



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Elder Correa Leopoldino

**Polímeros pós-modificados com grupos imidazol como catalisadores heterogêneos
eficientes e reutilizáveis para a degradação de organofosforados**

Florianópolis
2021

Elder Correa Leopoldino

**Polímeros pós-modificados com grupos imidazol como catalisadores heterogêneos
eficientes e reutilizáveis para a degradação de organofosforados**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Bruno Silveira de Souza, Dr.

Co-orientadora: Prof.^a Adriana Passarella Gerola, Dra.

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Leopoldino, Elder Correa

Polímeros pós-modificados com grupos imidazol como catalisadores heterogêneos eficientes e reutilizáveis para a degradação de organofosforados / Elder Correa Leopoldino ; orientador, Bruno Silveira de Souza, coorientador, Adriana Passarella Gerola, 2021.

124 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Química. 2. Polímeros pós-modificados. 3. Organofosforados. 4. Catálise heterogênea. 5. Reator de fluxo contínuo. I. Souza, Bruno Silveira de. II. Gerola, Adriana Passarella. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Elder Correa Leopoldino

**Polímeros pós-modificados com grupos imidazol como catalisadores heterogêneos
eficientes e reutilizáveis para a degradação de organofosforados**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof.(a) Gizelle Inácio Almerindo, Dr.(a)
Universidade do Vale do Itajaí - UNIVALI

Prof. Marcelo de Freitas Lima, Dr.
Universidade Estadual Paulista - UNESP

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de doutor em química.

Prof. Marcus Cesar Mandolesi Sá, Dr
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Bruno Silveira de Souza, Dr.
Orientador

Prof.^a Adriana Passarella Gerola, Dr.^a
Co-orientadora

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado aos meus amados pais Antônio e Rose.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à toda minha família, em especial aos meus pais, Rose e Antônio, a quem também dedico esse trabalho, por toda educação, incentivo e apoio que me deram durante toda a minha vida, inclusive a acadêmica. À minha irmã Emanuella, também por todo apoio e motivação.

À Edinara Luiz que sempre esteve ao meu lado, inclusive nos momentos mais difíceis dessa trajetória, sempre me apoiando, me motivando e me mostrando que eu posso cada vez mais. Tive a sorte de estar junto à uma pessoa que além de ser especial em minha vida, é uma excelente cientista cujo trabalho é semelhante ao meu, então obrigado também por toda ajuda e todas as ideias sobre catálise, hidrólises e organofosforados que trocamos no nosso dia a dia.

Aos meus orientadores Professor Dr. Bruno Silveira de Souza e a Professora Dr^a. Adriana Passarela Gerola, pela confiança em meu trabalho, pela motivação que me deram, pelas ideias, correções, enfim, pela paciência e dedicação ao longo de todo esse processo.

Ao Professor Bruno meus mais sinceros agradecimentos por todos esses anos de aprendizados e parceria (e foram alguns hein? Since 2008!), pude evoluir muito como cientista, profissional e pessoa tendo ele como exemplo. Sempre disposto a ajudar, discutir ideias e resultados, confiando em meu trabalho e extraíndo de mim o meu melhor até não poder mais. Foi um verdadeiro ‘pai acadêmico’!

À Professora Adriana, meus agradecimentos por toda a ajuda que me deu, fossem com os resultados, experimentos ou mesmo nas palavras que sempre me deram muito motivação e força de vontade para concluir os trabalhos. Me ensinou que não existe resultado feio ou resultado ruim, tudo ‘tá muito bonito’, até mesmo aqueles pontos que, a princípio não possuíam lógica nenhuma, ela conseguia extrair resultados interessantes!

Ao Professor Faruk Nome (*in memoriam*), pela oportunidade de trabalhar no seu grupo de pesquisa desde o início da graduação, lá em 2008, onde permaneci até este momento, outro ‘pai acadêmico’ que tenho e a quem dedico esse trabalho e meus agradecimentos por tudo que pude aprender com ele. E esteja onde estiver, tenho certeza de que fiz o meu melhor para mantê-lo orgulhoso, incluindo a montagem do cubo mágico!

Aos professores Dr. Vanderlei Gageiro Machado, Dr. Thiago Ferreira da Conceição, Dr^a Rosely Peralta e Dr. Gustavo Amadeu Micke pelas correções e sugestões na defesa da qualificação desse projeto. Em especial ao Professor Gustavo pelas sugestões sobre colunas de leito fixo e ao auxílio que me deu durante o processo, resultando na ‘cereja do bolo’ deste trabalho.

Às minhas alunas de iniciação científica, desde os tempos do IFSC, Andreyra Ferreira Gamba, com os estudos derivados do polímero com lantânio, e à Gabriela Pinheiro, sem a qual este trabalho teria sido certamente mais difícil e não tão divertido.

Ao Ricardo Justino Alves não somente por toda a ajuda, parceria e amizade, mas principalmente pelas análises de NMR que foram essenciais para a elucidação dos polímeros e para a interpretação de diversos resultados obtidos. Não te devo uma ou duas, te devo muito mais!

Ao Eduardo Wanderlind, amigo de longa data, que me apresentou ao LaCFI lá em 2008 e desde então esteve sempre disposto a me ajudar das mais diversas formas, principalmente nas discussões sobre organofosforados.

Ao Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LaCFI) e todos os meus amigos e colegas que fiz ao longo desses quase 13 anos de convivência, muitos passaram por ali e deixaram comigo aprendizados pessoais e acadêmicos que levarei para a vida.

A todos os meus amigos que me ajudaram, das mais diversas formas, a concluir este trabalho: minha família de Floripa, Lígia, Julyetty, Mayara, Roger; minha família do LaCFI, Leandro (Porco), Alex, Elvis, Roberta e Mateus Keller; minha família de Jaraguá do Sul, Cláudio, Isabeli, Iankie e Ana Paula; e por último minha família da pós-graduação, Márcio Monteiro, Carlos e Michele. Cada nome aqui citado é responsável por algo que me deu forças para realizar este trabalho e nunca desistir.

Aos membros da banca examinadora por terem aceitado o convite.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC, em especial ao Jadir e Grace pelas constantes ajudas no início dessa jornada, e à Andrezza Rozar e Henrique Tabeleão Pilotto, por ajudarem até o final.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC) que forneceu o afastamento integral de minhas atividades docentes para a execução deste trabalho.

À UFSC, IFSC, CNPq, CAPES e ao INCT-Catálise pelo apoio financeiro.

“I do not know what I may appear to the world, but to myself I seem to have been only like a boy playing on the sea-shore and diverting myself in now and then finding a smoother pebble or a prettier shell than ordinary, whilst the great ocean of truth lay all undiscovered before me.”

(Sir Isaac Newton, 1855)

RESUMO

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) um dos maiores problemas de saúde do mundo está relacionado à contaminação por organofosforados (OPs). Para minimizar esse problema, é possível realizar a clivagem dos OPs por processos catalíticos utilizando diferentes materiais, com destaque ao uso de polímeros. Entretanto, muitas das metodologias utilizadas para a fabricação destes materiais dispõem de muitas etapas, exibem gasto energético elevado e levam a materiais com baixo grau de funcionalização. Uma forma de contornar essa problemática é a inserção de grupos catalíticos por modificação pós-polymerização. Neste trabalho, o polímero comercial poli (etileno-*alt*-anidrido maleico) foi utilizado como plataforma para a preparação de uma série de catalisadores poliméricos altamente funcionalizados com imidazol (14 polímeros no total), tanto catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, todos destinados à degradação de organofosforados. Os catalisadores foram preparados em escala grama usando etapas simples e econômicas, sendo caracterizados por ^1H NMR, IR, análise elementar e TGA. Os ensaios cinéticos foram acompanhados por UV-vis, utilizando os OPs fosfato de dietil-2,4-dinitrofenil (DEDNPP), paraoxon (POX) e fosfato de *bis*-2,4-dinitrofenil (BDNPP) como substratos, e todos os polímeros tiveram atividades catalíticas relevantes para a reação de degradação. Estudos adicionais foram realizados para o material heterogêneo PEIIm, que apresentou maior atividade do que o imidazol livre na degradação do DEDNPP, sendo recuperado por centrifugação e reutilizado sem perda de atividade por até 9 ciclos. É importante ressaltar que os experimentos realizados sob excesso de substrato demonstram a verdadeira natureza catalítica do material. O efeito isotópico cinético do solvente indica que os grupos imidazol pendentes atacam o átomo de fósforo para formar um intermediário polimérico fosforilado que é rapidamente hidrolisado, permitindo a regeneração do catalisador. O PEIIm também foi empregado na degradação do pesticida tóxico POX, resultando na redução de sua meia-vida de 780 dias para 25 dias a 25 ° C, pH 8,0. Além dos estudos supracitados, foram desenvolvidos estudos cinéticos utilizando um reator de coluna de fluxo contínuo contendo o polímero PEIIm eluindo o substrato DEDNPP, resultando em 98% de eficiência no primeiro uso e 90% no segundo. Os dados deste trabalho mostram não somente uma produção rápida, eficiente e barata, como também fornece materiais facilmente recuperáveis e reutilizáveis.

Palavras-chave: catálise; polímero; imidazol; organofosforado; pesticida; reator.

ABSTRACT

According to the World Health Organization, one of the biggest health problems in the world is related to the contamination by organophosphates. To minimize this problem, catalysis using polymeric structures for the cleavage of these compounds has been growing over the years. However, many of the methodologies used to manufacture these materials involve many steps, are energy demanding and the obtained materials display a low degree of functionalization. One way to get around these problems is the insertion of catalytic groups by functionalization via post-polymerization modification. In this work, the commercial polymer poly(ethylene-*alt*-maleic anhydride) was used as a platform for the preparation of a series of highly functionalized polymer catalysts with imidazole (14 polymers), both homogeneous and heterogeneous catalysts, all designed to the degradation of organophosphates. The catalysts were prepared at the gram-scale using simple and economical steps, and characterized by ¹H NMR, IR, CHN and TGA. The degradation reaction was followed by UV-vis, using diethyl-2,4-dinitrophenil phosphate (DEDNPP), paraoxon (POX) and *bis*-2,4-dinitrophenil phosphate (BDNPP) as substrates, and all polymers showed relevant catalytic activities for degradation reactions. Additional studies were conducted for the heterogeneous material PEIIm, which showed greater activity than free imidazole for the degradation of DEDNPP, being recovered by centrifugation and reused without loss of activity for up to 9 cycles. It is important to note that some experiments carried out with excess substrate demonstrated the true catalytic nature of the material. The kinetic isotopic effect of the solvent indicates that the pendent imidazole groups attack the phosphorus atom to form a polymeric phosphorylated intermediate that is rapidly hydrolyzed, allowing the regeneration of the catalyst. PEIIm was also used for the degradation of the toxic pesticide ethyl paraoxon, resulting in the reduction of its half-life from 780 days to 25 days at 25 °C, pH 8.0. In addition to these results, kinetic studies were conducted at a continuous flow column reactor containing the PEIIm polymer eluting the DEDNPP substrate, resulting in 98% efficiency in the first use and 90% in the second. The data presented in this work show not only a fast, efficient, and economical production, but also provide materials that are easily recoverable and reusable.

Keywords: catalysis; polymer; imidazole; organophosphate; pesticide; reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração das etapas durante um processo catalítico.....	16
Figura 2. Diagrama de coordenada de reação por energia livre de Gibbs para comparação entre reação catalisada e não catalisada. Onde A/B e C/D são os reagentes e os produtos, respectivamente.	17
Figura 3. Múltiplos locais catalíticos e ajuste hidrofóbico proporcionado por resinas funcionalizadas. Comparação do sítio ativo catalítico nativo - a tríade catalítica - das esterases e da imitação de enzimas artificiais carregadas na resina Merrifield de poliestireno.	20
Figura 4. Estrutura química do polímero catalítico funcionalizado por (L)-prolina (acima) e representação esquemática do polímero desdobrado e formação da estrutura catalítica compartimentada em água (abaixo).....	22
Figura 5. Diferentes reações que podem ser utilizadas para possíveis modificações poliméricas pós-polimerização.	29
Figura 6. Estruturas moleculares como exemplos da classificação de ésteres de fosfato. Sendo R um substituinte orgânico qualquer, normalmente grupos alquil ou aril.	33
Figura 7. Estruturas moleculares de organofosforados utilizados para fins (A) militares e (B) agrícolas.....	34
Figura 8. Reação de degradação do diéster de fosfato BDNPP catalisada pelo pilar[5]areno modificado com grupos imidazóis, com possível mecanismo. Sendo R o grupo etilimidazol.	38
Figura 9. Esquema do agregado molecular entre PAIM e CTAB. Constantes de velocidade para a desfosforilação de DEDNPP ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em soluções aquosas contendo $[\text{PAIM}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em função de $[\text{CTAB}]$ e pH, a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$	39
Figura 10. Esquema geral do sistema utilizado como reator de fluxo contínuo para a degradação de organofosforados utilizando o polímero PEIIm.	49
Figura 11. Imagens sequenciais da modificação do polímero PEMA com o APIM realizada em acetona, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 1500 rpm.....	50
Figura 12. Polímeros obtidos pela modificação do polímero comercial PEMA com a inserção do APIM. (A) PEIIm e (B) PEIIm.	51
Figura 13. Espectro de ^1H NMR do PEIIm em D_2O a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os sinais marcados com asteriscos são de APIM livre, enquanto os marcados com 's' em 2,23 são de acetona residual.	54

Figura 14. Espectro de ^1H NMR para o polímero PEIIm em D_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$. A integral do sinal em 8,28 ppm é ligeiramente menor do que o valor esperado devido à troca H/D que ocorre em D_2O . O sinal marcado com 's' é de acetona residual.	56
Figura 15. Espectros de FTIR para os polímeros PEMA, PECIm e PEIIm. Destaque para as regiões relativas à (A) modificação das carbonilas do anidrido pela inserção de amins e (B) inserção do grupo imidazol.	57
Figura 16. Resultados de TGA e DTA para os polímeros PEMA (linha sólida), PECIm (linha tracejada) e PEIIm (linha pontilhada/tracejada).	59
Figura 17. Aspecto visual do polímero PEIIm em meio aquoso em diferentes pHs (esquerda) e variação potencial ζ (média de três medidas) do polímero PEIIm ($0,07\text{ mg / mL}$) em função do pH a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (direita).	61
Figura 18. Espectro de ^1H NMR do PEDMAP em D_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$	62
Figura 19. Resultados de TGA (linha preta) e DTA (linha vermelha) para o polímero PEDMAP.	63
Figura 20. Espectro de FTIR para o polímero PEDMAP.	64
Figura 21. Espectros de FTIR para os polímeros mistos PECIm-PEDMAP X, sendo X a quantidade de APIM em porcentagem, relativo ao modo de preparo.	65
Figura 22. Espectros de ^1H NMR para os polímeros derivados do PEMA, em D_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$, pela inserção de proporções diferentes de APIM e DMAPA, sendo a porcentagem calculada relativa à presença de APIM.	66
Figura 23. Espectros de FTIR para os polímeros mistos PEIIm-PEIDMAP X, sendo X a quantidade de APIM em porcentagem, relativo ao modo de preparo.	68
Figura 24. Degradação do DEDNPP ($2,8 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) com o PECIm considerando a concentração do monômero ($4,8 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$), $[\text{tampão}] = 0,01\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 1,0\text{ mol L}^{-1}$, pH 8,0. A) Espectros de varredura sucessivos. As setas indicam a diminuição da absorção do DEDNPP a 250 nm e o aumento da absorção do 2,4-DNP (2,4-dinitrofenolato) em 360 e 400 nm. B) Dados de absorbância por tempo em 360 nm ajustados usando uma equação de velocidade de primeira ordem.	69
Figura 25. Perfil cinético de pH para a reação do PECIm (-●-) considerando a concentração do monômero ($4,8 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$), com DEDNPP ($2,8 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) a $25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{tampão}] = 0,01\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 1,0\text{ mol L}^{-1}$. A reação na ausência de PECIm (-●-) encontra-se junto para comparação, obtida por simulação através dos dados disponíveis na literatura.	70
Figura 26. Perfil de concentração para o polímero PECIm (considerando a concentração do monômero) com DEDNPP ($2,8 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) (-●-) a $25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{tampão}] = 0,01\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{KCl}] =$	

1,0 mol L⁻¹, pH 8. Dados do ajuste: $r^2 = 0,9896$; coeficiente angular = $5,95 \times 10^{-3}$; coeficiente linear = $1,12 \times 10^{-5}$ 71

Figura 27. Perfil cinético de pH para a reação do PECIm (concentração do monômero = 0,01 mol L⁻¹) com o triéster de fosfato DEDNPP ($2,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) a 25 °C, [tampão] = 0,01 mol L⁻¹, [KCl] = 1,0 mol L⁻¹. A reação na ausência de PECIm, bem como a reação na presença de APIM (0,001 mol L⁻¹) encontram-se juntas para a comparação, obtidas por simulação através dos dados disponíveis na literatura.[109,118] 72

Figura 28. Perfil cinético de pH para a reação do PECIm (concentração do monômero = 0,01 mol L⁻¹) com o diéster de fosfato BDNPP ($4,98 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) a 25 °C, [tampão] = 0,01 mol L⁻¹, [KCl] = 1,0 mol L⁻¹. A reação na ausência de PECIm foi obtida por simulação através dos dados disponíveis na literatura.[119]..... 75

Figura 29. Perfil de pH cinético para os polímeros mistos PECIm-PEDMAP (1,2 mg mL⁻¹) frente a degradação do BDNPP ($4,98 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) a 25 °C, [tampão] = 0,01 mol L⁻¹, [KCl] = 1,0 mol L⁻¹. A porcentagem é dada em função da quantidade em mol de imidazol utilizada na produção dos polímeros..... 77

Figura 30. A) Constantes de velocidades observadas em função da concentração de DEDNPP em 1,7 mg mL⁻¹ PEIIm. B) Constantes de velocidades observadas em função da concentração de PEIIm na degradação de DEDNPP $2,4 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Ambos os estudos a 25 °C, [KCl] = 1,0 mol L⁻¹, [TRIS] 0,05 mol L⁻¹, pH 8,0. 78

Figura 31. Degradação do DEDNPP com PEIIm 1,7 mg mL⁻¹ em pH 8,0, 25 °C. A) Espectros de varredura sucessivos. As setas indicam a diminuição da absorção do DEDNPP a 250 nm e o aumento da absorção do 2,4-DNP (2,4-dinitrofenolato) em 360 e 400 nm. B) Dados de absorbância por tempo em 360 nm ajustados usando uma equação de primeira ordem. A linha azul tracejada é relativa a absorbância calculada para a hidrólise na ausência de catalisador usando dados da ref. [109]..... 79

Figura 32. Perfil de pH para degradação de DEDNPP em PEIIm 1,7 mg mL⁻¹ (-●-) ajustado usando a Equação 1. Dados para a hidrólise espontânea (-▲-) e para a reação catalisada por IMZ em 0,42 mg mL⁻¹ (-■-) também são mostrados para comparação (dados da ref.[119])... 80

Figura 33. Adsorção de 5,6 mg de DEPP em 5,2 mg of PEIIm em 5 mL de solução tampão a pH 8,0, 25 °C, 5% ACN (v/v). A curva representada pela linha vermelha é do espectro da solução na ausência do polímero (controle) enquanto a curva representada em azul é na solução contendo o polímero PEIIm. 82

Figura 34. Dados de absorvância por tempo em 360 nm para degradação de 15 mg de DEDNPP (excesso de 2,2 eq.) Com 1 mg mL ⁻¹ PEIIm, pH 8,0 (tampão fosfato 0,2 mol L ⁻¹), 25 °C, 20% de acetonitrila (v: v), 10 mL.	83
Figura 35. Quantidade de DEDNPP degradado em função do número de usos do catalisador após 90 min, a pH 8,0, 1,7 mg mL ⁻¹ PEIIm, 25 °C, [KCl] = 1,0 mol L ⁻¹ , [TRIS] = 0,05 mol L ⁻¹ , [DEDNPP] = 24 µmol L ⁻¹ , 10 mL. Os resultados são a média da duplicata realizada para cada uso separadamente.....	85
Figura 36. Espectros de FTIR para o polímero PEIIm antes e depois do seu uso na degradação de DEDNPP com 1,7 mg mL ⁻¹ em pH 8,0 e 25 °C.....	85
Figura 37. Dados de absorvância por tempo em 400 nm para a degradação de POX (2,5×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) com 5,1 mg mL ⁻¹ de PEIIm, [KCl] = 1,0 mol L ⁻¹ , [TRIS] = 0,05 mol L ⁻¹ , pH 8,0, 25 °C.	87
Figura 38. Degradação do DEDNPP utilizando uma coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lã de vidro, com fluxo constante de 0,97 mL min ⁻¹ , em pH 8,0 a 25 °C. A) Espectros de varredura sucessivos. B) Dados de absorvância por tempo em 360 nm.....	88
Figura 39. Curva de formação do produto 2,4-DNP em função do volume de solução contendo DEDNPP, utilizando uma coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lã de vidro, com fluxo constante de 0,97 mL min ⁻¹ , em pH 8,0 a 25 °C.	88
Figura 40. Degradação do DEDNPP utilizando pela segunda vez a coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lã de vidro, com fluxo constante de 0,97 mL min ⁻¹ , em pH 8,0 a 25 °C. A) Espectros de varredura sucessivos. B) Dados de absorvância por tempo em 360 nm.	90
Figura 41. Curva de formação do produto 2,4-DNP em função do volume de solução contendo DEDNPP, utilizando pela segunda vez a coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lã de vidro, com fluxo constante de 0,97 mL min ⁻¹ , em pH 8,0 a 25 °C.....	90
Figura 42. Curva de formação do produto 2,4-DNP em função do volume de solução contendo DEDNPP, utilizando (A) primeiro uso e (B) segundo uso da coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lã de vidro, com fluxo constante de 2,00 mL min ⁻¹ , em pH 8,0 a 25 °C.....	92
Figura 43. Degradação do BDNPP com PEIIm 1,7 mg mL ⁻¹ em pH 8,0, [KCl] = 1,0 mol L ⁻¹ , [TRIS] = 0,05 mol L ⁻¹ , 25 °C. A) Espectros de varredura sucessivos. As setas indicam a diminuição da absorção do BDNPP em 250 nm e o aumento da absorção do 2,4-DNP (2,4-dinitrofenolato) em 360 e 400 nm. B) Cinética acompanhada em 360 nm na presença do polímero. A linha azul tracejada é relativa a absorvância calculada para a hidrólise na ausência de catalisador usando dados da ref. [109]......	93

Figura 44. Degradação do BDNPP com PEIIm 1,7 mg mL⁻¹ em pH 8,0, [KCl] = 1,0 mol L⁻¹, [TRIS] = 0,05 mol L⁻¹, 25 °C, tratadas pelos métodos: (A) velocidade de primeira ordem e (B) velocidade inicial..... 94

Figura 45. Perfil de pH para degradação de BDNPP (4,98×10⁻⁵ mol L⁻¹) utilizando o polímero PEIIm 1,7 mg mL⁻¹, [KCl] = 1,0 mol L⁻¹, [Tampão] = 0,05 mol L⁻¹, 25°C, dados obtidos pelo ajuste de primeira ordem (método 1) (-●-) e por velocidade inicial (método 2) (-●-). Dados para a hidrólise espontânea (-▲-) e para a reação catalisada por IMZ em 0,42 mg mL⁻¹ (-■-) também são mostrados para comparação (dados da ref.[119])...... 95

Figura 46. (A) Dados de absorvância por tempo em 360 nm e (B) Perfil de concentração utilizando 1,7±0,2 mg mL⁻¹ PEIIm-PEIDMAP X, sendo X = % de APIM, para a degradação do BDNPP (4,98×10⁻⁵ mol L⁻¹), [KCl] = 1,0 mol L⁻¹, [TRIS] = 0,05 mol L⁻¹, pH 8,0, 25 °C. 96

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo de reação geral da hidrólise de um substrato amida (azul/vermelho) catalisada por uma tríade catalítica serina protease (preto).	19
Esquema 2. Funcionalização do ácido poliacrílico (PAA) com grupos imidazol (APIM) utilizando N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC) em dimetilformamida (DMF).	21
Esquema 3. Representação esquemática da funcionalização química do óxido de grafeno com APIM utilizando EDC e NHS.	24
Esquema 4. Representação da funcionalização da casca de arroz com APIM utilizando ácido monocloroacético (MCA) seguido de EDS e NHS.	24
Esquema 5. Esquema geral para a reação de hidrólise do DEDNPP com a nanopartícula magnética contendo APIM.	25
Esquema 6. Reação de amidação via modificação com EDC/NHS.	25
Esquema 7. Síntese de polímeros por modificação pós-polimerização.	28
Esquema 8. Síntese geral para a preparação de cadeias laterais e finais pela bifuncionalização via reações de tiol-epóxido e esterificação.	30
Esquema 9. Reação geral para a modificação de poliacrilamidas ativadas pela inserção de aminas e álcoois.	30
Esquema 10. Processo de modificação da superfície polimérica de poli-(octadeceno- <i>alt</i> -anidrido maleico) por diferentes aminas funcionalizadas e posterior formação de imidas.	31
Esquema 11. Esquema de imobilização covalente dos polímeros contendo diferentes cadeias alquílicas e anidrido maleico na superfície da γ -alumina.	32
Esquema 12. Representação das reações de imidização com uma amina genérica.	33
Esquema 13. Ataque nucleofílico na clivagem de ésteres de fosfato e possíveis mecanismos de quebra.	36
Esquema 14. Reação de degradação dos organofosforados DEDNPP, EDNPP e BDNPP com imidazol.	37
Esquema 15. Funcionalização do polímero comercial PEMA com APIM, para a produção do polímero PECIm, seguida pela formação de imida para obtenção do polímero PEIIm.	50
Esquema 16. Imidização térmica para o polímero PECIm, produzindo o polímero PEIIm. ..	55
Esquema 17. Representação estrutural dos polímeros PECIm, PVI e PAIM.	74
Esquema 18. Possível ciclo catalítico para a degradação de DEDNPP mediada por PEIIm. .	84
Esquema 19. Reação simplificada para a hidrólise do POX.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo das quantidades das aminas APIM e DMAPA utilizadas na produção dos polímeros mistos PECIm-PEDMAP X, sendo X a proporção em % de APIM.	44
Tabela 2. Análise de CHN (em %) dos polímeros PEMA, PECIm e PEIIm. Os valores entre os parênteses foram calculados baseados na fórmula molecular dos monômeros. ^a	60
Tabela 3. Análise de CHN (em %) dos polímeros PEMA e PEDMAP. Os valores entre os parênteses foram calculados baseados na fórmula molecular dos monômeros. ^a	64
Tabela 4. Parâmetros cinéticos das reações dos polímeros PECIm na degradação triéster de fosfato DEDNPP, a 25 °C.	73
Tabela 5. Parâmetros cinéticos das reações dos polímeros PECIm na degradação diéster de fosfato BDNPP, a 25 °C.	76
Tabela 6. Parâmetros cinéticos obtidos para a degradação de DEDNPP na presença de PEIIm ^a de acordo com a Eq. 1.	81
Tabela 7. Catalisadores heterogêneos funcionalizados com grupos imidazol e suas constantes nucleofílicas (normalizados pela massa de catalisador utilizada) para a degradação do organofosfato DEDNPP em pH 8,0. A constante de velocidade para o imidazol é mostrada para comparação.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-DNP	2,4-dinitrofenolato
Å	Angstrom
<i>alt</i>	Nomenclatura para polímeros com cadeias alternadas
APIM	3-(aminopropil)-imidazol
Asp	Aspartato
ATP	Trifosfato Adenosina
BDNPP	Fosfato de bis-(dinitrofenil)
BIS-TRIS	2-[bis(2-hidroxietil)amino]-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol
BTA	benzeno-1,3,5-tricarboxamida
CAPS	Ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfônico
CHES	Ácido 2-(ciclohexilamino)etanosulfônico
CHN	Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CLRP	Polimerização Radicalar Controlada/Viva, do inglês <i>Controlled/Living Radical Polymerization</i>
CMC	Concentração micelar crítica
CNTIMZ	Nanotubos de carbono magnéticos
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DEDNPP	Fosfato de dietil-2,4-dinitrofenil
DEPP	Fosfato de dietilfenil
DFP	Fosfato de di-isopropilfluor
DMAPA	3-(dimetilamino)-1-propilamino
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNA	Ácido Desoxirribonucléico, do inglês <i>Deoxyribonucleic acid</i>
DTA	Análise Térmica diferencial, do inglês <i>Differential Thermal Analysis</i>
EDC	(1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida
EDNPP	Etil-2,4-dinitrofenil fosfato
<i>ee</i>	Excesso enantiomérico
FT-IR	Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier

GOIMZ	Nanopartículas de óxido de grafeno
His	Histidina
IMZ	Imidazol
IR	Espectrofotometria na região do Infravermelho, do inglês <i>Infrared spectroscopy</i>
IUBMB	União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular, do inglês <i>International Union of Biochemistry and Molecular Biology</i>
IUPAC	União internacional de Química pura aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and applied Chemistry</i>
k_0	Constante de hidrólise espontânea
k_{OH}	Constante nucleofílica para os íons hidróxido
k_N	Constante nucleofílica
k_{obs}	Constante de velocidade observada
LaCFI	Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais
LCD	Display de Cristal Líquido
MNPIMZ	Imidazol, como nanopartículas magnéticas
NAD	Dinucleótideo de nicotinamida e Adenina
NADH ⁺	Dinucleótideo de nicotinamida e Adenina
NHS	<i>N</i> -hidroxisuccinimida
NMR	Ressonância magnética nuclear
NP	Nanopartículas
°C	Graus Celcius
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
OP	Organofosforado, do inglês <i>Organophosphate</i>
PECIm	Polímero pós-modificado contendo imidazol através de uma amida
PEDMAP	Polímero pós-modificado contendo dimetilamina ligada através de uma amida
PEIIm	Polímero pós-modificado contendo imidazol ligado através de uma imida

PEMA	Poli(etileno- <i>alt</i> -anidrido maleico)
PESMA	Poli(estireno- <i>co</i> -anidrido maleico)
pK_a	Constante de dissociação ácida em escala logarítmica
PNPA	Acetato de 4-nitrofenila
POX	Paraoxon
PVI	Polivinilimidazol
RCNTIMZ	Nanotubos de carbono magnéticos
RHIMZ	Casca de arroz com Imidazol
RNA	Ácido ribonucleico, do inglês <i>Ribonucleic acid</i>
S_N	Reação de substituição nucleofílica
$t_{1/2}$	Meia vida
TFT	Transmissor orgânico de película fina de baixa voltagem
TGA	Análise termogravimétrica, do inglês <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
TMSP	Ácido trimetilsilipropanóico, do inglês <i>Trimethylsilylpropanoic acid</i>
TRIS	Tris(hidroximetil)aminometano
UV-vis	Espectrofotometria na região do Ultra-violeta e visível
δ	Deformação angular
δ	Deslocamento químico (NMR)
ζ	Potencial Zeta
ν	Estiramento axial
χ	Fração molar das espécies

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Química verde e catálise	16
1.1.1	Catálise homogênea e enzimática	17
1.1.2	Catálise heterogênea	23
1.1.3	Polímeros	27
1.1.3.1	<i>Síntese e funcionalização de polímeros</i>	27
1.1.3.2	<i>Pós-modificação polimérica</i>	28
1.1.3.3	<i>Polímeros derivados do poli(anidrido maleico)</i>	31
1.1.4	Organofosforados	33
2	OBJETIVOS	40
2.1	OBJETIVO GERAL	40
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	MATERIAIS	41
3.2	INSTRUMENTAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	41
3.2.1	Espectrofotometria no infravermelho (IR)	41
3.2.2	Ressonância magnética nuclear (NMR)	41
3.2.3	Análises termogravimétricas (TGA)	42
3.2.4	Análise elementar (CHN)	42
3.2.5	Potencial zeta (ζ)	42
3.2.6	Espectrofotômetro UV-vis	42
3.3	FUNCIONALIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	43
3.3.1	Preparação do PECIm	43
3.3.2	Preparação do PEIIm	43
3.3.3	Preparação do PEDMAP	43

3.3.4	Preparação dos polímeros mistos PECIm-PEDMAP.....	43
3.3.5	Preparação dos polímeros mistos PEIIm-PEIDMAP	44
3.4	CINÉTICAS HOMOGÊNEAS DE DEGRADAÇÃO DOS ORGANOFOSFORADOS	44
3.4.1	Degradação do dietil-2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP)	44
3.4.2	Degradação do bis-2,4-dinitrofenil fosfato (BDNPP)	45
3.5	CINÉTICAS HETEROGÊNEAS DE DEGRADAÇÃO DOS ORGANOFOSFORADOS	45
3.5.1	Degradação do bis-2,4-dinitrofenil fosfato (BDNPP)	45
3.5.2	Degradação do dietil-2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP)	46
3.5.3	Degradação do paraoxon etílico (POX)	47
3.5.4	Experimento complementar de adsorção de DEPP.....	47
3.6	REATOR DE COLUNA DE FLUXO CONTÍNUO.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1	FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PECIm E PEIIm	50
4.1.1	Ressonância magnética nuclear (NMR)	53
4.1.2	Espectrofotometria no infravermelho (IR)	56
4.1.3	Análises termogravimétricas (TGA).....	58
4.1.4	Análise elementar (CHN).....	59
4.1.5	Potencial zeta (ζ)	60
4.2	FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DEMAIS POLÍMEROS	61
4.2.1	Polímero PEDMAP.....	61
4.2.2	Polímero PECIm-PEDMAP	65
4.2.3	Polímero PEEIm-PEIDMAP	68
4.3	Degradação de organofosforados	69
4.3.1	Cinéticas homogêneas.....	69
4.3.1.1	<i>Degradação de triéster de fosfato</i>	<i>69</i>

4.3.1.2	<i>Degradação de diéster de fosfato</i>	74
4.3.2	Cinéticas heterogêneas	78
4.3.2.1	<i>Degradação de triésteres de fosfato</i>	78
4.3.2.1.1	Colunas de fluxo de leito fixo	87
4.3.2.2	<i>Degradação de diéster de fosfato BDNPP</i>	92
5	CONCLUSÕES	98
	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICE A – Espectros de NMR dos compostos organofosforados	15

1 INTRODUÇÃO

O ser humano sempre buscou observar, compreender e reproduzir fenômenos que ocorrem na natureza, sendo esta uma fonte de inspiração para os mais diversos ramos das ciências. No que tange a área da química, a busca por reproduzir e/ou interferir nas transformações químicas leva a estudos de fenômenos simples, como oxidação de metais ou o funcionamento de uma pilha, bem como de outros bastante complexos, como os processos biológicos mediados por macromoléculas, por exemplo.

Nos diversos processos naturais ou artificiais, seja ele moderno ou empregado há milhares de anos, como a produção de queijos e vinhos por civilizações antigas, faz-se uso da catálise.[1] Compreender, modificar e utilizar catalisadores se tornou de extrema importância para o desenvolvimento científico e tecnológico, uma vez que pelo menos 80% a 90% das metodologias empregadas industrialmente tem pelo menos uma etapa envolvendo catálise homogênea, heterogênea e/ou enzimática.[2]

As enzimas são catalisadores naturais responsáveis por grande parte das transformações que ocorrem em sistemas biológicos. Desempenham seu papel de forma extremamente eficiente, realizando numerosos ciclos catalíticos com acelerações de até 10^{17} vezes e alta seletividade.[3] Este comportamento, embora não completamente elucidado em muitos casos, está atrelado diretamente ao sítio ativo enzimático, constituído por resíduos de aminoácidos que compõe as enzimas. Destarte, as enzimas se tornam de grande interesse, não só para serem utilizadas nos mais diversos processos, mas também como modelos para a produção de materiais bioinspirados, beneficiando o desenvolvimento tecnológico.

Atualmente existem diversos sistemas, incluindo macromoléculas, que visam mimetizar o comportamento das enzimas, as chamadas enzimas artificiais. Dessa forma, é possível simular um nanoambiente hidrofóbico, semelhante aos encontrados em diversas enzimas, o qual pode alterar consideravelmente a atividade catalítica do material. Entre as alternativas disponíveis, o uso de polímeros reativos torna-se bastante atraente, pois além de permitir a inserção de diferentes grupos catalíticos em sua estrutura, também é possível ajustar sua estrutura tridimensional através do balanço hidrofílico-hidrofóbico.[4,5]

Isso posto, este trabalho tem como finalidade a funcionalização de polímeros, oriundo de fontes comerciais, com grupos funcionais, como o grupo imidazol presente em muitas hidrolases, trazendo uma metodologia voltada para química verde e com menores custos, se comparado à obtenção de enzimas isoladas.

1.1 QUÍMICA VERDE E CATÁLISE

Atualmente a demanda por novas tecnologias capazes de melhorar a qualidade de vida da população mundial vem crescendo acentuadamente, e um dos grandes desafios para os químicos do século XXI está na tentativa de conciliar essas melhorias com os preceitos da química verde. Esta lista 12 princípios que visam a minimização dos impactos causados pelos atuais processos químicos visando contribuir para a proteção ambiental.[6–8]

Um destes princípios, mais especificamente o nono, diz respeito aos catalisadores, e dentro desse contexto vem-se desenvolvendo incessantemente maneiras de aperfeiçoar processos na área de catálise, buscando materiais que vão ao encontro dos outros princípios, como o baixo consumo de energia, alta seletividade, produtividade e economia atômica.[8,9] Ou seja, quando se trata de catalisadores é importante primar pela união de três características essenciais: eficiência, seletividade e reutilização (**Figura 1**)

Figura 1. Ilustração das etapas durante um processo catalítico.

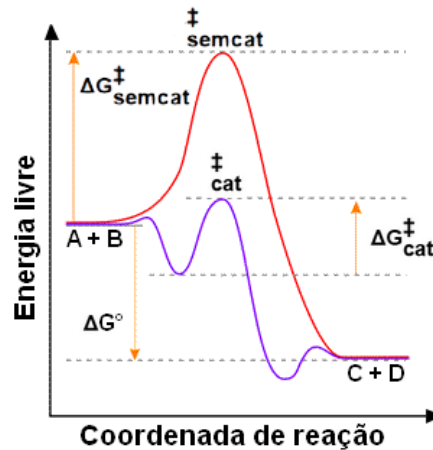


Fonte: Elaborada pelo autor, baseado na ref.[10]

Catálise, por definição, é a ação de um composto ou elemento, denominado catalisador em uma determinada reação. Mais especificamente, o catalisador é uma substância que altera a velocidade de uma reação química, proporcionando um caminho alternativo e de menor energia sem alterar a energia livre da reação (**Figura 2**).[11] A catálise é considerada um dos ramos mais importantes da química, estando presente em inúmeros processos naturais e industriais, como processos fermentativos e hidrogenações catalíticas, respectivamente. Estima-se que cerca de 90% dos processos industriais envolvam catálise, e dentro da área acadêmica diversos Prêmios Nobel foram entregues a cientistas por pesquisas envolvendo catálise, como é o caso, mais recentemente, da engenheira química Frances Hamilton Arnold, por seu trabalho com a evolução direcionada das enzimas.[10,12,13] Existem diversos tipos

de catálise e estas estão compreendidas em duas principais subdivisões: homogênea e heterogênea; diferenciadas por seus conceitos e técnicas.[10]

Figura 2. Diagrama de coordenada de reação por energia livre de Gibbs para comparação entre reação catalisada e não catalisada. Onde A/B e C/D são os reagentes e os produtos, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor, baseada na ref.[11]

1.1.1 Catálise homogênea e enzimática

O catalisador é dito homogêneo quando se encontra na mesma fase que o sistema utilizado (incluindo o solvente e o substrato). Em comparação com o catalisador heterogêneo, apresenta, na maioria das vezes, maior eficiência e seletividade. Entretanto, tem como principal desvantagem sua difícil separação dos produtos e a necessidade de utilização de solvente.[14]

A catálise enzimática possui aspectos semelhantes à catálise homogênea, principalmente na questão da não-recuperação do catalisador. Traz, no entanto, maior atividade, podendo acelerar reações na ordem de até 10^{20} vezes. Além disso, são altamente específicas e seletivas.[3,15]

Com exceção de um pequeno grupo de moléculas de ácido ribonucleico, as enzimas são proteínas compostas por unidades monoméricas de aminoácidos cuja principal função é catalisar reações específicas, de acordo com seus sítios ativos. São macromoléculas importantes responsáveis por inúmeras transformações químicas, que devido a sua estrutura, e consequentemente sua especificidade, são fundamentais em diversos processos biológicos, como, por exemplo, processos de duplicação do ácido desoxirribonucleico (DNA, do inglês

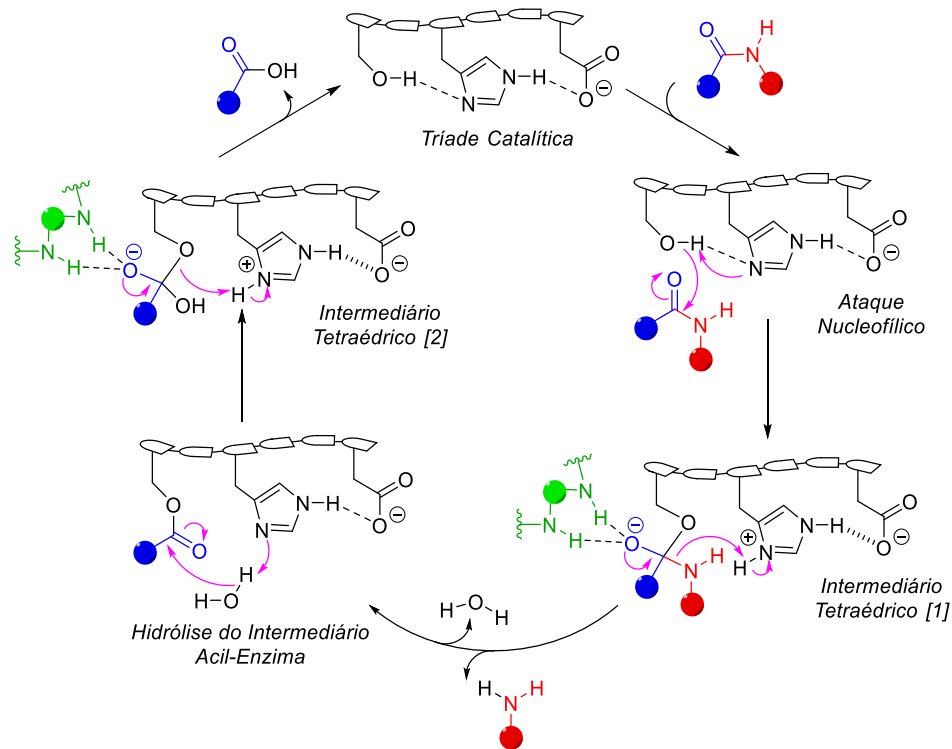
deoxyribonucleic acid), produção de energia nas células, digestão e defesa do organismo, entre outras[4,16].[15]

A União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular (IUBMB, do inglês *International Union of Biochemistry and Molecular Biology*) divide as enzimas em seis grupos de acordo com a função em que atua: oxidorreductase, transferases, hidrolases, liases, isomerases e ligases; sendo que esses grupos apresentam, ainda, subdivisões. E mesmo conhecidas por suas especificidades, pesquisas e estudos mostram que as enzimas sofreram adaptações evolucionárias permitindo a catálise de outras reações além da sua atividade nativa, propriedade conhecida como *promiscuidade catalítica*. [17–19]

A origem da alta atividade catalítica das enzimas, embora muito estudada, ainda é questão debate na comunidade científica. Porém, alguns fatores são consenso entre os pesquisadores, como: (i) natureza do sítio ativo; (ii) reconhecimento do substrato; (iii) cooperatividade entre os grupos reativos; e (iv) estabilização do estado de transição.[20] A especificidade de certas enzimas está principalmente relacionada ao seu sítio ativo, composto por resíduos de aminoácidos arranjados em maneira específica. Por exemplo, em muitas hidrolases ocorre a chamada “tríade catalítica”, onde três resíduos atuam com função específica do tipo ácido-base-nucleófilo.[4] Além disso, algumas enzimas ainda estão atreladas a chamados cofatores, que são íons ou moléculas orgânicas (coenzimas) que auxiliam na sua atividade catalítica.

Um dos exemplos mais conhecidos e bem compreendidos é a tríade Ser-His-Asp (Serina, Histidina e Aspartato) (**Esquema 1**), encontrada em diversas serina proteases e responsáveis por processos como coagulação sanguínea, digestão de alimentos, combate a infecções e fecundação, por exemplo.[4,21]

Esquema 1. Mecanismo de reação geral da hidrólise de um substrato amida (azul/vermelho) catalisada por uma tríade catalítica serina protease (preto).



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado na ref. [4]

O mecanismo do **Esquema 1** descreve o processo enzimático, onde primeiramente ocorre uma ligação de hidrogênio entre o grupo carboxilato do Asp e o hidrogênio do grupo imidazólio da His. Por conseguinte, o imidazol atua como uma base geral, desprotona a hidroxila da Ser, formando um nucleófilo forte que ataca a carbonila do substrato amida. Esta etapa leva à formação de um intermediário tetraédrico, o qual é estabilizado por grupos ácidos presentes no sítio ativo da enzima. A seguir, ele é decomposto através da amina, com formação de um intermediário acil-enzima. Finalmente, ocorre a desacilação da Ser através do ataque de uma água que atua como nucleófilo. Nesta etapa o imidazólio atua como ácido geral, regenerando o sítio ativo.

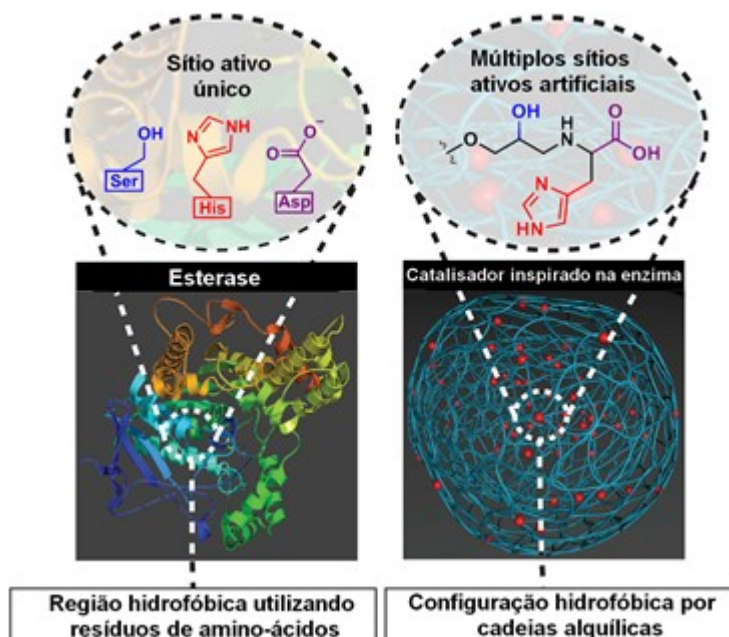
A construção de macromoléculas baseadas no sítio catalítico de enzimas e que sejam capazes de mimetizar seu comportamento, chamadas de materiais catalíticos bioinspirados, torna-se uma alternativa bastante promissora ao isolamento e obtenção de enzimas, visto que isto é um processo bastante custoso. Sendo o maior desafio o desenvolvimento de moléculas ou complexos moleculares que mimetizem ou se comportem semelhantemente às enzimas, sem as desvantagens naturais atrelados às suas limitações.[4,15]

Alguns trabalhos pioneiros na mimetização de enzimas, mais especificamente as hidrolases, datam da década passada, com a inserção, em polímeros, de imidazol e hidroxilas (resíduos de His e Ser), ou apenas de imidazol, ambos para a hidrólise de fenilesteres.[22,23]

Um trabalho intitulado “*Biomimetic Chemistry and Artificial Enzymes: Catalysis by Design*”, traz diversos casos utilizando ciclodextrinas modificadas com imidazol (resíduo de histidina) e cofatores, como íons de metais de transição interna (lantânio) e externa (cobre, ferro, zinco, cobalto, por exemplo), para mimetização de hidrolases na clivagem de ésteres de fosfato cíclicos e acíclicos, e de oxidases frente a benzofenonas.[24]

Outros trabalhos mais recentes, produzidos pelo grupo de Connal e colaboradores, buscam mimetizar hidrolases pela inserção desses resíduos em suportes sólidos ou em polímeros pré-definidos. Em um dos seus trabalhos, foram realizadas a inserção dos resíduos dos aminoácidos serina, histidina e aspartato na resina de Merrifield (clorometilpoliestireno/divinilbenzeno), conforme apresentado na **Figura 3**, de modo a mimetizar hidrolases. Através de cálculos computacionais os autores sugerem que esse novo material bioinspirado possui um mecanismo de duas etapas e nanoambiente hidrofóbico semelhante às hidrolases nativas.[16]

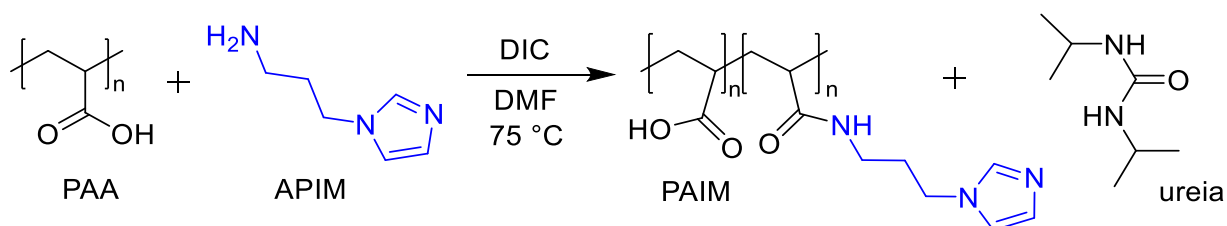
Figura 3. Múltiplos locais catalíticos e ajuste hidrofóbico proporcionado por resinas funcionalizadas. Comparação do sítio ativo catalítico nativo - a tríade catalítica - das esterases e da imitação de enzimas artificiais carregadas na resina Merrifield de poliestireno.



Fonte: Adaptada da ref.[16]

Seguindo a ideia de funcionalização de polímeros, cita-se o trabalho de Giusti e colaboradores, que funcionalizam o ácido poliacrílico (PAA) com grupos imidazol e acetato (**Esquema 2**), inspirados em resíduos de His e Asp, para a hidrólise do organofosforado fosfato de dietil-2,4-dinitrofenil (DEDNPP) e do acetato de 4-nitrofenila (PNPA). Dependendo do pH, constantes de velocidade de segunda ordem foram até 10^7 vezes maiores do que aquelas para hidrólise espontânea.[20]

Esquema 2. Funcionalização do ácido poliacrílico (PAA) com grupos imidazol (APIM) utilizando N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC) em dimetilformamida (DMF).



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado na ref.[20]

Há também a possibilidade de combinar a funcionalização de polímeros com a complexação de íons metálicos à sua estrutura, formando possíveis miméticos de metaloenzimas, ou seja, enzimas que contém íons metálicos como cofatores, e utilizadas para baixar a energia de ativação, favorecendo as reações. Os sistemas de DNA e RNA, compostos por ligações do tipo fósfodiéster, são clivados em segundos quando metaloenzimas são utilizadas.[24,25]

Como modelos miméticos para metaloenzimas são utilizados, ciclodextrinas, éteres-coroa, calixarenos, polímeros e complexos inorgânicos, contendo íons metálicos, pois simulam bem os sítios hidrofóbicos.[24,25] Pode-se citar também os estudos com fosfatase ácido púrpura, que utilizam sistemas binucleares de Fe(III)M(II) (M = Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Mn^{2+}) para a hidrólise de ésteres de fosfato.[25,26] Ou até mesmo a utilização de terras raras, como por exemplo o íon lantânio III, haja vista sua atividade hidrolítica frente a fosfoésteres.[27,28]

Além da inserção de organocatalisadores e/ou íons metálicos nas estruturas poliméricas, outro fator relevante na catálise enzimática está relacionado ao arranjo estrutural das enzimas, cujo enovelamento das cadeias proporciona a aproximação dos resíduos de aminoácidos bem como a criação de domínios hidrofóbicos, e por conseguintes ambientes propícios à catálise.[29]

catalítico proposto, uma vez que na ausência de BTA não é evidenciado nenhuma atividade, pois não há a formação de regiões hidrofóbicas. Além de conversões altas, em torno de 80-98%, os autores conseguiram reutilizar o catalisador mais três vezes sem perda considerável de atividade, mantendo até 90% de conversão no terceiro uso. [29]

A maior desvantagem de se trabalhar com enzimas e/ou catalisadores contendo enzimas suportadas, encontra-se na instabilidade das enzimas, provocada por condições reacionais como temperatura e pH, principalmente, limitando assim seu uso.[4] Em vista disso, são necessárias soluções para contornar esse problema, como a produção de modelos enzimáticos miméticos ou imobilização destas em suportes heterogêneos.

1.1.2 Catálise heterogênea

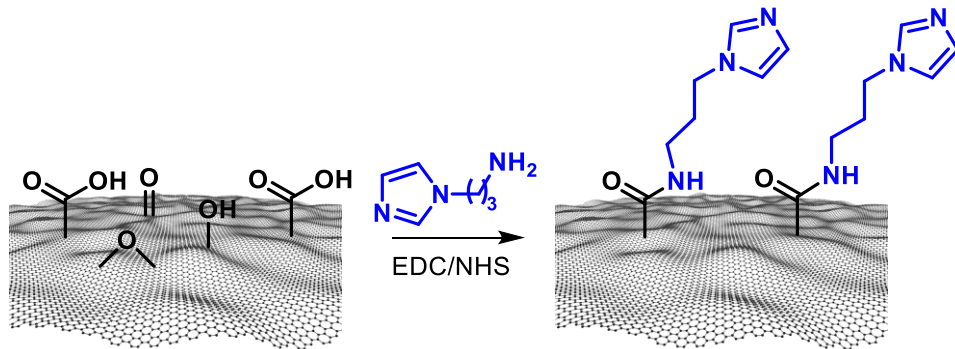
A catálise é dito heterogênea quando ocorre na ou próximo da interface entre diferentes fases de um sistema[31]. Frente à catálise homogênea, tem como principal vantagem a separação dos produtos e reutilização. Embora possa exibir alta seletividade, nem sempre apresenta uma atividade catalítica comparável aos catalisadores homogêneos, visto que o processo envolve fenômenos como adsorção/dessorção e difusão dos reagentes e produtos na superfície do catalisador.[32,33]

Além das vantagens descritas acima, os catalisadores heterogêneos acabam sendo mais versáteis, pois abrangem uma gama maior de sistemas onde podem ser aplicados, já que a grande maioria são materiais sólidos e formam fases com materiais líquidos e gasosos, enquanto a catálise homogênea fica limitada a sistemas líquidos na grande maioria dos casos. [33] Vários são os trabalhos que podem ser citados como exemplos de uso de catalisadores heterogêneos, e a seguir serão descritos apenas aqueles com maior importância e relevância para a pesquisa em questão.

