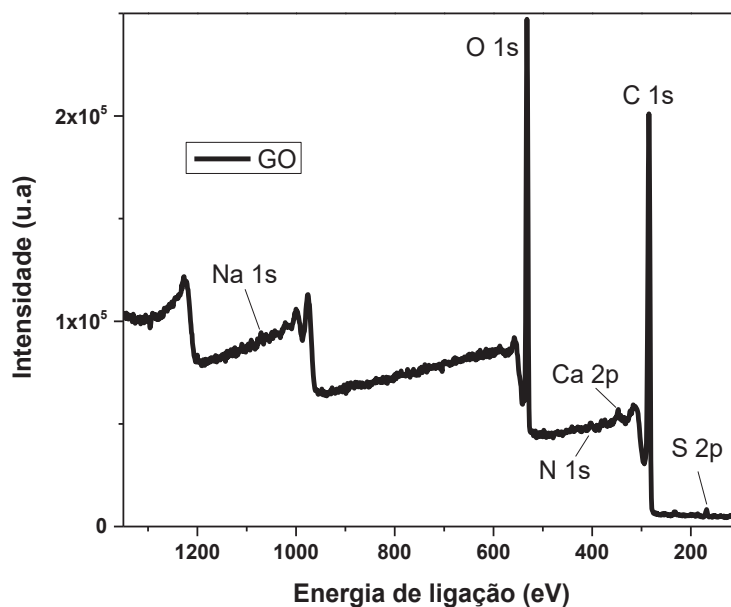
Fonte: Do autor (2025).

5.1.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Foi realizada o espectro de XPS das amostras GO e GOSH, onde o espectro de baixa resolução de GO (FIGURA 31) mostrou a presença de 73,77% de carbono, 26,23% de oxigênio e algumas outras pequenas porcentagens de impurezas provenientes do

método Hummers, como 1,41% de nitrogênio, 0,73% de enxofre, 0,65% de cálcio e 0,52% de sódio.

FIGURA 31 - ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DE GO.

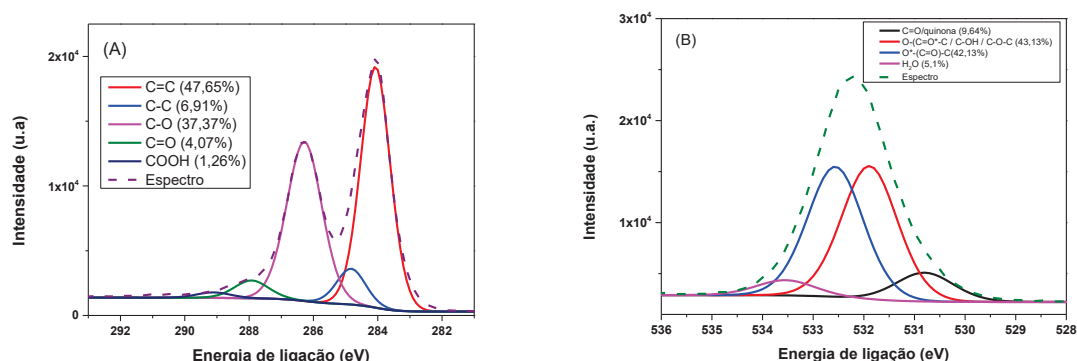


Fonte: Do autor (2025).

As duas principais regiões observadas estão em 285 eV e 532 eV, correspondendo aos espectros de C 1s e O 1s, respectivamente. Na FIGURA 32A observa-se a deconvolução do pico de C 1s e esse espectro de alta resolução mostrou cinco picos. No primeiro uma banda está em 284,1 eV, que está associada à ligação C=C.^{31,134, 135} Depois uma em 284,8 eV relacionada à ligação C-C, uma em 286,8 eV referente à ligação C-O; uma banda em 287,9 eV; relacionada a C=O de carbonila, podendo estar associada a cetonas/quinonas e por fim uma banda em 289,1 eV para os ácidos carboxílicos^{31,134, 135}.

Na FIGURA 32B temos a deconvolução do pico de O 1s e esse espectro de alta resolução mostrou quatro picos, com a primeira deconvolução revelando uma banda em 530,8 eV referente a ligação C=O de grupos quinona³¹, e uma segunda banda em 531,9 eV referente a ligação de átomos de oxigênio de carbonila de ésteres, assim como éter e hidroxilas¹³⁶. Uma outra banda em 532,7 eV está associada a ácidos carboxílicos e o último em 533,5 eV nota-se uma banda de água adsorvida na amostra^{31,134, 135}. É possível observar as atribuições do espectro de alta resolução de C 1s e O 1s juntamente com as suas respectivas quantidades na TABELA 9.

FIGURA 32 - ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA REGIÃO DE C 1s (A) e O 1s (B) DO GO.



Fonte: Do autor (2025).

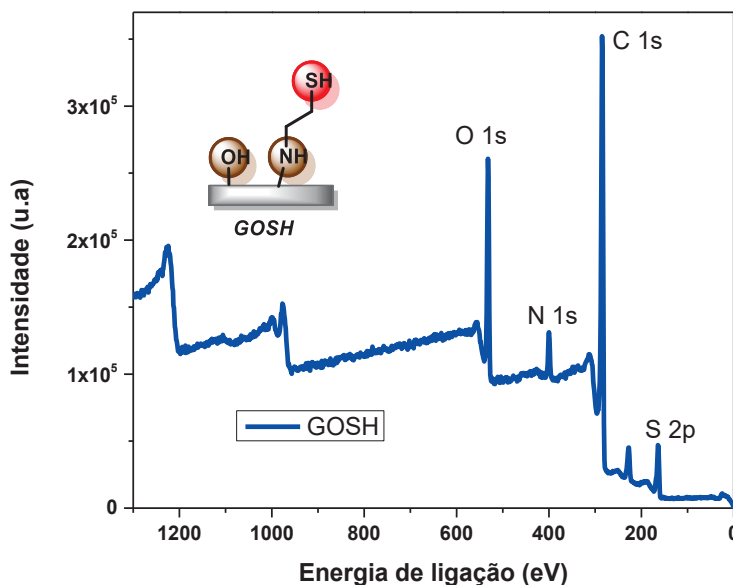
TABELA 9 - ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA GO NA REGIÃO DE C1s e O 1s.

	Grupo funcional	Energia de ligação (eV)	Porcentagem atômica (%)
C 1s	C=C	284,1	47,65
	C-C	284,8	6,91
	C-O	286,3	37,37
	C=O	287,9	4,07
	COOH	289,1	1,26
O 1s	C=O (quinona)	530,8	9,64
	O-(C=O*)-C / C-OH / C-O-C	531,9	43,13
	O*-(C=O)-C	532,7	42,13
	Água adsorvida	533,5	5,1

Fonte: Do autor (2025).

O espectro *survey* do GOSH (FIGURA 33) mostrou uma quantidade de carbono (74,72%), de oxigênio (14,83%), de enxofre (4,99 %) e de nitrogênio (5,47 %). Dessa forma temos uma quantidade 5 vezes maior de nitrogênio e enxofre após a funcionalização com CA. Esse também é um grande indicativo da funcionalização do material, com o uso do espectro de alta resolução de XPS obtendo indícios quantitativos sobre os grupos adicionais na estrutura.

FIGURA 33 - ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DE GOSH.

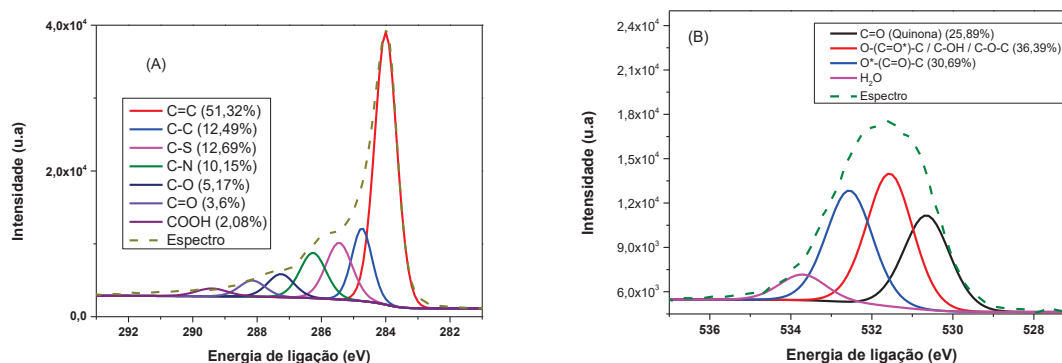


Fonte: Do autor (2025).

O espectro de alta resolução de C 1s do GOSH, pode ser observado na FIGURA 34A. Na região de 285 eV para C 1s, foram realizadas deconvoluções e atribuições, como em 284,0 e 284,7 eV para ligação C=C e C-C, respectivamente, mostrando preservação da estrutura carbonácea do GO. Um fato considerável para a funcionalização de GOSH são os picos em 285,4 e 286,2 eV relativos as ligações C-N (10,15 %) e C-S (12,69 %) respectivamente^{31,134, 135}. Os grupos oxigenados foram atribuídos para os picos em 287,2; 288,1 e 289,4 eV, relacionados com grupos epóxidos, carbonilas e ácidos carboxílicos, respectivamente. É interessante notar como a porcentagem de grupos epóxidos é pequena comparada a observada em GO, um grande indicativo de funcionalização³¹.

O espectro de alta resolução em 530 eV de O 1s para os materiais analisados pode ser observado na FIGURA 34B. A primeira banda vista é na faixa de 530,5 eV, associada a C=O de grupos quinona. A segunda em 531,7 eV, de grupos oxigenados, como O^{*}-(C=O)-C, e por fim houve uma banda em 532,7,7 eV, associada aos ácidos carboxílicos, grupos epóxidos e hidroxilas de álcoois^{31,134, 135}.

FIGURA 34 - ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA REGIÃO DE C 1s (A) e O 1s (B) DO GOSH.

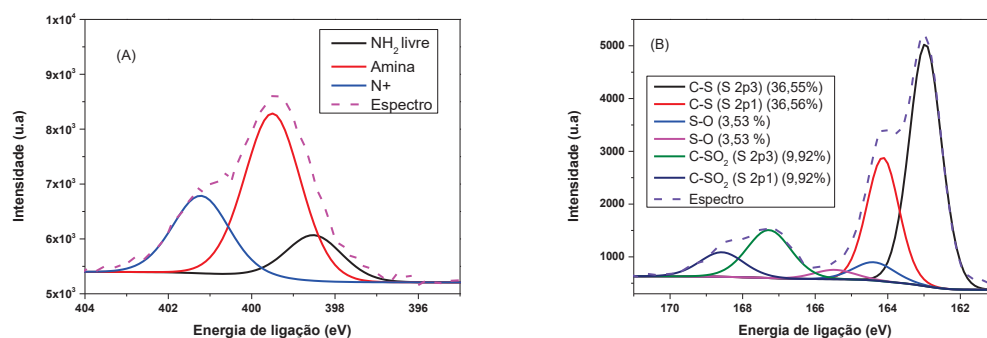


Fonte: Do autor (2025).

Todas as bandas do espectro de alta resolução de N 1s estão contidas na FIGURA 35A, e estão associadas a funcionalização, pois o suporte (GO) utilizado não havia mostrado nenhum sinal intenso de nitrogênio nessa região. A primeira banda observada é na faixa de 398,5 eV e pode estar relacionada com aminas livres, ou seja, que não estão interagindo com GO¹³⁷. Já em 399,5 eV, temos um pico referente a uma amina secundária, portanto temos a confirmação pelo mecanismo da rota *via* abertura do anel epóxido. A terceira banda vista, está presente na faixa de 401,2 eV e pode estar associada ao nitrogênio protonado dos materiais ^{2, 135, 138}.

Para o espectro de S 2p de GOSH (FIGURA 35B) a presença do grupo tiol é confirmada pelos picos em 162,9 eV e 164,1, referente as ligações C-S (S2p3) e C-S (S2p1), respectivamente. Foram observados outros picos em 164,3 eV, 165,2 eV, 167,2 e 168,5 referentes a oxidação dos produtos dessa estrutura, porém é importante ressaltar que se tratam de porcentagens pequenas comparadas a sua funcionalização.^{2, 139}. Na TABELA 10 estão os valores dos picos dos espectros de alta resolução para GOSH e as respectivas porcentagens para cada grupo. As amostras rGO-CuxONPs e rGOSH-CuxONPs ainda não foram realizadas e suas análises ainda serão feitas no futuro.

FIGURA 35 - ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA REGIÃO DE N 1s (A) e S 2p (B) DO GOSH.



Fonte: Do autor (2025).

TABELA 10 - ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO DE XPS PARA GOSH NA REGIÃO DE C 1s, O 1s, N 1s e S 2p.

	Grupo funcional	Energia de ligação (eV)	Porcentagem atômica (%)
C 1s	C=C	284,0	51,3
	C-C	284,7	12,5
	C-S	285,4	12,7
	C-N	286,2	10,1
	C-O	287,2	5,2
	C=O	288,1	3,6
	COOH	289,4	2,1
O 1s	C=O (quinona)	530,5	25,8
	O-(C=O*)-C / C-OH / C-O-C	531,7	36,4
	O*-(C=O)-C	532,7	30,7
	Água adsorvida	533,8	7,0
N 1s	NH ₂ livre	398,4	15,9
	Amina	399,5	57,1
	N+	401,2	34,2
S 2p	C-S (S2p3)	162,9	36,6
	C-S (S2p1)	164,1	36,6
	S-O (S2p3)	164,3	3,5
	S-O (S2p1)	165,2	3,5
	SO ₂ (S2p3)	167,2	9,9
	SO ₂ (S2p3)	168,5	9,9

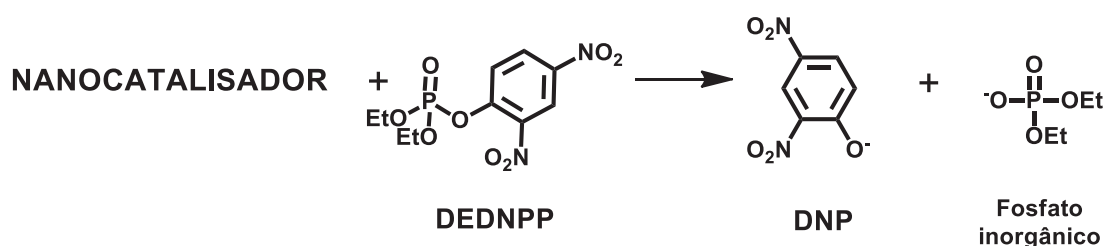
Fonte: Do autor (2025).

5.2. NANOCATALISADORES NA NEUTRALIZAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS

5.2.1. Reação de desfosforilação com simulante de pesticida

Os nanomateriais obtidos foram aplicados como nanocatalisador na reação de neutralização do organofosforado modelo, DEDNPP. A reação foi acompanhada pela formação do 2,4-DNP, produto da degradação do DEDNPP (FIGURA 36). Para acompanhar a eficácia da reação foi monitorada a absorção do produto na região do ultravioleta ao visível.

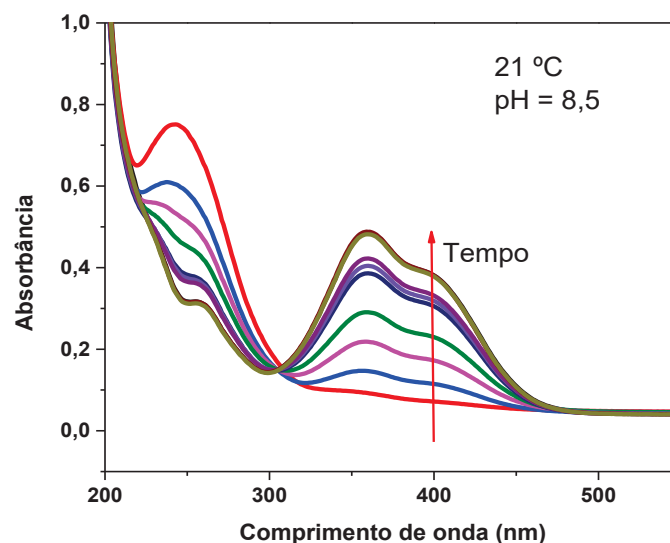
FIGURA 36 - REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.



Fonte: Do autor (2024).

A reação é acompanhada por absorção na região do UV-Vis, como pode ser observado na FIGURA 37, na qual é apresentado o espectro da cinética do rGOSH- Cu_xONPs da reação de degradação do DEDNPP na presença desse nanocatalisador. É apresentado um gráfico da absorbância pelo comprimento de onda, no qual a banda de absorção intensa em 400 nm na região do visível, referente à absorção do produto da reação, o 2,4-DNP é analisada.

FIGURA 37 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP com rGOSH-Cu_xONPs (COMPORTAMENTO ANÁLOGO PARA TODOS OS NANOCATALISADORES DE GO FUNCIONALIZADO).



Fonte: Do autor (2024).

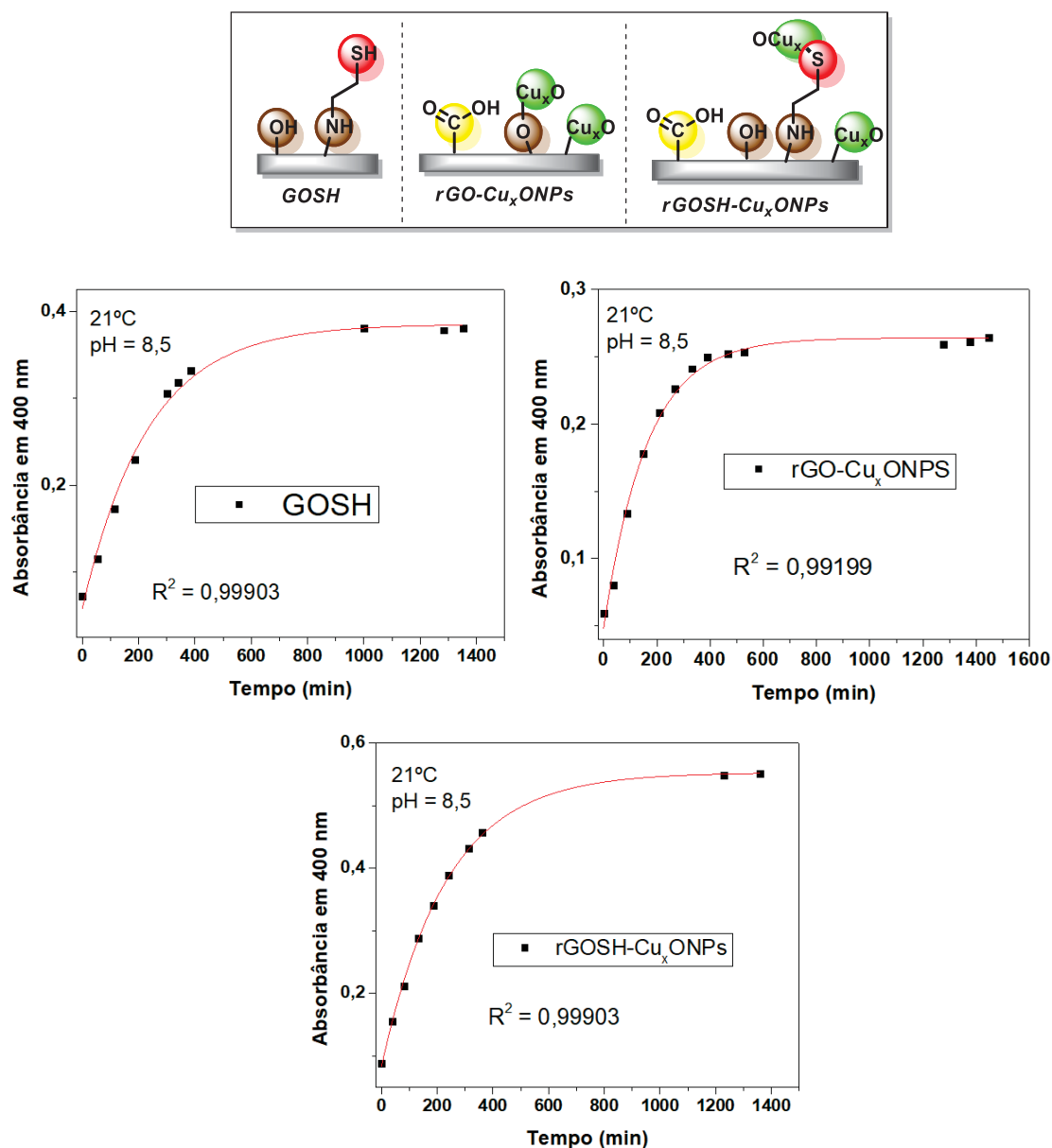
Na FIGURA 38 temos os perfis cinéticos da reação de desfosforilação do DEDNPP, onde relacionamos a absorbância em 400 nm pelo tempo decorrido de reação. Estes perfis cinéticos seguem comportamento típico de formação de produto e foram ajustados pela equação de pseudo-primeira ordem abaixo:

$$A_t = A_0 + (A^\infty - A_0) * (1 - e^{-k*t})$$

Onde A_t é a absorbância no tempo t , A_0 é a absorbância no tempo zero, A^∞ é a absorbância no infinito, k é a constante da velocidade de reação e t é o tempo. Em alguns casos pode-se acompanhar a diminuição da banda dos reagentes (no caso do DEDNPP, em 235 nm), fazendo o ajuste de pseudo primeira ordem para os reagentes, ajustado pela equação abaixo. Este é um dado importante, por exemplo, se queremos confirmar que todo o reagente foi transformado nesse produto específico.¹³⁴

$$A_t = A^\infty + (A_0 - A^\infty) * (e^{-(k*t)})$$

FIGURA 38 - PERFIL CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP RELACIONANDO ABSORBÂNCIA (EM 400 NM) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA GOSH. rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

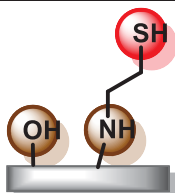
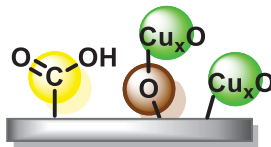
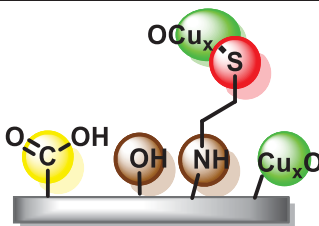
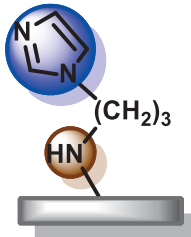


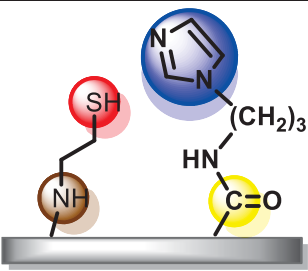
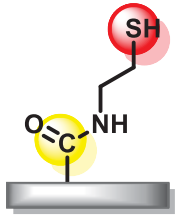
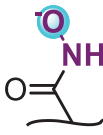
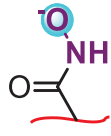
Fonte: Do autor (2024).

A partir do ajuste dos dados de perfil cinético da FIGURA 38 pode-se obter os valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem que são apresentados na TABELA 11. Na tabela também é possível verificar as constantes de segunda ordem ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), a qual é obtida realizando a razão entre a constante de pseudo-primeira ordem e a massa total utilizada de nanocatalisador. É possível obter o incremento catalítico das reações na presença dos nanocatalisadores, que é obtido comparando a constante da reação espontânea de hidrólise do DEDNPP ($k_{\text{H}_2\text{O}}$) com a constante catalítica de cada reação por meio da relação de $k_{\text{CAT}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$.¹²¹ Ademais, também são relatadas na tabela

outras constantes para a mesma reação de outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa, para efeito comparativo.

TABELA 11 - CONSTANTES CINÉTICAS DE NANOCATALISADORES NA REAÇÃO COM DEDNPP.

	$k_{\text{obs}} (\text{min}^{-1}) (10^{-3})$	$k (\text{min}^{-1} \text{g}^{-1})$	$k_{\text{cat}}/k_{\text{H}_2\text{O}(\text{ded})} (10^4)$
 GOSH *	4,29	2,80	1,7
 rGO-Cu_xONPs *	6,17	4,06	2,5
 rGOSH-Cu_xONPs *	4,29	2,86	1,7
 Cisteamina ¹²¹	0,32	0,33	0,20
 GO funcionalizado com imidazol via epóxidos ¹³⁵	0,48	0,54	0,33

 GOSH funcionalizado com imidazol via ácidos 135	0,78	0,84	0,51
 GOSH via ácidos carbóxicos ³⁷	0,56	0,53	0,32
 Goma arábica funcionalizada com ácido hidroxâmico ¹⁴⁰	1,23	0,84	0,51
 Casca de arroz funcionalizada com ácido hidroxâmico ¹⁴⁰	0,72	0,31	0,19

*estudadas nesse trabalho

Fonte: Do autor (2025).

Comparando os valores obtidos nesse trabalho com outros estudos já publicados pelo grupo de pesquisa é possível observar um incremento significativamente maior dos nanomateriais de GO funcionalizados via grupos epóxidos, no caso de GOSH e rGOSH-Cu_xONPs, com a CA sendo um nucleófilo mais eficiente que um imidazol funcionalizado pela mesma rota. Também se observa o papel de suporte ativo de GO no processo catalítico estudado, com o mesmo resultado não sendo observado para cisteamina sem o suporte. Além disso, observa-se que estudos conduzidos por outros grupos de pesquisa não empregam catalisadores heterogêneos especificamente para a detoxificação de um

simulante de pesticidas nas mesmas condições utilizadas neste trabalho (pH, tampão, heterogêneo). Dessa forma, para fins de comparação, optou-se por concentrar a análise nos trabalhos previamente publicados pelo nosso próprio grupo de pesquisa.

A constante encontrada para GOSH vai de acordo com estudos publicados, sendo foi esse o resultado que despertou o interesse do grupo de pesquisa a explorar melhor a funcionalização via essa rota, já que, como observado na TABELA 11, a mesma atividade catalítica não é apresentada numa funcionalização com CA via grupos ácidos carboxílicos.

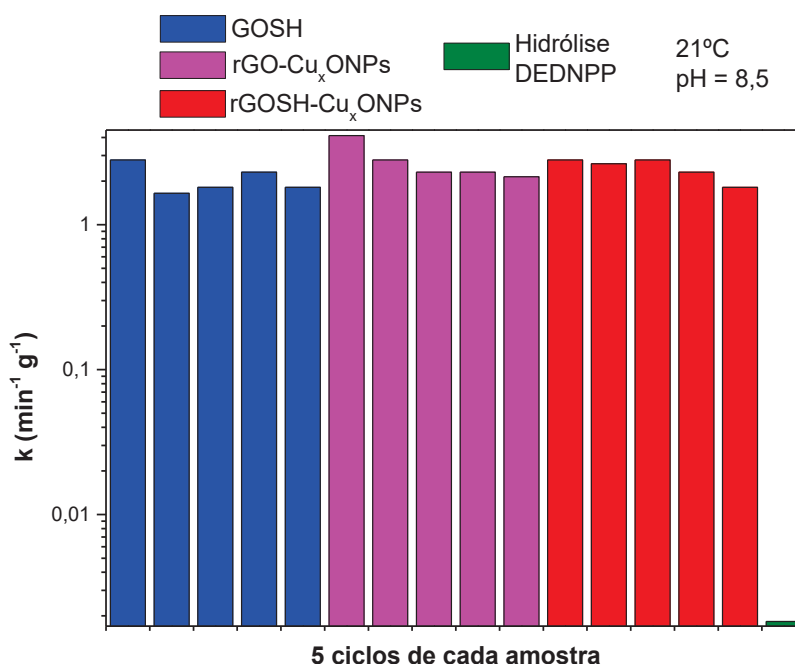
³⁷ Isso ocorre porque nesse caso não há ácidos carboxílicos livres, portanto os carboxilatos não podem atuar numa catálise básica geral, diminuindo o desempenho catalítico, explicando o fato de que ao funcionalizar via epóxidos, temos reportados incrementos catalíticos muito superiores.³⁷

A constante observada para rGO-Cu_xONPs se trata de um valor surpreendente e inovador, se tratando de uma simples funcionalização de GO com NPs metálicas, que pode abrir um novo espectro para pesquisas no nosso grupo com relação ao efeito dos grupos funcionalizantes nos oxigênios do GO e do efeito de vizinhança no mecanismo de catálise do DEDNPP. Já a constante encontrada para rGOSH-Cu_xONPs também obteve um valor levemente maior que o esperado, já que na literatura é reportado ^{141,142} uma comum diminuição da eficiência catalítica nesse tipo de reação, conforme são adicionados aglomerados de nanopartículas metálicas e nesse caso obtivemos o mesmo incremento observado em GOSH.

Esses valores das constantes catalíticas mostram que para todas as reações os nanocatalisadores contribuíram significativamente para o aumento da velocidade destas reações, resultando em incrementos na ordem de 10⁴. Com o GO não funcionalizado não apresentando atividade catalítica significativa,¹⁴³ evidenciando o potencial dos nanomateriais obtidos como nanocatalisadores.

Após realizar a catálise pela primeira vez com GOSH, rGO-Cu_xONPs e com rGOSH-Cu_xONPs, foram realizados testes de reciclagem contidos na FIGURA 39 que confirmaram a função de catalisador da amostra, com o incremento catalítico se mantendo significativamente constante durante todos os ciclos, com alguns pequenos desvios podendo estar relacionados com efeitos de adsorção.

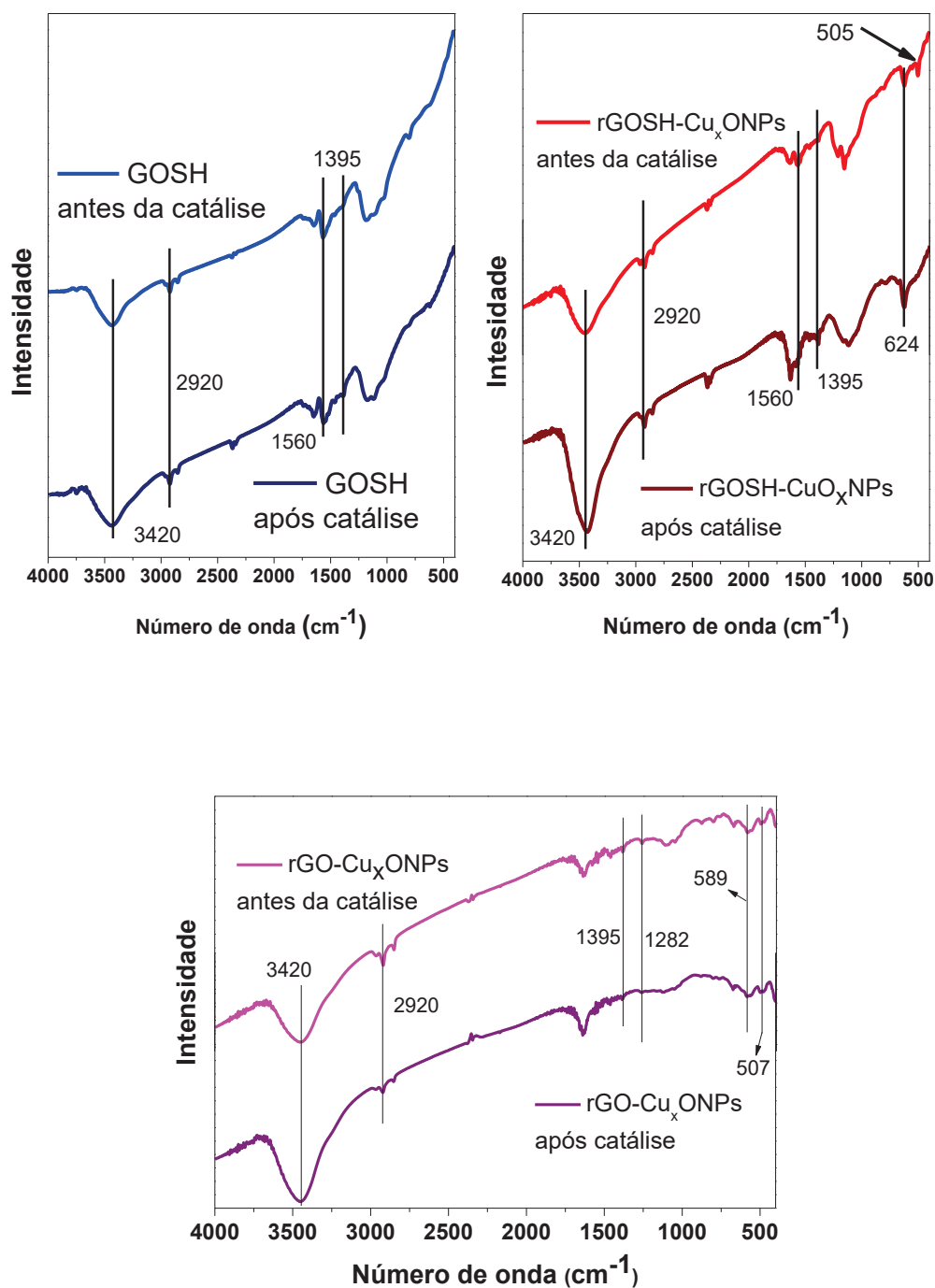
FIGURA 39 - TESTES DE RECICLAGEM DAS AMOSTRAS DE GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.



Fonte: Do autor (2024).

Após isso, foi realizado o espectro de infravermelho das três amostras após sua utilização na reação com DEDNPP (FIGURA 40). Os espectros indicam as estruturas, em sua maior parte, mantiveram suas respectivas bandas, e, portanto, se comportaram como um catalisador durante os 5 ciclos. Podemos ver alguns exemplos como em 3420, 1560 e 1395 cm⁻¹ que mantiveram um sinal claro e de intensidade parecida antes e após seu uso. Porém, a banda em 505 cm⁻¹ da amostra rGOSH-Cu_xONPs não foi encontrada em seu respectivo espectro após a realização dos 5 ciclos de reação e isso pode indicar que parte da ligação Cu-O pode ter se lixiviado durante a catálise. Dessa forma foram realizadas análises de Raman e MEV/EDS com todas as amostras após catálise para buscar entender qual o processo ocorrido.

FIGURA 40 - FTIR DOS CATALISADORES ANTES E APÓS 5 REUSOS DE GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

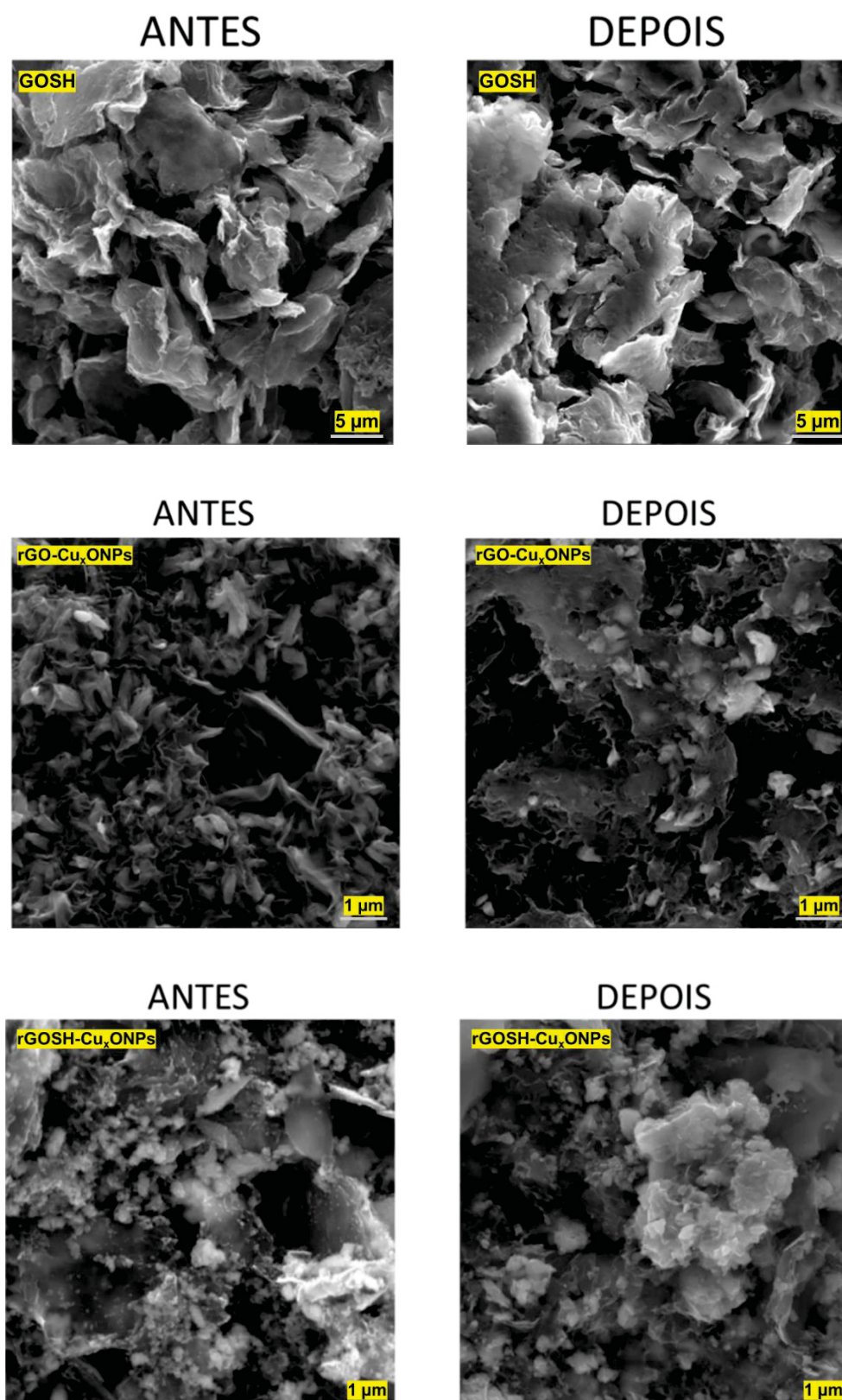


Fonte: Do autor (2025).

Também foram feitas análises de MEV/EDS das três amostras na FIGURA 41, onde foi possível verificar que não há mudança morfológica do nanomaterial antes e após sua aplicação na desfosforilação do DEDNPP. Tais resultados são importantes para classificar

os três nanocatalisadores como catalisadores autênticos no sentido da morfologia com dobras e bordas no GO e as NPs de óxido de cobre (I) e (II) com o fato de apresentarem diferentes formas e tamanhos.

FIGURA 41 - MEV ANTES E APÓS 5 REUSOS DE GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.