Uma série de materiais catalíticos heterogêneos foram preparados para atuarem na hidrólise de OPs. Cita-se, por exemplo, o trabalho de Hostert e colaboradores com a funcionalização do óxido de grafeno com o 3-(aminopropil)-imidazol (APIM). Os autores reportam a funcionalização desse material através da amidação de grupos ácidos carboxílicos mediada por (1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) e *N*-hidroxisuccinimida (NHS), conforme **Esquema 3**, resultando num grau de funcionalização de 22 e 46% para os dois materiais propostos. Esses materiais então foram depositados em finas camadas sobre uma placa de vidro, que por sua vez foram postas em contato com os compostos dietil-2,4-dinitro-fenil fosfato (DEDNPP) e o paraoxon etílico (POX), bastante empregados nesse tipo

de estudo. Os autores observaram atividades catalíticas significativas em seus estudos, sendo o que mais se destaca nesse trabalho é que ambos os materiais propostos puderam ser reutilizados três vezes sem perda de atividade catalítica considerável.[34]

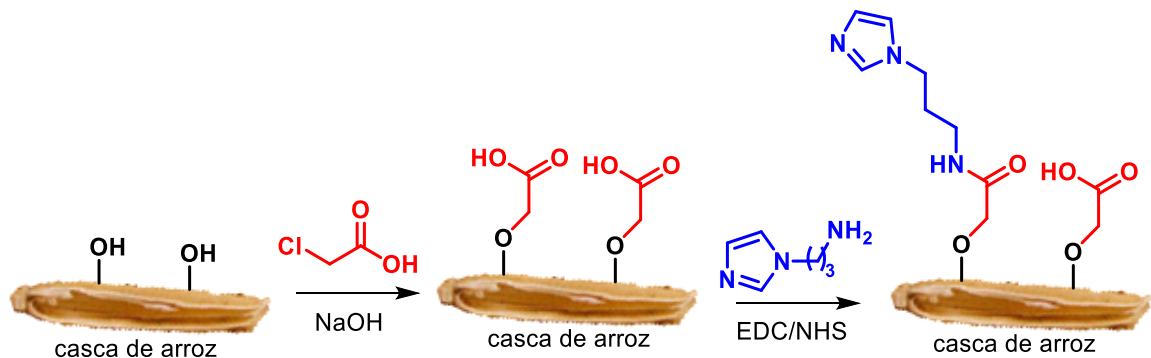
Esquema 3. Representação esquemática da funcionalização química do óxido de grafeno com APIM utilizando EDC e NHS.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado na ref.[34]

Nessa mesma linha, Orth e colaboradores (2017) funcionalizaram a casca do arroz com grupos APIM. Nesse trabalho os autores primeiramente fizeram uma carboxi-metilação nos grupos hidroxilas presentes na casca do arroz, e em seguida a funcionalização com APIM também pela técnica mediada por EDC/NHS, o que resultou num material catalítico heterogêneo com grau de funcionalização relativamente baixo, em torno de 15% (**Esquema 4**). Esse material foi utilizado também na hidrólise dos organofosforados DEDNPP e POX, resultando em incrementos de 10^5 e 10^7 vezes, respectivamente, na velocidade se comparadas à hidrólise espontânea desses compostos, ainda com a possibilidade de recuperação e reutilização por até três ciclos catalíticos.[35,36]

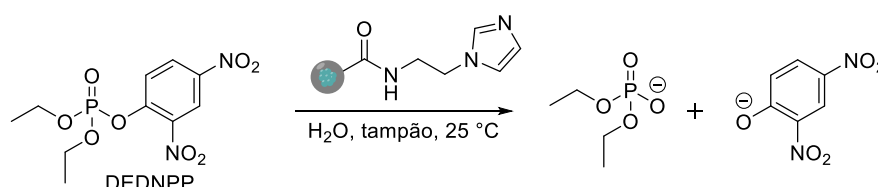
Esquema 4. Representação da funcionalização da casca de arroz com APIM utilizando ácido monocloroacético (MCA) seguido de EDS e NHS.



Fonte: Elaborada pelo autor, baseada na ref.[36]

Ainda sobre catalisadores heterogêneos e aplicação na degradação de organofosforados, destaca-se o trabalho de Ruschel e colaboradores (2019), onde um catalisador heterogêneo na forma de micropartículas magnéticas foi desenvolvido. Nesse trabalho a funcionalização das partículas foi realizada pela inserção de diferentes amins, incluindo o APIM, pela pós-modificação polimérica de um polímero bastante reativo, o poli-4-nitrofenil metacrilato (**Esquema 5**). Um dos objetivos do trabalho foi a aplicação dessas partículas na degradação do OP DEDNPP, onde o catalisador acelerou a reação em até 126 vezes em relação à reação não catalisada no pH de estudo, próximo a 8,0. Além da boa atividade catalítica, esse material é facilmente recuperável através da utilização de um imã, sendo que os autores demonstraram ser possível reutilizar o catalisador por até 5 ciclos sem perda de atividade. [37]

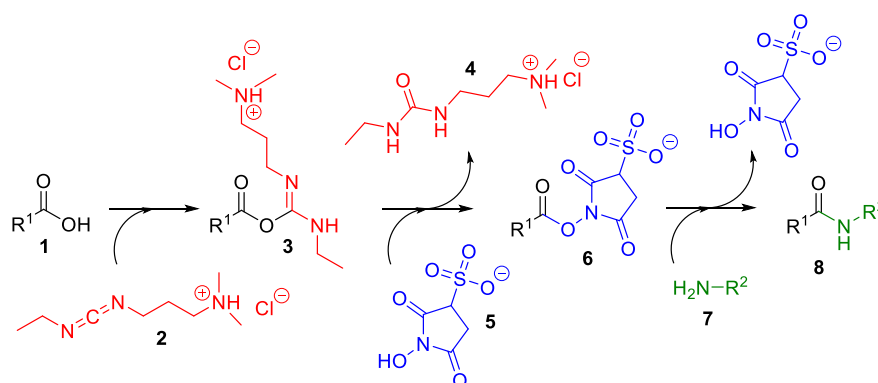
Esquema 5. Esquema geral para a reação de hidrólise do DEDNPP com a nanopartícula magnética contendo APIM.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado na ref. [37]

Em alguns dos exemplos citados acima, bem como outros trabalhos reportados na literatura para catalisadores homogêneos de mesma finalidade,[20,38] a obtenção desses materiais envolvem mais de uma etapa com reações químicas, principalmente no caso da amidação via EDC/NHS. Essa rota em específico, de obtenção por modificação polimérica está ilustrada de maneira resumida no **Esquema 6**.

Esquema 6. Reação de amidação via modificação com EDC/NHS.



Fonte: Elaborada pelo autor, baseado nas ref.[39,40]

Como pode ser observado no **Esquema 6**, essa reação ocorre basicamente em 3 etapas, sendo a primeira a ativação do grupo carbonila (1) pelo EDC (2), gerando o intermediário *o*-alilissourea (3). Este intermediário não é muito estável e tende a se decompor antes de reagir com uma amina primária ou secundária. Assim, para aumentar a estabilidade, e consecutivamente levar a uma maior funcionalização, é utilizado o NHS (5), com a eliminação de um derivado de uréia (4). Por último é utilizada a amina proposta (7), com a eliminação do NHS e formação do produto contendo a nova ligação amida (8). Essa reação, do ponto de vista de economia atômica não é muito eficiente, pois além de serem várias etapas, boa parte dos átomos dos reagentes utilizados se perdem no processo, além do fato de que a purificação do produto se tornar mais trabalhosa com a remoção dos subprodutos, incluindo a ureia formada. Em vista disso modificações pós-polimerização se tornam mais atraentes, pois a inserção de determinados grupos podem ser feitas num menor número de etapas e com aproveitamento maior dos reagentes utilizados, como, por exemplo, uma reação entre uma amina e um anidrido maleico.[41]

Ainda como alternativa de utilização de materiais catalíticos heterogêneos há a possibilidade de imobilizá-los em colunas de leito fixo para que possam ser empregados em reatores em fluxo, facilitando a aplicação em sistemas mais atraentes para a indústria. É esse o caso do trabalho de Nikbin e colaboradores (2007), onde os autores realizaram a reação de Heck utilizando nanopartículas de paládio(0) suportadas em monólito orgânico, nesse caso um sal de amônio quaternário. Fazendo uso desse material como fase estacionária, uma solução em DMF contendo os diferentes haletos de arila e alcenos foram bombeados pela coluna, que ao final formava os produtos de acoplamento Heck. Com essa metodologia os autores obtiveram produtos com rendimentos superiores a 80% e com alto grau de pureza. Ainda, os autores reportam que o sistema pode ser automatizado e o solvente comumente utilizado nessas reações (o DMF) pode ser substituído por etanol, tornando o processo mais verde.[42]

Outro exemplo desse tipo de estudo é o trabalho de Chiroli e colaboradores (2014), que criaram um reator monolítico contendo um polímero organocatalítico quiral. Nesse trabalho o objetivo era realizar a reação entre o ciclopentadieno e o aldeído cinâmico em fluxo contínuo para obtenção de produtos enantioméricos com alto grau de seletividade. De fato, eles obtiveram não somente alta seletividade (90% *ee* a 25 °C), como utilizaram o mesmo reator para outros três tipos de reações, como Diels-Alder, cicloadição 1,3-dipolar de nitrona e alquilação de Friedel-Crafts, todas com rendimentos altos e enantiomericamente seletivas, no

caso das duas primeiras com 99% de rendimento, 93% *ee* e 71% de rendimento, 90% *ee*, a 25 °C, respectivamente.[43]

Considerando a importância de sistemas catalíticos heterogêneos baseados em polímeros reativos, bem como a relevância dos compostos organofosforados, sendo esses últimos utilizados como substratos modelo para avaliação dos materiais propostos no trabalho, nos próximos tópicos é realizada uma breve revisão sobre esses temas.

1.1.3 Polímeros

Polímeros, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) são substâncias compostas por macromoléculas, que por sua vez são moléculas com elevada massa molecular que variam de alguns milhares até milhões de gramas por mol (g mol^{-1}).[44] Alguns livros ainda trazem que os polímeros são macromoléculas de elevada massa molecular formadas por várias unidades de moléculas menores, chamadas de monômeros, e podem ser classificados de diversas formas baseados, por exemplo, na fonte de origem, na estrutura e aplicações tecnológicas.[45]

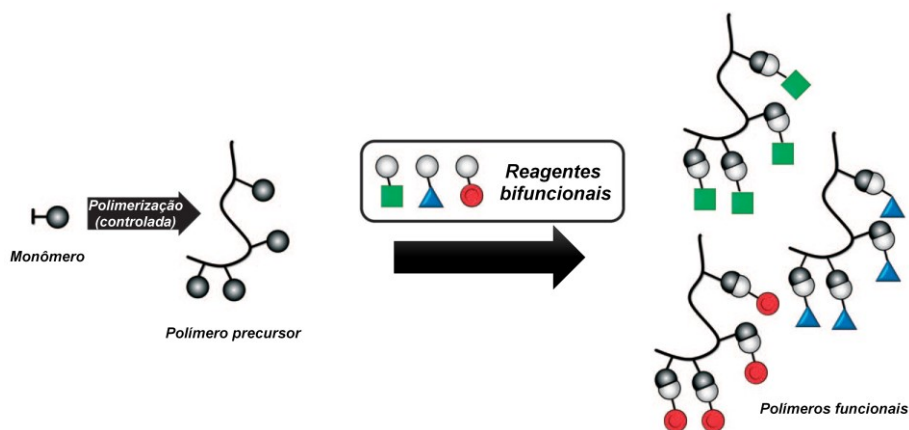
1.1.3.1 Síntese e funcionalização de polímeros

Os polímeros sintéticos são obtidos por técnicas conhecidas por polimerização, que se dão pela conversão de seus monômeros em macromoléculas. Os mecanismos são bastante conhecidos e ocorrem seguindo três etapas fundamentais: iniciação, propagação e terminação. Segundo Floyd [1953 *apud* Johnson [41]], os mecanismos de polimerização podem ser classificados basicamente em dois tipos: crescimento em etapas ou crescimento em cadeias. O primeiro envolve a formação de dímeros, trímeros, oligômeros que eventualmente formam ligações entre si produzindo longas cadeias poliméricas, enquanto no segundo o crescimento dá-se no sítio ativo do monômero, formando outro sítio ativo no final da cadeia polimérica e assim sucessivamente, uma reação por vez.

Nas últimas décadas, a indústria de polímeros vem aprimorando diferentes técnicas e processos na obtenção de novos materiais sintéticos, como a Polimerização Radicalar Controlada/Viva (CLRP, *Controlled/Living Radical Polymerization*), que tornou possível o avanço na produção de uma gama maior de materiais poliméricos com uma tolerância maior a grupos funcionais, principalmente copolímeros de morfologias diversas e baixos índices de polidispersidade, devido à ausência ou minimização do uso de agentes de terminação.[46–51]

Mesmo com as melhorias no que diz respeito a produção dos polímeros com massa molar, arquitetura e composição definidos, ainda existem uma série de limitações quando se trata da produção de polímeros funcionais. A inserção de uma gama de funcionalidades de cadeia lateral ainda não é possível de ser realizada de maneira direta sem alterar de forma significativa a integridade estrutural dos polímeros. Como forma de contornar tal problemática, a funcionalização pós-polimerização torna-se uma estratégia bastante atrativa, pois utiliza polímeros contendo grupos funcionais inertes aos métodos de polimerização, permitindo assim modificações posteriores (**Esquema 7**). [46]

Esquema 7. Síntese de polímeros por modificação pós-polimerização.



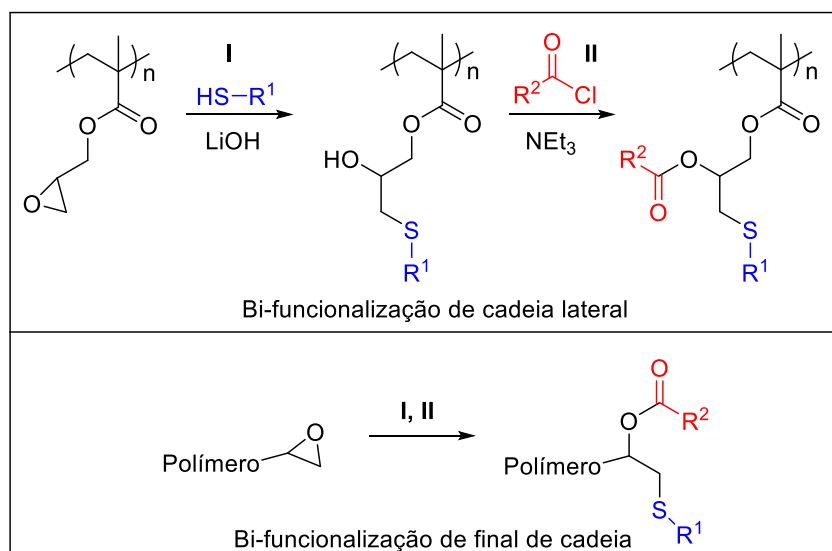
Fonte: Elaborada pelo autor, adaptada da ref. [46]

1.1.3.2 Pós-modificação polimérica

Os polímeros reativos comerciais destacam-se por apresentarem diversas vantagens como plataformas para o desenvolvimento de organocatalisadores recuperáveis, sendo estas: (i) a funcionalização desejada em apenas alguns passos; (ii) a possibilidade de criar uma biblioteca grande de polímeros catalíticos com a mesma distribuição de cadeias do polímero precursor, uma vez que os polímeros comerciais estão geralmente disponíveis em grandes quantidades; [46,52] (iii) não há variação entre produções diferentes, uma vez que a “espinha dorsal” do polímero base pode ser reproduzida com relativa facilidade.

Concomitantemente com o avanço das polimerizações houve avanço na modificação pós-polimerização, ocasionando uma grande evolução na área de química orgânica, principalmente no que diz respeito à síntese orgânica. Essas modificações permitem a construção de uma biblioteca ampla, e em larga escala, de polímeros com estrutura e distribuição de cadeias semelhantes ao polímero precursor.[46,53]

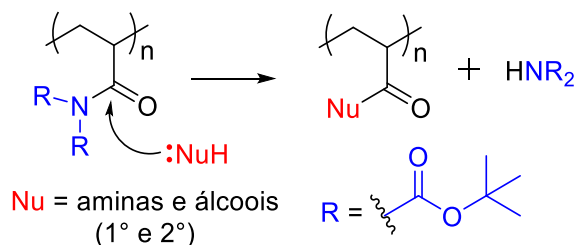
Esquema 8. Síntese geral para a preparação de cadeias laterais e finais pela bi-funcionalização via reações de tiol-epóxido e esterificação.



Fonte: Elaborada pelo autor, baseada na ref. [57]

Outros exemplos trazem modificações de polímeros contendo grupos carbonilados, como amidas e ésteres, utilizando aminas e álcoois como nucleófilos.[58,59] A modificação pós-polimerização utilizando esses grupos é uma das mais versáteis. Recentemente Larsen e colaboradores (2018) produziram poliésteres e poliacrilamidas ativadas, pela inserção de grupos de saída eficientes como o *tert*-butiloxicarbamato – Boc, para posterior modificação com outras aminas e álcoois, primários e secundários, em condições mais brandas e com fácil purificação (**Esquema 9**).[60]

Esquema 9. Reação geral para a modificação de poliacrilamidas ativadas pela inserção de aminas e álcoois.

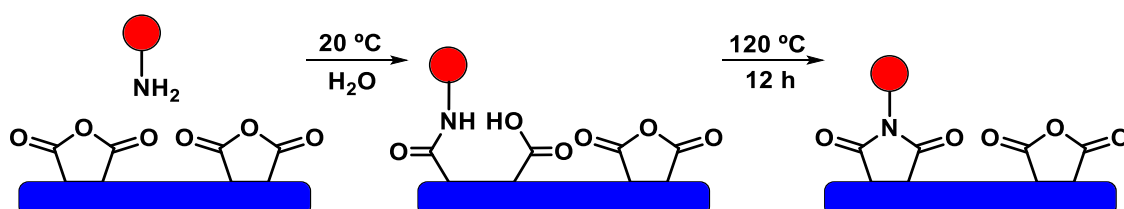


Fonte: Elaborada pelo autor, baseada na ref. [60].

Na literatura são relatados trabalhos que empregam anidridos como grupos modificáveis para a produção de diferentes polímeros, visto a facilidade de ocorrer a abertura desses anéis frente a nucleófilos.[61] Este tipo de modificação, foco dessa pesquisa, pode ser observada no trabalho de Schmidt e colaboradores (2002), que produziram filmes com aminas funcionais

utilizando o poli(anidrido octadeceno-*alt*-anidrido maleico). Os autores produziram camadas finas deste polímero, dispostas nas superfícies de placas de vidro ou semicondutores de silício, que foram modificadas por diferentes aminas, produzindo grupos amidas e ácidos carboxílicos, que posteriormente foram aquecidos produzindo imidas cíclicas, estruturas mais estáveis em água (**Esquema 10**). A ideia central do trabalho foi sintetizar materiais que apresentassem propriedades de superfície relevantes, como hidrofobicidade, transferência de cargas, interface dinâmica e que pudessem servir como plataforma para imobilização de proteínas.[62]

Esquema 10. Processo de modificação da superfície polimérica de poli-(octadeceno-*alt*-anidrido maleico) por diferentes aminas funcionalizadas e posterior formação de imidas.



Fonte: Elaborada pelo autor, baseada na ref. [62]

1.1.3.3 Polímeros derivados do poli(anidrido maleico)

A modificação pós-polimerização de polímeros contendo grupos anidridos cíclicos se torna então, muito atrativa, devido à fácil abertura desses anéis com nucleófilos simples[54] como álcoois[63] e aminas. [61,64] Diversos polímeros com finalidades tecnológicas[62,65] e aplicações biológicas[66,67] distintas, foram preparados.

A química dos polímeros contendo o grupo anidrido maleico é estudada desde meados dos anos 70 e 80, onde Maeda e colaboradores (*apud* na ref[54]) produziram um polímero baseado no poli(estireno-*co*-anidrido maleico) (PESMA) contendo neocarzinostatina, um agente antitumoral.

Donati e colaboradores (2002) desenvolveram amino açúcares pela reação entre o grupo amino residual dos açúcares com o anidrido do PESMA. Esses glicopolímeros foram caracterizados por diferentes técnicas e apresentaram atividade biológica 5 vezes maior frente a células hepáticas do que os amino-açúcares não modificados.[66]

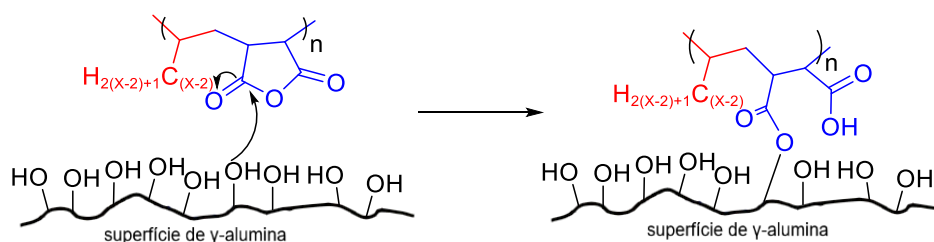
Outro exemplo é o trabalho de El-Newehy e colaboradores (2014), que mostraram a versatilidade do grupo anidrido maleico frente a pós-modificações, onde conseguiram

funcionalizar o poli(etileno-*alt*-anidrido maleico) (PEMA) com derivados de benzaldeído em condições brandas, para a produção de compostos com atividade anti-microbiana.[67]

Já Choe e colaboradores (2016) produziram películas finas com o polímero PEMA, que após modificação com *N*-octilamina trouxe melhorias no transmissor orgânico de película fina de baixa voltagem (TFTs) (utilizados em monitores de cristal líquido – LCD, do inglês *liquid crystal display*), apresentando excelentes propriedades isolantes.[65]

Mais recentemente, Amirilargani e colaboradores (2018), pela primeira vez, imobilizaram diferentes poli(alquil-*alt*-anidrido maleico) na superfície de γ -alumina para atuarem com membranas de nanofiltração (**Esquema 11**). Os resultados de análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermal gravimetric analysis*) e infravermelho (IR, do inglês *infrared*) apresentados indicam modificações de 1-10% (m/m) de acordo com o polímero precursor utilizado, e embora a funcionalização tenha sido baixa, ela não alterou a estrutura da cadeia principal dos polímeros.[68]

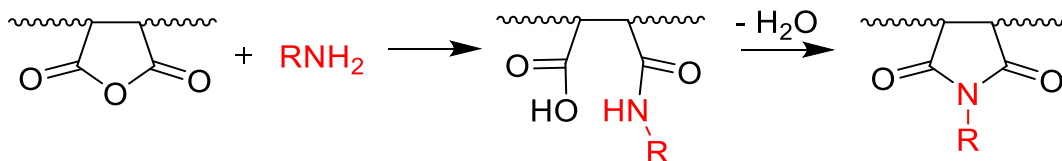
Esquema 11. Esquema de imobilização covalente dos polímeros contendo diferentes cadeias alquílicas e anidrido maleico na superfície da γ -alumina.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado na ref. [68]

As reações entre aminas e anidridos até então eram bem conhecidas em química orgânica, porém foi apenas em 1992 em que Hu e colaboradores fizeram um estudo mais detalhado das cinéticas de amidação envolvendo estes substratos. Nesse trabalho, os autores chegaram a quatro conclusões importantes a respeito desse tipo de modificação: a reação é bastante sensível ao impedimento estérico das aminas empregadas; (ii) em geral as reações são rápidas a temperatura ambiente; (iii) as reações não são reversíveis entre 0 e 40 °C; (iv) em temperaturas acima de 140 °C ocorre a formação de imidas via ciclização intramolecular. Alguns anos depois, Vermeesch e Groeninckx (1994) realizaram produções das respectivas imidas derivadas de *N*-alquilaminas utilizando um extrusor a 220 °C.[61,69] Ou seja, em altas temperaturas o produto final é a imida, não a amida correspondente, conforme **Esquema 12**.

Esquema 12. Representação das reações de imidização com uma amina genérica.



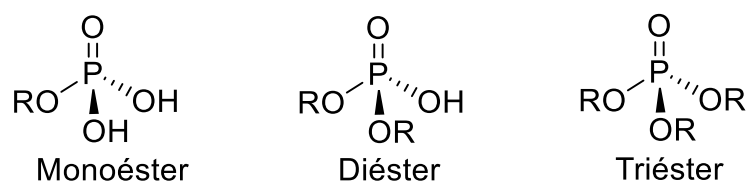
Fonte: Elaborado pelo autor, baseado nas refs.[61,69]

Considerando essa versatilidade e facilidade na funcionalização dos polímeros contendo anidrido maleico em sua estrutura, eles se tornam uma fonte rica em modificações pós-polimerização, podendo ser empregados como base para inserção de diversos compostos com fins catalíticos. Ademais, tem-se uma excelente base para o ancoramento de compostos contendo grupos que mimetizam os resíduos de aminoácidos para, por exemplo, imitar a ação das de enzimas capazes de decompor compostos OPs.

1.1.4 Organofosforados

Os compostos organofosforados (OP) são substâncias orgânicas baseadas no átomo de fósforo. Eles são abundantes na natureza, e podem ser classificados de acordo com o número de grupos ésteres presentes em sua estrutura, sendo mono-, di- e triésteres, os que possuem um, dois ou três substituições, respectivamente (**Figura 6**). [70,71]

Figura 6. Estruturas moleculares como exemplos da classificação de ésteres de fosfato. Sendo R um substituinte orgânico qualquer, normalmente grupos alquil ou aril.