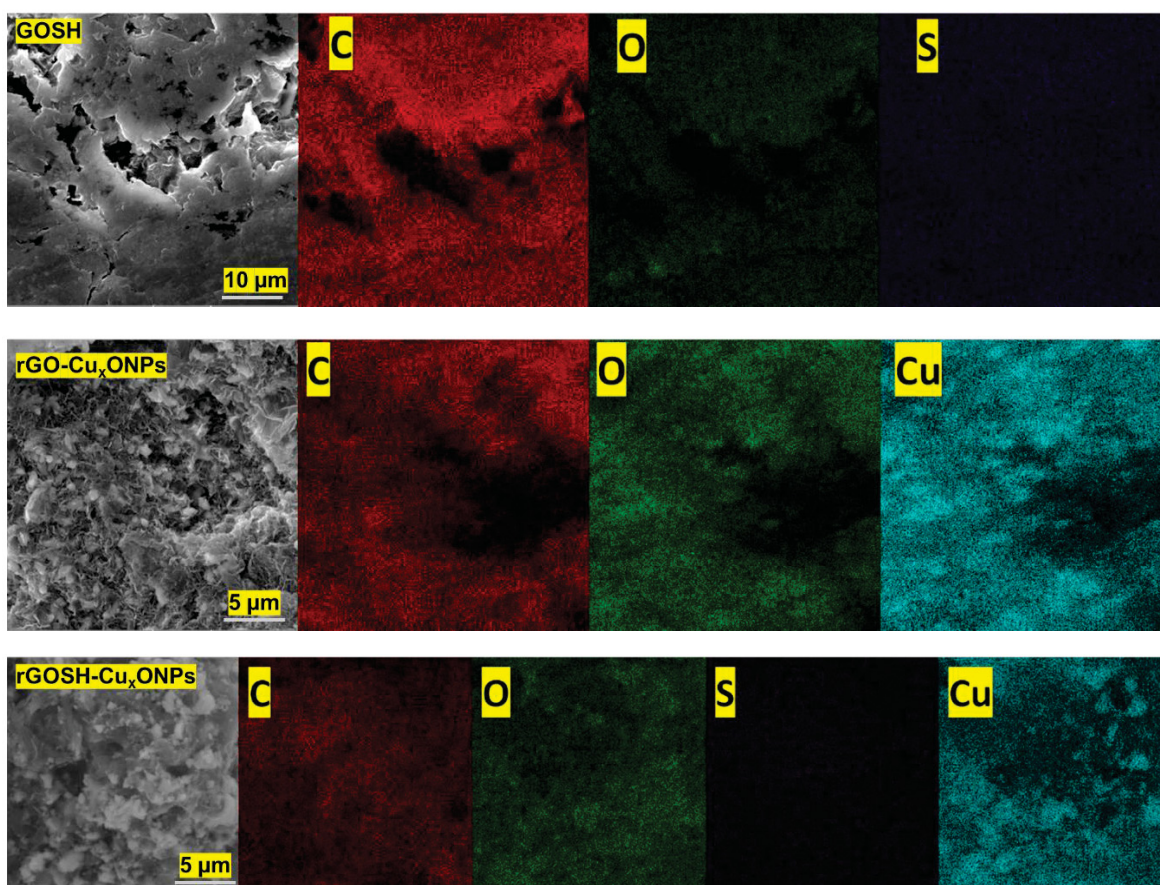


Fonte: Do autor (2025).

O EDS dos três nanomateriais após a catálise foi realizado (FIGURA 42). Através dessa análise, é possível concluir que GOSH apresenta carbono, oxigênio e enxofre, rGO-Cu_xONPs apresenta carbono, oxigênio e cobre e, por fim, rGOSH-Cu_xONPs contém carbono, oxigênio, enxofre e cobre.

Comparando as imagens e o mapeamento EDS (TABELA 12) das amostras com suas respectivas caracterizações antes da catálise pode-se notar (levando em conta que o EDS se trata de uma técnica qualitativa) que a quantidade (em %) de cada elemento não apresentou valores com uma diferença discrepante e nenhum elemento teve sua quantidade reduzida drasticamente (o que aconteceria devido a uma provável lixiviação). Algumas impurezas foram observadas, mas todas com porcentagem menor que 1%, portanto não serão detalhadas na tabela abaixo.

FIGURA 42 - EDS APÓS 5 REUSOS DE GOSH, rGO-Cu_xONPs E rGOSH-Cu_xONPs NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.



Fonte: Do autor (2025).

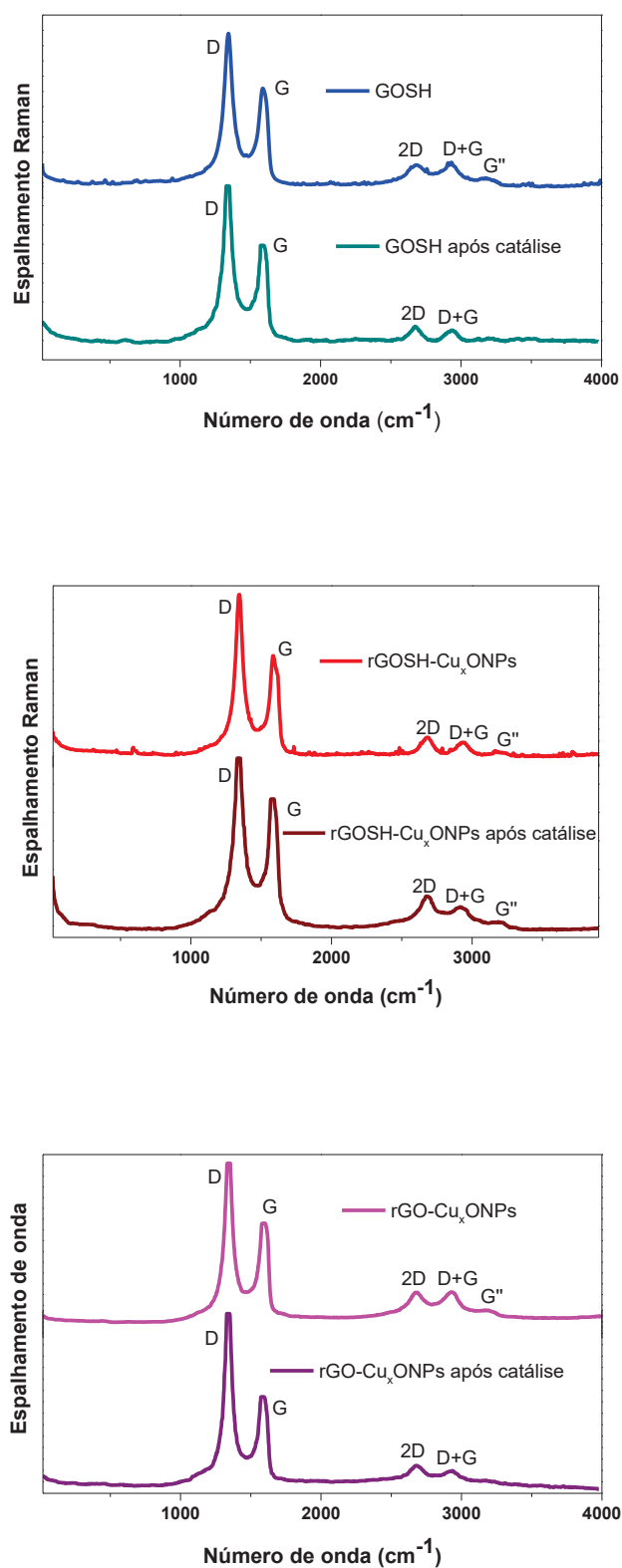
TABELA 12 - MAPEAMENTO EDS DE GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs APÓS A CATÁLISE.

Amostra	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Enxofre (%)	Cobre (%)
GOSH	66,6	12,12	11,2	-
rGO-Cu _x ONPs	48,3	16,5	-	34,2
rGOSH-Cu _x ONPs	32,9	24,2	5,5	31,7

Fonte: Do autor (2025).

Com relação as caracterizações após o processo catalítico, por último foi realizado análises de espectroscopia Raman com o laser verde (532 nm) contido na FIGURA 43. Nelas pode-se observar em todos os nanomateriais a presença em 1356 cm^{-1} da banda D e da banda G, presente em 1583 cm^{-1} ¹¹⁴. Podem ser observadas as outras bandas em torno de 2650 cm^{-1} conhecida como banda 2D e a banda relativa a banda D+G em 2930 cm^{-1} ¹¹⁵. Nota-se que a banda G'', referente a ordem cristalina e as propriedades eletrônicas GO, (em 3170 cm^{-1}) que era facilmente identificada nos materiais antes da catálise acabou ficando com uma intensidade menor em GOSH e rGO-Cu_xONPs. Essa diminuição após a catálise pode ser um indicativo de maior desordem estrutural, ou interação significativa entre o óxido de grafeno com o nanocatalisador ou com os produtos da reação ¹⁴⁴.

FIGURA 43 - ESPECTROSCOPIA RAMAN ANTES E APÓS 5 REUSOS DE GOSH, rGO-Cu_xONPs E rGOSH-Cu_xONPs NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.



Fonte: Do autor (2025).

Utilizando as medidas da área das bandas dos espectros D e G, são extraídos os valores da razão I_D/I_G (contidos na TABELA 13) que fornece informações sobre o grau de desordem da estrutura do GO. Através desse estudo não foram observados resultados significativamente diferentes dos obtidos antes das catálises. Esse resultado mostra que a desordem causada pela interação dos grupos da superfície do GO com outras moléculas, neste caso pelo processo catalítico onde ocorre interação dos grupos oxigenados/funcionalizantes com o organofosforado não modificam de maneira significativa a cristalinidade, grupos oxigenados, e domínios sp^2 do GO^{115, 118}.

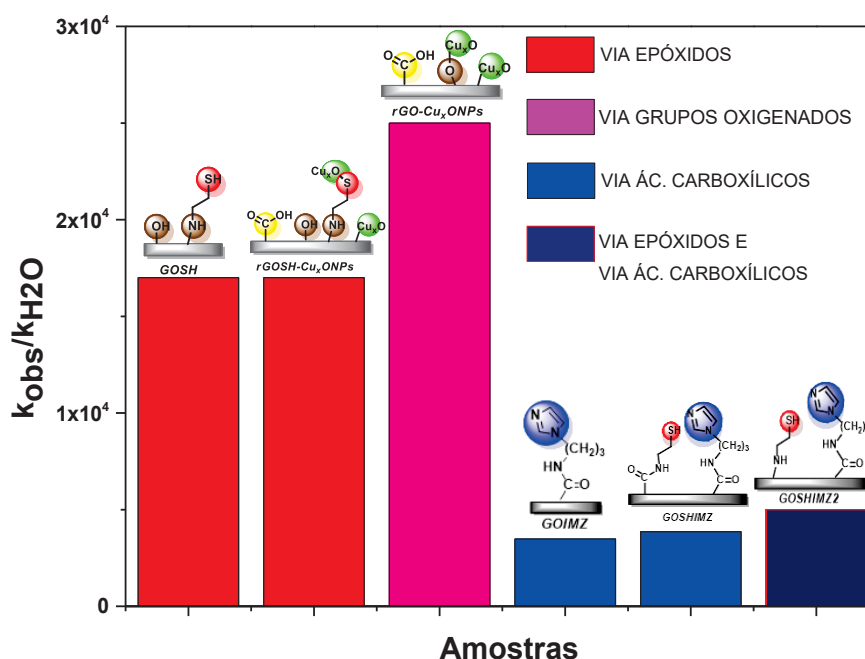
TABELA 13 - VALORES DAS RAZÕES I_D/I_G (532 nm) PARA GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs ANTES E APÓS A CATÁLISE.

ANTES	GOSH	rGO-Cu _x ONPs	rGOSH-Cu _x ONPs
I_D/I_G	1,87±0,03	1,87±0,03	2,02±0,08
DEPOIS	GOSH	rGO-Cu _x ONPs	rGOSH-Cu _x ONPs
I_D/I_G	1,95±0,06	1,90±0,03	1,98±0,03

Fonte: Do autor (2025).

Analisando na FIGURA 44 o incremento catalítico (k_{cat}/k_{H_2O}) dessas reações em comparação outros nanocatalisadores do grupo de pesquisa, é possível observar através de um gráfico de barras de forma mais clara as disparidades entre os incrementos de acordo com o nanomaterial. Para um nanomaterial funcionalizado via ácidos carboxílicos com imidazol (GOIMZ) observa-se incremento de $3,48 \times 10^3$. Para os bifuncionalizados via somente ácidos carboxílicos (GOSHIMZ) o valor é de $3,86 \times 10^3$ e para um funcionalizado via grupos epóxidos e carboxílicos (GOSHIMZ2) é de $3,68 \times 10^3$. Já para nanocatalisadores de GO via grupos epóxidos são alcançados valores de $1,7 \times 10^4$ e $2,2 \times 10^4$ para GOSH e rGOSH-Cu_xONPs respectivamente. Dessa forma levando a um destaque maior a essa rota de funcionalização e um interesse maior em realizar estudos mecanísticos que expliquem esse comportamento. Por fim, a amostra funcionalizada apenas com NPs de óxido de cobre apresentou o maior incremento catalítico entre todos os materiais ($2,5 \times 10^4$), com esse resultado podendo abrir um nova vertente de estudos em nosso grupo de pesquisa, com relação a interação de GO com outros grupos metálicos ou de óxidos metálicos na desfosforilação.

FIGURA 44 - INCREMENTOS CATALÍTICOS PARA REAÇÃO DO DEDNPP COM DIFERENTES NANOMATERIAIS A 21 °C E EM pH 8,5.



Fonte: Do autor (2024).

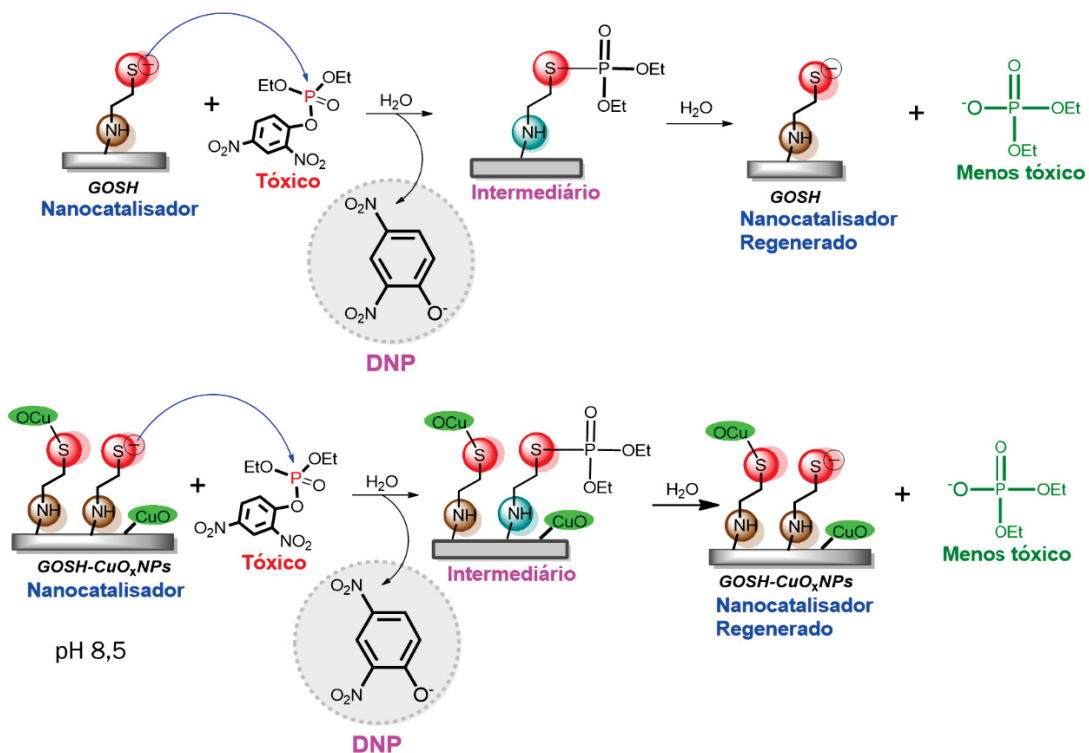
Diante dos resultados apresentados pode-se afirmar que os nanomateriais funcionalizados possuem elevado potencial para degradação de pesticidas e armas químicas. Sabe-se que no meio da folha de GO espera-se que tenham interações hidrofóbicas que prevaleçam, que permite uma adsorção dos OPs mais efetiva. Ainda também existe a possibilidade de cooperação de grupo vizinhos na catálise, por exemplo os grupos -OH e -COOH podem auxiliar na reação como co-catalisadores ácidos/básicos. Na FIGURA 45 temos o mecanismo proposto para a degradação do DEDNPP pelos nanocatalisadores obtidos.

Trabalhos anteriores mostraram um valor de pKa de 6,46 para a porção tiol do GOSH, sugerindo que no pH aqui estudado (pH 8,5), espécies de tiolato estão presentes no GO funcionalizado.¹²¹ A espécie tiolato (⁻S) ataca o centro eletrofílico do átomo de fósforo do DEDNPP, resultando em um intermediário instável e no grupo de saída (2,4-DNP) que deixa o meio amarelado. O intermediário decompõe e regenera rapidamente o nanocatalisador.

Em relação à reação com os nanomateriais rGOSH-Cu_xONPs e rGO-Cu_xONPs, o mecanismo não é claro, uma vez que a catálise de nanopartículas em organofosforados ainda é pouco explorada na literatura. O mecanismo de ação de rGO-Cu_xONPs ainda está sendo estudado. Porém estudos acreditam que alguns grupos tiolato não ligados a Cu_xONPs (no caso de rGOSH-Cu_xONPs) podem reagir conforme descrito anteriormente.

Mas, além disso, Cu_xO -NPs podem se comportar como um ácido de Lewis e coordenar-se ao oxigênio do fósforo, levando a um centro de fósforo mais eletrofílico, e mais suscetíveis a um ataque nucleofílico.¹⁴⁵

FIGURA 45 - MECANISMOS PROPOSTOS PARA REAÇÃO DE GOSH E rGOSH- Cu_xONPs COM DEDNPP.



Fonte: Do autor (2024).

5.2.2. Redução de 4-NP, 2-NP e 2,4-DNP com GOSH, rGO- Cu_xONPs e rGOSH- Cu_xONPs

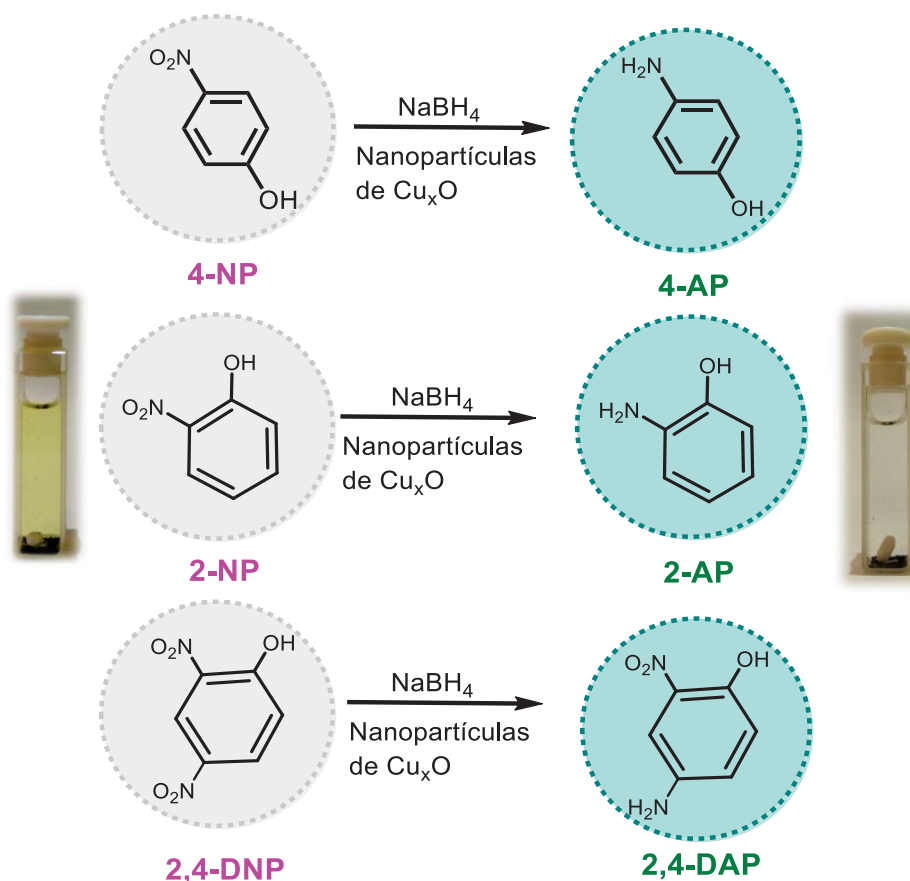
Os nanomateriais alcançados têm propriedades catalíticas confirmadas no caso da reação com DEDNPP, porém o produto dessa reação (2,4-DNP) também é consideravelmente tóxico e pode ser reduzido com o apoio de catalisadores de NPs levando a um produto ainda menos nocivo. Porém, é reportado que alguns óxidos metálicos como TiO_2 , $8\text{V}_2\text{O}_5$, Cr_2O_3 , MnO_2 e ZnO são inativos nesse tipo de reação de redução¹⁴⁶.

Um teste importante da efetividade dessa reação é com o 4-nitrofenol (4-NP) que tem estrutura parecida com o reagente de interesse (sendo o derivado 'para' da nitração do fenol) e é um subproduto da degradação de um pesticida real (Paraoxon). Além disso, outro teste importante da efetividade da reação proposta é com o 2-nitrofenol (2-NP) que tem estrutura parecida com o reagente de interesse (sendo o derivado 'orto' da nitração do anel fenólico) e é utilizado na produção de corantes, pigmentos e fármacos mas seu

manuseio deve ser feito com cuidado devido aos potenciais riscos à saúde e ao meio ambiente.

Esses três reagentes também têm forte absorbância na região de 400 nm, relacionada com sua coloração amarelada e, sob condições normais, sua taxa de redução é muito lenta, portanto, é esperado que um catalisador possa modificar seu mecanismo e diminuir sua energia de ativação, conforme exemplificado na FIGURA 46.¹⁴⁷

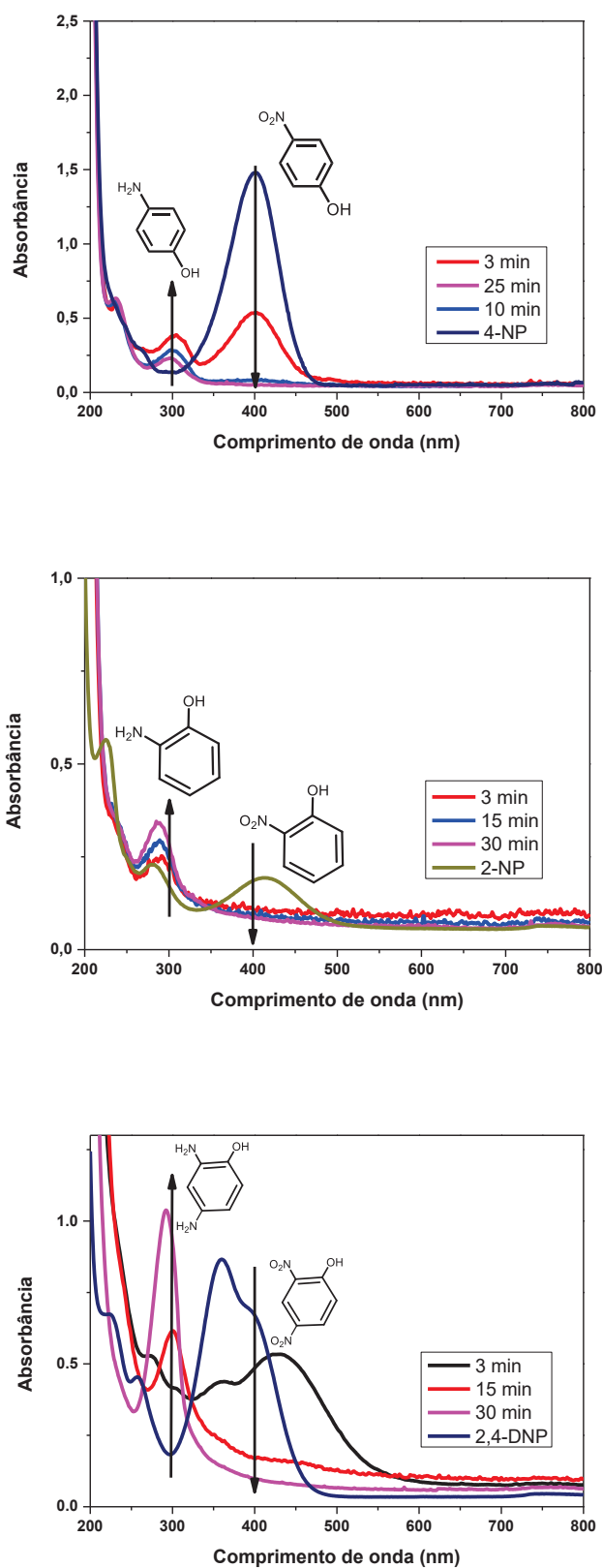
FIGURA 46 - REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO DE 4-NP, 2-NP e 2,4-DNP COM Cu_xONPs .



Fonte: Do autor (2024).

É observado pela FIGURA 47 três espectros no qual a banda em 400 nm, referente à absorção do reagente da reação (4-NP, 2-NP e 2,4-DNP) irá diminuir durante o intervalo de tempo que foi acompanhada a reação. Além disso, uma banda em 300 nm irá surgir, relacionado com a evolução da formação do produto (4-AP, 2-AP e 2,4-DAP), indicando a eficiência desse nanocatalisador. Esse processo é visivelmente observado pela mudança de coloração conforme o produto é neutralizado, onde temos uma coloração amarela que vai se tornando transparente conforme a reação vai evoluindo para os produtos.

FIGURA 47 - ESPECTROS CONSECUTIVOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP, 2-NP E 2,4-DNP COM rGOSH-Cu_xONPs (21 °C, pH 8,5 e 1 mol.L⁻¹ DE NaBH₄).



Fonte: Do autor (2024).

Observando o resultado obtido é possível notar que o nanomaterial rGOSH-Cu_xONPs teve uma reação de remoção de 4-NP, 2-NP e 2,4-DNP que ocorre em tempo menor que 15 min, resultado similar a outros apresentados pela literatura com NPs de óxido de cobre ^{88, 90} e que indica uma alta eficiência desse material. Porém devido à reação ocorrer muito rapidamente, não foi possível que mais espectros durante a reação fossem coletados e, dessa forma, não foi obtido um perfil cinético como o obtido para reação desfosforilação. Na TABELA 14 podemos observar uma comparação entre os diferentes nanomateriais na reação de detoxificação do 4-NP e 2,4-DNP em concentrações de NaBH₄ diferentes. A partir dele pode-se observar uma diferença na eficiência dessa reação dependendo da concentração de agente redutor utilizada, considerando que em 0,5 mol.L⁻¹ de NaBH₄ não foi possível observar a diminuição da banda em 400 nm para rGO-Cu_xONPs. Ainda na tabela, é confirmado a hipótese que essa reação não demonstra diferença considerável da banda em 400 nm com o nanocatalisador GOSH, mostrando a importância da nanopartícula metálica na reação estudada.

TABELA 14 - EFETIVIDADE DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP E 2,4-DNP APÓS 20 MINUTOS PARA GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

	0,1 mol.L ⁻¹ de NaBH ₄	0,5 mol.L ⁻¹ de NaBH ₄	1 mol.L ⁻¹ de NaBH ₄
GOSH			
rGO-Cu_xONPs			
rGOSH-Cu_xONPs			



Não reduziu



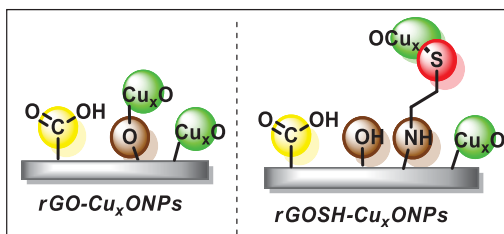
Reduziu

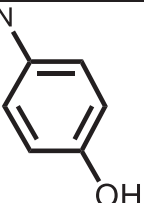
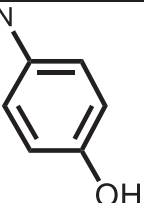
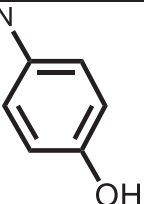
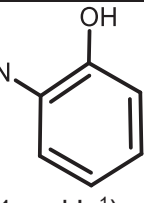
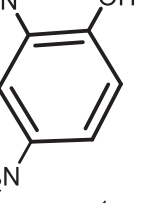
Fonte: Do autor (2024).

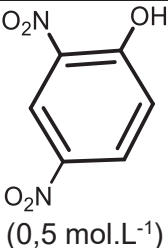
Dessa forma, foi observado que a concentração de 1mol.L⁻¹ acaba por ser a ideal para realizar a redução desses produtos com os dois nanomateriais compostos por NPs de óxido de cobre. Para exemplificar o tempo necessário para cada reação ser completada foi construída a TABELA 15 abaixo, onde é possível verificar um resumo de todos os resultados para os dois nanomateriais efetivos nas respectivas reações com os nitrofenóis

em função do tempo (em minutos) para o total desaparecimento da banda em 400 nm. Todos os espectros estão contidos no ANEXOS (FIGURAS A9 – A19).

TABELA 15 - TEMPO (EM MINUTOS) NECESSÁRIO PARA A REDUÇÃO COMPLETA DO(S) GRUPO(S) NITRO DE 4-NP, 2-NP E 2,4-DNP EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaBH₄ (21 °C, pH 8,5).



Nitrofenol/ [NaBH ₄]	rGO-Cu _x ONPs	rGOSH-Cu _x ONPs
 (1 mol.L ⁻¹)	15 min	10 min
 (0,5 mol.L ⁻¹)	-	15 min
 (0,1 mol.L ⁻¹)	-	-
 (1 mol.L ⁻¹)	5 min	3 min
 (1 mol.L ⁻¹)	86 min	15 min

 <chem>Oc1cc([N+](=O)[O-])cc([N+](=O)[O-])cc1</chem> (0,5 mol.L ⁻¹)	903 min	30 min
--	---------	--------

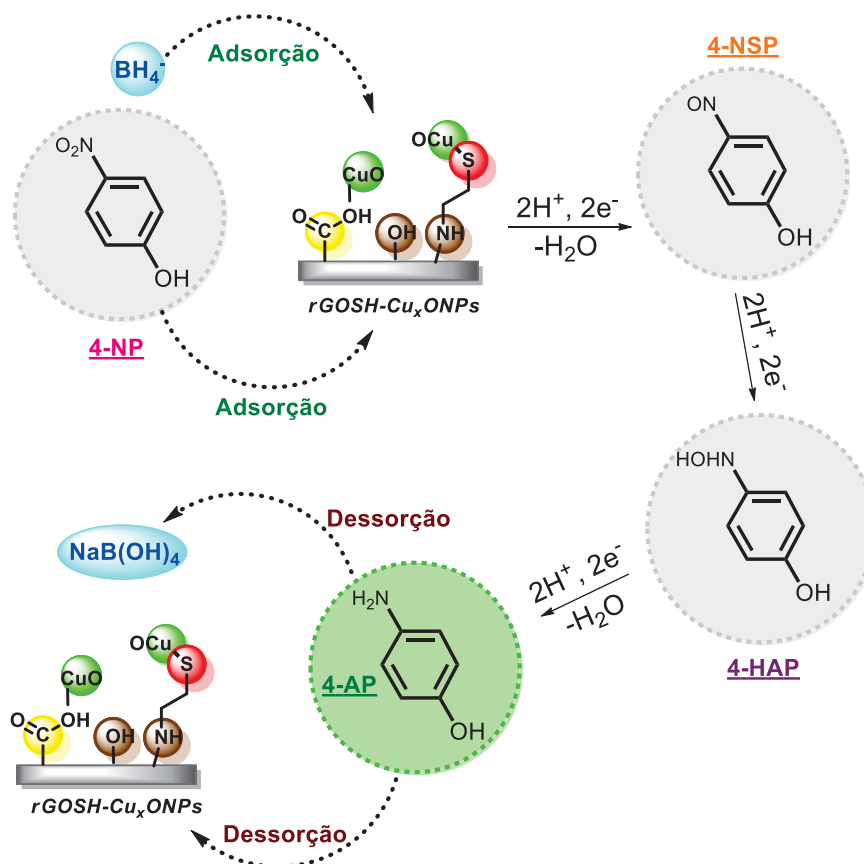
Fonte: Do autor (2024).

Com os dados de tempo na tabela anterior fica clara a superioridade catalítica nesse tipo de reação para o material rGOSH-Cu_xONPs, que obteve êxito em mais situações e em tempos menores. Esse dado levanta questionamentos sobre como o ambiente químico diferenciado desse material acarreta num melhor desempenho nesse tipo de reação e qual seria o mecanismo responsável por essa efetividade.

O mecanismo de redução de 4-NP é proposto em trabalhos anteriores ¹⁴⁶ e relata que a catálise ocorre em duas etapas, uma de adsorção do substrato seguida pela dessorção do produto, que está envolvido pelo catalisador. Na FIGURA 48 abaixo, as moléculas de 4-NP atuam como aceptores de elétrons e íons BH₄⁻ como doadores de elétrons que sofrem difusão e adsorção na superfície do catalisador para formar um complexo híbrido de cobre. Os elétrons são transferidos desse complexo para as moléculas de 4-NP para formar um complexo reativo. O complexo é reduzido para um intermediário 4-nitrosofenol (4-NSP) e depois para o 4-hidroxilaminafenol (4-HAP) devido as nanopartículas de óxido de cobre terem capacidade de vencer a energia cinética dessa reação. Por fim temos a dessorção e a formação do produto de interesse. ⁸⁰

É esperado que o mesmo mecanismo seja observado na redução de 2-NP. Porém, através do espectro mais demorado de redução de 2,4-DNP (rGO-Cu_xONPs 0,5 mol.L⁻¹) nota-se um perfil diferente de redução, com a banda sendo primeiramente deslocada para comprimento de ondas maiores, para depois ocorrer a diminuição de sua absorbância (que está relacionada com o consumo do reagente 2,4-DNP).

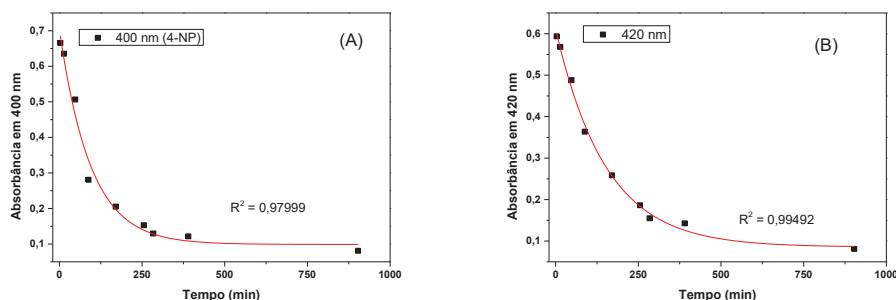
FIGURA 48 - MECANISMO PROPOSTO PARA REAÇÃO DE rGO-Cu_xONPs E rGOSH-Cu_xONPs COM 4-NP.



Fonte: Adaptado de Filiz et al. (2020)⁸⁰.

Sabendo que de acordo com os estudos anteriores realizados nesse projeto o pico observado para 4-NP é em 400 nm e para 2-NP é em 420 nm, foi ajustado um perfil cinético de pseudo-primeira ordem para os reagentes nos dois diferentes comprimentos de onda citados (FIGURA 49). Dessa forma com a partir desse ajuste pode-se propor que 2,4-DNP pode estar sofrendo uma reação de redução seletiva, com um dos grupos nitro ($-\text{NO}_2$) sendo reduzidos a um grupo amina, seguido pela redução do outro grupo. Espera-se que a redução comece pelo grupo nitro na posição para em relação a hidroxila. Isso ocorre porque esse grupo está em uma posição com menor impedimento estérico e pode ser mais acessível a agentes redutores. Após isso, o grupo nitro na posição orto (portanto na verdade teremos a redução de um intermediário 4-amino-2-nitrofenol) pode ser reduzido a uma amina quando em condições favoráveis.

FIGURA 49 - PERFIL CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP RELACIONANDO ABSORBÂNCIA EM (A) 400 nm (B) 420 nm.



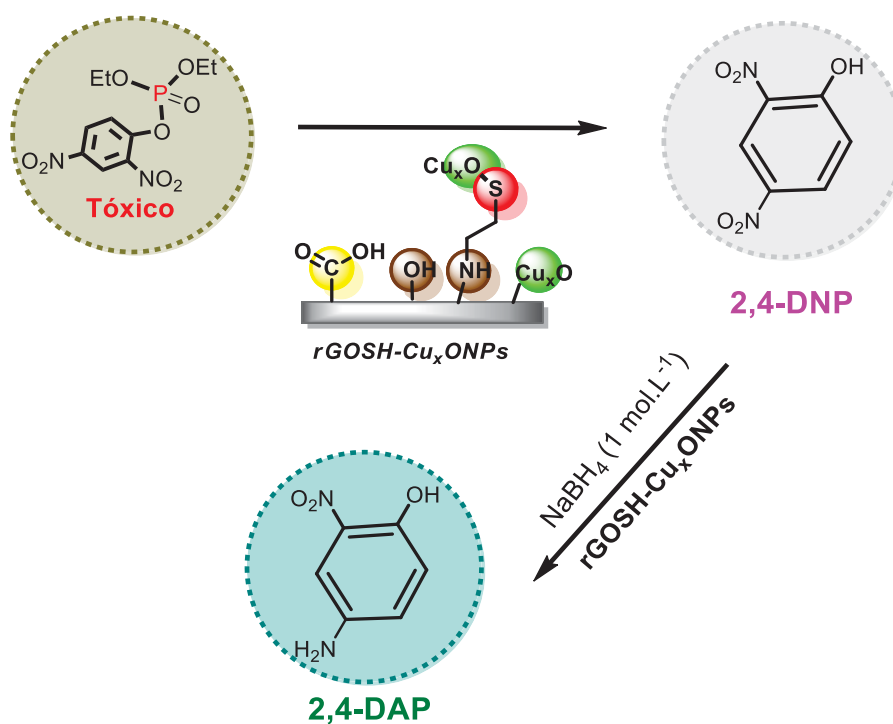
Fonte: Do autor (2025).

A partir do ajuste dos dados de perfil cinético de rGO-Cu_xONPs (0,5 mol.L⁻¹) pode-se obter os valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem de $1,06 \times 10^{-2}$, para o ajuste em 400nm e $0,65 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, para o ajuste em 420 nm. Também é possível verificar as constantes de segunda ordem de 7,06 e 4,39 ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), respectivamente. Essas constantes observadas para rGO-Cu_xONPs se tratam de valores inovadores, se tratando de uma simples funcionalização de GO com NPs metálicas, numa reação de redução de dois grupos nitro e com uma alta constante catalítica.

5.2.2. REAÇÃO COMPLETA DE DESFOSFORILAÇÃO DE DEDNPP E REDUÇÃO DE 2,4-DNP COM GOSH, rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs

Finalmente, com os dados obtidos nos experimentos anteriores foram testados os nanomateriais rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs na reação completa de desforilação do DEDNPP sequente redução dos grupos nitro do produto dessa reação (2,4-DNP) para um produto 2-DAP. Dessa forma obtém-se um produto totalmente atóxico de uma reação com um simulante de um pesticida. Conforme exemplificado na FIGURA 50.

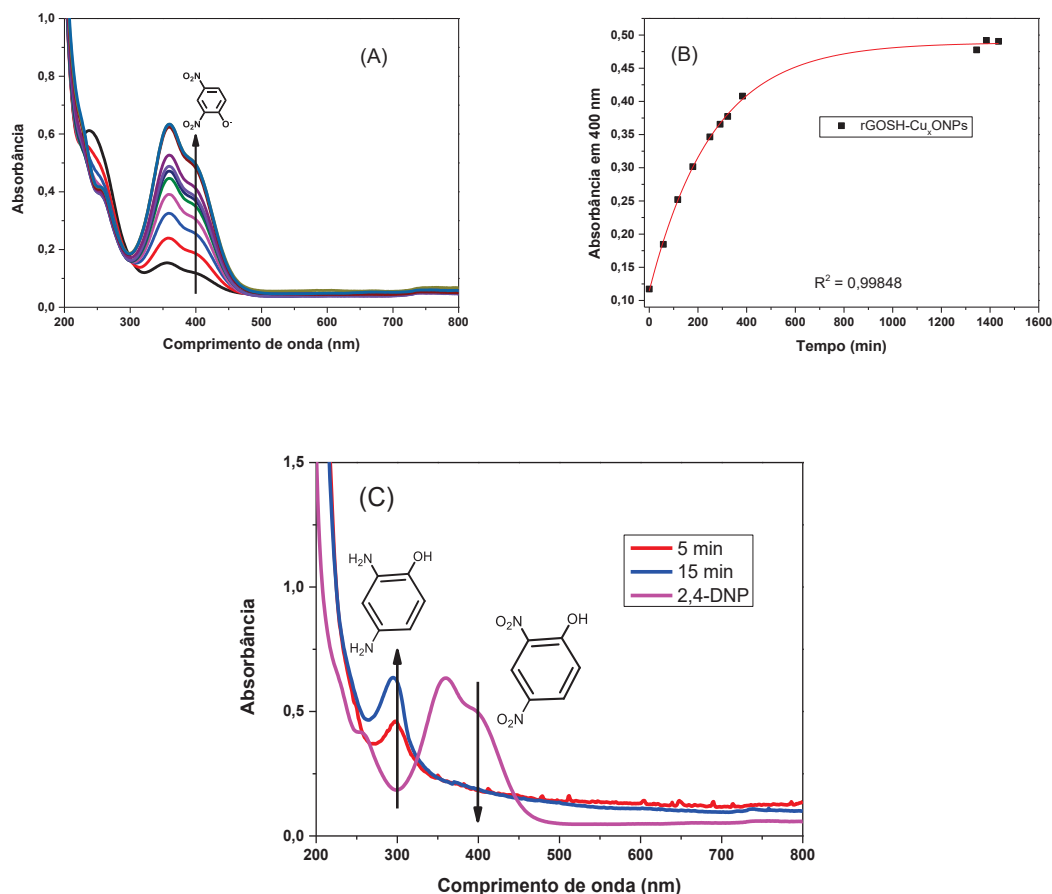
FIGURA 50 - REAÇÃO COMPLETA DE DEDNPP ATÉ 2,4-DAP.