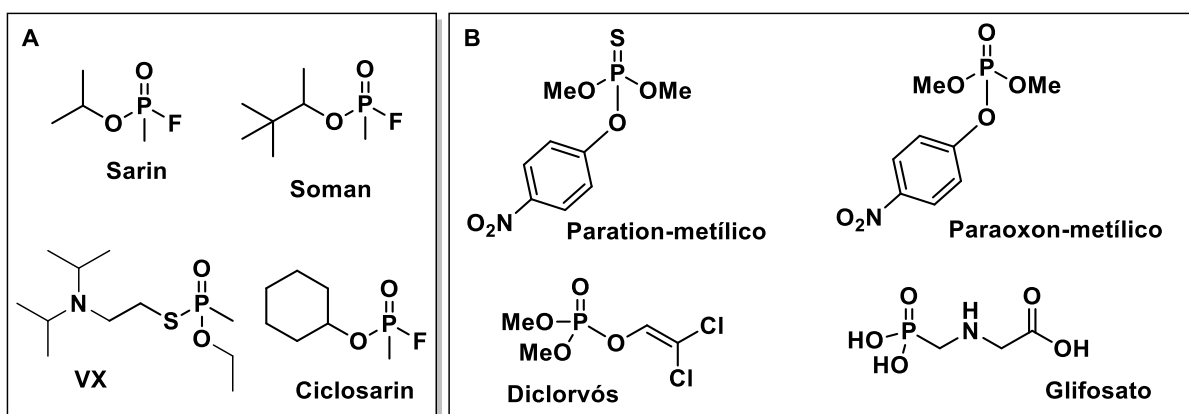
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os OPs desempenham papéis fundamentais nos sistemas biológicos, estando presentes em muitos dos mais importantes compostos bioquímicos, como armazenamento e produção de energia nas moléculas de dinucleótido de nicotinamida e adenina (NAD⁺ – forma oxidada, do inglês *nicotinamide adenine dinucleotide*), NADH (forma reduzida), trifosfato de adenosina (ATP, do inglês *Adenosine triphosphate*), etc., ou armazenamento e transmissão de informação genética, que é o caso do DNA e do RNA, por exemplo.[70–72] Esses compostos também podem ser de origem sintética, e são amplamente aplicados na indústria química

como plastificantes,[73,74] retardantes de chama,[75] agentes complexantes de metais[76] e pesticidas (**Figura 7B**).[77]

Por outro lado, vários desses compostos organofosforados também foram – e ainda são – utilizados como agentes de guerra química (**Figura 7A**),[78,79] mesmo que sob proibição da ONU, como é o caso dos ataques químicos à Síria em 2013, e mais recentemente em 2017, utilizando o Sarin. Esses compostos são altamente nocivos ao ser humano, podendo levar a óbito em caso de intoxicação, uma vez que atuam diretamente no sistema nervoso central, causando a inibição de algumas enzimas responsáveis pelos processos biológicos, como a acetilcolinesterase. Essa enzima é responsável pela hidrólise do neurotransmissor acetilcolina e o excesso desse no organismo pode levar a perda da coordenação muscular, convulsões e a morte. [70,71,80]

Figura 7. Estruturas moleculares de organofosforados utilizados para fins (A) militares e (B) agrícolas.



Fonte: Elaborada pelo autor, adaptada da ref.[71].

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que em 2016 cerca de 150.000 mortes foram causadas por envenenamento intencional de pesticidas. Isso somado aos numerosos casos de intoxicação acidental relatados todos os anos, faz com que a intoxicação por estes agentes seja considerada um dos maiores problemas de saúde mundial.[81]

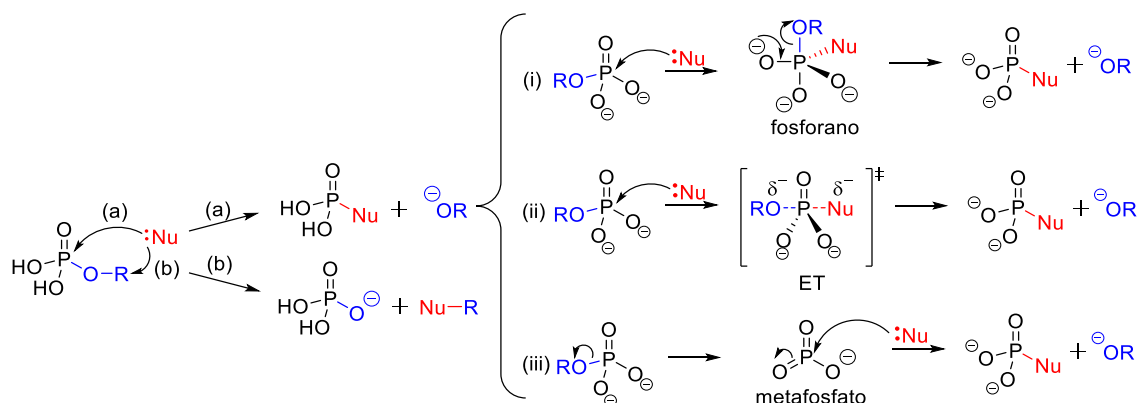
O Brasil é um dos maiores produtores agropecuários do mundo e também o maior consumidor de agroquímicos.[82,83] Nos dias atuais ainda existem casos de intoxicação por esses compostos, sendo relatados que muitos destes casos são de exposição relacionados à falta de segurança no manuseio deles, bem como o seu uso indiscriminado nas plantações, sendo as vítimas mais comuns agricultores rurais.[84,85] Muitos dos organofosforados

citados acima ainda são utilizados no Brasil e no mundo, estando presentes em diversos tipos de pesticidas.[85]

Como já mencionado, são exemplos de pesticidas o cloropirifós, paraoxon etílico (POX), paration e malation, e como exemplos de compostos desenvolvidos para guerra química citam-se o soman, sarin e VX (**Figuras 7A**). [80,86] Em solução aquosa estes compostos são muito persistentes, ou seja, possuem uma estabilidade alta e a degradação natural pode variar de horas a dias. Para entender um pouco melhor essa questão da persistência ambiental, utiliza-se a meia-vida ($t_{1/2}$) desses compostos, ou seja, o tempo que leva para que 50% de determinada quantidade seja degradada. Para o soman e sarin, por exemplo, a meia-vida é de 60 horas (pH 6,0 e 25 °C) e de 24 horas (pH 7,5 e 25 °C), respectivamente.[87] Já os compostos VX, cloropirifós e paraoxon etílico possuem meia-vida extremamente altos, entre 17-42 dias (pH 7,0 e 25 °C), 40 dias (pH 7,0 e 25 °C) e 780 dias (pH 7,0 e 27 °C), respectivamente.[88,89] Ou seja, persistem na natureza por muito tempo, contaminando solos, rios e mares e os organismos que ali habitam, sendo considerados altamente perigosos. Outro problema muito importante relacionado a esses compostos não está atrelado somente a persistência deles na natureza, mas também aos produtos e metabólitos oriundos da sua degradação.[90]

A hidrólise dos OPs pode ocorrer de duas formas: (a) o ataque nucleofílico sobre o átomo de carbono de um de seus substituintes alcóxidos; ou (b) sobre o átomo de fósforo, sendo o último mais comum devido a eletrofilicidade do átomo de fósforo. Os mecanismos de quebra das ligações P-O vem sendo considerados mecanisticamente semelhantes às reações de substituição no carbono sp^3 , do tipo S_N1 e S_N2 . Quando o ataque prossegue no segundo caso, ainda é possível classificar em três possíveis mecanismos reacionais, sendo eles: (i) associativo; (ii) concertado; e (iii) dissociativo (**Esquema 13**).[71]

Esquema 13. Ataque nucleofílico na clivagem de ésteres de fosfato e possíveis mecanismos de quebra.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado nas ref. [70,71].

Visto que esses compostos causam muitos problemas de saúde aos seres vivos, principalmente aos seres humanos, é necessário o entendimento maior sobre a reatividade, ação e degradação dessas substâncias. Nesse sentido, diversos são os estudos realizados nas últimas décadas no desenvolvimento de defesas químicas, tratamento de intoxicações, conversão em produtos de menor toxicidade ou destruição de reservas desses compostos, uma vez que são conhecidos poucos métodos eficientes e de baixo custo para tais fins.[71]

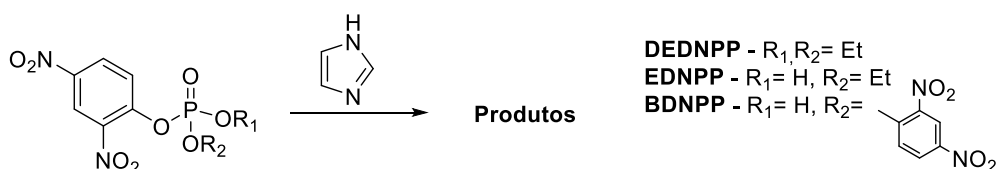
Vários são os tipos de reações já estudadas com a finalidade de degradar ésteres de fosfato por biodegradação, utilizando enzimas encontradas em bactérias,[91,92] catálise heterogênea com diversos materiais,[28,37,93,94] e fotodegradação,[95] sendo esses somente alguns dos exemplos reportados recentemente. Em diversos trabalhos reportou-se o uso compostos de estrutura simples, como hidroxilamina,[96] ácidos hidroxâmicos,[97,98] e oximas,[99–101] a exemplo da pralidoxíma, um antídoto comercial[102] empregada em casos de intoxicação por OPs. Porém, essas reações utilizam quantidades estequiométricas de reagentes, o que está em desacordo com diversos preceitos da química verde.[89,97,98,103]

Um importante nucleófilo que realiza diversos tipos de reações é o imidazol, o qual está presente em processos enzimáticos na forma do resíduo de histidina,[104] incluindo reações de transferência de grupo fosfato.[105] Utilizando esse nucleófilo simples como fonte de inspiração, os mais elaborados sistemas contendo imidazol foram preparados e aplicados na degradação de OP, como pilararenos, [106] ciclodextrinas[107] e polímeros.[20,38,108,109] Esse grupo é muito versátil, podendo realizar catálise nucleofílica e/ou básica-geral, bem como atuar como um bom grupo de saída, o qual torna o intermediário fosforilimidazol facilmente hidrolisável, regenerando o catalisador.[71,110] Nosso grupo de pesquisa (LaCFI

– Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais) publicou diversos trabalhos envolvendo estudos mecanísticos da decomposição de compostos organofosforados, sendo que em vários estudos a catálise é realizada pelo imidazol livre ou derivados. [20,80,106,108,110,111]

Conforme já descrito acima, esse nucleófilo tem um grande potencial da degradação de OPs, como reportado por Orth e colaboradores (2011), para os ésteres de fosfato: DEDNPP (fosfato de dietil-2,4-dinitrofenil), EDNPP (fosfato de etil-2,4-dinitrofenil) e BDNPP (fosfato de bis-2,4-dinitrofenil) (**Esquema 14**). Os autores observaram aumentos nas constantes de segunda-ordem em 7500, 3000 e 2000 vezes, respectivamente, na hidrólise destes OPs quando comparada com a hidrólise espontânea.[110]

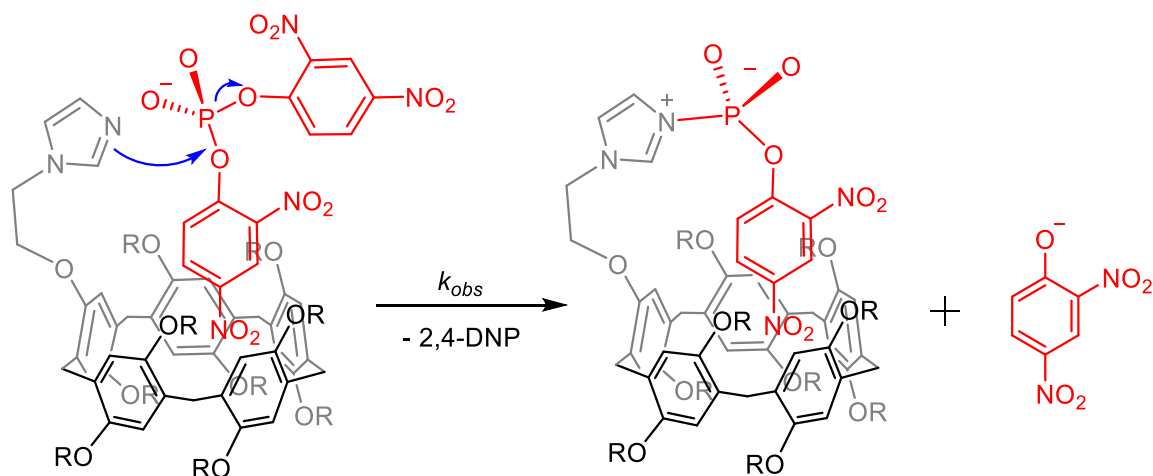
Esquema 14. Reação de degradação dos organofosforados DEDNPP, EDNPP e BDNPP com imidazol.



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado na ref.[110].

Mais recentemente, Wanderlind e colaboradores (2018) conseguiram ancorar grupos imidazóis em macromoléculas de pilarareno, designadas pelos autores como enzimas artificiais. Estes sistemas apresentaram seletividade a diésteres de fosfato, e ganho na atividade catalítica num fator de até 10^4 vezes em pH neutro se comparados a hidrólise espontânea. O pilarareno fornece um ambiente hidrofóbico, que acomoda o substrato (sistema hóspede-hospedeiro), aproximando-o dos grupos imidazóis, promovendo então a catálise (**Figura 8**).[106]

Figura 8. Reação de degradação do diéster de fosfato BDNPP catalisada pelo pilar[5]areno modificado com grupos imidazóis, com possível mecanismo. Sendo R o grupo etilimidazol.

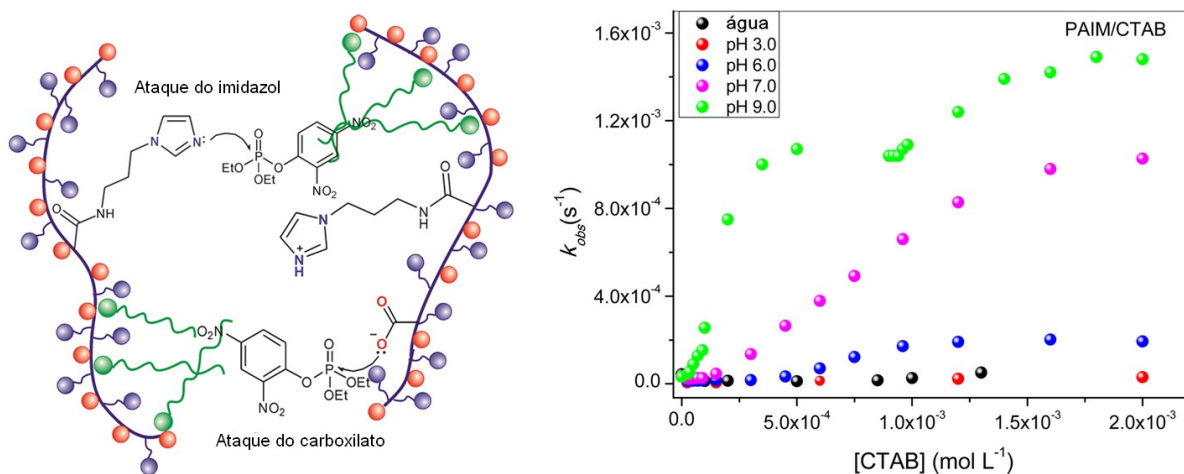


Fonte: Elaborada pelo autor, baseado na ref.[106]

Outro sistema contendo imidazol em sua composição foi preparado por Orth e colaboradores (2016), onde se utilizou polivinilimidazol (PVI) como catalisador na hidrólise do triéster e diéster de fosfato DEDNPP e BDNPP, respectivamente, na presença e ausência de micelas de surfactantes catiônico e aniônico. O incremento de velocidade na presença de PVI foi na ordem de 10^7 vezes, e demonstrou-se que a presença de surfactante causa um ambiente cuja relação carga/substrato se torna favorável à catálise.[109]

Outro exemplo da utilização de imidazol e relação carga/substrato é o trabalho de Gerola e colaboradores (2017), que reportaram a caracterização e estudo cinético frente a hidrólise de organofosforados de um polímero contendo dois resíduos de aminoácidos, imidazol (histidina) e ácido carboxílico (aspartato). O polímero denominado PAIM apresentou incremento na velocidade de hidrólise do DEDNPP na ordem de 10^6 vezes com adição do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) se comparado com a hidrólise espontânea, e de 630 e 7500 vezes quando comparado aos nucleófilos “livres”, imidazol e carboxilato, respectivamente (**Figura 9**). [108]

Figura 9. Esquema do agregado molecular entre PAIM e CTAB. Constantes de velocidade para a desfosforilação de DEDNPP ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em soluções aquosas contendo $[\text{PAIM}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em função de $[\text{CTAB}]$ e pH, a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Retirada e adaptada da ref.[108].

Nesse estudo, os agregados supramoleculares entre PAIM/CTAB permitem a formação de microambientes hidrofóbicos que fazem com que haja uma aproximação melhor entre substrato e grupos nucleofílicos, promovendo a catálise. Vale ressaltar ainda que houve um aumento na atividade catalítica abaixo e acima da concentração micelar crítica (CMC) do surfactante utilizado. Abaixo da CMC há a interação de cargas entre monômeros de CTAB e os grupos carboxilatos presentes no PAIM, consecutivamente, por interações hidrofóbicas por parte do surfactante, há uma aproximação do substrato DEDNPP. Já acima da CMC o agregado formado entre PAIM/CTAB, contém micelas, o que resulta numa catálise de caráter micelar. [108]

O uso de derivados de imidazol que atua de forma homogênea apresenta a desvantagem de difícil recuperação. Sendo assim diversos estudos buscam a recuperação desses catalisadores, e diferentes abordagens são realizadas de forma a imobilizar o grupo imidazol em suportes heterogêneos, como materiais magnéticos, [37,112] polissacarídeos insolúveis, [36] sílica [113] e grafeno.[34] Porém, no melhor do nosso conhecimento, na grande maioria dos estudos envolvendo a degradação de OPs com catalisadores à base de imidazol, a verdadeira catálise dificilmente é demonstrada, pois sempre há um excesso do nucleófilo utilizado. Além disso, nos casos supracitados a preparação do material é laboriosa e em desacordo com as diretrizes da química verde. Em vista do que foi abordado até então, esse trabalho visa a obtenção de polímeros, por modificação pós-polimerização, que tenham comportamento semelhante às hidrolases, bem como sua recuperação do meio reacional.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver novos catalisadores poliméricos com atividade para degradação de organofosforados, através da introdução de grupos catalíticos em polímeros comercialmente disponíveis via modificação pós-polimerização.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Funcionalizar o polímero comercial PEMA com 2 diferentes nucleófilos visando mimetizar os resíduos de aminoácidos;
- Caracterizar os polímeros funcionalizados através de espectroscopias de infravermelho (IR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR), análise elementar (CHN), análise térmica (TGA) e potencial zeta;
- Obter sistemas heterogêneos via tratamento térmico dos polímeros, bem como caracterizar os materiais formados pelas técnicas já descritas;
- Realizar estudos catalíticos dos polímeros funcionalizados frente a reações de degradação de diferentes ésteres de fosfato utilizando espectrofotometria de UV-vis para monitoramento;
- Realizar estudos catalíticos utilizando excesso de substrato em relação ao catalisador polimérico produzido;
- Avaliar a performance do novo material em coluna de fluxo contendo polímeros como fase estacionária para a degradação de organofosforados;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram utilizados neste trabalho o poli(etileno-*alt*-anidrido maleico) (PEMA) MM 100000-500000 (Lote#MKCC4605), 1-(3-aminopropil)imidazol (97%), 3-(dimetilamino)-1-propilamino, (99%), cloreto de potássio, 2,4-dinitrofenol, 4-nitrofenol, fenol e tampões (CAPS, CHES, TRIS, BIS-TRIS, acetato de sódio e ácido cloroacético) oriundos da Sigma Aldrich e utilizados como recebidos. A acetona foi mantida em peneira molecular ativada 4Å e destilada antes do seu uso. Os triésteres de fosfato dietil-2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP), paraoxon etílico (POX) e dietilfenilfosfato (DEPP) foram sintetizados por métodos convencionais utilizando dietilcloro fosfato e 2,4-dinitrofenol, 4-nitrofenol e fenol, respectivamente, como descrito previamente na literatura.[108] Os espectros de ^1H e ^{31}P NMR desses organofosforados encontram-se nos **Figuras A1-A6**. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Os equipamentos utilizados para os estudos deste trabalho estão disponíveis na Central de Análises e no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (laboratório 312), ambos no do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.1 Espectrofotometria no infravermelho (IR)

A espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada em um espectrofotômetro BRUKER, modelo *Alpha*, na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, grau espectroscópico.

3.2.2 Ressonância magnética nuclear (NMR)

Espectros de ^1H e ^{31}P NMR foram adquiridos em um espectrômetro Bruker 200 MHz e/ou 400 MHz (*Bruker Analytische Messtechnik GmbH*, Rheinstetten, Alemanha), operando com detector de ^1H , ^{13}C e ^{31}P , a 25 °C. As amostras foram preparadas em água deuterada (D_2O) e ácido trimetilsililpropanóico (TMSP, do inglês *trimethylsilylpropanoic acid*) foi utilizado como padrão interno. Devido à alta insolubilidade do polímero PEIIm em água, uma solução concentrada (50 mg/600 μL) foi feita em D_2O e agitadas por três dias. A amostra

então foi centrifugada a 4000 rpm e o sobrenadante opaco foi diluído em D₂O e analisado por ¹H NMR.

3.2.3 Análises termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um modelo TGA-50 (*Shimadzu*, Tóquio, Japão). As análises foram feitas sob atmosfera inerte de N₂ (g), com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na faixa compreendida entre 25 e 800 °C. Os dados são tratados matematicamente com o auxílio do *software* OriginPro® 9.0.

3.2.4 Análise elementar (CHN)

As análises elementares foram realizadas em um equipamento CHNS/O modelo 2400 SeriesII (*PerkinElmer*, Massachusetts, USA) calibrado com padrão acetanilida, operando com gás de arraste hélio (grau 5.0), como gás de combustão oxigênio (grau 6.0), com temperatura de combustão de 925 °C e redução de 640 °C.

3.2.5 Potencial zeta (ζ)

As análises de potencial zeta foram realizadas em um ZetaPlus, Brookhaven. A dispersão aquosa do polímero PEIIm (0,07 mg mL⁻¹) foi preparada em 1,0 mol L⁻¹ KCl e 0,05 mol L⁻¹ dos seguintes tampões: ácido cloroacético (pH 3), acetato de sódio (pH 4-5), BIS-TRIS (pH 6-7), TRIS (pH 8-9) e CHES (pH 10). Resultados similares foram obtidos em concentrações altas e baixas de PEIIm (0,10 e 0,04 mg mL⁻¹).

3.2.6 Espectrofotômetro UV-vis

As cinéticas foram acompanhadas em um espectrofotômetro Varian Cary® 50, com software próprio para aquisição e tratamento de dados, Cary WinUV® v.3.00. As reações foram realizadas em cubetas de quartzo e caminhos ópticos de 1,0 cm. A temperatura foi mantida constante durante todas as reações utilizando um banho termostático acoplado ao espectrofotômetro.

3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

3.3.1 Preparação do PECIm

O polímero PECIm foi preparado dissolvendo, em um balão de fundo redondo de 250 mL, 3,0 g de PEMA (23,8 mmol, $MM_{\text{monômero}} = 126,00 \text{ g mol}^{-1}$) em 75 mL de acetona, a 25 °C com agitação magnética. Após 30 min, uma solução de 3,4 mL (28,5 mmol, 1,2 eq.) de 1-(3-aminopropil)-imidazol (APIM) em 25 mL de acetona foram adicionadas, gota-a-gota lentamente. A mistura foi agitada por 24 h a 25 °C, seguida de centrifugação a 3000 rpm por 5 min. O solvente foi removido e o precipitado foi lavado diversas vezes com acetona. O material resultante foi mantido em dessecador *overnight* e então seco sob vácuo por 8 h a 60 °C.

3.3.2 Preparação do PEIIm

O polímero PEIIm foi obtido através do polímero PECIm resultante da etapa anterior, que foi mantido sob vácuo por 24 h a 120 °C. Após esse período o material resultante foi macerado com auxílio de grau e pistilo e então peneirado com peneira de diâmetro de 212 μm , processo repetido algumas vezes até que todo o sólido fosse filtrado.

3.3.3 Preparação do PEDMAP

O polímero PEDMAP foi preparado dissolvendo, em um balão de fundo redondo de 250 mL, 1,5 g de PEMA (11,9 mmol, $MM_{\text{monômero}} = 126,00 \text{ g mol}^{-1}$) em 30 mL de acetona, a 25 °C com agitação magnética. Após 30 min, uma solução de 3,0 mL (23,84 mmol, 2 eq.) de 3-(dimetilamino)-1-propilamina em 25 mL de acetona foram adicionadas, gota-a-gota lentamente. A mistura foi agitada por 24 h a 25 °C, seguida de centrifugação a 3000 rpm por 5 min. O solvente foi removido e o precipitado foi lavado diversas vezes com acetona. O material resultante foi mantido em dessecador *overnight* e então seco sob vácuo por 8 h a 60 °C.

3.3.4 Preparação dos polímeros mistos PECIm-PEDMAP

Os polímeros mistos foram preparados dissolvendo, em um balão de fundo redondo de 100 mL, 150 mg de PEMA (1,20 mmol, $MM_{\text{monômero}} = 126,00 \text{ g mol}^{-1}$) em 10 mL de acetona, a 25 °C com agitação magnética. Após 30 min, uma solução contendo as aminas (1,5 mmol, 1,2 eq.) em 10 mL de acetona foram adicionadas, gota-a-gota lentamente (conforme **Tabela**

1). A mistura foi agitada por 24 h a 25 °C, seguida de centrifugação a 3000 rpm por 5 min. O solvente foi removido e o precipitado foi lavado diversas vezes com acetona. O material resultante foi mantido em dessecador *overnight* e então seco sob vácuo por 8 h a 60 °C.

Tabela 1. Resumo das quantidades das aminas APIM e DMAPA utilizadas na produção dos polímeros mistos PECIm-PEDMAP X, sendo X a proporção em % de APIM.

Polímero	APIM (%)	DMAPA (%)	n (mmol)	n (mmol)
PECIm-PEDMAP 100	100	0	1,50	0,00
PECIm-PEDMAP 80	80	20	1,20	0,30
PECIm-PEDMAP 60	60	40	0,90	0,60
PECIm-PEDMAP 50	50	50	0,75	0,75
PECIm-PEDMAP 40	40	60	0,60	0,90
PECIm-PEDMAP 20	20	80	0,30	1,20
PECIm-PEDMAP 0	0	100	0,00	1,50

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.5 Preparação dos polímeros mistos PEIIm-PEIDMAP

Os polímeros PEIIm-PEIDMAP foram obtidos através dos polímeros PECIm-PEDMAP resultantes da etapa anterior. Para isso 100 mg de cada polímero foram colocados sob vácuo por 24 h a 120 °C. Após isso o material resultante foi macerado com auxílio de grau e pistilo e então peneirado com tamis de 212 µm, processo repetido algumas vezes até que todo o sólido fosse filtrado.

3.4 CINÉTICAS HOMOGÊNEAS DE DEGRADAÇÃO DOS ORGANOFOSFORADOS

3.4.1 Degradação do dietil-2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP)

As cinéticas foram realizadas em cubetas de quartzo com capacidade de 3,5 mL e caminho óptico de 1 cm. Todas as soluções foram preparadas previamente nas condições de concentração de catalisador (baseadas por monômero), pH (utilizando soluções tampões 0,01 mol L⁻¹) e força iônica controlada (1,0 mol L⁻¹ de KCl). As reações foram realizadas em volumes de 2 mL da solução contendo o catalisador polimérico, e iniciadas pela adição de 10,0 µL de uma solução estoque de DEDNPP (5,63×10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila) à mistura reacional aquosa, resultando na concentração final de DEDNPP de 2,8×10⁻⁵ mol L⁻¹. Todas as cinéticas foram realizadas em regime de primeira ordem, e acompanhadas indiretamente pela

formação do produto 2,4-dinitrofenolato liberado, no comprimento de onda de 360 nm. As constantes de primeira ordem observadas (k_{obs}) foram calculadas para os dados de absorvância por tempo utilizando uma equação de velocidade de primeira ordem. Os seguintes tampões foram utilizados nas cinéticas: acetato de sódio (pH 4-5), BIS-TRIS (pH 6-7), TRIS (pH 8-9), CHES (pH 10) e CAPS (pH 10.5 – 11).