Fonte: Do autor (2024).

A reação é acompanhada por absorção na região do UV-Vis, como pode ser observado na FIGURA 51A, na qual é apresentado o espectro da cinética do $rGOSH-Cu_xONPs$ da reação de degradação do DEDNPP ($rGO-Cu_xONPs$ contido na FIGURA A21). Onde a banda de absorção intensa em 400 nm na região do visível, referente à absorção do produto da reação, o 2,4-DNP é analisada. Com ela, Na FIGURA 51B temos os perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem da reação de desfosforilação do OPs. Após isso, no mesmo eppendorf foi adicionado $NaBH_4$ (1 mol L⁻¹) e foi obtido um espectro (FIGURA 51C) confirmando a evolução da formação do produto (2,4-DAP), indicando a eficiência desse nanocatalisador.

FIGURA 51 - REAÇÃO COMPLETA COM rGOSH-Cu_xONPs, ONDE (A) ESPECTROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP; (B) PERFIL CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO E (C) ESPECTROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP. (COMPORTAMENTO ANÁLOGO PARA rGO-Cu_xONPs).



Fonte: Do autor (2025).

Nesse caso tivemos uma constante catalítica de pseudo primeira ordem de $3,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a reação de desfosforilação, valor similar ao encontrado para o material rGOSH-Cu_xONPs em sua primeira reação com DEDNPP relatada anteriormente nesse trabalho, mostrando que mesmo com a mudança do tampão utilizado a reação continua com eficiência parecida. Após isso, foi realizado a redução do subproduto 2,4-DNP, com a reação ocorrendo em menos de 15 minutos de reação. Nesse caso, também temos uma eficácia semelhante com a observada para a reação do catalisador com 2,4-DNP (sem a primeira etapa de defosforilação). Esses resultados indicam a eficiência do processo completo e a multifuncionalidade dos materiais obtido. Considerando que o potencial de degradação de um pesticida chegando a um produto totalmente atóxico é inovadora e extremamente promissora no cenário mundial atual.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foram sintetizados três nanomateriais, sendo dois deles inéditos e eficientes na reação de desfosforilação do DEDNPP e redução do 4-NP. Dessa forma, seu objetivo foi elucidar como as diferentes rotas de funcionalização são aspectos fundamentais na eficiência da aplicação de um GO funcionalizado, combinando a funcionalização covalente com grupos funcionais do GO e funcionalização não covalente com NPs de óxido de cobre para se obter um nanocatalisador multifuncional, capaz de realizar a neutralização do DEDNPP e redução de nitrofenol.

A rota escolhida via epóxido tem eficácia conhecida pelo grupo de pesquisa e seu sucesso de funcionalização foi comprovada por várias técnicas de caracterização como FTIR, TGA, XPS e MEV/EDS. Já com relação a adição de nanopartículas ao GO, ainda temos poucos estudos com relação a caracterização do GO após esse processo, reiterando a importância deste trabalho. As caracterizações utilizadas possibilitaram a elucidação da presença de uma grande quantidade de óxido de cobre nessas amostras pela alta porcentagem de resíduo no TGA, bandas de Cu-O no FTIR, presença de NPs de óxido de cobre no MEV/EDS, picos de Cu_2O e CuO no DRX, NPs aglomeradas em HRTEM, além de provável redução de GO observada em Raman. Sobre o DRX, foi possível observar que o material rGOSH- Cu_xONPs apresentou somente NPs de CuO , e não uma mistura dos óxidos de cobre, fato extremamente interessante e que pode abrir caminhos para outras aplicações para essa rota de funcionalização no futuro.

Sabendo que as reações de catálise foram realizadas com um análogo de pesticida (o DEDNPP) e que GO não apresenta atividade catalítica significativa, os valores de constante de velocidade obtidos via funcionalização grupos epóxidos e oxigenados do GO foram surpreendentes. Obtendo-se valores de $2,86 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$; $4,06 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ e $2,86 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ para GOSH, rGO- Cu_xONPs e rGOSH- Cu_xONPs , respectivamente. O alto incremento catalítico das amostras com NPs não era o esperado, demonstrando que a funcionalização direcionada na catálise heterogênea ainda necessita de estudos mecanísticos mais abrangentes. Por fim, as técnicas de caracterização (Raman, MEV/EDS e FTIR) após os 5 reusos dos nanocatalisadores provaram que os materiais desempenham efetivamente a função de um catalisador.

Além disso, a reação de redução do 4-NP e 2-NP elucidou a importância das NPs nesse processo, apresentando dados valiosos de como essa reação funciona na presença dessa nanopartícula e a possibilidade real da realização da reação de desfosforilação e sua posterior redução dos grupos nitro ($-\text{NO}_2$) para grupos amina ($-\text{NH}_2$), diminuindo ainda mais sua toxicidade. Através do estudo da reação de redução de 2,4-DNP pode-se perceber como cada grupo nitro em ambientes químicos diferentes são reduzidos em

tempos diferentes. Dessa forma, identificou-se a formação de um intermediário que só depois é reduzido ao 2-DAP esperado.

Dessa maneira, é possível verificar pelos resultados obtidos nesse trabalho que 1) as NPs estão ancoradas no GO e GOSH; 2) O GO provavelmente sofreu leve redução durante as funcionalizações; 3) o aumento de porcentagem de grupos funcionalizados em um nanomaterial não necessariamente aumenta/diminui a velocidade da reação de desfosforilação; 4) como a presença de NPs e concentração de NaBH_4 são um fator determinante na redução do grupo nitro do subproduto 4-NP; 5) o mecanismo de redução de 4-NP e 2-NP é diferente do observado para 2,4-DNP; 6) a detoxificação completa de um OPs em um mesmo meio reacional teve êxito com os nanomateriais rGO-Cu_xONPs e rGOSH-Cu_xONPs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mignolia, T.; da Silva, M.; Alves, R.; Guardania, R.; Schmala, M. In *Estudo de grafenos para processos catalíticos*, Programa Final e Livro de Resumos... Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016.
2. Santos, Y. H.; Martinez, A. H.; Veiga, A. G.; Rocco, M. L. M.; Zarbin, A. J.; Orth, E. S., Neighboring effects on the selective bifunctionalization of graphene oxide for nanocatalytic organophosphate neutralization. *ACS Applied Nano Materials* **2022**, 5 (5), 6001-6012.
3. Lopes, C. V. A.; Albuquerque, G. S. C. d., Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. *Saúde em debate* **2018**, 42 (117), 518-534.
4. Santos, V. M. R. d.; Donnici, C. L.; DaCosta, J. B. N.; Caixeiro, J. M. R., Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. *Química Nova* **2007**, 30, 159-170.
5. Costa, L. G., Toxicology of pesticides: a brief history. In *Toxicology of pesticides: Experimental, clinical and regulatory perspectives*, Springer: 1987; pp 1-10.
6. Minton, N. A.; Murray, V. S., A review of organophosphate poisoning. *Medical toxicology and adverse drug experience* **1988**, 3, 350-375.
7. Brisebois, P. P.; Siaj, M., Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, 8 (5), 1517-1547.
8. da Silva Miguel, E.; de Castro Moraes, D.; Franceschini, S. d. C. C.; Priore, S. E., Histórico do monitoramento e resultados de pesquisas derivadas do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): uma Revisão Integrativa. *Research, Society Development* **2022**, 11 (10), e441111033096-e441111033096.
9. Bassani, D.; da Silva, L. R.; Birk, L.; De Oliveira, F.; de Souza Eller, S. C. W.; Dallegrave, E.; de Oliveira, T. F., Pesticides in Brazil: a viewpoint about the poison law. *Journal of agricultural and food chemistry* **2018**, 66 (46), 12153-12154.
10. Panizzi, S.; Suciu, N. A.; Trevisan, M., Combined ecotoxicological risk assessment in the frame of European authorization of pesticides. *Science of the Total Environment* **2017**, 580, 136-146.
11. Hernandez, A. F.; Gonzalez-Alzaga, B.; Lopez-Flores, I.; Lacasana, M., Systematic reviews on neurodevelopmental and neurodegenerative disorders linked to pesticide exposure: Methodological features and impact on risk assessment. *Environment international* **2016**, 92, 657-679.
12. Misik, J.; Pavlikova, R.; Cabal, J.; Kuca, K. J. D.; toxicology, c., Acute toxicity of some nerve agents and pesticides in rats. *Drug Chem Toxicol* **2015**, 38 (1), 32-36.

13. Gill, J. P. K.; Sethi, N.; Mohan, A.; Datta, S.; Girdhar, M., Glyphosate toxicity for animals. *Environmental chemistry letters* **2018**, *16*, 401-426.
14. Soares, W.; Almeida, R. M. V.; Moro, S., Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública* **2003**, *19* (4), 1117-1127.
15. Yanagisawa, N.; Morita, H.; Nakajima, T.; Okudera, H.; Shimizu, M.; Hirabayashi, H.; Nohara, M.; Midorikawa, Y.; Mimura, S., Sarin poisoning in Matsumoto, Japan. *The lancet* **1995**, *346* (8970), 290-293.
16. Eisenkraft, A.; Falk, A., The use of chemical warfare agents during the Syrian Civil War. In *Chemical Warfare Agents*, CRC Press: 2019; pp 103-121.
17. Vale, J. A.; Marrs, T. C.; Maynard, R. L., Novichok: a murderous nerve agent attack in the UK. *Clinical Toxicology* **2018**, *56* (11), 1093-1097.
18. Alencar, E.; Santana, D., Processo de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil. *Revista Acadêmica Oswaldo Cruz* **2016**.
19. Segundo, J.; Vilar, E. O., Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2016**, *11* (2), 54-57.
20. Mao, H. Y.; Laurent, S.; Chen, W.; Akhavan, O.; Imani, M.; Ashkarran, A. A.; Mahmoudi, M., Graphene: promises, facts, opportunities, and challenges in nanomedicine. *Chemical reviews* **2013**, *113* (5), 3407-3424.
21. Layek, R. K.; Nandi, A. K., A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. *Polymer* **2013**, *54* (19), 5087-5103.
22. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology* **2008**, *3* (9), 563-568.
23. Sagar, R. U. R.; Namvari, M.; Navale, S. T.; Stadler, F. J., Synthesis of scalable and tunable slightly oxidized graphene via chemical vapor deposition. *Journal of colloid and interface science* **2017**, *490*, 844-849.
24. Salvatierra, R. V.; Souza, V. H. R.; Matos, C. F.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G., Graphene chemically synthesized from benzene at liquid-liquid interfaces. *Carbon* **2015**, *93*, 924-932.
25. Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H.; Lee, J. H., Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science* **2012**, *57* (7), 1061-1105.
26. Negreti, M. A. d. P., Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, **2017**. Dissertação de Mestrado.

27. Gao, W.; Alemany, L. B.; L. Ci, and PM Ajayan. *Nature Chem* **2009**, (1), 403.
28. Putri, L. K.; Ng, B.-J.; Tan, K. H.; Lim, F. S.; Ong, W.-J.; Chang, W. S.; Chai, S.-P., Tailoring the properties of oxygenated graphene with different oxidation degrees for noble-metal-free photocatalytic hydrogen evolution. *Catalysis Today* **2018**, 315, 93-102.
29. Xu, T.; Sun, L., Structural defects in graphene. In *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures*, Elsevier: 2018; pp 137-160.
30. Nair, R.; Wu, H.; Jayaram, P. N.; Grigorieva, I. V.; Geim, A. J. S., Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*. **2012**, 335 (6067), 442-444.
31. Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H., PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *Journal of American Chemical Society*. **2008**, 130 (33), 10876-7.
32. Kumar, S.; Bukkitgar, S. D.; Singh, S.; Pratibha; Singh, V.; Reddy, K. R.; Shetti, N. P.; Venkata Reddy, C.; Sadhu, V.; Naveen, S., Electrochemical sensors and biosensors based on graphene functionalized with metal oxide nanostructures for healthcare applications. *ChemistrySelect* **2019**, 4 (18), 5322-5337.
33. Shetti, N. P.; Malode, S. J.; Nayak, D. S.; Bagihalli, G. B.; Reddy, K. R.; Ravindranadh, K.; Reddy, C. V., A novel biosensor based on graphene oxide-nanoclay hybrid electrode for the detection of Theophylline for healthcare applications. *Microchemical Journal* **2019**, 149, 103985.
34. Feng, Y.; Wang, Z.; Zhang, R.; Lu, Y.; Huang, Y.; Shen, H.; Lv, X.; Liu, J., Anti-fouling graphene oxide based nanocomposites membrane for oil-water emulsion separation. *Water and Science Technology*. **2018**, 77 (5-6), 1179-1185.
35. Liu, J.; Xue, Y.; Gao, Y.; Yu, D.; Durstock, M.; Dai, L., Hole and electron extraction layers based on graphene oxide derivatives for high-performance bulk heterojunction solar cells. *Advanced Materials* **2012**, 24 (17), 2228-2233.
36. Cakici, M.; Kakarla, R. R.; Alonso-Marroquin, F., Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like MnO₂ structured electrodes. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 309, 151-158.
37. 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 Applied Nano Materials* **2022**.
38. Rana, V. K.; Choi, M. C.; Kong, J. Y.; Kim, G. Y.; Kim, M. J.; Kim, S. H.; Mishra, S.; Singh, R. P.; Ha, C. S., Synthesis and drug-delivery behavior of chitosan-functionalized graphene oxide hybrid nanosheets. *Engineering Macromolecular Materials* **2011**, 296 (2), 131-140.

39. Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S., Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (2), 832-842.
40. Smaniotto, A., Obtenção, caracterização e funcionalização seletiva de óxido de grafeno com espécies sulfuradas e fragmentos orgânicos. Universidade Federal de Santa Catarina. **2015**. Tese de Doutorado.
41. Feitosa, J. P. M., Funcionalização covalente e não covalente de nanotubos de carbono. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. **2009**. Dissertação de Mestrado.
42. Yu, W.; Sisi, L.; Haiyan, Y.; Jie, L., Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC advances* **2020**, *10* (26), 15328-15345.
43. Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H., Carbocatalysis by graphene-based materials. *Chemical reviews* **2014**, *114* (12), 6179-6212.
44. Basiuk, V. A.; Alzate-Carvajal, N.; Henao-Holguín, L. V.; Rybak-Akimova, E. V.; Basiuk, E. V., Coordination functionalization of graphene oxide with tetraazamacrocyclic complexes of nickel (II): generation of paramagnetic centers. *Applied Surface Science* **2016**, *371*, 16-27.
45. Wen, Y.; Xing, F.; He, S.; Song, S.; Wang, L.; Long, Y.; Li, D.; Fan, C., A graphene-based fluorescent nanoprobe for silver (I) ions detection by using graphene oxide and a silver-specific oligonucleotide. *Chemical communications* **2010**, *46* (15), 2596-2598.
46. Cocchi, C.; Prezzi, D.; Ruini, A.; Caldas, M. J.; Molinari, E., Electronics and optics of graphene nanoflakes: edge functionalization and structural distortions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (33), 17328-17335.
47. Yin, T.; Liu, J.; Zhao, Z.; Zhao, Y.; Dong, L.; Yang, M.; Zhou, J.; Huo, M., Redox sensitive hyaluronic acid-decorated graphene oxide for photothermally controlled tumor-cytoplasm-selective rapid drug delivery. *Advanced Functional Materials* **2017**, *27* (14), 1604620.
48. Chen, W.-H.; Chen, Q.-W.; Chen, Q.; Cui, C.; Duan, S.; Kang, Y.; Liu, Y.; Liu, Y.; Muhammad, W.; Shao, S., Biomedical polymers: synthesis, properties, and applications. *Science China Chemistry* **2022**, *65* (6), 1010-1075.
49. Sun, X.; Liu, Z.; Welsher, K.; Robinson, J. T.; Goodwin, A.; Zaric, S.; Dai, H. J. N. r., Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano research*. **2008**, *1*, 203-212.
50. Gonçalves, M. G.; Costa, V. O.; Martinez, A. H.; Régner, B. M.; Gomes, G. C.; Zarbin, A. J.; Orth, E. S., Functionalization of Graphene Oxide via Epoxide Groups: A Comprehensive Look at Synthetic Routes and Challenges. *Frontiers in Carbon*. **2024**. *3*, 1393077.

51. Zhang, B.; Chen, Y.; Xu, L.; Zeng, L.; He, Y.; Kang, E. T.; Zhang, J. J. J. o. P. S. P. A. P. C., Growing poly (N-vinylcarbazole) from the surface of graphene oxide via RAFT polymerization. *Journal of Polymer Science*. **2011**, *49* (9), 2043-2050.
52. Collins, W. R.; Lewandowski, W.; Schmois, E.; Walish, J.; Swager, T. M., Claisen rearrangement of graphite oxide: a route to covalently functionalized graphenes. *Angewandte Chemie*. **2011**, Int. Ed., *50*: 8848-8852.
53. Dreyer, D. R.; Todd, A. D.; Bielawski, C. W. J. C. S. R., Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*. **2014**, *43* (15), 5288-5301.
54. Kasprzak, A.; Zuchowska, A.; Poplawska, M., Functionalization of graphene: does the organic chemistry matter? *Beilstein journal of organic chemistry* **2018**, *14* (1).
55. Fallah-Mehrjardi, M.; Kiasat, A. R.; Niknam, K., Nucleophilic ring-opening of epoxides: trends in β -substituted alcohols synthesis. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2018**, *15*, 2033-2081.
56. Thomas, H. R.; Marsden, A. J.; Walker, M.; Wilson, N. R.; Rourke, J. P., Sulfur-functionalized graphene oxide by epoxide ring-opening. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (29), 7613-7618.
57. Taniguchi, T.; Kurihara, S.; Tateishi, H.; Hatakeyama, K.; Koinuma, M.; Yokoi, H.; Hara, M.; Ishikawa, H.; Matsumoto, Y., pH-driven, reversible epoxy ring opening/closing in graphene oxide. *Carbon* **2015**, *84*, 560-566.
58. Javidparvar, A. A.; Naderi, R.; Ramezanzadeh, B., L-cysteine reduced/functionalized graphene oxide application as a smart/control release nanocarrier of sustainable cerium ions for epoxy coating anti-corrosion properties improvement. *Journal of hazardous materials* **2020**, *389*, 122135.
59. Piñeiro-García, A.; Vega-Díaz, S. M.; Tristán, F.; Meneses-Rodríguez, D.; Labrada-Delgado, G. J.; Semetey, V., New insights in the chemical functionalization of graphene oxide by thiol-ene Michael addition reaction. *FlatChem* **2021**, *26*, 100230.
60. Collins, W. R.; Schmois, E.; Swager, T. M., Graphene oxide as an electrophile for carbon nucleophiles. *Chemical communications* **2011**, *47* (31), 8790-8792.
61. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S., *Organic chemistry*. Oxford University Press, USA: 2012.
62. Rourke, J. P.; Pandey, P. A.; Moore, J. J.; Bates, M.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Wilson, N. R. J. A. C. I. E., The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angewandte Chemie*. **2011**, *50* (14), 3173-3177.
63. Vacchi, I. A.; Guo, S.; Raya, J.; Bianco, A.; Ménard-Moyon, C., Strategies for the controlled covalent double functionalization of graphene oxide. *Chemistry—A European Journal*. **2020**, *26* (29), 6591-6598.