3.4.2 Degradação do bis-2,4-dinitrofenil fosfato (BDNPP)

As cinéticas foram realizadas em cubetas de quartzo com capacidade de 3,5 mL e caminho óptico de 1 cm. Todas as soluções foram preparadas previamente nas condições de concentração de catalisador (baseadas por monômero), pH (utilizando soluções tampões 0,01 mol L⁻¹) e força iônica controlada (1,0 mol L⁻¹ de KCl). As reações foram realizadas em volumes de 2 mL da solução contendo o catalisador polimérico, e iniciadas pela adição de 10,0 µL de uma solução estoque de BDNPP (0,01 mol L⁻¹ em acetonitrila) à mistura reacional aquosa, resultando na concentração final de BDNPP de $4,98 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Todas as cinéticas foram realizadas em regime de primeira ordem, e acompanhadas indiretamente pela formação do produto 2,4-dinitrofenolato liberado, no comprimento de onda de 360 nm. Sendo as constantes de velocidade observadas (k_{obs}) calculadas para os dados de absorvância por tempo utilizando a técnica da velocidade inicial. Os seguintes tampões foram utilizados nas cinéticas: acetato de sódio (pH 4-5), BIS-TRIS (pH 6-7), TRIS (pH 8-9) e CHES (pH 10).

3.5 CINÉTICAS HETEROGÊNEAS DE DEGRADAÇÃO DOS ORGANOFOSFORADOS

3.5.1 Degradação do bis-2,4-dinitrofenil fosfato (BDNPP)

As reações foram realizadas em sistema batelada, utilizando um tubo de ensaio côncavo de 16x100 mm com tampa de rosca. A temperatura foi mantida em $25,0 \pm 0,5$ ° C por imersão do tubo em recipiente com água, cuja temperatura foi controlada por banho termostático. Todas as reações foram realizadas com $17 \pm 0,2$ mg do polímero PEIIm dispersos em 10 mL de uma solução tampão 0,05 mol L⁻¹ contendo 1,0 mol L⁻¹ de KCl, agitadas magneticamente a 1500 rpm, sendo o pH desejado ajustado pela adição de soluções de KOH ou HCl. As reações foram iniciadas pela adição de 50,0 µL de uma solução estoque de BDNPP (0,01 mol L⁻¹ em acetonitrila) à mistura reacional aquosa, resultando na concentração final de BDNPP de $4,98 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

As cinéticas de degradação de BDNPP foram acompanhadas indiretamente pela formação do produto 2,4-dinitrofenolato liberado. Para isto, alíquotas de 500 μL foram retiradas em determinados intervalos de tempo, transferidas para microtubos tipo *eppendorf* de 1,5 mL e rapidamente centrifugadas à 4000 rpm por 30 s, sendo então o sobrenadante analisado por espectrofotometria UV-vis em 360 nm. Esta solução foi então devolvida ao microtubo e o catalisador sedimentado foi ressuspensionado com o auxílio de um misturador de vórtice. Finalmente, toda a mistura foi devolvida ao sistema de reação, esse processo todo é feito num intervalo de aproximadamente 1 min. As constantes de primeira-ordem observadas (k_{obs}) foram calculadas de duas formas para os dados de absorbância por tempo, utilizando o método da velocidade inicial e uma equação de velocidade de primeira ordem para a liberação do primeiro equivalente. Os seguintes tampões foram utilizados nas cinéticas: acetato de sódio (pH 4-5), BIS-TRIS (pH 6-7), TRIS (pH 8-9), CHES (pH 10) e CAPS (pH 10.5 – 11).

3.5.2 Degradação do dietil-2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP)

As reações foram realizadas de forma semelhante ao item 3.5.1, substituindo o BDNPP por DEDNPP. As reações foram iniciadas pela adição de 34,0 μL de solução estoque de DEDNPP ($7,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila) à mistura de reação aquosa, dando uma concentração final de DEDNPP de $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A quantidade de DEDNPP degradada foi determinada pela quantidade de 2,4-dinitrofenolato liberado, acompanhando por espectrofotometria UV-vis em 360 nm. As constantes de primeira-ordem observadas (k_{obs}) foram calculadas para os dados de absorbância por tempo utilizando uma equação de velocidade de primeira ordem. Para confirmar se as reações estavam em regime de primeira ordem, foram feitas reações com diferentes concentrações de DEDNPP. Os seguintes tampões foram utilizados nas cinéticas: acetato de sódio (pH 4-5), BIS-TRIS (pH 6-7), TRIS (pH 8-9), CHES (pH 10) e CAPS (pH 10.5 – 11).

Para verificar a natureza catalítica do material, experimentos contendo um excesso de DENPP em relação ao polímero foram realizados. Para isto 15 mg (0,047 mmol) de DEDNPP foram colocados em um frasco de 5 mL e dissolvidos em 1 mL de acetonitrila (seca e mantida em peneira molecular 4 Å), seguido da adição de 4 mL de solução tampão TRIS ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. O pH foi então ajustado para 8,0 com adição de solução aquosa de HCl. Em seguida a mistura reacional foi submetida a agitação magnética a 25 °C e a reação teve início com a adição de 5 mg do polímero PEIIm. Alíquotas de 10 μL foram retiradas e diluídas em 1,5 mL de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão TRIS contendo 1 mol L^{-1}

KCl (pH 8,00). As amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-vis em 360 nm. Para uma segunda utilização do catalisador, o polímero foi recuperado por centrifugação por 5 min a 1500 rpm, o sobrenadante descartado e o sólido lavado por 2x3 mL da solução tampão 0,05 mol L⁻¹ de TRIS contendo 1 mol L⁻¹ KCl (pH 8,00). As medidas cinéticas foram repetidas conforme já descrito.

Para o experimento de reuso do catalisador, o mesmo procedimento acima descrito foi realizado, para o pH 8,0, sendo que o polímero foi coletado por centrifugação após 90 min de reação, lavado com a mesma solução tampão da reação, seguido da adição de outros 10 mL dessa solução tampão e 34 µL da solução estoque de DEDNPP.

3.5.3 Degradação do paraoxon etílico (POX)

A reação foi realizada de forma semelhante ao item 3.5.1, substituindo o BDNPP por POX. A reação foi iniciada pela adição de 30,0 µL de solução estoque de POX ($8,35 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila) à mistura de reação aquosa, dando uma concentração final de POX de $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A quantidade de POX degradada foi determinada pela quantidade de 4-nitrofenolato liberado, acompanhando por espectrofotometria UV-vis em 400 nm. A reação foi acompanhada durante 7 dias, sob regime de primeira ordem, em pH 8,0, e as constantes de velocidade observadas foram obtidas usando o método da velocidade inicial. O seguinte tampão foi utilizado na cinética: TRIS (pH 8-9).

3.5.4 Experimento complementar de adsorção de DEPP

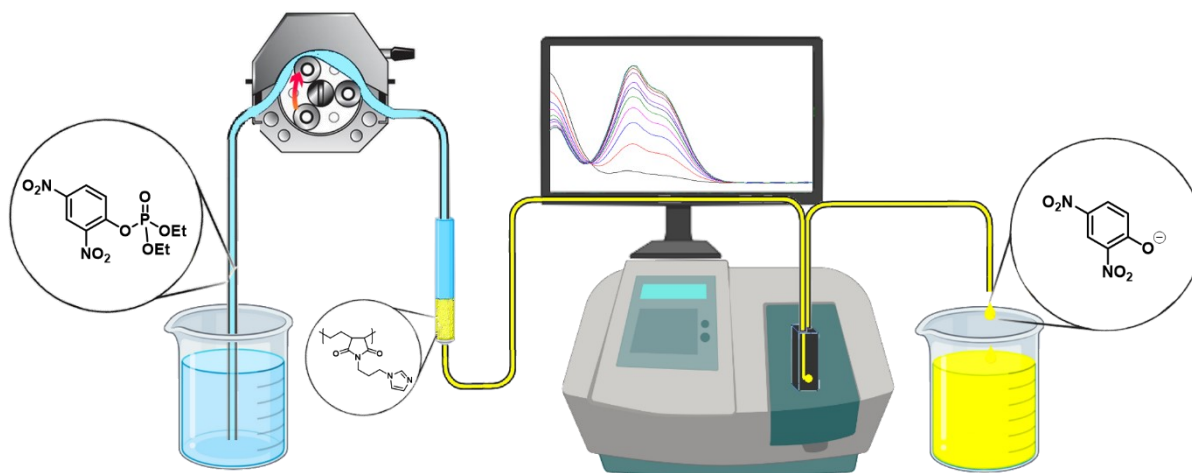
Para confirmar a adsorção dos OPs no polímero PEIIm foi utilizado um triéster de fosfato semelhante ao DEDNPP, só que sem os grupos desativadores, o dietilfenilfosfato (DEPP). Para tanto 5,2 mg de PEIIm foram agitados a 1500 rpm em 5 mL de 0,05 mol L⁻¹ de solução tampão TRIS contendo 1 mol L⁻¹ KCl e acetonitrila 5% (v/v), e o pH ajustado para 8,0. Após isso a solução contendo polímero foi transferida para um frasco contendo 5,6 mg de DEPP. Em seguida a solução ficou em agitação por 2 h a 25 °C, essa mistura então foi centrifugada e o sobrenadante analisado por espectrofotometria UV-vis.

3.6 REATOR DE COLUNA DE FLUXO CONTÍNUO

O experimento com a coluna de fluxo contínuo foi realizado utilizando um fluxo descendente em uma pipeta de Pasteur de vidro, com diâmetro externo de 6,75 mm, diâmetro

interno de 5,50 mm e altura de preenchimento de 24,58 mm. Nessa pipeta foi acondicionado uma mistura de 100 mg do polímero PEIIm e 400 mg de lã de vidro como agente dispersante, sendo colocados também pequenas quantidades de lã de vidro nas extremidades dessa mistura. O uso da lã de vidro como agente dispersante foi necessário haja visto que em testes realizados sem a presença desse material observou-se rápido entupimento do sistema. Essa coluna foi condicionada com 50 mL de uma solução tampão contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de TRIS e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, em pH 8,0. Em seguida foram 15 adições de 25 mL de uma solução contendo $120 \text{ }\mu\text{L}$ de DEDNPP ($6,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) na mesma solução tampão anterior, resultando em 376,8 mL de solução com substrato, num total de $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de DEDNPP. As leituras foram feitas em uma cubeta de quartzo de fluxo, com caminho óptico de 10 mm, em um espectrofotômetro UV-vis acompanhando o produto 2,4-DNP em 360 nm em ciclos de 0,5 s. O fluxo do sistema foi mantido constante com o auxílio de uma bomba peristáltica da marca Cole Parmer® Materflex® L/S® modelo Easy-Load II ajustado em $0,97 \text{ mL min}^{-1}$, medidos constantemente durante o experimento utilizando uma proveta e um cronometro. Após 6 h foram adicionados 50 mL somente da solução tampão, mantendo o fluxo, para recondicionar a coluna, e após isso adicionados novamente mais 50 mL da solução tampão, sendo o fluxo alterado para $1,73 \text{ mL min}^{-1}$, por último, foram adicionados mais 50 mL de solução tampão e o fluxo alterado para $2,7 \text{ mL min}^{-1}$. Ao final a coluna foi armazenada, ainda contendo solução tampão, sob refrigeração a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ “*overnight*”. Antes de ser reutilizada passou-se pelo mesmo processo de condicionamento anterior para remoção total de possíveis resíduos, e foram realizadas 15 adições de uma solução contendo $87 \text{ }\mu\text{L}$ de DEDNPP ($9,66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em 25 mL da solução tampão, resultando em 376,3 mL de solução com substrato, num total de $1,26 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de DEDNPP. O mesmo procedimento experimental anterior foi realizado. O sistema utilizado encontra-se esquematizado na **Figura 10**.

Figura 10. Esquema geral do sistema utilizado como reator de fluxo contínuo para a degradação de organofosforados utilizando o polímero PEIIm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

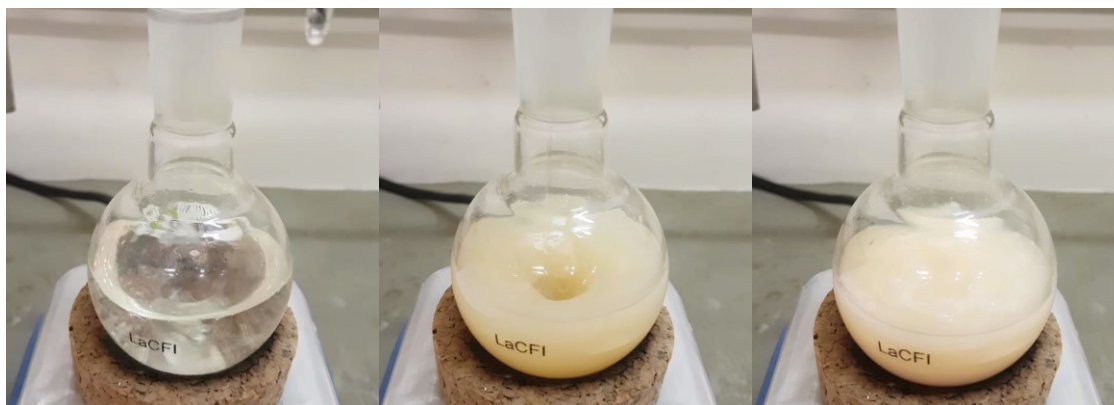
Para observar o efeito do fluxo na reação em estudo, foi realizado o mesmo experimento acima descrito num fluxo de 2 mL min^{-1} , medidos constantemente durante o experimento utilizando uma proveta e um cronometro. Para esse experimento foram 15 adições de 20 mL de uma solução contendo 100 μL de DEDNPP ($6,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) na mesma solução tampão anterior, resultando em 301,5 mL de solução com substrato, num total de $1,04 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de DEDNPP. Ao final do experimento foram adicionados 200 mL somente da solução tampão, mantendo o fluxo, para recondicionar a coluna.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PECIm E PEIIIm

Conforme descrito no item 3.3.1, o polímero PECIm foi obtido pelo ataque nucleofílico dos grupos aminas presentes no APIM nos grupos anidridos maleicos contidos no polímero de partida PEMA, resultando em grupos amidas. Devido ao caráter dipolar iônico do produto, o produto PECIm precipita em acetona, facilitando seu isolamento e purificação. Assim, nessa etapa obtiveram-se 5,42 g de um sólido pálido (**Figura 11**), o qual foi isolado por centrifugação seguido de lavagem excessivas com acetona.

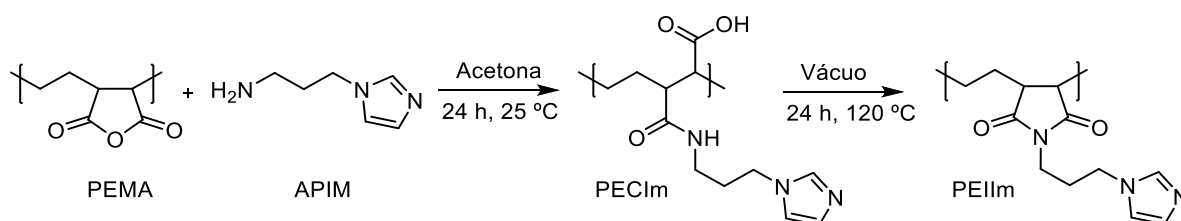
Figura 11. Imagens sequenciais da modificação do polímero PEMA com o APIM realizada em acetona, a 25 °C e agitação de 1500 rpm.



Fonte: Acervo pessoal.

Na segunda etapa, conforme item 3.3.2, o polímero PEIIIm foi obtido pela ciclização térmica do polímero PECIm, na forma de um sólido marrom pálido (4,93 g). Enquanto o PECIm é altamente solúvel em água, o PEIIIm não se dissolve nesse solvente tampouco em solventes orgânicos polares, como acetona, DMSO ou DMF. Todo o procedimento descrito encontra-se resumido no **Esquema 15**, e os polímeros envolvidos em cada etapa na **Figura 12**.

Esquema 15. Funcionalização do polímero comercial PEMA com APIM, para a produção do polímero PECIm, seguida pela formação de imida para obtenção do polímero PEIIIm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

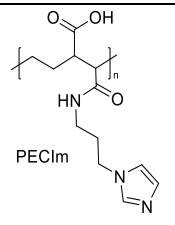
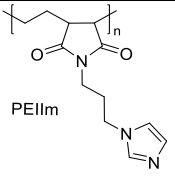
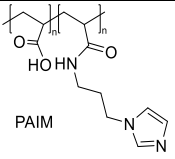
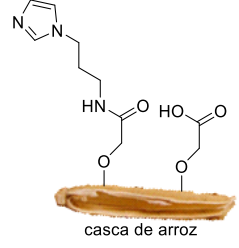
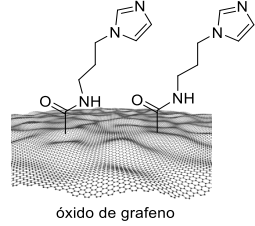
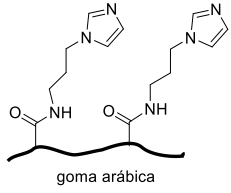
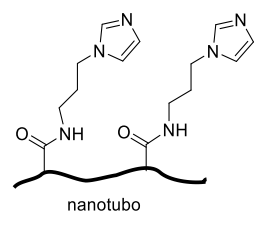
Figura 12. Polímeros obtidos pela modificação do polímero comercial PEMA com a inserção do APIM. (A) PECIm e (B) PEIIm.



Fonte: Acervo pessoal.

No **Quadro 1** são apresentados alguns exemplos de materiais funcionalizados com grupos imidazóis e que foram preparados para a mesma finalidade dos polímeros propostos neste trabalho, isto é, a degradação de compostos organofosforados. No quadro foram incluídos, para fins comparativos, dois dos polímeros deste trabalho (PECIm e PEIIm), cujos graus de funcionalizações serão discutidos posteriormente. Quando se compara a metodologia de modificação pós-polimerização utilizada neste trabalho para o preparo do PECIm e PEIIm com os demais métodos é perceptível a praticidade da metodologia aqui desenvolvida, onde destacam-se os seguintes pontos: (i) um alto grau de funcionalização é obtido; (ii) a modificação ocorre em somente uma etapa; (iii) um menor número de reagentes é utilizado; (iv) é utilizado somente um solvente, nesse caso a acetona, de fácil remoção; (v) elevada economia atômica, uma vez que todos os reagentes utilizados fazem parte do produto final, com baixo desperdício de compostos no processo; e por fim, (vi) a purificação é feita por simples centrifugação e descarte adequado do solvente.

Quadro 1. Síntese de algumas metodologias para a produção de polímeros funcionalizados com grupos imidazóis para a degradação de organofosforados.

Estrutura do polímero	Grau de funcionalização	Nº de etapas	Reagentes	Solventes	Purificação
 <p>PECIm</p>	90%	1	APIM	acetona	Centrifugação
 <p>PEIIm</p>	87%	2	nenhum	nenhum	nenhuma
 <p>PAIM</p>	47%	3	1) DIC, APIM	DMF	Filtração e diálise com água/CH ₂ Cl ₂
 <p>casca de arroz</p>	15%	2	1) MCA 2) NHS/EDC, APIM	1) água 2) água	Lavagens com HCl e água
 <p>óxido de grafeno</p>	20 – 46%	2	1) H ₂ SO ₄ , NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂ 2) NHS/EDC, APIM	1) água 2) tolueno	Lavagens com água
 <p>goma arábica</p>	11,5%	1	1) NHS/EDC, APIM	água	Diálise por 3 dias em água
 <p>nanotubo</p>	11,7 – 12.4%	2 - 3	1) H ₂ SO ₄ , NaNO ₃ , KMnO ₄ 2) NHS/EDC, APIM 3) NaBH ₄	água	Filtração e lavagens com água

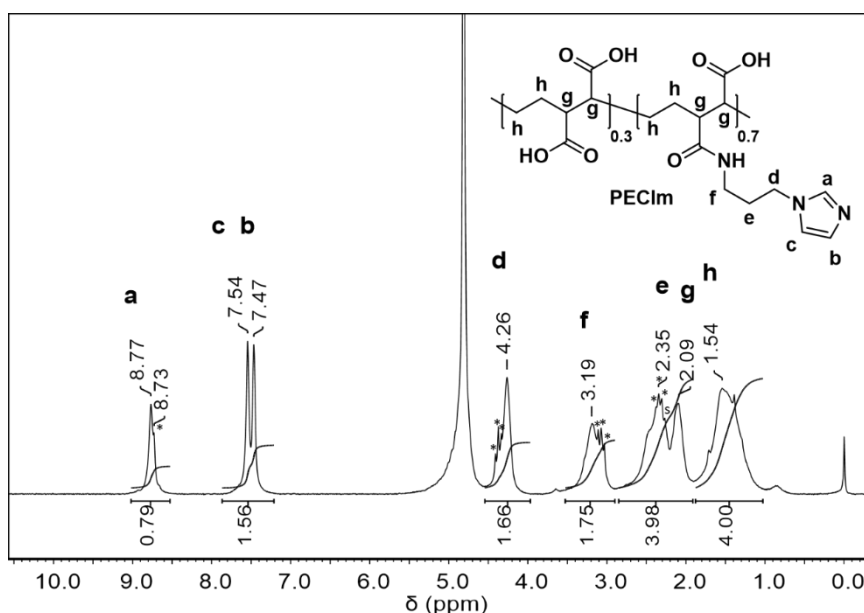
Fonte: Elaborado pelo autor, baseado nas referências: [20,36,35,38,112].

Como pode-se observar na tabela acima, as outras metodologias utilizam um maior número de reagentes em várias etapas, sendo muitos desses mais agressivos, como ácido sulfúrico, permanganato de potássio e ácido monocloroacético, ou que produzem subprodutos, como o DCC, EDC e NHS, bem como solventes não-verdes como tolueno, dimetilformamida (DMF) e diclorometano (CH_2Cl_2). Ademais, em relação a purificação, mesmo as modificações que envolvem água, muitas delas são realizadas em várias etapas e dispendem de muitas horas no processo. Em suma, todas as metodologias utilizadas como comparativo, fazem uso de muitas etapas e reagentes, para resultar em materiais com baixos graus de funcionalização.

4.1.1 Ressonância magnética nuclear (NMR)

Uma vez produzidos os polímeros PECIm e PEIIm, estudos envolvendo a caracterização desses compostos foram realizados. Na **Figura 13** encontra-se o espectro de ^1H NMR do polímero PECIm. Os sinais amplos observados em 2,1 e 1,5 ppm são atribuídos aos grupos metino e metileno, respectivamente, da estrutura principal do polímero. Esses sinais são semelhantes aos relatados para poli[ácido acrílico-co-[N-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)acetamida]][20] e outros polímeros derivados de PEMA contendo diferentes aminas.[41] O sinal da cadeia principal em 2,1 ppm é sobreposto ao sinal de uma unidade de metileno do grupo pendente (ligado ao polímero) em 2,3 ppm e resíduos de acetona em 2,23 ppm. Para o sinal isolado em 1,5 ppm, grupos metilenos da cadeia principal, foi estabelecido uma integral de 4H. Os sinais em torno de 4,3, 3,2 e 2,3 ppm são provenientes dos hidrogênios de metileno da cadeia carbônica do grupo pendente, enquanto os sinais na região aromática são gerados por hidrogênios do grupo imidazol.

Figura 13. Espectro de ^1H NMR do PECIm em D_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Os sinais marcados com asteriscos são de APIM livre, enquanto os marcados com ‘s’ em 2,23 são de acetona residual.



Fonte: Acervo pessoal.

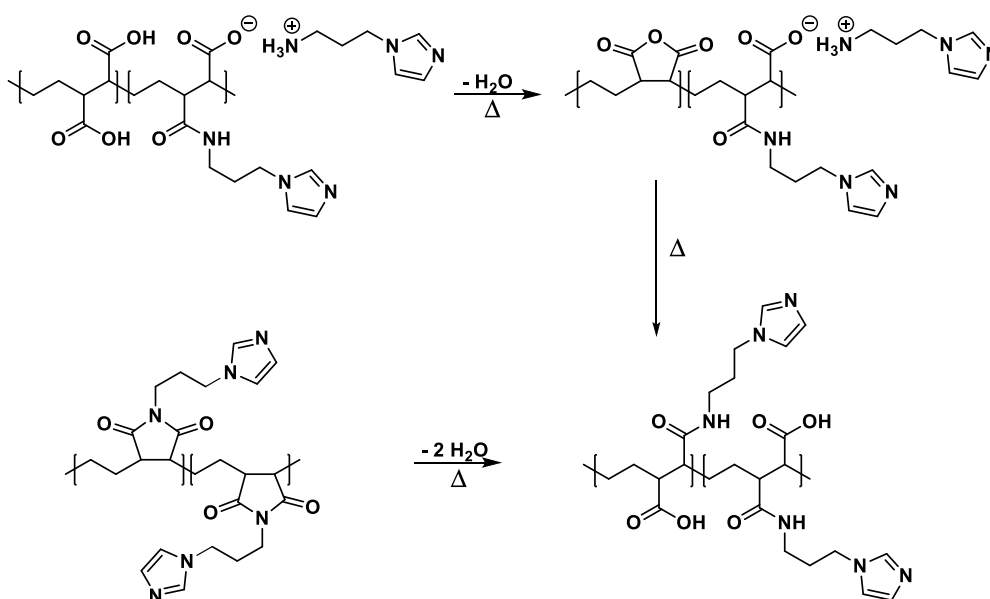
A soma das integrais dos hidrogênios aromáticos *b* e *c* é cerca de 22% menor do que a integral esperada se o polímero PECIm fosse um homopolímero composto de grupos carboxi e amida em uma proporção de 1:1, ou seja, se isso fosse verdadeiro, esperar-se-ia ter 2H nessa região. Isso pode ser explicado pelo fato de que uma fração dos grupos anidridos do PEMA, conforme recebido do fabricante, terem sido parcialmente hidrolisados em grupos carboxi que não reagem com APIM sob as condições experimentais, conforme discutido posteriormente nas seções 4.1.3 e 4.1.4.

É importante notar que alguns sinais dos hidrogênios do grupo pendente se sobrepuseram a alguns sinais mais estreitos. Isto é facilmente observado nos sinais de metileno em 3,1-3,2 e 4,3, e no hidrogênio $-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{}$ do grupo imidazol em 8,7-8,8 ppm. Na verdade, os sinais marcados com asteriscos são idênticos aos observados nos espectros de ^1H NMR do APIM puro (consultar o **Figura A7**). Isso indica que uma pequena quantidade de APIM permanece no material após a formação do PECIm. É muito provável que, durante a etapa de síntese, uma pequena fração de APIM seja protonada pelos grupos carboxi do polímero PEMA, parcialmente hidrolisado, e permaneça ligada ao polímero como contra-íons. Para estimar a razão entre o APIM ligado covalentemente e eletrostaticamente, os sinais em 8,76 e 8,74 foram deconvoluídos, revelando uma razão de 8,1:1. Portanto, cerca de 90% dos grupos imidazol encontrados no material pertencem ao grupo pendente, ou seja, ligado covalentemente ao polímero. Em resumo, o espectro de ^1H NMR revela que o polímero

PECIm consiste em unidades repetidas contendo grupos amida/carboxi e carboxi/carboxi vicinais em uma proporção de cerca de 7:3.

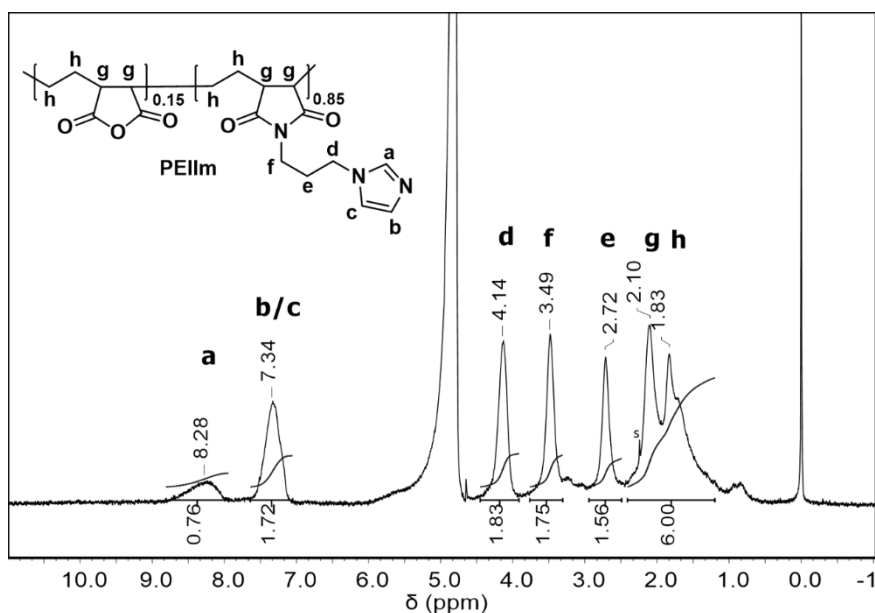
Já na **Figura 14** tem-se o espectro de ^1H NMR do polímero PEIIm, obtido da ciclização térmica do polímero PECIm. Os sinais de hidrogênios em 2,10 e 1,83 ppm são dos metinos e metilenos da cadeia principal do polímero e uma integral de 6H foi, portanto, atribuída a esses sinais. O grupo pendente mostra sinais amplos centrados em 8,28 e 7,34 ppm (grupo imidazol) e em 4,14, 3,49 e 2,72 ppm (unidades de metileno). Diferente do que foi observado para o polímero PECIm, o espectro de ^1H NMR do PEIIm indica que não há APIM livre no material. Além disso, a fração de APIM presente em PEIIm é 87% da quantidade teórica esperada, sendo este valor calculado pela soma das integrais dos sinais *b*, *c*, *d*, *e* e *f* dividido por 8 (o sinal a 8,28 ppm não foi incluído devido à troca H / D que ocorre em D_2O). Conseqüentemente, pode-se concluir que durante a imidização térmica do polímero PECIm, o APIM livre presente como contra-íons reage com os grupos anidridos, sendo este último formado pela reação entre grupos carboxi vicinais, conforme ilustrado no **Esquema 16**.

Esquema 16. Imidização térmica para o polímero PECIm, produzindo o polímero PEIIm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14. Espectro de ^1H NMR para o polímero PEIIIm em D_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$. A integral do sinal em 8,28 ppm é ligeiramente menor do que o valor esperado devido à troca H/D que ocorre em D_2O . O sinal marcado com 's' é de acetona residual.

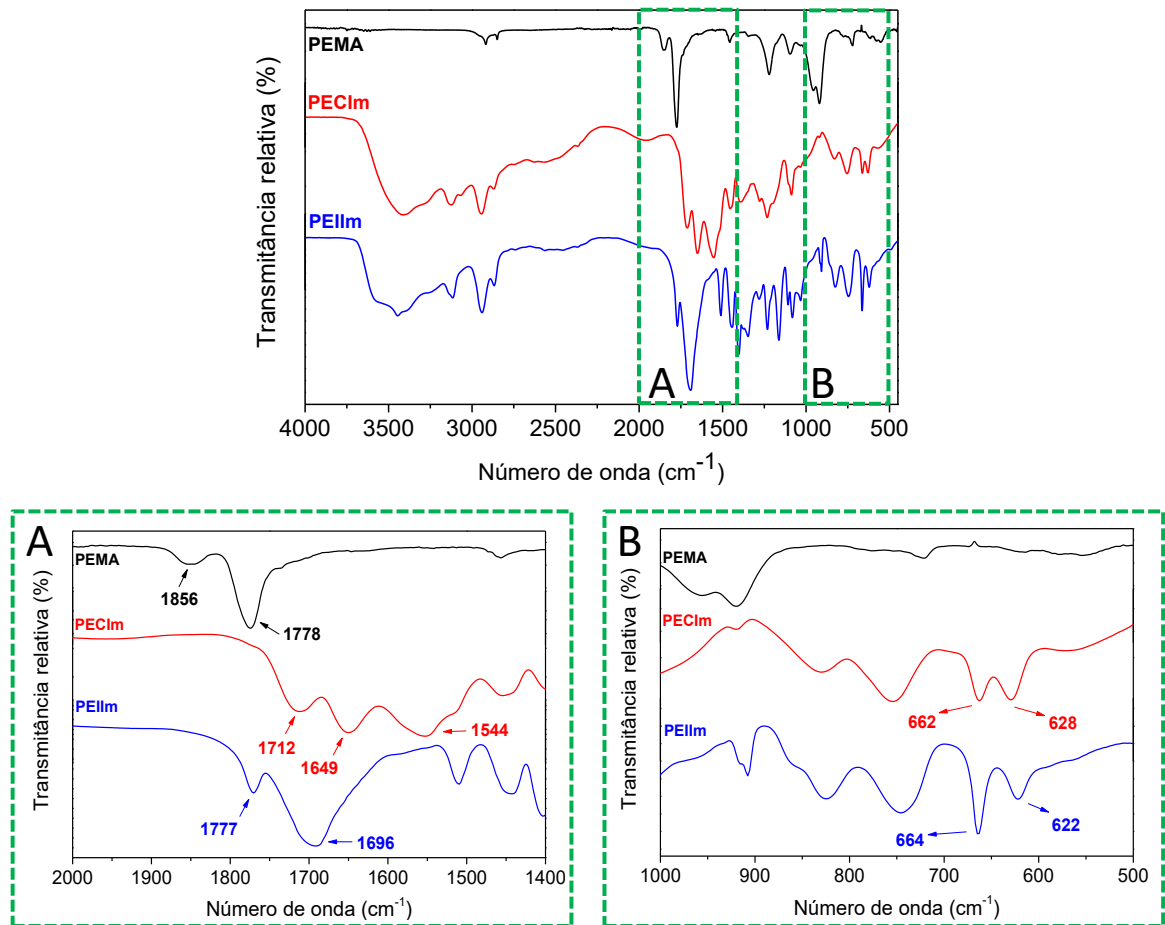


Fonte: Acervo pessoal.

4.1.2 Espectrofotometria no infravermelho (IR)

Os espectros de FTIR dos polímeros PECIm e PEIIIm encontram-se na **Figura 15**, sendo que o espectro do material de partida PEMA também foi incluído para comparação. Como pode ser observado, o polímero PEMA apresenta duas bandas em 1856 e 1778 cm^{-1} , que são atribuídas à deformação simétrica e assimétrica das carbonilas dos grupos anidridos maleicos.[64] Essas bandas estão claramente ausentes nos espectros PECIm, confirmando a conversão dos grupos anidridos. Além disso, as bandas em 1649 e 1554 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial $\text{C}=\text{O}$ (amida I) e deformação angular $\text{N}-\text{H}$ (amida II), respectivamente, confirmando a formação das ligações amida. Somado a isso, a banda em 1712 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial $\text{C}=\text{O}$ do grupo de ácido carboxílico, resultante da abertura do grupo anidrido maleico na formação da ligação da amida.[64] Finalmente, a presença do grupo imidazol é confirmada por suas bandas características em 828 cm^{-1} ($\text{N}-\text{H}$ deformação angular fora do plano), 662 e 628 cm^{-1} (deformação fora do plano do anel aromático).[114] As bandas de imidazol também são vistas no espectro do PEIIIm. É importante ressaltar que as bandas em 1777 e 1696 cm^{-1} , correspondendo à deformação simétrica e assimétrica das carbonilas de succinimida, corroboram a formação da imida cíclica.[64,115]

Figura 15. Espectros de FTIR para os polímeros PEMA, PECIm e PEIIm. Destaque para as regiões relativas à (A) modificação das carbonilas do anidrido pela inserção de aminas e (B) inserção do grupo imidazol.



Fonte: Acervo pessoal.

As demais bandas encontradas que auxiliam na caracterização do polímero PEMA são: deformação axial C–H: 3500-3000 cm^{-1} , ν_{as} CH₂ 2971 cm^{-1} , ν_{s} CH₂ 2874 cm^{-1} . Deformação axial C=O: ν_{s} 1856 cm^{-1} e ν_{as} 1778 cm^{-1} . Deformação angular CH₂ no plano: δ_{s} 1456 cm^{-1} e ρ 722 cm^{-1} . Deformação angular CH₂ fora do plano: ω 1344 cm^{-1} . Deformação axial C–O: 1223 cm^{-1} e 1097 cm^{-1} . Deformação angular de C–H: 961 cm^{-1} e 919 cm^{-1} . Deformação angular de C=O: 617 cm^{-1} . [116]

Já para o polímero PECIm, as demais bandas características são: Grupo ácido carboxílico: Deformação axial O–H: 3413 cm^{-1} . Deformação axial C=O: 1712 cm^{-1} . Deformação axial COO⁻: 1390 cm^{-1} . Deformação axial C–O: 1233 cm^{-1} ; Grupo amida: Deformação axial N–H: 3125 cm^{-1} . Deformação axial C=O: 1649 cm^{-1} . Deformação angular N–H: 1554 cm^{-1} ; Grupo imidazol: Deformação angular N–H fora do plano: 828 cm^{-1} . Deformação angular C–H fora do plano: 755 cm^{-1} . Deformação angular anel aromático fora

do plano: 662 cm^{-1} e 628 cm^{-1} ; Cadeia carbônica: Deformação axial C–H: $\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2\ 2947\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}\text{ CH}_2\ 2869\text{ cm}^{-1}$. Deformação angular CH_2 no plano: $\delta_{\text{s}}\ 1453\text{ cm}^{-1}$ e $\rho\ 755\text{ cm}^{-1}$. [64]

Para o polímero PEIIIm, as demais bandas encontradas foram: deformação axial C–H: $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2\ 2938\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}\text{ CH}_2\ 2867\text{ cm}^{-1}$. Deformação angular CH_2 no plano: $\delta_{\text{s}}\ 1449\text{ cm}^{-1}$ e $\rho\ 745\text{ cm}^{-1}$. Deformação angular CH_2 fora do plano: $\omega\ 1352\text{ cm}^{-1}$. Deformação angular de C–H: 908 cm^{-1} . Deformação angular N–H fora do plano: 826 cm^{-1} . Deformação angular C–H fora do plano: 748 cm^{-1} . Deformação angular anel aromático fora do plano: 663 cm^{-1} e 618 cm^{-1} ; Deformação axial C=O: $\nu_{\text{s}}\ 1777$, $\nu_{\text{as}}\ 1696\text{ cm}^{-1}$. [64,115]

4.1.3 Análises termogravimétricas (TGA)

Os gráficos de TGA para todos os polímeros envolvidos encontram-se na **Figura 16** junto com seus gráficos de análise térmica diferencial (DTA) correspondentes. O polímero de partida PEMA mostra quatro perdas de massa distintas. Sendo a primeira, de 25 a $114\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,8% em massa, atribuída à água adsorvida. O segundo evento térmico, de 114 a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2,42% em massa, pode ser atribuído à eliminação de água, devido a formação novamente do anidrido cíclico, e indica que o polímero comercial contém uma pequena fração de grupos de ácido carboxílico vicinal de grupos anidrido hidrolisado, corroborando os dados de $^1\text{H NMR}$ descritos na seção 4.1.1. Por último, os dois picos intensos, começando em 330 e $445\text{ }^{\circ}\text{C}$, são atribuídos à decomposição do polímero. [117]

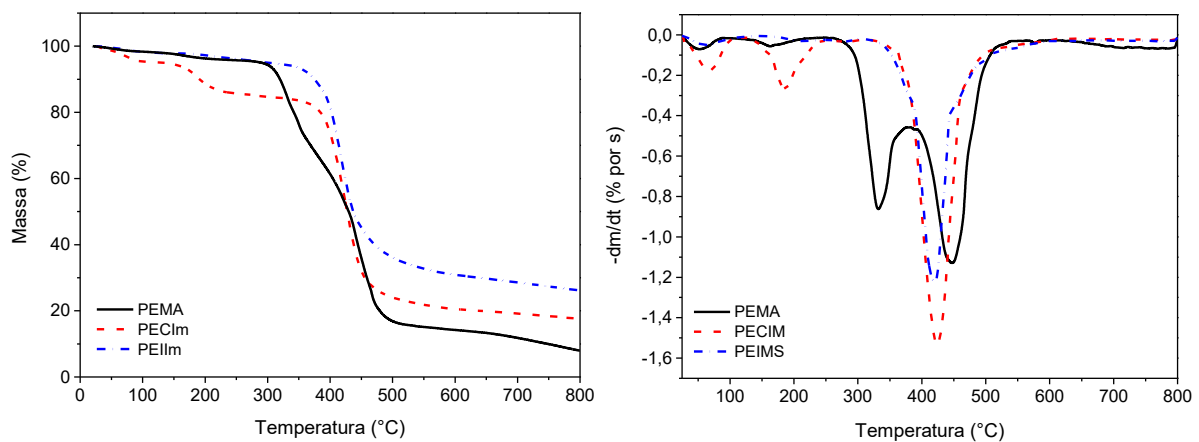
Para o polímero PECIm foram observadas três perdas de massa principais. A primeira delas, de 25 a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5% em massa, podem ser atribuídas à dessorção do solvente residual, como água e/ou acetona. Em seguida o segundo processo térmico, de 120 a $275\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10% em massa, é atribuído à eliminação de água da imidização térmica, ocorrida entre os grupos ácido carboxílico e amida vicinais, formando uma imida cíclica. Por último o terceiro evento térmico, de 315 a $620\text{ }^{\circ}\text{C}$, 64% em massa, atribuído à decomposição das cadeias de polímero. [61,117]

Da mesma forma, para o polímero PEIIIm, são observadas três perdas de massa principais. A primeira delas, de 25 a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2% em massa, atribuídas à dessorção de solvente residual. Uma segunda perda de massa, de 175 a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2,4% em massa, atribuído à eliminação de água da ciclização térmica de grupos carbonilados resisuais. E por último, de 319 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 68% em massa, atribuído à decomposição da cadeia de polímeros.

É interessante observar que a quantidade de água perdida nos eventos térmicos para o polímero PEIIIm é consideravelmente menor que para o polímero PECIm, fato que confirma a

eficácia do processo de imidização térmica realizado. Outro fato que corrobora tal fenômeno é que essa imidização ocorre aproximadamente na mesma faixa de temperatura, e uma vez formada a imida cíclica ambos os polímeros apresentam a mesma temperatura de degradação, a partir de 315 °C, aproximadamente. Por último, é possível observar que a funcionalização do PEMA, para ambos os polímeros, houve um aumento na resistência térmica dos materiais, em aproximadamente 100 °C.

Figura 16. Resultados de TGA e DTA para os polímeros PEMA (linha sólida), PECIm (linha tracejada) e PEIIm (linha pontilhada/tracejada).



Fonte: Acervo pessoal.

4.1.4 Análise elementar (CHN)

Na **Tabela 2** estão apresentados os dados de análise elementar experimental e calculada de todos os polímeros estudados, PEMA, PECIm e PEIIm. Para o polímero de partida PEMA, a quantidade de oxigênio encontrada é um pouco maior, enquanto a quantidade de carbono encontrada é um pouco menor do que os valores esperados. Isso pode ser explicado pela presença de água adsorvida (cerca de 1,8% em massa) e a presença de grupos de ácido carboxílico vicinais provenientes da hidrólise das unidades de anidrido maleico. Com base na quantidade de água liberada durante o segundo evento térmico (2,4% em massa), é possível estimar que a razão entre os grupos anidrido e diácido no polímero PEMA é de cerca de 0,2:1 (mol:mol).

Tabela 2. Análise de CHN (em %) dos polímeros PEMA, PECIm e PEIIm. Os valores entre os parênteses foram calculados baseados na fórmula molecular dos monômeros.^a

Polímero	C	H	N	O
PEMA	55,97	4,97	0,04	39,02
	(57,14)	(4,80)	(0,00)	(38,06)
PECIm	47,06	7,80	12,63	32,51
	(57,36)	(6,82)	(16,72)	(19,10)
PEIIm	56,02	7,05	15,33	21,06
	(61,79)	(6,48)	(18,01)	(13,72)

^aPEMA: C₆H₆O₃; PECIm: C₁₂H₁₇N₃O₃; PEIIm: C₁₂H₁₅N₃O₂

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o polímero PECIm as quantidades de nitrogênio e carbono encontradas são menores que o valor teórico, enquanto as quantidades de oxigênio e hidrogênio são maiores. Isso pode ser explicado pela presença de água adsorvida (perda de 5% em massa a 115 °C) e a hidrólise parcial de grupos anidrido no material de partida PEMA como discutido acima. A quantidade de nitrogênio encontrada na amostra é 75% do valor calculado se o PECIm consistisse apenas em grupos amida. Isto está de acordo com a quantidade de imidazol encontrada (covalentemente e eletrostaticamente ligado) pela análise de ¹H NMR dada na seção 4.1.1.

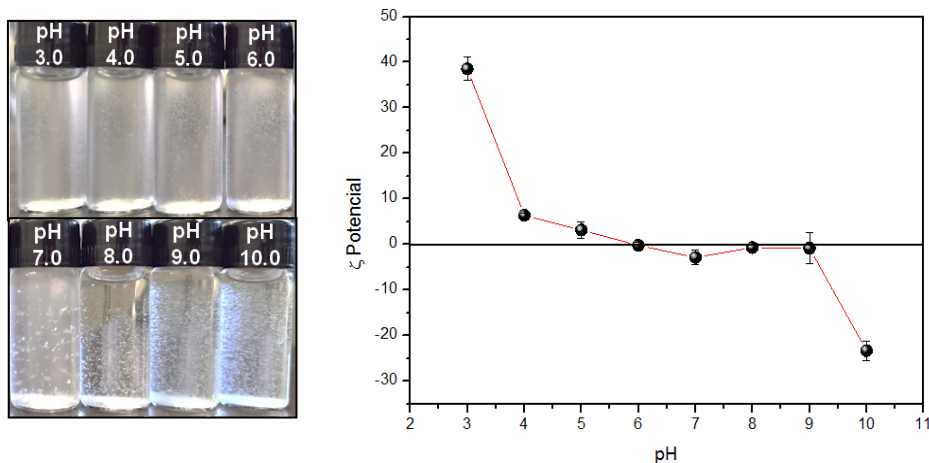
Após o aquecimento a 120 °C sob vácuo, o ácido carboxílico vicinal e os grupos amida do PECIm reagem e liberam água para dar a unidade de imida cíclica, presente no produto PEIIm. Isso é confirmado pela diminuição da quantidade de hidrogênio e oxigênio e, conseqüentemente, pelo aumento da quantidade de carbono e nitrogênio. A quantidade de nitrogênio encontrada para o polímero PEIIm é 85% da quantidade máxima teórica, correspondendo a 3,65 mmol/g de imidazol para PEIIm, e em boa concordância com a análise de ¹H NMR na seção 4.1.1.

4.1.5 Potencial zeta (ζ)

Como discutido antes, o polímero PEIIm é insolúvel em água. No entanto, como mostrado na **Figura 17**, o material se dispersa bem em baixo pH, dando uma dispersão turva precipita lentamente. Por outro lado, em pH's maiores que 6, a taxa de sedimentação é alta e pequenos aglomerados particulares são claramente visíveis. Este comportamento está de acordo com as medidas de potencial ζ, também na **Figura 17**. Como pode ser visto, abaixo de

pH 6,0 os valores de potencial ζ são positivos, de pH 6,0 a 9,0 são próximos a zero, e acima de pH 9,0 o potencial ζ é negativo. Isso pode ser entendido pela presença de grupos imidazol e carboxila na estrutura do polímero, tornando a partícula catiônica em pH baixo e aniônica em pH alto. Em pH próximo à neutralidade ocorre o colapso da estrutura polimérica para um arranjo mais hidrofóbico, o que explica a sedimentação mais rápida devido à formação de agregados maiores.

Figura 17. Aspecto visual do polímero PEIIm em meio aquoso em diferentes pHs (esquerda) e variação potencial ζ (média de três medidas) do polímero PEIIm (0,07 mg / mL) em função do pH a 25 °C (direita).



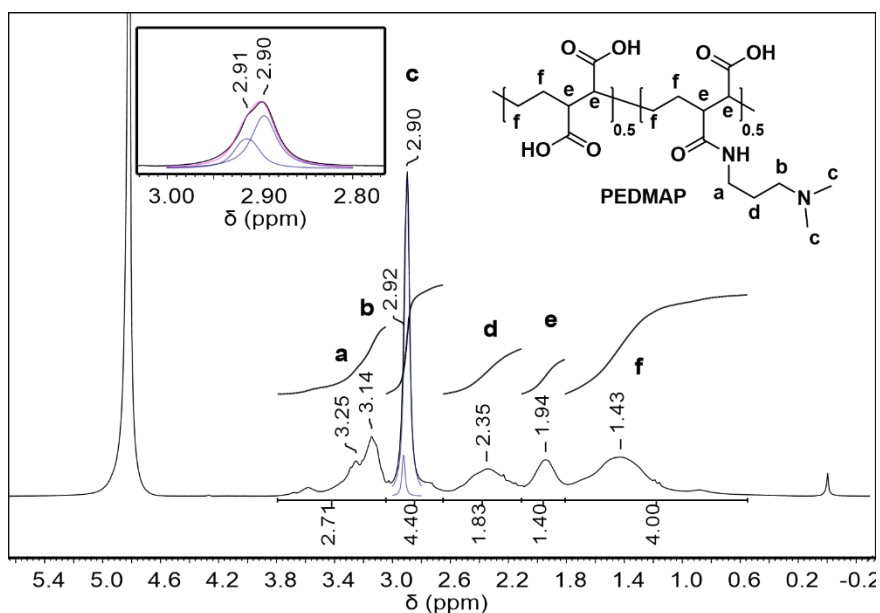
Fonte: Acervo pessoal.

4.2 FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DEMAIS POLÍMEROS

4.2.1 Polímero PEDMAP

De maneira análoga ao descrito na seção 4.1 para o polímero PEIIm, a produção desse polímero deu-se pelo ataque nucleofílico do 3-(dimetilamino)-1-propilamino (DMAPA) ao grupo anidrido maleico presente no polímero comercial PEMA. Uma vez ocorrida a reação entre esses grupos, o novo material apresenta caráter dipolar iônico, e por consequência o produto PEDMAP precipita em acetona, facilitando seu isolamento e purificação, nesta etapa foi possível obter um sólido pálido. Da mesma forma que os polímeros anteriores, esse material foi caracterizado por ^1H NMR, IR, TGA e CHN. Na **Figura 18** é possível observar o espectro de ^1H NMR do PEDMAP.

Figura 18. Espectro de ^1H NMR do PEDMAP em D_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$.



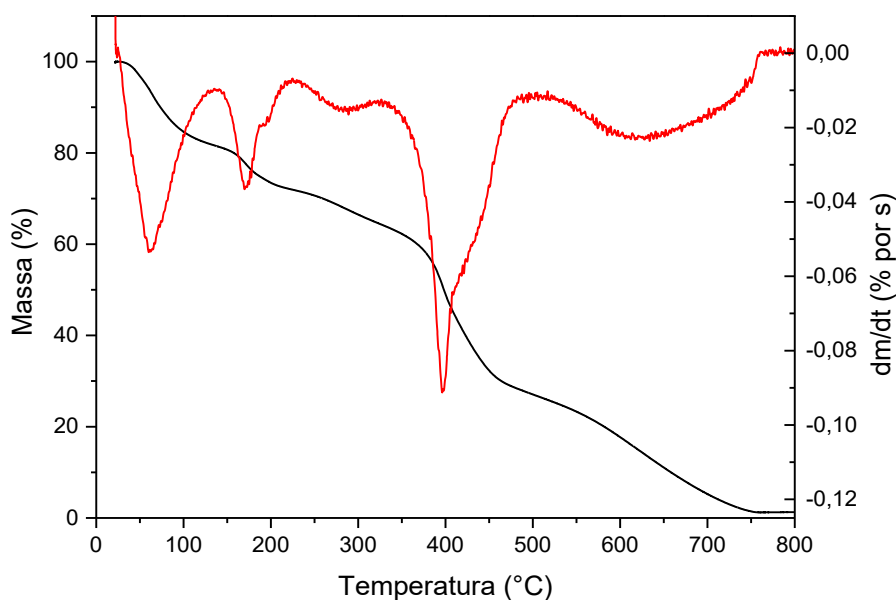
Fonte: Acervo pessoal.

É possível observar na **Figura 18** que o espectro do polímero PEDMAP se assemelha com o polímero PECIm (conforme **Figura 13**), um primeiro indicativo de que a funcionalização ocorreu. Os sinais em 3,25, 3,15 e 2,34 ppm, marcados por *a*, *b* e *d*, respectivamente, são relativos aos grupos metilenos do grupo pendante, e o sinal de maior intensidade em 2,90 ppm, marcado por *c*, dos grupamentos metila da amina substituída, todos confirmados pelo espectro do material de partida DMAPA (**Figura A8**). Já os sinais em 1,94 e 1,44, marcados com *e* e *f*, respectivamente, são provenientes dos grupos metinos e metilenos da cadeia principal do polímero.

Seguindo a mesma linha de raciocínio descrita para o polímero PECIm, o polímero PEDMAP apresenta uma pequena fração de grupos carboxi, proveniente do então polímero de partida hidrolisado, além disso apresenta também uma fração de grupos DMAP como contra-íons e não como grupos pendantes. Esses fatos podem ser observados, por exemplo, pelo sinal em 2,90 ppm, que apresenta ter um outro sinal em 2,92 ppm, este por sua vez é proveniente do material de partida DMAPA, e uma deconvolução desses sinais apresenta cerca de 65% do grupo DMAP ligado à estrutura do polímero. Sendo assim, ao somar as integrais dos sinais relativos ao grupo DMAP, neste caso os sinais *a*, *b*, *c* e *d*, tem-se um total de 9 hidrogênios, onde somente 6 hidrogênios são relativos ao grupo pendante, os demais são dos grupos DMAPA que atuam como contra-íons. Em resumo o polímero PEDMAP possui uma estequiometria de aproximadamente 1:1 entre grupos carboxi vicinais e DMAP ligados.