64. Guo, S.; Nishina, Y.; Bianco, A.; Ménard-Moyon, C. J. A. C. I. E., A flexible method for covalent double functionalization of graphene oxide. *Angewandte Chemie*. **2020**, 59 (4), 1542-1547.
65. Ramirez-Soria, E. H.; León-Silva, U.; Lara-Ceniceros, T. E.; Bazán-Díaz, L.; Advíncula, R. C.; Bonilla-Cruz, J., Graphene oxide bifunctionalized with NH₂/NH₃⁺ and their outstanding-performance against corrosion. *Applied Surface Science* **2021**, 561, 150048.
66. Blaskiewicz, S. F.; Endo, W. G.; Zarbin, A. J. G.; Orth, E. S., Magnetic nanocatalysts derived from carbon nanotubes functionalized with imidazole: towards pesticide degradation. *Applied catalysis B: environmental* **2020**, 264, 118496.
67. Hostert, L.; Zarbin, A. J.; Orth, E. S., Hydroxamic acid-functionalized graphene thin films as nanocatalysts towards organophosphate degradation. *Journal of Physics: Materials* **2020**, 3 (3), 034003.
68. Orth, E. S.; Fonsaca, J. E.; Domingues, S. H.; Mehl, H.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J., Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites. *Carbon* **2013**, 61, 543-550.
69. Wang, X.; Huang, P.; Feng, L.; He, M.; Guo, S.; Shen, G.; Cui, D., Green controllable synthesis of silver nanomaterials on graphene oxide sheets via spontaneous reduction. *Rsc Advances* **2012**, 2 (9), 3816-3822.
70. Kaniyoor, A.; Jafri, R. I.; Arockiadoss, T.; Ramaprabhu, S., Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor. *Nanoscale* **2009**, 1 (3), 382-386.
71. Shen, J.; Shi, M.; Li, N.; Yan, B.; Ma, H.; Hu, Y.; Ye, M., Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano research* **2010**, 3, 339-349.
72. Akhavan, O.; Tohidi, H.; Moshfegh, A., Synthesis and electrochromic study of sol-gel cuprous oxide nanoparticles accumulated on silica thin film. *Thin Solid Films* **2009**, 517 (24), 6700-6706.
73. Kumar, R. V.; Diamant, Y.; Gedanken, A., Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chemistry of Materials* **2000**, 12 (8), 2301-2305.
74. Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Mir, N., Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron* **2008**, 27 (17), 3514-3518.
75. Huang, H.; Yan, F.; Kek, Y.; Chew, C.; Xu, G.; Ji, W.; Oh, P.; Tang, S., Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper nanoparticles. *Langmuir* **1997**, 13 (2), 172-175.

76. Sarkar, D.; Zhou, X.; Tannous, A.; Louie, M.; Leung, K., Growth of self-assembled copper nanostructure on conducting polymer by electrodeposition. *Solid State Communications* **2003**, *125* (7-8), 365-368.
77. Ali Soomro, R.; Tufail Hussain Sherazi, S.; Memon, N.; Raza Shah, M.; Hussain Kalwar, N.; Richard Hallam, K.; Shah, A., Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis. *Advanced Materials Letters* **2014**, *5* (4), 191-198.
78. Mehl, H.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G., Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid-liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates. *Journal of colloid interface science* **2015**, *438*, 29-38.
79. Ramos, M. K.; Zarbin, A. J., Graphene/copper oxide nanoparticles thin films as precursor for graphene/copper hexacyanoferrate nanocomposites. *Applied Surface Science* **2020**, *515*, 146000.
80. Filiz, B. C., The role of catalyst support on activity of copper oxide nanoparticles for reduction of 4-nitrophenol. *Advanced Powder Technology* **2020**, *31* (9), 3845-3859.
81. Fonsaca, J. E.; Elías, A. L.; Domingues, S. H.; Oliveira, M. M.; Endo, M.; Orth, E. S.; Terrones, M.; Zarbin, A. J., Graphene nanoribbons inducing cube-shaped Ag nanoparticle assemblies. *J Carbon* **2015**, *93*, 800-811.
82. Guo, S.; Garaj, S.; Bianco, A.; Ménard-Moyon, C., Controlling covalent chemistry on graphene oxide. *Nature Reviews Physics* **2022**, 1-16.
83. Picard, B.; Chataigner, I.; Maddaluno, J.; Legros, J., Introduction to chemical warfare agents, relevant simulants and modern neutralisation methods. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2019**, *17* (27), 6528-6537.
84. Yang, X.; Wang, Y.; Huang, X.; Ma, Y.; Huang, Y.; Yang, R.; Duan, H.; Chen, Y., Multi-functionalized graphene oxide based anticancer drug-carrier with dual-targeting function and pH-sensitivity. *Journal of materials chemistry* **2011**, *21* (10), 3448-3454.
85. Maktedar, S. S.; Mehetre, S. S.; Avashthi, G.; Singh, M., In situ sonochemical reduction and direct functionalization of graphene oxide: A robust approach with thermal and biomedical applications. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *34*, 67-77.
86. Xiang, Z.; Dai, Q.; Chen, J. F.; Dai, L., Edge functionalization of graphene and two-dimensional covalent organic polymers for energy conversion and storage. *Advanced Materials* **2016**, *28* (29), 6253-6261.
87. Polshettiwar, V.; Varma, R. S., Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry* **2010**, *12* (5), 743-754.
88. Aditya, T.; Jana, J.; Singh, N. K.; Pal, A.; Pal, T., Remarkable facet selective reduction of 4-nitrophenol by morphologically tailored (111) faceted Cu₂O nanocatalyst. *ACS omega* **2017**, *2* (5), 1968-1984.

89. Moresco, M. A.; Falchi, P. P.; Ferreira, E. d. S.; Silva, D. C.; Barreto-Rodrigues, M., Aplicação de carepa de aço para degradação de 2, 4-dinitrofenol por meio de sistema de oxidação avançada do tipo Fenton. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2021**, 26 (2), 201-210.
90. Najafi, M.; Azizian, S., Catalytic reduction of 4-nitrophenol on the surface of copper/copper oxide nanoparticles: a kinetics study. *Applied Nanoscience* **2020**, 10 (10), 3827-3837.
91. Kansal, S.; Singh, P.; Biswas, S.; Chowdhury, A.; Mandal, D.; Priya, S.; Singh, T.; Chandra, A., Superior-catalytic performance of Ni–Co layered double hydroxide nanosheets for the reduction of p-nitrophenol. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, 48 (56), 21372-21382.
92. Cyganowski, P.; Wolska, J., Nanocomposite membranes with Au nanoparticles for dialysis-based catalytic reduction-separation of nitroaromatic compounds. *Reactive and Functional Polymers* **2022**, 170, 105119.
93. Patil, D.; Manjanna, J.; Chikkamath, S.; Uppar, V.; Chougala, M., Facile synthesis of stable Cu and CuO particles for 4-nitrophenol reduction, methylene blue photodegradation and antibacterial activity. *Journal of Hazardous Materials Advances* **2021**, 4, 100032.
94. Kästner, C.; Thünemann, A. F., Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver nanoparticles with adjustable activity. *Langmuir* **2016**, 32 (29), 7383-7391.
95. He, G.; Liu, W.; Sun, X.; Chen, Q.; Wang, X.; Chen, H., Fe₃O₄@ graphene oxide composite: A magnetically separable and efficient catalyst for the reduction of nitroarenes. *Materials Research Bulletin* **2013**, 48 (5), 1885-1890.
96. Bilgicli, H. G.; Burhan, H.; Diler, F.; Cellat, K.; Kuyuldar, E.; Zengin, M.; Sen, F., Composites of palladium nanoparticles and graphene oxide as a highly active and reusable catalyst for the hydrogenation of nitroarenes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, 296, 110014.
97. Arora, N.; Mehta, A.; Mishra, A.; Basu, S., 4-Nitrophenol reduction catalysed by Au-Ag bimetallic nanoparticles supported on LDH: Homogeneous vs. heterogeneous catalysis. *Applied Clay Science* **2018**, 151, 1-9.
98. Khalil, M. T.; Zhang, P.; Han, G.; Wu, X.; Li, B.; Xiao, M., Green Synthesis of gold nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol and methylene blue for sustainable development. *Sustainable Polymer & Energy* **2024**, 2 (1), 10002.
99. Formenti, M.; Blasi, D.; Cariati, E.; Carlucci, L.; Forni, A.; Giannini, C.; Guidotti, M.; Econdi, S.; Malpicci, D.; Marinotto, D., Pyrene-substituted cyclic triimidazole: An appealing and versatile luminescent scaffold for explosive detection. *Dyes and Pigments* **2022**, 206, 110637.

100. Kurtan, U.; Amir, M.; Yıldız, A.; Baykal, A. Synthesis of magnetically recyclable MnFe₂O₄@ SiO₂@ Ag nanocatalyst: its high catalytic performances for azo dyes and nitro compounds reduction. *Applied Surface Science* **2016**, 376, 16-25.
101. Moss, R. A.; Ihara, Y. J. T. J. o. O. C., Cleavage of phosphate esters by hydroxyl-functionalized micellar and vesicular reagents. *The Journal of Organic Chemistry*. **1983**, 48 (4), 588-592.
102. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society* **1958**, 80 (6), 1339-1339.
103. Chen, J.; Zhang, Y.; Zhang, M.; Yao, B.; Li, Y.; Huang, L.; Li, C.; Shi, G., Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. *Chemical science* **2016**, 7 (3), 1874-1881.
104. Orth, E. S.; Ferreira, J. G.; Fonsaca, J. E.; Blaskiewicz, S. F.; Domingues, S. H.; Dasgupta, A.; Terrones, M.; Zarbin, A. J., pKa determination of graphene-like materials: Validating chemical functionalization. *Journal of colloid and interface science* **2016**, 467, 239-244.
105. Yang, K.; Chen, B.; Zhu, X.; Xing, B., Aggregation, adsorption, and morphological transformation of graphene oxide in aqueous solutions containing different metal cations. *Environmental science technology* **2016**, 50 (20), 11066-11075.
106. Ferreira, C. M.; Ramos, M. K.; Zarbin, A. J., Metal Cation-Modified Graphene Oxide as Precursor for Advanced Materials: Thin Films of Graphene/Prussian Blue Analogues. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2021**, 2021 (33), 3373-3384.
107. Klímová, K. i.; Pumera, M.; Luxa, J.; Jankovský, O. e.; Sedmidubský, D.; Matějková, S.; Sofer, Z. k., Graphene oxide sorption capacity toward elements over the whole periodic table: A comparative study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120 (42), 24203-24212.
108. Solodov, A. N.; Shayimova, J.; Amirov, R. R.; Dimiev, A. M., Binding modes of Fe (III) with graphene oxide in aqueous solutions. Competition with Sr²⁺, Cs⁺, Na⁺ ions and Fe (III) chelators. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, 302, 112461.
109. Amirov, R. R.; Shayimova, J.; Nasirova, Z.; Solodov, A.; Dimiev, A. M., Analysis of competitive binding of several metal cations by graphene oxide reveals the quantity and spatial distribution of carboxyl groups on its surface. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, 20 (4), 2320-2329.
110. Țucureanu, V.; Matei, A.; Avram, A. M., FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry* **2016**, 46 (6), 502-520.
111. Lefez, B.; Souchet, R.; Kartouni, K.; Lenglet, M., Infrared reflection study of CuO in thin oxide films. *Thin Solid Films* **1995**, 268 (1-2), 45-48.

112. Pendashteh, A.; Mousavi, M. F.; Rahmanifar, M. S., Fabrication of anchored copper oxide nanoparticles on graphene oxide nanosheets via an electrostatic coprecipitation and its application as supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2013**, *88*, 347-357.
113. Ragavan, K.; Rastogi, N. K., Graphene–copper oxide nanocomposite with intrinsic peroxidase activity for enhancement of chemiluminescence signals and its application for detection of Bisphenol-A. *Sensors Actuators B: Chemical* **2016**, *229*, 570-580.
114. Domingues, S. H.; Salvatierra, R. V.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. *Chemical communications* **2011**, *47* (9), 2592-2594.
115. Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Raman spectroscopy in graphene. *Physics reports* **2009**, *473* (5-6), 51-87.
116. Domingues, S. H., Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. Universidade Federal do Paraná, **2013**. Dissertação de Mestrado.
117. Mehl, H.; Matos, C. F.; Neiva, E. G.; Domingues, S. H.; Zarbin, A. J., The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. *Química Nova* **2014**, *37*, 1639-1645.
118. Childres, I.; Jauregui, L. A.; Park, W.; Cao, H.; Chen, Y. P., Raman spectroscopy of graphene and related materials. *New developments in photon materials research* **2013**, *1*, 1-20.
119. McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K., Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials* **2007**, *19* (18), 4396-4404.
120. Farivar, F.; Yap, P. L.; Hassan, K.; Tung, T. T.; Tran, D. N.; Pollard, A. J.; Losic, D., Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. *Carbon* **2021**, *179*, 505-513.
121. Orth, E. S.; Ferreira, J. G.; Fonsaca, J. E.; Blaskiewicz, S. F.; Domingues, S. H.; Dasgupta, A.; Terrones, M.; Zarbin, A. J., pKa determination of graphene-like materials: Validating chemical functionalization. *Journal of colloid interface science* **2016**, *467*, 239-244.
122. Dai, Y.; Sun, Y.; Yao, J.; Ling, D.; Wang, Y.; Long, H.; Wang, X.; Lin, B.; Zeng, T. H.; Sun, Y., Graphene-wrapped TiO₂ nanofibers with effective interfacial coupling as ultrafast electron transfer bridges in novel photoanodes. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (4), 1060-1067.
123. Farivar, F.; Yap, P. L.; Karunagaran, R. U.; Losic, D., Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials: effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters. *C Journal*. **2021**, *7* (2), 41.

124. Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S., Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science* **2011**, *56* (8), 1178-1271.
125. Mehl, H.; Matos, C. F.; Neiva, E. G.; Domingues, S. H.; Zarbin, A. J., Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Química Nova* **2014**, *37*, 1639-1645.
126. Fonsaca, J. E.; Elías, A. L.; Domingues, S. H.; Oliveira, M. M.; Endo, M.; Orth, E. S.; Terrones, M.; Zarbin, A. J., Graphene nanoribbons inducing cube-shaped Ag nanoparticle assemblies. *Carbon* **2015**, *93*, 800-811.
127. Ju, H.-M.; Huh, S. H.; Choi, S.-H.; Lee, H.-L., Structures of thermally and chemically reduced graphene. *Materials Letters* **2010**, *64* (3), 357-360.
128. Gusain, R.; Kumar, P.; Sharma, O. P.; Jain, S. L.; Khatri, O. P., Reduced graphene oxide–CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 352-362.
129. Wang, F.; Wen, Z.; Shen, C.; Wu, X.; Liu, J., Synthesis of α -MnO₂ nanowires modified by Co₃O₄ nanoparticles as a high-performance catalyst for rechargeable Li–O₂ batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (2), 926-931.
130. Sarkar, C.; Dolui, S. K., Synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite and its enhanced catalytic activity towards reduction of 4-nitrophenol. *RSC advances* **2015**, *5* (75), 60763-60769.
131. Yan, X.-Y.; Tong, X.-L.; Zhang, Y.-F.; Han, X.-D.; Wang, Y.-Y.; Jin, G.-Q.; Qin, Y.; Guo, X.-Y., Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Chemical Communications* **2012**, *48* (13), 1892-1894.
132. Yang, H.; Ouyang, J.; Tang, A.; Xiao, Y.; Li, X.; Dong, X.; Yu, Y., Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles. *Materials Research Bulletin* **2006**, *41* (7), 1310-1318.
133. Reddy, K. R.; Sin, B. C.; Yoo, C. H.; Park, W.; Ryu, K. S.; Lee, J.-S.; Sohn, D.; Lee, Y., A new one-step synthesis method for coating multi-walled carbon nanotubes with cuprous oxide nanoparticles. *Scripta Materialia* **2008**, *58* (11), 1010-1013.
134. Orth, E. S.; Fonsaca, J. E.; Almeida, T. G.; Domingues, S. H.; Ferreira, J. G.; Zarbin, A. J., Functionalized graphene oxide as a nanocatalyst in dephosphorylation reactions: pursuing artificial enzymes. *Chemical Communications* **2014**, *50* (69), 9891-9894.
135. Santos, Y. H.; Martinez, A. H.; Veiga, A. G.; Rocco, M. L. M.; Zarbin, A. J.; Orth, E. S., Site-selective Mono-and Bifunctionalization of Graphene Oxide: Screening Nanocatalysts for Organophosphate Degradation. *ChemCatChem* **2024**, *16* (3), e202301440.

136. Viana, M. M.; Lima, M. C.; Forsythe, J. C.; Gangoli, V. S.; Cho, M.; Cheng, Y.; Silva, G. G.; Wong, M. S.; Caliman, V., Facile graphene oxide preparation by microwave-assisted acid method. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, 26 (5), 978-984.
137. Galdino, N. M., Síntese de novos materiais de óxido de grafeno funcionalizado para aplicação como biossensores colorimétricos na determinação de colesterol total. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **2020**. Tese de Doutorado.
138. Al-Gaashani, R.; Najjar, A.; Zakaria, Y.; Mansour, S.; Atieh, M., XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International* **2019**, 45 (11), 14439-14448.
139. Odio, O.; Lartundo-Rojas, L.; Santiago-Jacinto, P.; Martínez, R.; Reguera, E., Sorption of gold by naked and thiol-capped magnetite nanoparticles: an XPS approach. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (5), 2776-2791.
140. Takarada, W. H.; Ferreira, J. G.; Riegel-Vidotti, I. C.; Orth, E. S., Functionalization of gum arabic derivatives for catalytic neutralization of organophosphates. *Reactive and Functional Polymers* **2022**, 181, 105422.
141. Fonsaca, J. E.; Hostert, L.; Orth, E. S.; Zarbin, A. J., Tailoring multifunctional graphene-based thin films: from nanocatalysts to SERS substrates. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5 (20), 9591-9603.
142. Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. M., Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120 (19), 4877-4878.
143. Hostert, L.; Blaskiewicz, S. F.; Fonsaca, J. E.; Domingues, S. H.; Zarbin, A. J.; Orth, E. S., Imidazole-derived graphene nanocatalysts for organophosphate destruction: Powder and thin film heterogeneous reactions. *Journal of Catalysis* **2017**, 356, 75-84.
144. Vieira, T. A., Redução eletroquímica do óxido de grafeno utilizando sistemas de análise por injeção em batelada. *Tese* **2019**.
145. Bromberg, L.; Chen, L.; Chang, E. P.; Wang, S.; Hatton, T. A., Reactive silver and cobalt nanoparticles modified with fatty acid ligands functionalized by imidazole derivatives. *Chemistry of Materials* **2010**, 22 (18), 5383-5391.
146. Mandlimath, T. R.; Gopal, B., Catalytic activity of first row transition metal oxides in the conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, 350 (1-2), 9-15.
147. Thawarkar, S. R.; Thombare, B.; Munde, B. S.; Khupse, N. D., Kinetic investigation for the catalytic reduction of nitrophenol using ionic liquid stabilized gold nanoparticles. *RSC advances* **2018**, 8 (67), 38384-38390.