As curvas obtidas pela análise de TGA/DTA, apresentadas na **Figura 19**, mostram um perfil muito semelhante ao apresentado pelo polímero PECIm anteriormente.

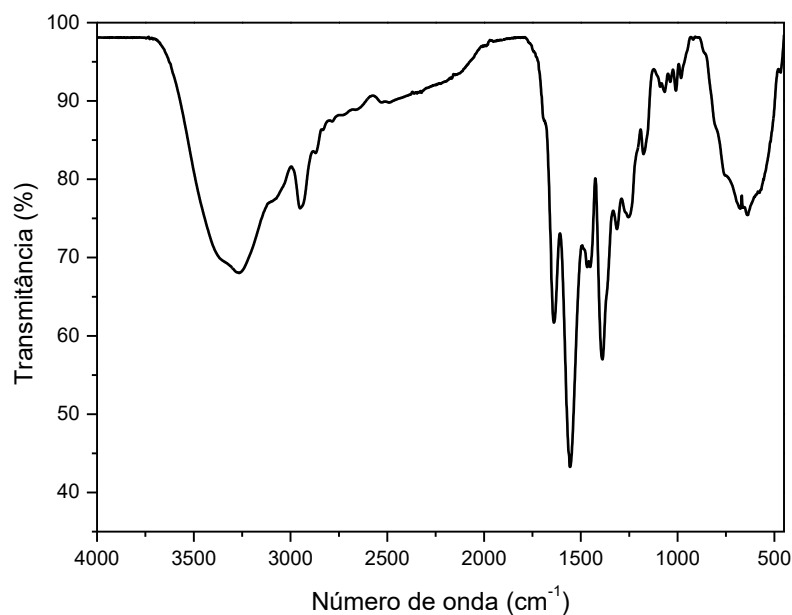
Figura 19. Resultados de TGA (linha preta) e DTA (linha vermelha) para o polímero PEDMAP.



Fonte: Acervo pessoal.

Para o polímero PEDMAP foram observadas três perdas de massa principais, semelhantes ao polímero PECIm. A primeira delas, de 25 a 110 °C, 20% em massa, podem ser atribuídas à dessorção do solvente residual, como água e/ou acetona, um pouco mais acentuada que o PECIm. Em seguida o segundo processo térmico, de 135 a 230 °C, 10% em massa, é atribuído à eliminação de água da imidização térmica, ocorrida entre os grupos ácido carboxílico e amida vicinais, formando uma imida cíclica. Por último o terceiro evento térmico, de 230 a 750 °C, 70% em massa, atribuído à decomposição das cadeias de polímero.

Para melhor elucidar a estrutura do polímero produzido, bem como corroborar a funcionalização proposta, foi feita a análise de IR, conforme **Figura 20**.

Figura 20. Espectro de FTIR para o polímero PEDMAP.

Fonte: Acervo pessoal.

Como pode ser observado no espectro apresentado na **Figura 20**, as mesmas bandas características de grupamentos amida aparecem em 1641 e 1552 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial C=O (amida I) e deformação angular N–H (amida II), respectivamente, confirmando a formação das ligações amida. Além disso as bandas em 1856 e 1778 cm^{-1} , que são atribuídas à deformação simétrica e assimétrica das carbonilas dos grupos anidridos maleicos [64], claramente estão ausentes no espectro, sendo mais um forte indicativo da funcionalização proposta.

Em seguida foi realizada a análise elementar para o polímero PEDMAP, conforme dados apresentados na **Tabela 3**, os dados para o polímero comercial de partida PEMA foram colocados para comparação.

Tabela 3. Análise de CHN (em %) dos polímeros PEMA e PEDMAP. Os valores entre os parênteses foram calculados baseados na fórmula molecular dos monômeros.^a

Polímero	C	H	N	O
PEMA	55,97	4,97	0,04	39,02
	(57,14)	(4,80)	(0,00)	(38,06)
PEDMAP	53,37	8,78	9,50	28,35
	(57,87)	(8,83)	(12,27)	(21,03)

^aPEMA: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$; PEDMAP: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$;

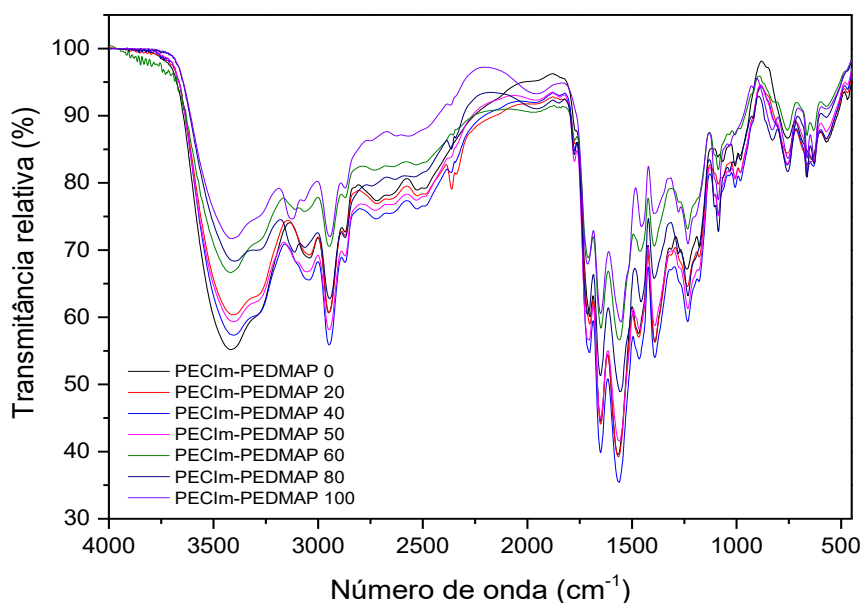
Fonte: Elaborada pelo autor.

A discussão para o polímero de partida PEMA é a mesma já apresentada, uma vez que o material utilizado para o preparo foi o mesmo, ou seja, este polímero já se apresenta em torno de 20% hidrolisado, deixando 80% dos grupos anidridos maleicos passíveis de modificação. A quantidade de nitrogênio encontrada foi em torno de 78% da quantidade calculada para essa modificação proposta.

4.2.2 Polímero PECIm-PEDMAP

Além dos polímeros já descritos, foram produzidos uma série de polímeros contendo uma mistura de APIM e DMAP em diferentes proporções. Para caracterizar e corroborar a funcionalização desses materiais mistos foram realizados espectros de IR (**Figura 21**) e ^1H NMR (**Figura 22**).

Figura 21. Espectros de FTIR para os polímeros mistos PECIm-PEDMAP X, sendo X a quantidade de APIM em porcentagem, relativo ao modo de preparo.



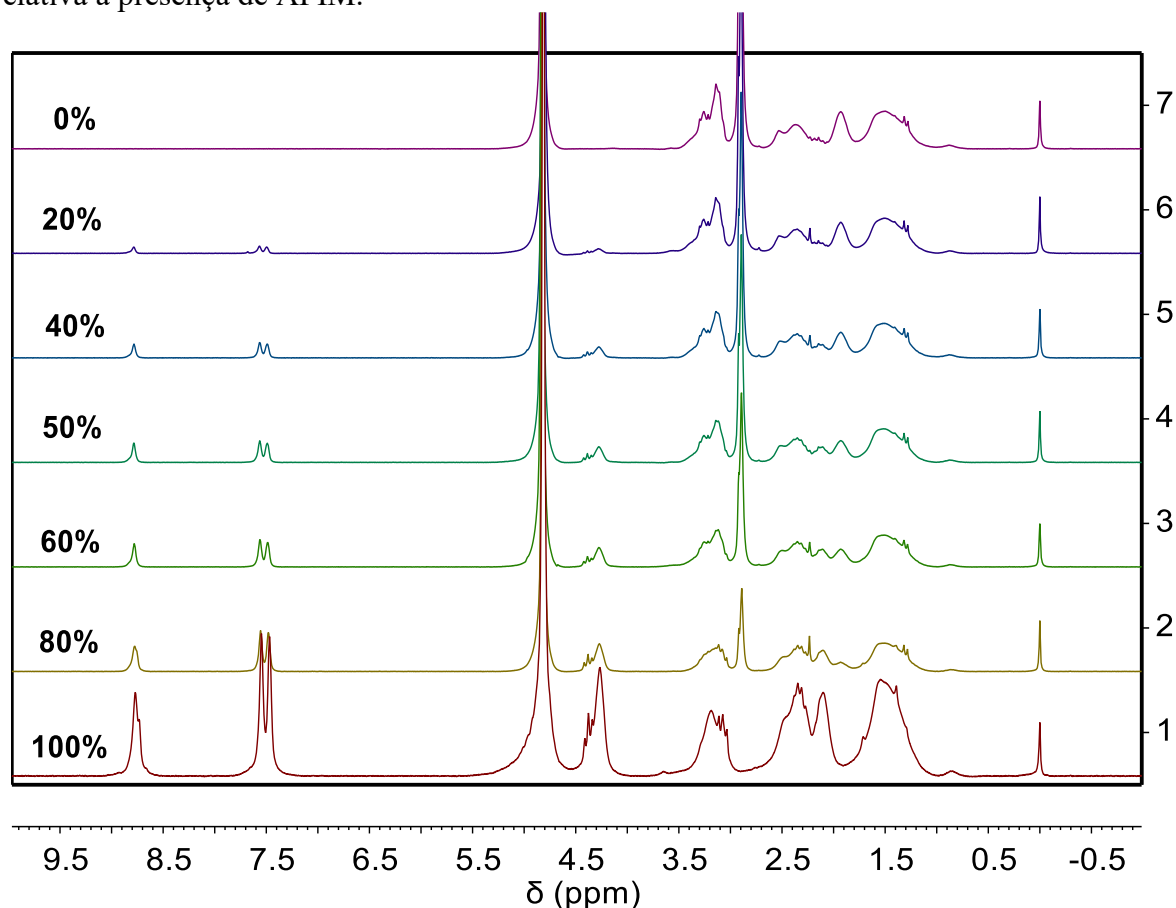
Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros apresentam as mesmas bandas já descritas para os demais polímeros apresentados nesse trabalho, mas é importante destacar algumas bandas características que corroboram com as funcionalizações propostas. Novamente a banda em 1708 cm^{-1} , que como já discutido é atribuída à deformação axial C=O do grupo de ácido carboxílico, resultante da abertura do grupo anidrido maleico na formação da ligação da amida.[64] Além disso, as bandas em 1650 e 1565 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial C=O (amida I) e

deformação angular N–H (amida II), respectivamente, confirmando a formação das ligações amida. Todas elas aparecem nos espectros com poucas variações.

Outro ponto importante a ser observado são as bandas relativas ao grupo imidazol caracterizadas em 831 cm^{-1} (N–H deformação angular fora do plano), 663 e 631 cm^{-1} (deformação fora do plano do anel aromático).[114] Essas bandas estão ausentes no polímero PECIm-PEDMAP 0, e são pouco pronunciadas no polímero PECIm-PEDMAP 20, o que já era de se esperar, visto que, respectivamente, não há grupos APIM na estrutura e foi utilizado uma pequena quantidade na produção. Em seguida esses polímeros foram também analisados por ^1H NRM, conforme **Figura 22**.

Figura 22. Espectros de ^1H NMR para os polímeros derivados do PEMA, em D_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$, pela inserção de proporções diferentes de APIM e DMAPA, sendo a porcentagem calculada relativa à presença de APIM.



Fonte: Acervo pessoal.

Uma vez que já foram discutidas as caracterizações dos espectros para os polímeros PECIm e PEDMAP, a interpretação desses resultados se torna relativamente mais fácil. É possível observar na região de hidrogênios aromáticos, mais precisamente em $8,7$ e $7,5$ ppm, que a inserção do grupo imidazol proveniente do APIM ocorreu de fato, visto que conforme a

proporção dele aumenta, os sinais relativos a seus hidrogênios também aumentam. Isso também pode ser observado no sinal em aproximadamente 4,3 ppm, relativo ao grupo metileno do APIM mais próximo do grupo imidazol, corroborando com sua inserção na estrutura do polímero.

Quando a análise é feita da perspectiva do outro grupo inserido, o PEDMAP, é possível observar o oposto do caso supracitado, onde há um decréscimo do sinal em aproximadamente 2,9 ppm, relativo aos grupos metil ligados ao nitrogênio da amina, conforme há um aumento da proporção de grupos APIM utilizados na produção dos polímeros. Esses resultados indicam que houve a funcionalização com ambas as aminas propostas.

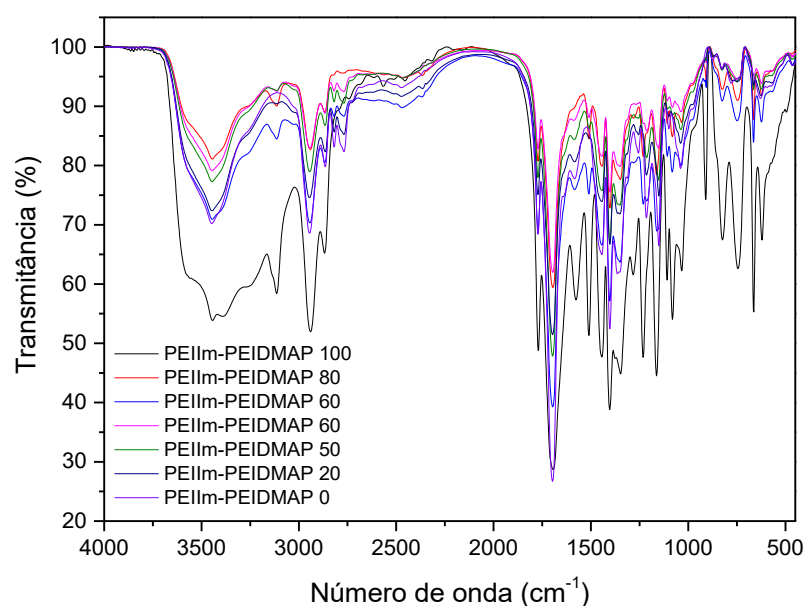
Em relação aos demais sinais apresentados nos espectros se torna um pouco mais difícil de indicar essas funcionalizações, visto que os deslocamentos químicos dos demais grupos metilenos dos dois grupos, APIM e PEDMAP, são muito similares. Porém ainda é possível observar que os sinais relativos aos grupos metinos e metilenos da estrutura principal do polímero continuam na região compreendida entre 2,1-1,5 ppm.

Já em relação à quantificação dos grupos quimicamente ligados e os grupos que ficam como contra-íons das moléculas, se torna um pouco mais difícil de ser realizada visto que são dois grupos em diferentes proporções e com deslocamentos químicos muito próximos. A análise do sinal em 8,7 ppm, de um dos hidrogênios do grupo imidazol, diferente do espectro do polímero contendo somente o grupo APIM (PECIm-PEDMAP 100), não mostra nenhum outro sinal sobreposto, o que se pressupõe que não há contra-íons desse grupo. Porém ao analisar a funcionalização pelo grupo PEDMAP, através dos sinais em 2,9 ppm, dos hidrogênios das metilas, é possível observar um segundo sinal sobreposto, indicando nesse caso que há a presença de grupos não ligados quimicamente à estrutura. Uma deconvolução desses sinais indicam uma proporção de 85% dos grupos PEDMAP quimicamente ligados à estrutura, corroborando os resultados até aqui já apresentados e discutidos, e levando a crer que também existem grupos APIM quimicamente não ligados à estrutura, mas sobrepostos, impossibilitando a quantificação destes (**Tabela A1**).

4.2.3 Polímero PEEIm-PEIDMAP

Conforme discutido para o polímero PEEIm anteriormente, a ciclização térmica dos grupos ácido carboxílicos e amidas para a formação de imida possui bandas de IR bem características, conforme pode ser observado na **Figura 23**.

Figura 23. Espectros de FTIR para os polímeros mistos PEEIm-PEIDMAP X, sendo X a quantidade de APIM em porcentagem, relativo ao modo de preparo.



Fonte: Acervo pessoal

Primeiramente é importante ressaltar que os espectros de IR para todos os polímeros são semelhantes entre si, que em todos eles, com exceção daquele que não possui o grupo APIM, é possível observar as bandas de imidazol, na região de 828 cm^{-1} e 662 e 628 cm^{-1} , da mesma forma que para o polímero PEEIm (aqui representado como PEEIm-PEIDMAP 100). O mais importante a ser observado nos espectros, são as bandas em 1777 e 1696 cm^{-1} , correspondendo à deformação simétrica e assimétrica das carbonilas de succinimida, corroborando a formação da imida cíclica.[64,115] Não é possível distinguir pelos espectros de IR apresentados a proporção entre os grupos APIM e PEDMAP, principalmente em relação aos grupos amidas, devido a semelhança, e conseqüentemente, a sobreposição das bandas características desses grupos.

4.3 DEGRADAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS

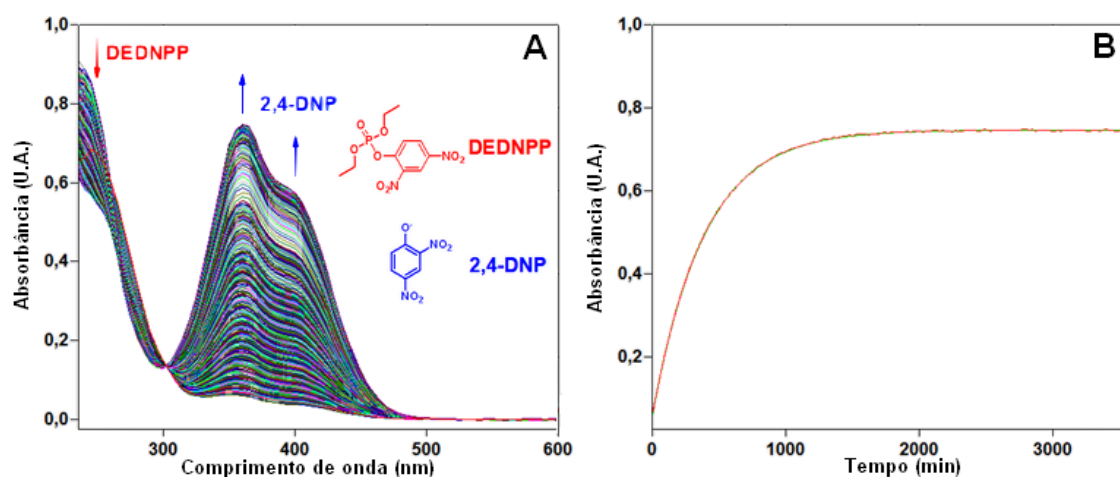
Visto que a caracterização dos polímeros, descrita nas seções anteriores, confirma as estruturas propostas, a seção a seguir trata dos estudos cinéticos de degradação dos compostos organofosforados, tais como triésteres e diésteres de fosfato modelos, bem como pesticidas reais, utilizando os polímeros produzidos.

4.3.1 Cinéticas homogêneas

4.3.1.1 Degradação de triéster de fosfato

Inicialmente foram realizados alguns experimentos, de cunho especulativo, utilizando o polímero produzido pela inserção do grupo imidazol, neste caso o APIM. O objetivo principal foi verificar a sua atividade catalítica frente a degradação de um organofosforado, neste caso o DEDNPP. A **Figura 24A** mostra os sucessivos espectros de UV-vis obtidos em pH 8,0 juntamente com o gráfico de absorvância por tempo em 360 nm. Os espectros concordam com a liberação de 2,4-DNP (2,4-dinitrofenolato), que apresenta duas bandas fortes em 360 e 400 nm. Já na **Figura 24A** tem-se a cinética já com o ajuste de velocidade de primeira ordem.

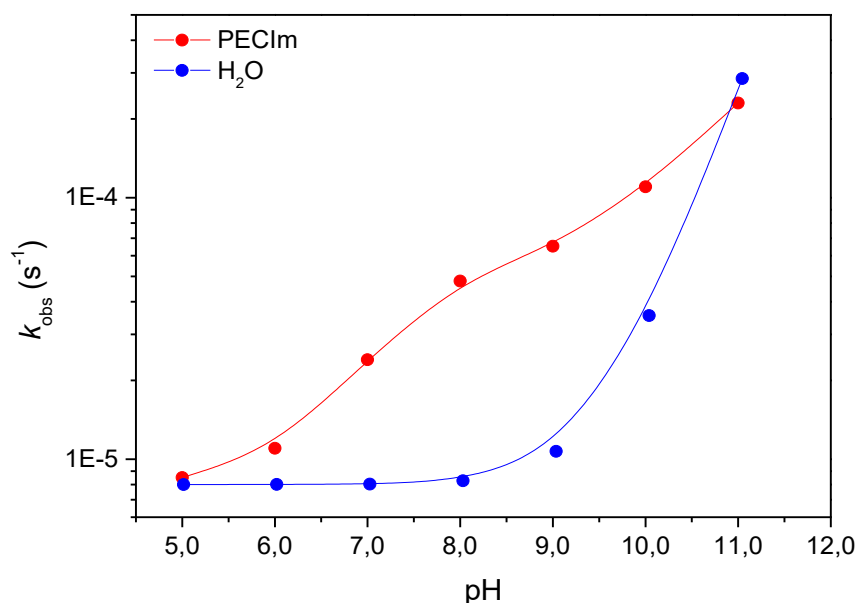
Figura 24. Degradação do DEDNPP ($2,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) com o PECIm considerando a concentração do monômero ($4,8 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), [tampão] = 0,01 mol L⁻¹, [KCl] = 1,0 mol L⁻¹, pH 8,0. A) Espectros de varredura sucessivos. As setas indicam a diminuição da absorção do DEDNPP a 250 nm e o aumento da absorção do 2,4-DNP (2,4-dinitrofenolato) em 360 e 400 nm. B) Dados de absorvância por tempo em 360 nm ajustados usando uma equação de velocidade de primeira ordem.



Fonte: Acervo pessoal.

Essa metodologia foi utilizada para tratar todos os dados cinéticos nas reações homogêneas, em todos os pH's estudados. A **Figura 25** apresenta o perfil de pH cinético obtido para o substrato DEDNPP e o polímero PECIm.

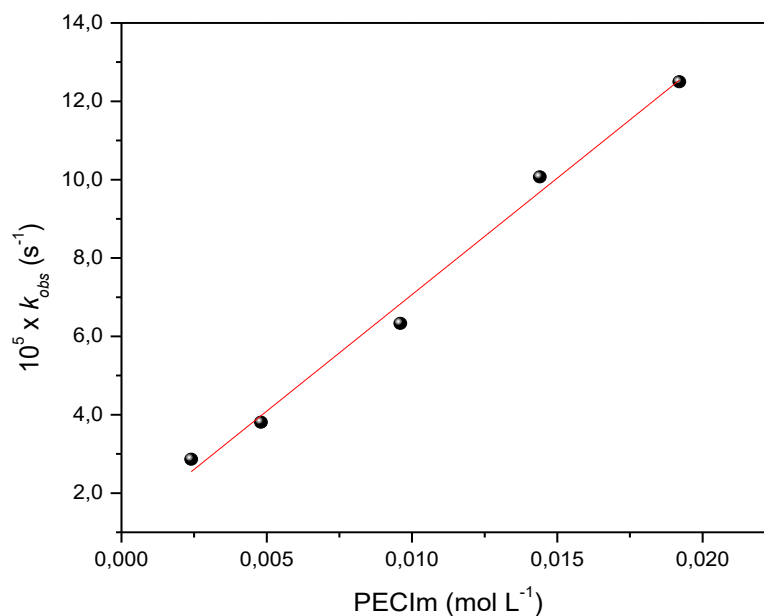
Figura 25. Perfil cinético de pH para a reação do PECIm (-●-) considerando a concentração do monômero ($4,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com DEDNPP ($2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{tampão}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A reação na ausência de PECIm (-●-) encontra-se junto para comparação, obtida por simulação através dos dados disponíveis na literatura.



Fonte: Acervo pessoal.

Pelos dados apresentados na **Figura 25** é possível inferir que existe atividade catalítica para a degradação do substrato DEDNPP utilizando o polímero PECIm, visto que em pHs maiores que 5 existe um aumento nas constantes de velocidade observadas. Com base nesse resultado inicial, selecionou-se o pH 8 para avaliar o efeito da concentração no polímero na constante de velocidade. A escolha desse pH deve-se ao fato de que nesta condição o grupo imidazol estaria na forma desprotonada, cujo valor de pK_a é em torno de 7,0 [71], a qual possui atividade nucleofílica. Os dados podem ser visualizados na **Figura 26**.

Figura 26. Perfil de concentração para o polímero PECIm (considerando a concentração do monômero) com DEDNPP ($2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) (-●-) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{tampão}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8. Dados do ajuste: $r^2 = 0,9896$; coeficiente angular = $5,95 \times 10^{-3}$; coeficiente linear = $1,12 \times 10^{-5}$.



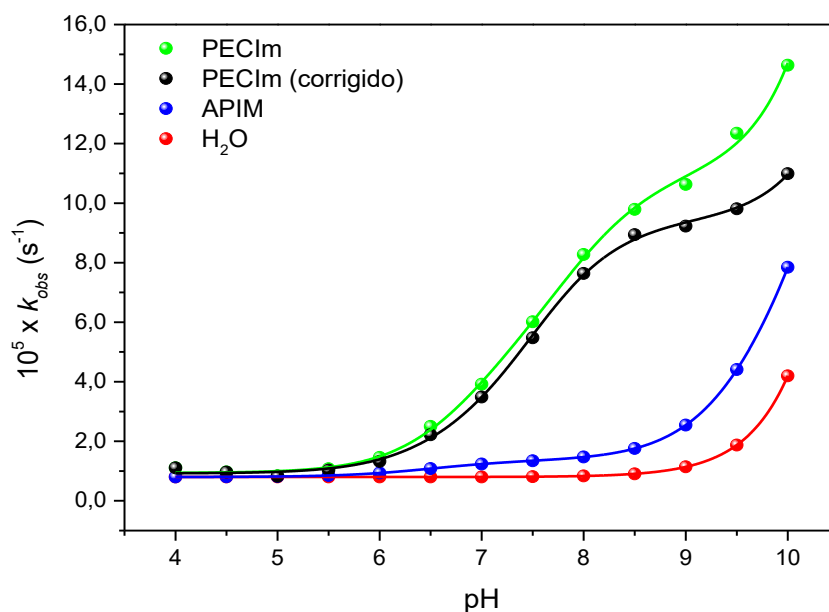
Fonte: Acervo pessoal.

O perfil de concentração de PECIm frente à hidrólise do triéster DEDNPP evidencia a sua atividade catalítica, e o aumento linear das constantes de velocidade com a concentração do polímero demonstra a dependência de primeira ordem em relação à concentração polímero. O ajuste desses dados fornece a constante nucleofílica de segunda ordem para esse sistema, cujo valor é de $5,95 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sendo esse valor relativo à atividade catalítica por quantidade em mol de catalisador. Em adição, optou-se por trabalhar com a concentração de PECIm de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (concentração relativa aos monômeros) uma vez essa concentração encontra-se na faixa linear da **Figura 26**, além permitir que os demais experimentos sejam rápidos e práticos do ponto de vista experimental.