ANEXOS – TABELAS, FIGURAS E IMAGENS COMPLEMENTARES

• FIGURAS

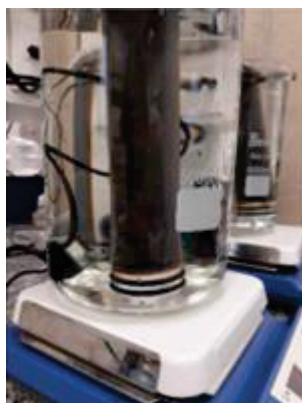
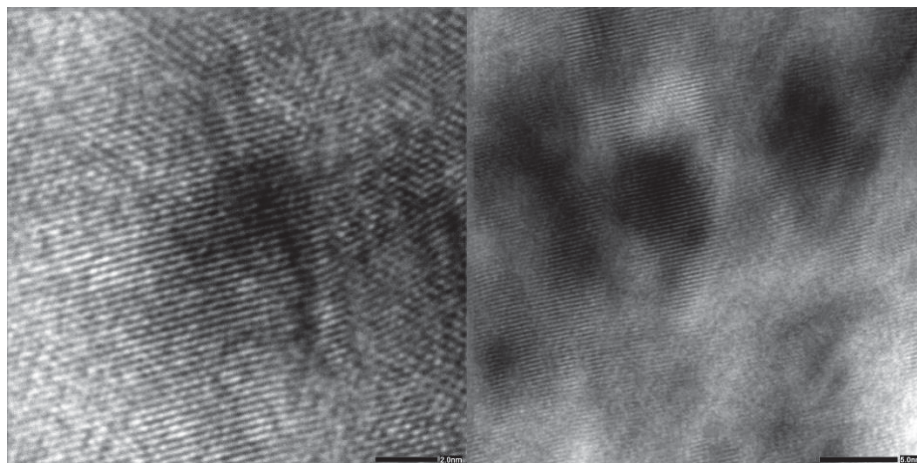
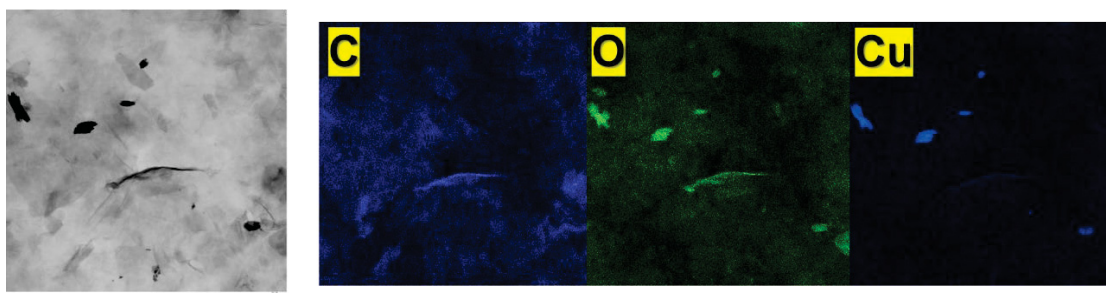
FIGURA A1 – APARATO DE REALIZAÇÃO DA DIÁLISE.....	116
FIGURA A2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO DE rGO-Cu _x ONPs.....	116
FIGURA A3 - EDS DE rGO-Cu _x ONPs.....	116
FIGURA A4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE GO, GOSH, rGO-Cu _x ONPs E rGOSH-Cu _x ONPs.	117
FIGURA A5 - ESPECTROCOPIA RAMAN DE rGO-Cu _x ONPs (LASER DE 633 NM).....	118
FIGURA A6 - PERFIS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE RECICLAGEM DO NANOMATERIAL GOSH (4 CICLOS RESTANTES) ATUANDO NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.....	120
FIGURA A7 - PERFIS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE RECICLAGEM DO NANOMATERIAL rGO-Cu _x ONPs (4 CICLOS RESTANTES) ATUANDO NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.....	121
FIGURA A8 - PERFIS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE RECICLAGEM DO NANOMATERIAL rGOSH-Cu _x ONPs (4 CICLOS RESTANTES) ATUANDO NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.....	122
FIGURA A9 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL rGOSH-Cu _x ONPs (0,1 mol L ⁻¹ de NaBH ₄)	122
FIGURA A10 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL rGOSH-Cu _x ONPs (0,5 mol L ⁻¹ de NaBH ₄)	123
FIGURA A11 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu _x ONPs (0,5 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	123
FIGURA A12 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu _x ONPs (1 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	124
FIGURA A13 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL GOSH (1 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	124
FIGURA A14 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2-NP COM O NANOMATERIAL GOSH (1 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	125

FIGURA A15 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2-NP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu _x ONPs (1 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	125
FIGURA A16 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL GOSH (1 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	126
FIGURA A17 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL GOSH (0,5 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	126
FIGURA A18 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu _x ONPS (1 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	127
FIGURA A19 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL rGOSH-Cu _x ONPs (0,5 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	127
FIGURA A20 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu _x ONPs (0,5 mol L ⁻¹ de NaBH ₄).	128
FIGURA A21 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO COMPLETA DE DEDNPP ATÉ DAP – rGO-Cu _x ONPs (1 mol L ⁻¹ de NaBH ₄)	128

- TABELAS

TABELA A1 - MAPEAMENTO EDS DE rGO-Cu _x ONPs NO HRTEM.	116
TABELA A2 - PORCENTAGEM DE ELEMENTOS PARA OS NANOMATERIAIS GO E GOSH NO XPS.	118

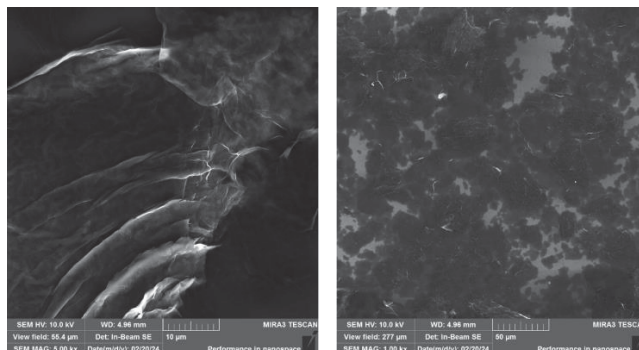
FIGURA A1 – APARATO DE REALIZAÇÃO DA DIÁLISE.

FIGURA A2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO DE rGO-Cu_xONPs.FIGURA A3. EDS DE rGO-Cu_xONPs.TABELA A1 – MAPEAMENTO EDS DE rGO-Cu_xONPs.

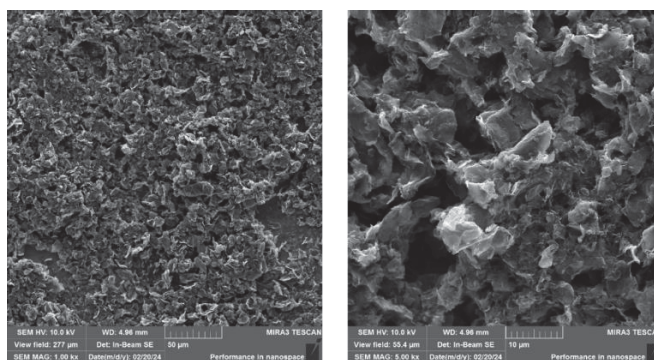
Amostra	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Enxofre (%)	Cobre (%)
rGO-Cu _x ONPs	52,3	27,3	-	18,2

FIGURA A4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE GO, GOSH, rGO-Cu_xONPs E rGOSH-Cu_xONPs.

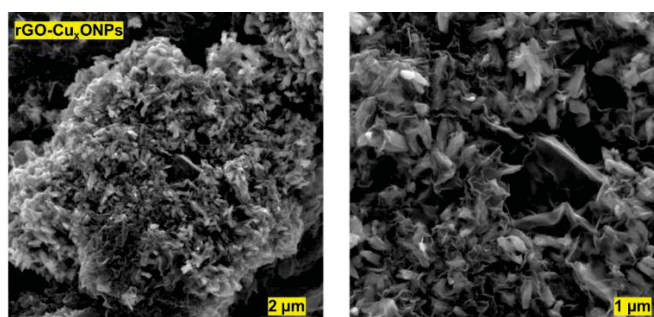
GO



GOSH



rGO-Cu_xONPs



rGOSH-Cu_xONPs

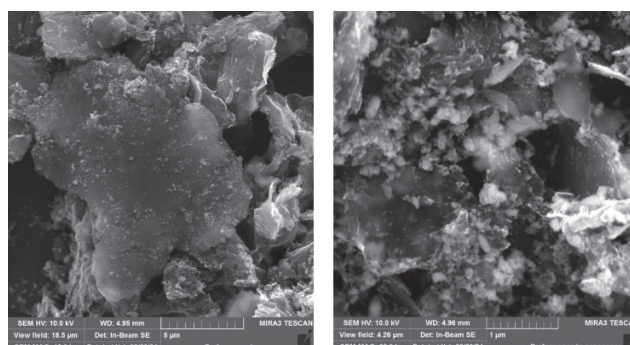


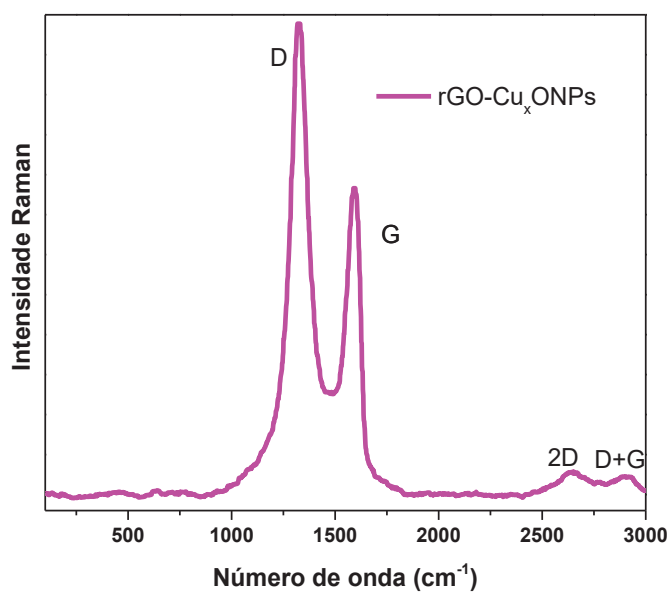
FIGURA A5. ESPECTROCOPIA RAMAN DE rGO-Cu_xONPs (LASER DE 633 NM).

TABELA A2. PORCENTAGEM DE ELEMENTOS PARA OS NANOMATERIAIS GO E GOSH NO XPS.

	GO %	GOSH %
C 1s	73,77	74,72
O 1s	26,23	14,83
N 1s	1,41	5,47
S 2p	0,73	4,99
Ca 2p	0,65	
Na 1s	0,52	

DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

Os perfis cinéticos foram ajustados de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem para os produtos. Para a dedução foi utilizado das equações de velocidade de reações (Equação 1 e Equação 2).

$$v = \frac{d[OP]}{dt}$$

Equação 1

$$v = -k_{obs}[OP]$$

Equação 2

$$\frac{d[OP]}{dt} = -k_{obs}[OP]$$

Equação 3

$$\int_{[OP]_0}^{[OP]} \frac{1}{[OP]} d[OP] = - \int_0^t k_{obs} dt$$

Equação 4

Equação 5

$$\ln\left(\frac{[OP]}{[OP]_0}\right) = -k_{obs}t$$

Equação 6

$$[OP] = [OP]_0 e^{-k_{obs}t}$$

Na qual, $[OP]$ = concentração do organofosforado, $[OP]_0$ = concentração do organofosforado inicial, t = tempo e k_{obs} = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. Porém, nesse caso, tem-se a equação de pseudo-primeira ordem para o consumo dos reagentes.

Para dedução da equação de pseudo-primeira ordem da formação do produto, a equação é deduzida a partir das equações de velocidade de reações igualadas (Equação 8). Substituindo a variação de OP (determinada na Equação 6) na Equação 8 é possível integrá-la obtendo a Equação 11.

$$\frac{d[prod]}{dt} = k_{obs}[OP] \quad \text{Equação 7}$$

$$\frac{d[prod]}{dt} = k_{obs}[OP]_0 e^{-k_{obs}t} \quad \text{Equação 8}$$

$$\int_{[prod]_0}^{[prod]} d[prod] = k_{obs}[OP]_0 \int_0^t e^{-k_{obs}t} dt \quad \text{Equação 9}$$

$$[prod] = k_{obs}[OP]_0 \left(\frac{e^{-k_{obs}t} - 1}{-k_{obs}} \right) \quad \text{Equação 10}$$

$$[prod] = -[OP]_0 (e^{-k_{obs}t} - 1) \quad \text{Equação 11}$$

Em que $[Prod]$ = concentração dos produtos, k_{obs} = constante de velocidade observada, $[OP]$ = concentração do organofosforado, $[OP]_0$ = concentração do organofosforado inicial e t = tempo.

A Equação 11 foi relacionada com a lei de Lambert-Beer, obtendo-se a equação final, em função da absorbância, utilizada para ajustar as curvas cinéticas,

$$[prod] = -[prod]_i(e^{-k_{obs}t} - 1)$$

Equação 12

$$[A_{prod}] = -([A_i] - [A_0])(e^{-k_{obs}t} - 1) + [A]_0$$

Equação 13

Na Equação 13, têm-se [Prod]_i = concentração dos produtos ao final da reação, A_{Prod} = absorvância do produto em um determinado “tempo t”, A_i = Absorvância em tempo “infinito”, A₀ = Absorvância inicial e k_{obs} = constante de velocidade observada.

FIGURA A6 – PERFIS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE RECICLAGEM DO NANOMATERIAL GOSH (4 CICLOS RESTANTES) ATUANDO NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.

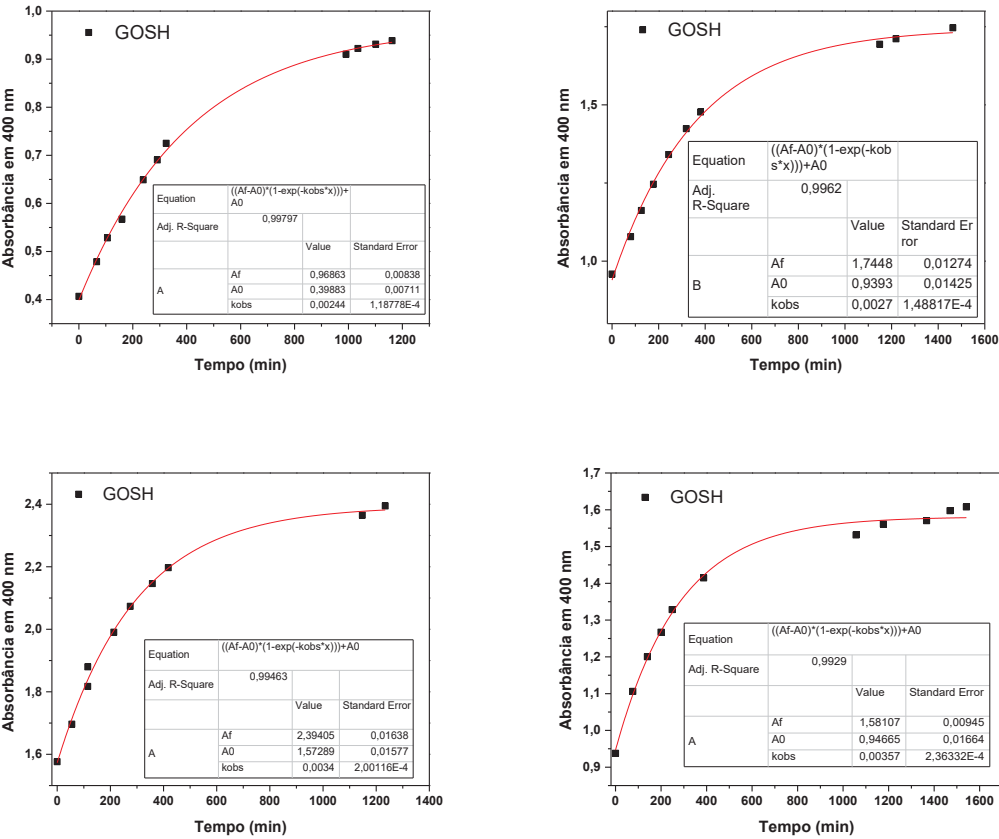


FIGURA A7 - PERFIS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE RECICLAGEM DO NANOMATERIAL rGO-Cu_xONPs (4 CICLOS RESTANTES) ATUANDO NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.

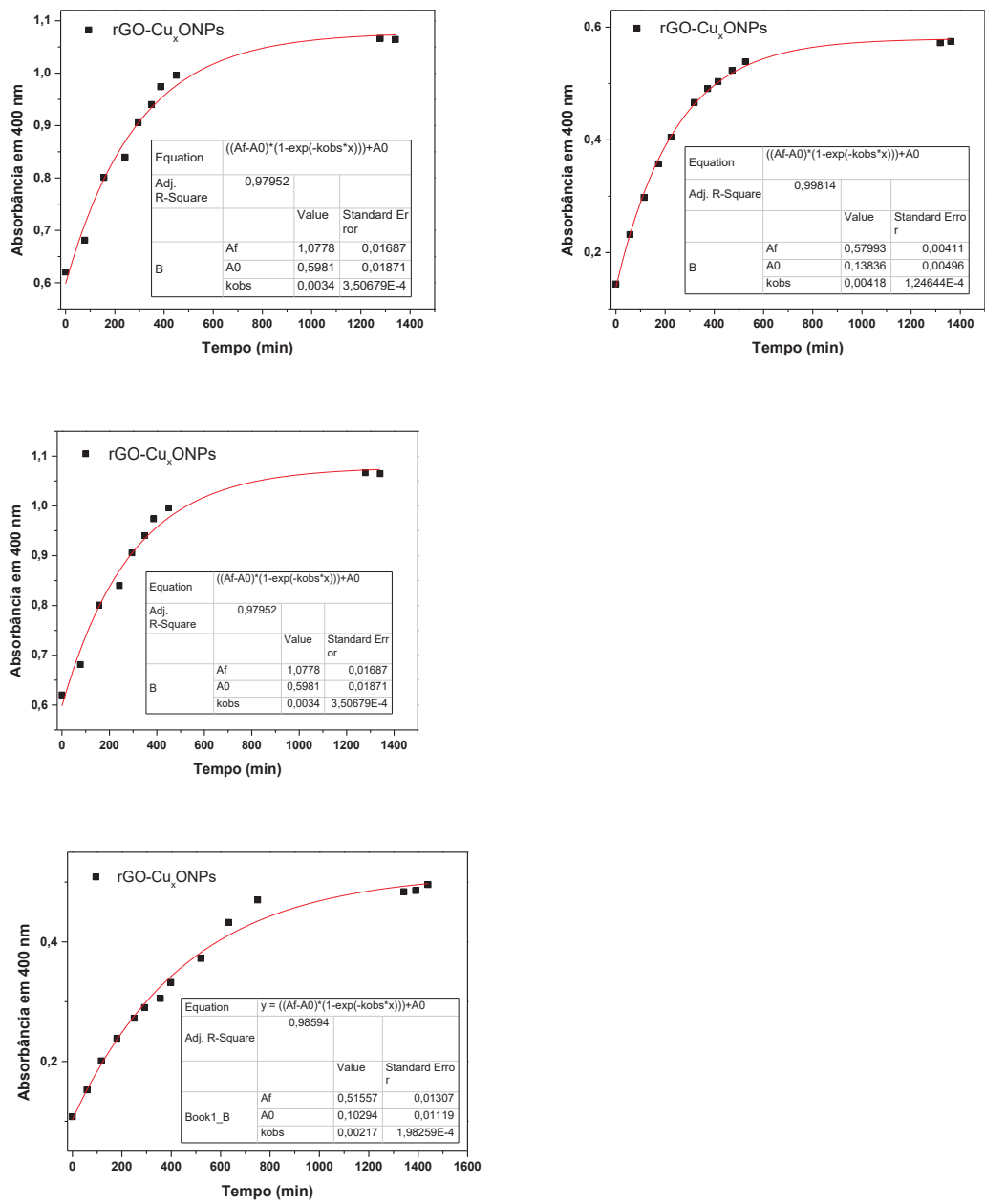
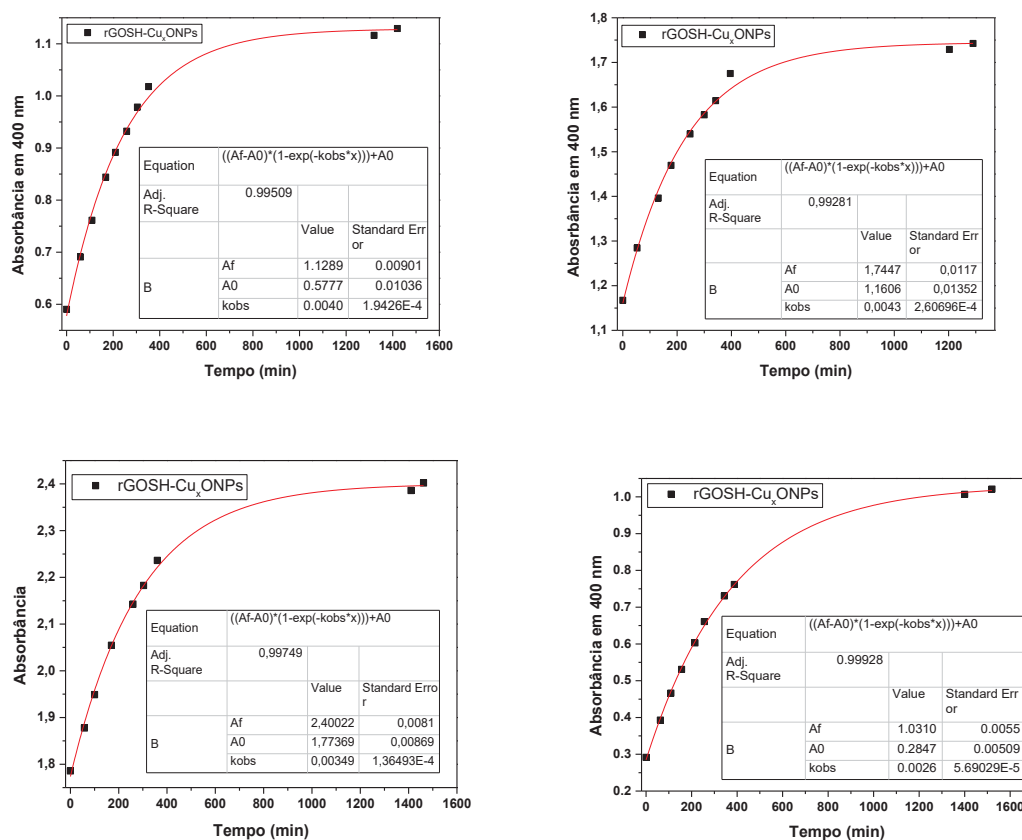


FIGURA A8 - PERFIS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE RECICLAGEM DO NANOMATERIAL rGOSH-Cu_xONPs (4 CICLOS RESTANTES) ATUANDO NA DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.



FIGURAA9 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL rGOSH-Cu_xONPs (0,1 mol L⁻¹ de NaBH₄).

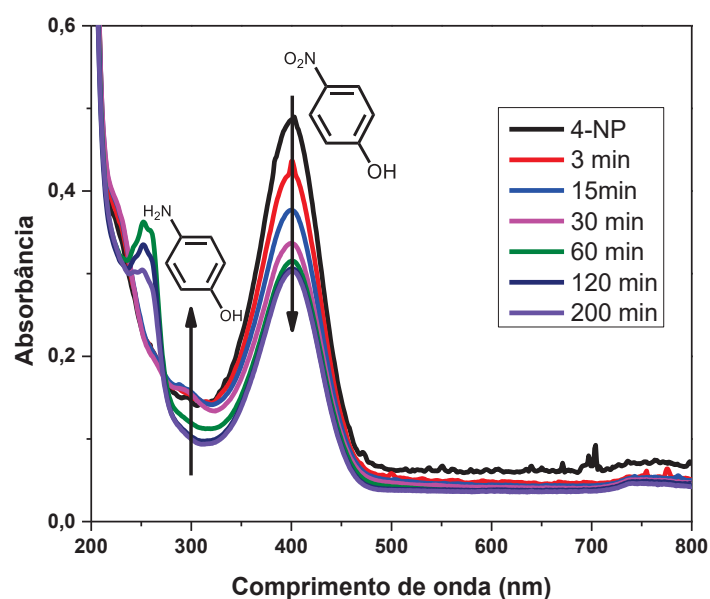


FIGURA A10 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL rGOSH-Cu_xONPs (0,5 mol L⁻¹ de NaBH₄)

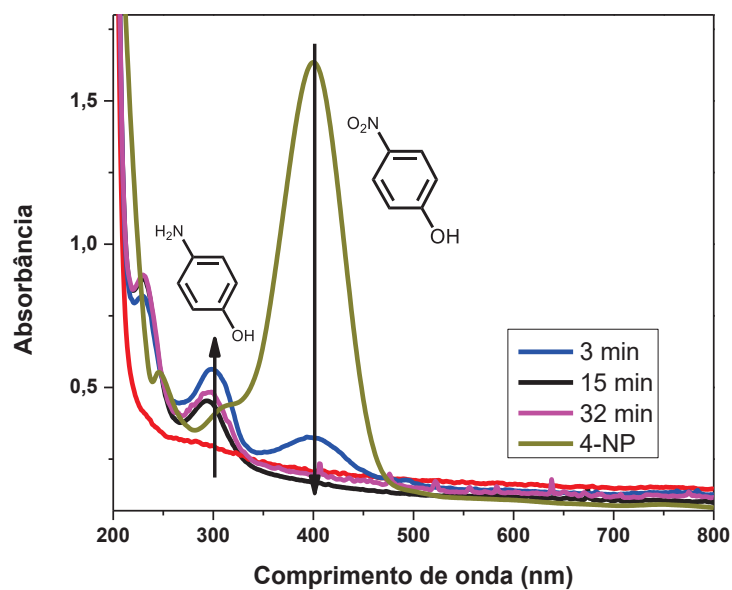


FIGURA A11 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu_xONPs (0,5 mol L⁻¹ de NaBH₄).

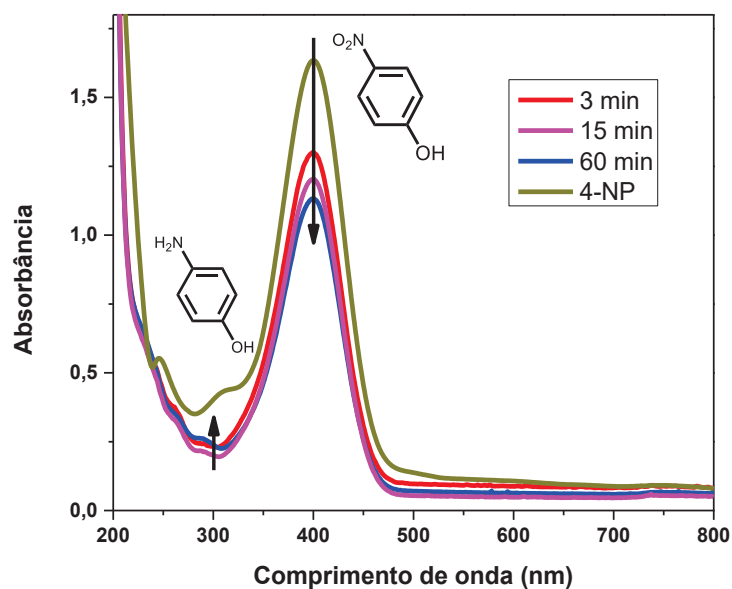


FIGURA A12 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu_xONPs (1 mol L⁻¹ de NaBH₄).

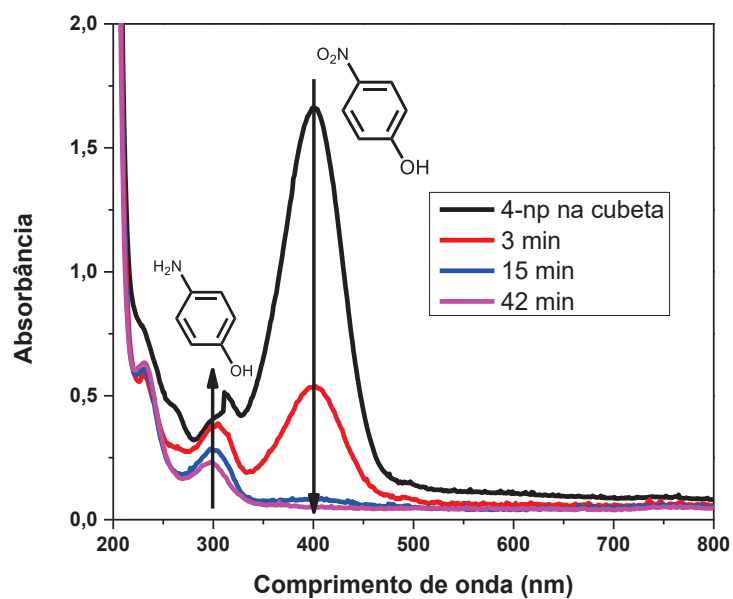


FIGURA A13 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-NP COM O NANOMATERIAL GOSH (1 mol L⁻¹ de NaBH₄).

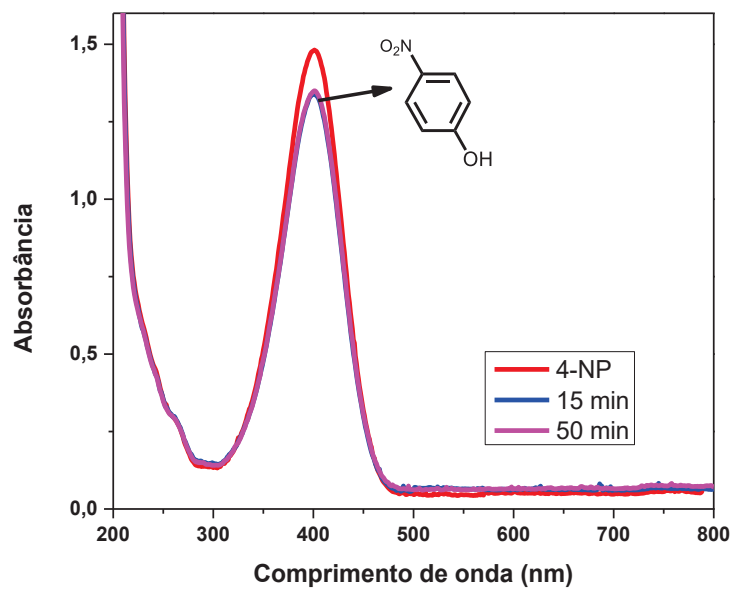


FIGURA A14 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2-NP COM O NANOMATERIAL GOSH (1 mol L⁻¹ de NaBH₄).

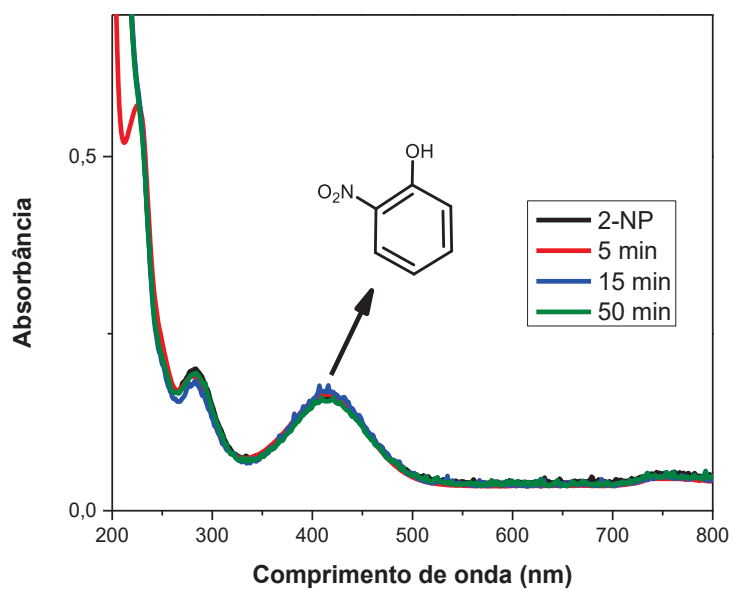


FIGURA A15 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2-NP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu_xONPs (1 mol L⁻¹ de NaBH₄).

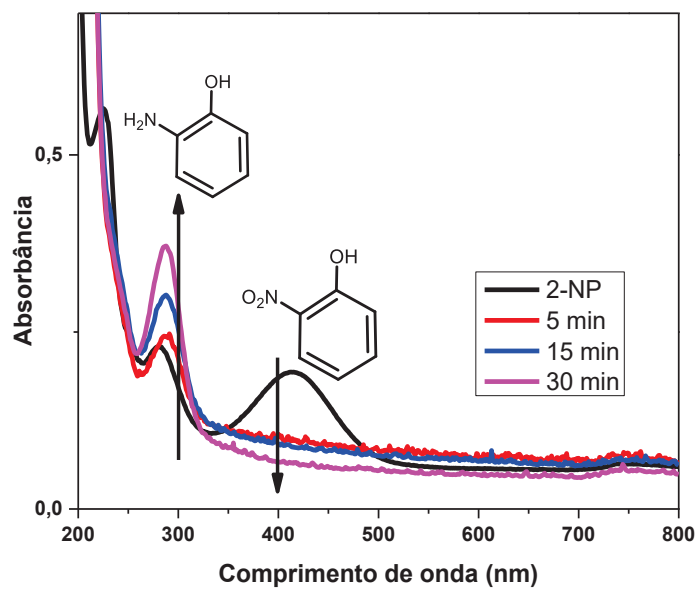


FIGURA A16 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL GOSH (1 mol L⁻¹ de NaBH₄).

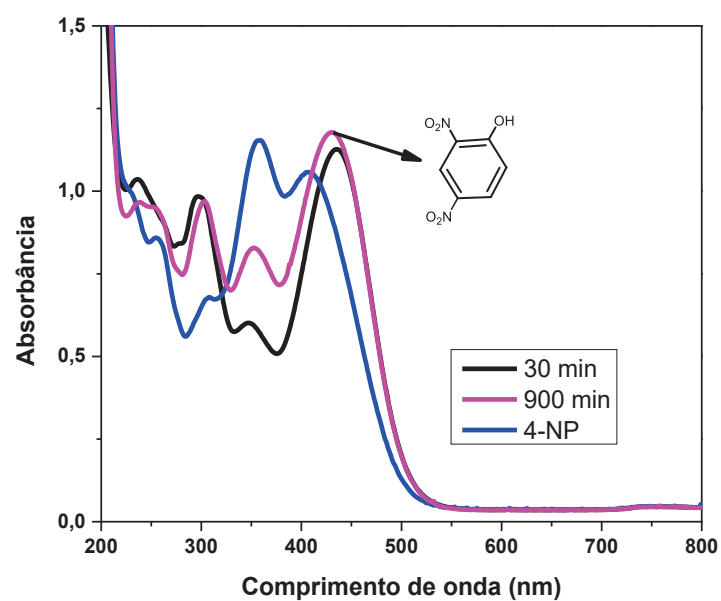


FIGURA A17 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL GOSH (0,5 mol L⁻¹ de NaBH₄).

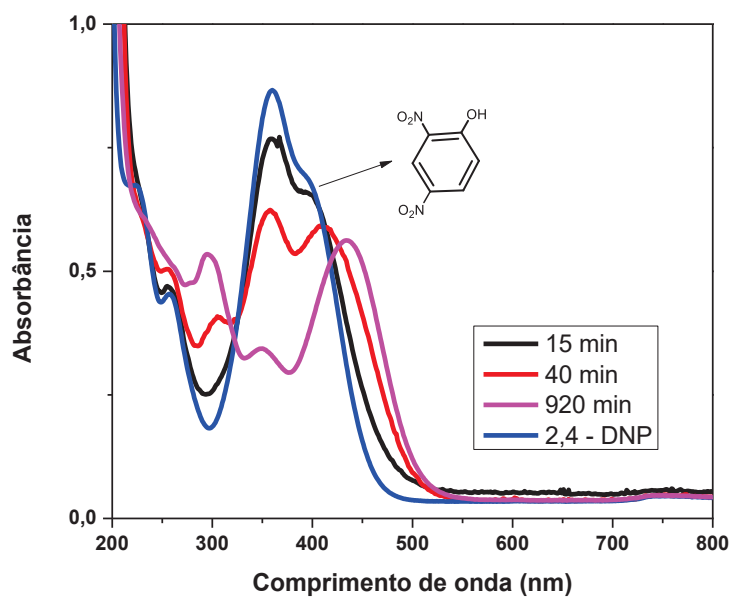


FIGURA A18 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu_xONPS (1 mol L⁻¹ de NaBH₄).

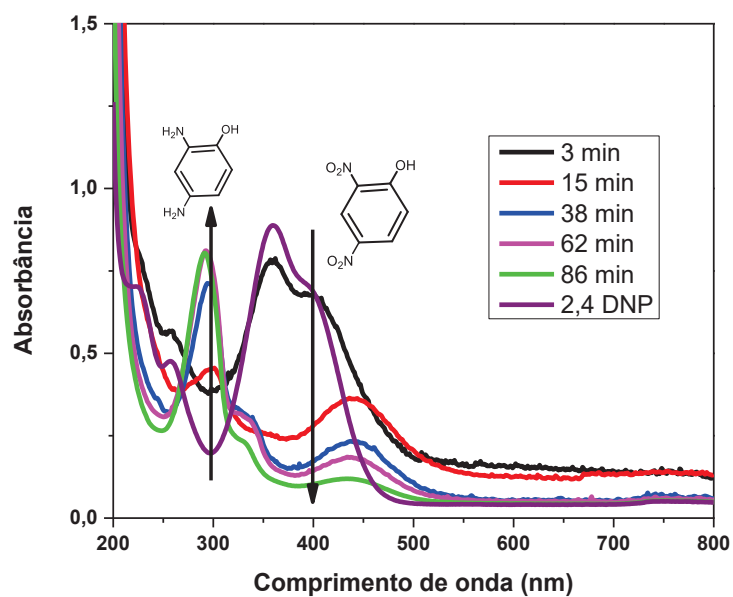


FIGURA A19 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL rGOSH-Cu_xONPs (0,5 mol L⁻¹ de NaBH₄).

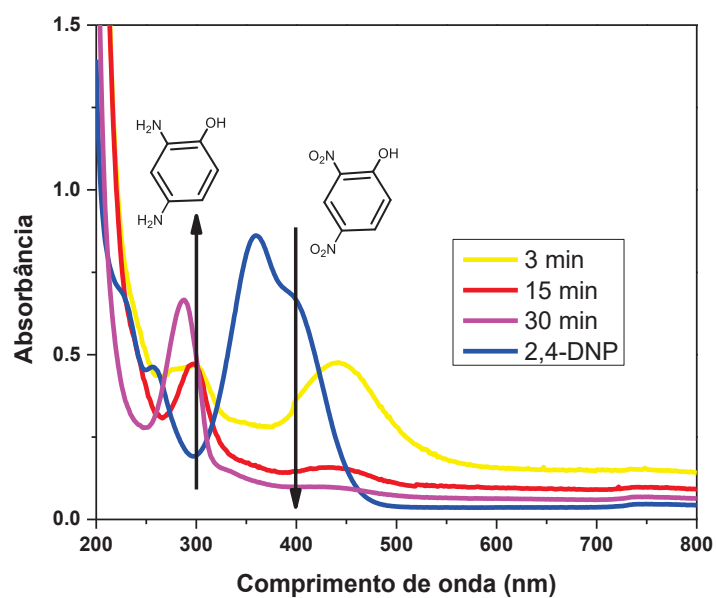


FIGURA A20 - ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 2,4-DNP COM O NANOMATERIAL rGO-Cu_xONPs (0,5 mol L⁻¹ de NaBH₄).

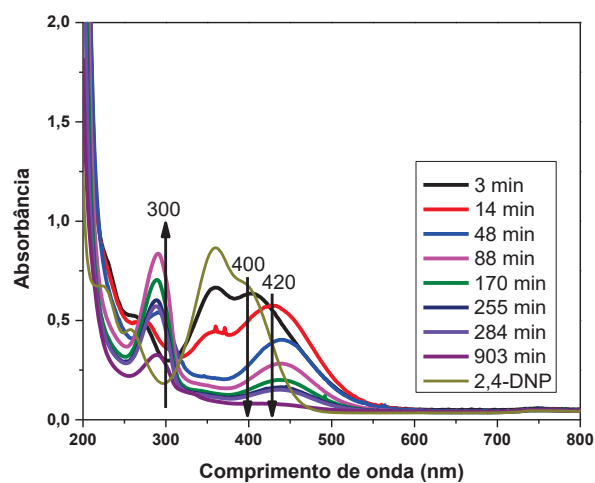


FIGURA A21 – ESPECTROS UV-Vis DA CINÉTICA DA REAÇÃO COMPLETA DE DEDNPP ATÉ DAP – rGO-Cu_xONPs (1 mol L⁻¹ de NaBH₄).