Após definida a quantidade de catalisador a ser empregada, repetiu-se o estudo do efeito de pH sobre a reação de hidrólise do DEDNPP (**Figura 27**) em maior concentração polimérica. Uma vez que os dados de ^1H NMR apresentados na seção 4.1.1 indicam a presença de cerca de 10% (em mol) de APIM como contra-íon do polímero, foi necessário verificar a contribuição dessa espécie nas reações em estudo. Com o auxílio de dados cinéticos obtidos do trabalho de Blaskiewicz (2017) [118] para o APIM frente à mesma reação, e considerando a concentração de APIM 10% (em mol) em relação à concentração

monomérica do polímero PECIm, foi possível determinar que existe pouca ou nenhuma contribuição significativa para a atividade catalítica apresentada para o polímero.

Figura 27. Perfil cinético de pH para a reação do PECIm (concentração do monômero = $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com o triéster de fosfato DEDNPP ($2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{tampão}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A reação na ausência de PECIm, bem como a reação na presença de APIM ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$) encontram-se juntas para a comparação, obtidas por simulação através dos dados disponíveis na literatura.[109,118]



Fonte: Acervo pessoal

Através das curvas apresentadas, é possível perceber que o polímero PECIm apresenta atividade catalítica pouco significativa em pH's abaixo de 6,0, com valores das constantes observadas em torno de $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, valores muito próximos dos valores para a hidrólise espontânea. Isso indica que os grupos carboxilatos não promovem catálise pronunciada nestas condições. Já para valores de pH entre 6,0-9,0, é possível perceber um aumento expressivo nas constantes observadas, chegando a valores de aproximadamente $9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, quase 10 vezes maior que para a hidrólise espontânea no mesmo pH, corroborando com a atividade nucleofílica dos grupos imidazóis presentes na estrutura do polímero, visto que estes apresentam pK_a próximo de 7,0.[71] Esse mesmo comportamento para os grupos imidazóis foi observado no trabalho de Giusti e colaboradores (2014), cuja estrutura polimérica é semelhante, constituído por grupos carboxilatos e aminopropil imidazólios aleatoriamente ligados na cadeia principal.[20]

Os parâmetros cinéticos da **Tabela 4** foram ajustados através da **Equação 1**, levando em consideração dois valores de pK_a para o grupo imidazol presentes no polímero, uma vez

que a proximidade entre eles pode afetar o equilíbrio de protonação destas espécies, gerando múltiplos pK_a 's.

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-] + [\text{PECIm}] \cdot (k_{\text{N1}} \cdot \chi_{\text{PECIm}^+} + k_{\text{N2}} \cdot \chi_{\text{PECIm}}) \quad \text{Equação 1}$$

Nesta equação: k_{obs} : é a constante observada; k_0 , a constante de hidrólise espontânea na ausência do catalisador; k_{OH} , constante nucleofílica para os íons hidróxidos; k_{N1} e k_{N2} , constantes nucleofílicas para os grupos imidazóis; e χ , fração molar das espécies.

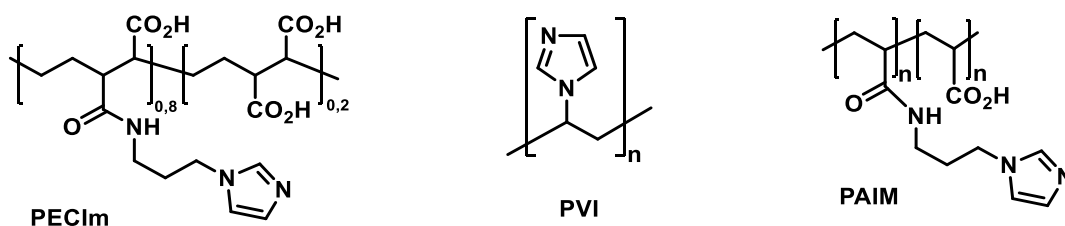
Tabela 4. Parâmetros cinéticos das reações dos polímeros PECIm na degradação triéster de fosfato DEDNPP, a 25 °C.

	PECIm	PAIM ^(a)	PVI ^(b)
k_0 / s^{-1}	$9,21 \times 10^{-6}$	$8,60 \times 10^{-6}$	$8,60 \times 10^{-6}$
$k_{\text{OH}} / (L \text{ mol}^{-1} s^{-1})$	$1,56 \times 10^{-1}$	$4,20 \times 10^{-1}$	$3,40 \times 10^{-1}$
$k_{\text{N1}} / (L \text{ mol}^{-1} s^{-1})$	$1,10 \times 10^{-3}$	$4,01 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-3}$
$k_{\text{N2}} / (L \text{ mol}^{-1} s^{-1})$	$7,41 \times 10^{-3}$	$3,29 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$
pK_{a1}	6,52	4,04	6,55
pK_{a2}	7,51	7,00	8,25

Fonte: Elaborada pelo autor. (a) Dados obtidos das ref.[20,108] e (b) da ref.[109], onde k_{N1} e k_{N2} são para os grupos carboxilatos e imidazóis, respectivamente.

Na literatura já foram reportados alguns catalisadores poliméricos homogêneos contendo grupos imidazóis para a degradação de DEDNPP, como PVI,[109] e PAIM[20,108], por exemplo (**Esquema 17**). Ao traçar um comparativo entre esses catalisadores e o polímero PECIm proposto aqui, nota-se que este possui uma atividade catalítica cerca de 2,2 vezes maior quando comparado ao PVI, levando em consideração a soma das constantes nucleofílicas de segunda ordem. Uma provável explicação para a menor atividade do PVI é a maior proximidade dos grupos imidazóis com a cadeia polimérica, o que acaba por diminuir a nucleofilicidade dele. Ainda, ressalta-se que os valores das constantes nucleofílicas do PECIm obtidas pelo ajuste não linear via **Equação 1** estão de acordo com a constante nucleofílica encontrada no perfil de concentração (**Figura 26**), validando os resultados obtidos.

Esquema 17. Representação estrutural dos polímeros PECIm, PVI e PAIM.



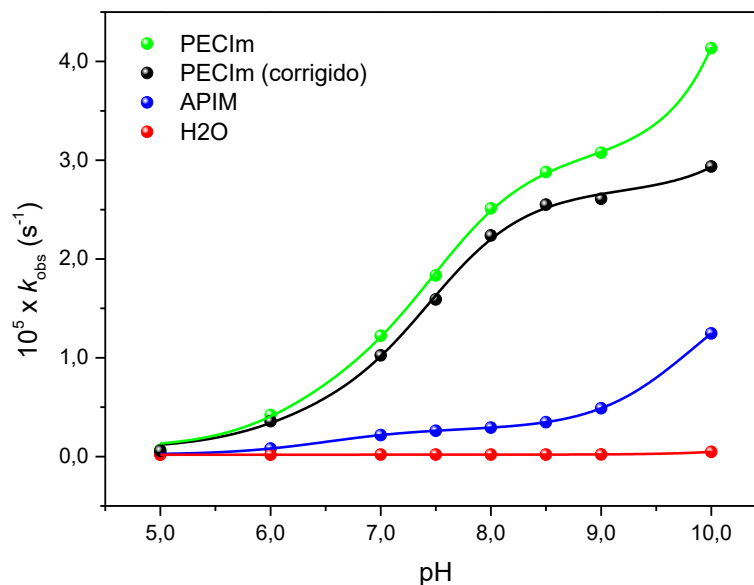
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao fazer uma comparação do PECIm com o PAIM, cuja estrutura é muito similar, nota-se que o polímero proposto possui uma atividade catalítica 1,1 vezes maior quando comparadas as constantes de velocidade de segunda ordem. Neste caso em específico, vale ressaltar que ainda que o PECIm possua uma atividade levemente superior, sua a rota de produção é muito mais simples, rápida, utiliza menor quantidade de reagentes e solventes, além de ser reprodutível e possível de obter material em escala de gramas.

4.3.1.2 Degradação de diéster de fosfato

Considerando a atividade catalítica do polímero PECIm frente a degradação do triéster de fostato DEDNPP, ele também foi avaliado na degradação do diéster de fosfato BDNPP. Os experimentos de perfil de pH cinético foram conduzidos em regime de primeira ordem, sob condições de força iônica constante, utilizando KCl 1,0 mol L⁻¹ (**Figura 28**).

Figura 28. Perfil cinético de pH para a reação do PECIm (concentração do monômero = $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com o diéster de fosfato BDNPP ($4,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{tampão}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A reação na ausência de PECIm foi obtida por simulação através dos dados disponíveis na literatura.[119]



Fonte: Acervo pessoal.

Da mesma forma que ocorre na degradação do DEDNPP, é nítido que o polímero apresenta atividade catalítica mais pronunciada em valores acima do pK_a do grupo imidazol, que é em torno de 7. Ainda, da mesma forma que já explicado anteriormente, a quantidade de grupos APIM livres (determinado por $^1\text{H NMR}$, ver seção 4.1.1) fica em torno de 10% e não tem atividade catalítica relevante perto da que é observada para o polímero PECIm. Quando comparada com a hidrólise espontânea do BDNPP, o polímero PECIm apresenta k_{obs} cerca de 100 vezes maior, em torno de $2,5 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esse valor corrobora com a atividade nucleofílica esperada para os grupos imidazóis. [71,109]

Os parâmetros cinéticos da **Tabela 5** foram também ajustados através da **Equação 1**, levando em consideração os dois valores de pK_a para o grupo imidazol presentes no polímero.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos das reações dos polímeros PECIm na degradação diéster de fosfato BDNPP, a 25 °C.

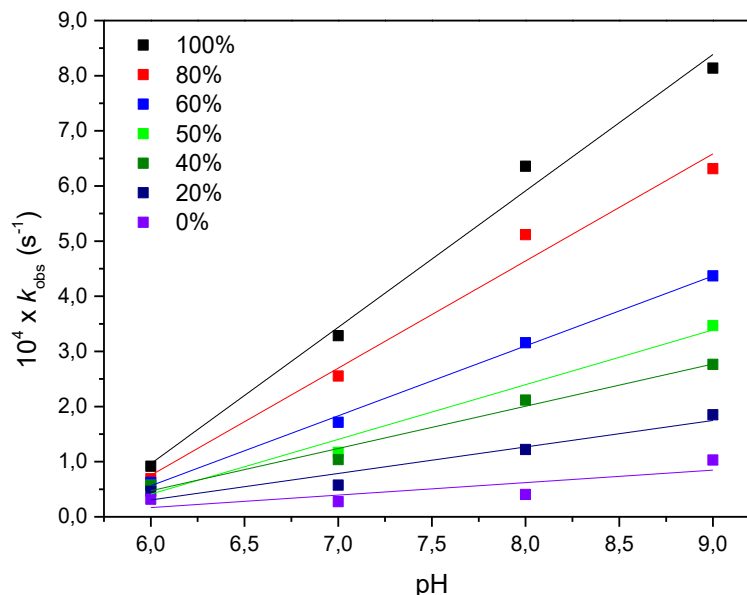
	PECIm	PVI^(a)
k_0 / s^{-1}	$8,22 \times 10^{-7}$	$1,90 \times 10^{-7}$
$k_{OH} / (L \text{ mol}^{-1} s^{-1})$	$2,44 \times 10^{-2}$	$2,90 \times 10^{-3}$
$k_{N1} / (L \text{ mol}^{-1} s^{-1})$	$4,11 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-3}$
$k_{N2} / (L \text{ mol}^{-1} s^{-1})$	$2,20 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-3}$
pK_{a1}	6,09	6,55
pK_{a2}	7,46	8,25

Fonte: Elaborada pelo autor. (a) Dados obtidos da referência [109], em que k_{N1} e k_{N2} são para os imidazóis.

Diferentemente do que foi observado para o DEDNPP, o PECIm apresenta reatividade semelhante ao PVI frente ao BDNPP, o que pode ser explicado pela presença de cargas negativas, oriundas dos grupos carboxilatos, o que acaba por repelir o OP, diminuindo então a reatividade do PECIm frente a esse substrato.

Tentando elucidar ainda efeitos eletrostáticos envolvidos nesses sistemas, foi realizada a modificação do polímero PEMA pela inserção de *N,N*-dimetilaminopropilamina (DMAPA), cujo pK_a é em torno de 9,2,[120] tornando o polímero carregado positivamente em determinados pH's. Os efeitos dessa modificação podem ser observados na **Figura 29**, em que diferentes proporções entre grupos APIM e DMAPA foram inseridas no polímero PEMA frente a degradação do BDNPP em diferentes pH's.

Figura 29. Perfil de pH cinético para os polímeros mistos PECIm-PEDMAP ($1,2 \text{ mg mL}^{-1}$) frente a degradação do BDNPP ($4,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{tampão}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A porcentagem é dada em função da quantidade em mol de imidazol utilizada na produção dos polímeros.



Fonte: Acervo pessoal.

Os dados apresentados na **Figura 29** sugerem que a catálise é dependente da quantidade de grupos imidazóis nos polímeros. Essa conclusão também pode ser obtida ao comparar-se os k_{obs} em um determinado pH, como exemplo no pH 8,0, em que os k_{obs} variam de $3,5 \times 10^{-5}$ a $6,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ quando a quantidade de IMZ varia de 0% a 100%, respectivamente, ainda valores em torno de 140 a 2400 vezes maiores quando compara-se com a hidrólise espontânea desse substrato em mesmo pH, cujo k_{obs} é $2,6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

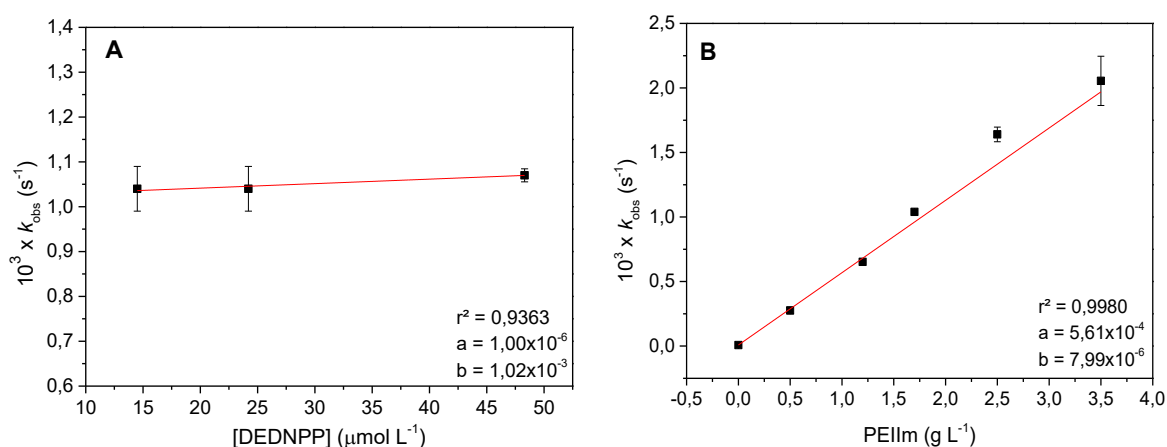
Também é importante observar que a hipótese de que cargas positivas, provenientes dos grupos DMAP, não aparentam ter influência no processo. Esses resultados também revelam que o polímero contendo apenas grupos DMAP não possuem atividade catalítica relevante para a degradação do organofosforado em questão quando comparado a outros sistemas já descritos, e isso está relacionado ao fato de que os grupos aminos encontram-se protonados nos pHs em estudo, por conseguinte não são capazes de atuar como nucleófilos, mesmo tendo a capacidade de atrair eletrostaticamente o BDNPP.

4.3.2 Cinéticas heterogêneas

4.3.2.1 Degradação de triésteres de fosfato

Os polímeros utilizados até então são altamente solúveis em água, e uma vez submetidos a tratamento térmico são obtidos polímeros com característica oposta, ou seja, altamente insolúveis em água. A reação de desfosforilação do substrato modelo DEDNPP foi realizada em água de pH 4,0 a 11, utilizando o polímero PEIIm. Na maioria das condições experimentais, a porção imidazol de PEIIm para proporção de DEDNPP foi de cerca de 300:1, garantindo que a reação segue uma cinética simples de pseudo-primeira ordem, conforme a **Figura 30A**.

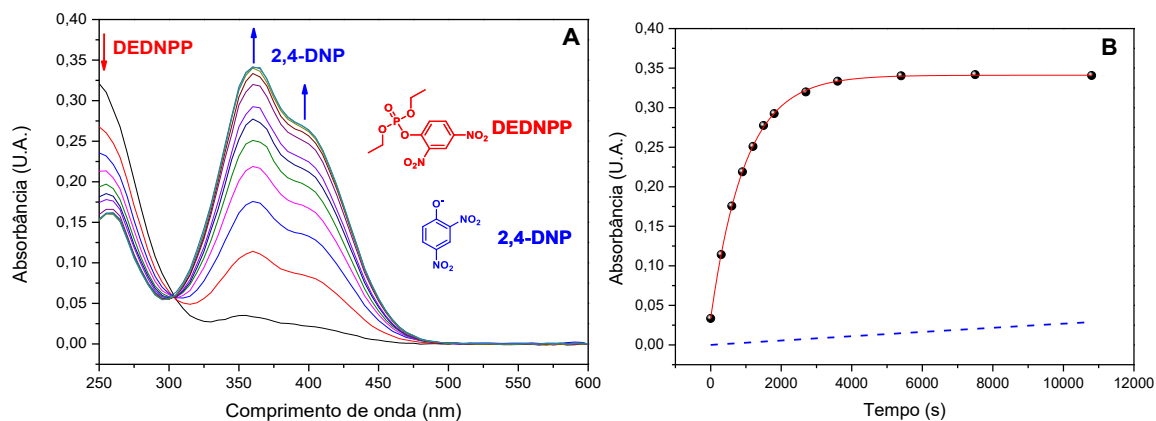
Figura 30. A) Constantes de velocidades observadas em função da concentração de DEDNPP em $1,7 \text{ mg mL}^{-1}$ PEIIm. B) Constantes de velocidades observadas em função da concentração de PEIIm na degradação de DEDNPP $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Ambos os estudos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRIS}] 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,0.



Fonte: Acervo pessoal.

A **Figura 31** mostra os sucessivos espectros de UV-vis obtidos em pH 8,0 juntamente com o gráfico de absorvância por tempo em 360 nm. Os espectros concordam com a liberação de 2,4-DNP (2,4-dinitrofenolato), que apresenta duas bandas fortes em 360 e 400 nm.

Figura 31. Degradação do DEDNPP com PEIIm 1,7 mg mL⁻¹ em pH 8,0, 25 °C. A) Espectros de varredura sucessivos. As setas indicam a diminuição da absorção do DEDNPP a 250 nm e o aumento da absorção do 2,4-DNP (2,4-dinitrofenolato) em 360 e 400 nm. B) Dados de absorbância por tempo em 360 nm ajustados usando uma equação de primeira ordem. A linha azul tracejada é relativa a absorbância calculada para a hidrólise na ausência de catalisador usando dados da ref. [109].



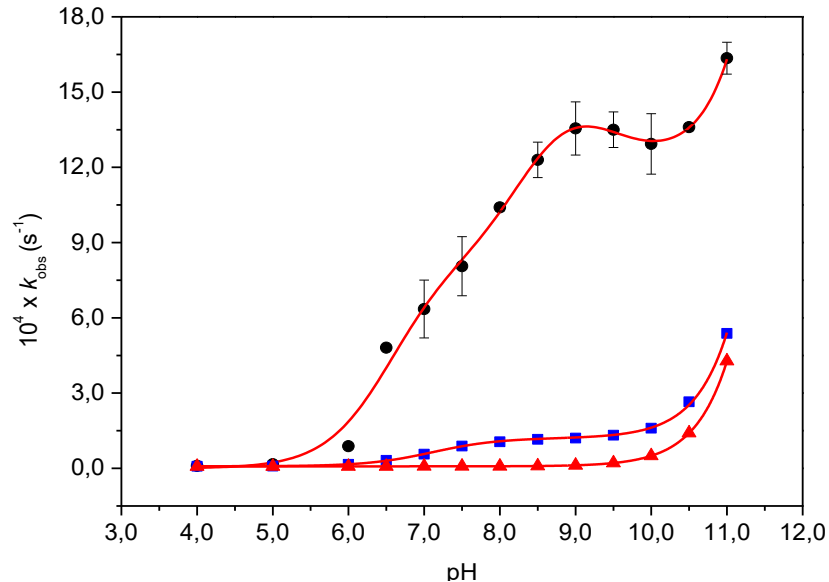
Fonte: Acervo pessoal.

As constantes de velocidade observadas de primeira ordem (k_{obs}) para a degradação do DEDNPP na presença de PEIIm são fornecidas na **Figura 32**. Para fins de comparação, os dados para a hidrólise espontânea e para a reação catalisada por imidazol (IMZ) também são fornecidos. O perfil cinético de pH pode ser ajustado usando a **Equação 2**, que leva em consideração a hidrólise de DEDNPP espontânea e promovida por hidróxido, bem como a reação envolvendo grupos imidazol ionizáveis que apresentam diferentes basicidades.

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-] + C_{\text{PEIIm}} \cdot (k_{\text{N1}} \cdot \chi_{\text{IMZ1+}} + k_{\text{N2}} \cdot \chi_{\text{IMZ2}} + k_{\text{N3}} \cdot \chi_{\text{IMZ3}}) \quad \text{Equação 2}$$

Nesta equação: k_0 e k_{OH} são constantes de velocidade para a hidrólise espontânea e promovida por hidróxido (s^{-1} e $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente); k_{IMZ1} , k_{IMZ2} e k_{IMZ3} são constantes de velocidade de segunda ordem ($\text{L g}^{-1} \text{s}^{-1}$) para a reação com PEIIm; C_{PEIIm} é a concentração de PEIIm (g L^{-1}) e χ é a fração molar dos grupos imidazóis (IMZ) desprotonados. Os dados cinéticos obtidos estão resumidos na **Tabela 6**.

Figura 32. Perfil de pH para degradação de DEDNPP em PEIIm $1,7 \text{ mg mL}^{-1}$ (-●-) ajustado usando a Equação 1. Dados para a hidrólise espontânea (-▲-) e para a reação catalisada por IMZ em $0,42 \text{ mg mL}^{-1}$ (-■-) também são mostrados para comparação (dados da ref.[119]).



Fonte: Acervo pessoal.

Como pode ser visto, a degradação de DEDNPP promovida por PEIIm é dependente do pH e o aumento da constante de velocidade em $\text{pH} > 6$ certamente está associado à desprotonação dos grupos imidazóis, fenômeno também evidenciado para o polímero precursor PEIIm (ver seção 4.3.1.1). A existência de grupos imidazóis com múltiplos valores de pK_a já foi relatada na literatura [106,109] e pode ser explicada por efeitos eletrostáticos e hidrofóbicos [121,122]. O primeiro pK_a de PEIIm observado é 6,53, que está próximo ao relatado para APIM. [108] Por outro lado, o segundo e o terceiro pK_a em 8,34 e 9,35 sugerem a existência de grupos imidazóis fortemente associados que ocupam ambientes hidrofóbicos.[121]

Tabela 6. Parâmetros cinéticos obtidos para a degradação de DEDNPP na presença de PEIIm^a de acordo com a Eq. 1.

$10^6 \times k_0 / \text{s}^{-1}$	8,00
$k_{\text{OH}} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,42
$10^3 \times k_{\text{IMZ1}} / \text{L g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$0,48 \pm 0,08$
$10^3 \times k_{\text{IMZ2}} / \text{L g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$0,91 \pm 0,15$
$10^3 \times k_{\text{IMZ3}} / \text{L g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$0,70 \pm 0,02$
$\text{p}K_{\text{a1}}$	$6,53 \pm 0,16$
$\text{p}K_{\text{a2}}$	$8,34 \pm 0,47$
$\text{p}K_{\text{a3}}$	$9,35 \pm 0,73$

^a Esses dados foram obtidos ajustando os dados da Fig. 33 com a Eq. 7. Valores calculados pela análise elementar dada na seção 4.1.4, para comparação. Os valores de k_0 e k_{OH} foram retirados da Ref [110].

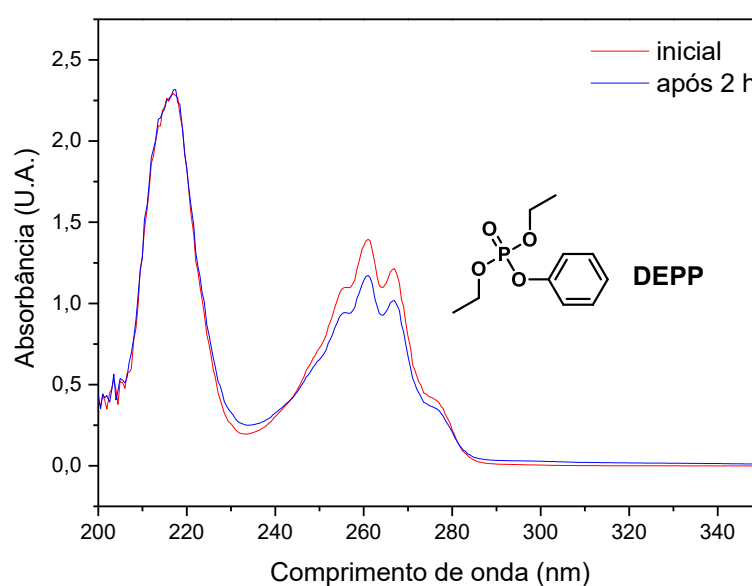
Fonte: Acervo pessoal.

Ao analisar o comportamento do polímero PEIIm pH 8,0, percebe-se que este acelera a degradação de DEDNPP em um fator de 100 vezes em relação à hidrólise espontânea, sendo que a meia-vida cai de 23 h (em água) para apenas 11 min. Como esperado, a reação é mais rápida em concentrações mais altas de PEIIm, e a constante de velocidade observada aumenta linearmente (veja a **Figura 30B**) até $3,5 \text{ mg mL}^{-1}$, a concentração mais alta explorada. Nessa condição, a meia-vida do DEDNPP cai para surpreendentes 6 s em pH 8,0.

Também é mostrada na **Figura 32** a constante de velocidade para a hidrólise promovida por imidazol em uma concentração idêntica à presente em uma solução de $1,7 \text{ mg mL}^{-1}$ PEIIm, ou seja, $6,21 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ de grupos imidazol em 1 mL (rever seção 4.1.4). Em pH 8,0, PEIIm é mais eficiente para a degradação de DEDNPP do que o imidazol livre por um fator de 10 vezes, o que corrobora a hipótese de que ancorar esses grupos ao polímero incrementa a velocidade de degradação desses compostos devido à proximidade entre eles. Além disso, PEIIm supera outros sistemas poliméricos homogêneos contendo grupos imidazol, como poli[ácido acrílico-co-[N-(3-(1H-imidazol-1-il) propil)acetamida] e polivinilimidazol [108,109] por um fator de 23 e 42, respectivamente. Essa maior reatividade apresentada pelos grupos imidazol no polímero PEIIm, em relação ao nucleófilo livre, é surpreendente, porque no polímero os grupos catalíticos não estão livres como em solução. A hipótese gerada é de que essa a maior reatividade está relacionada à capacidade do PEIIm de adsorver substratos hidrofóbicos como DEDNPP, aumentando sua concentração local próximo aos grupos imidazol reativos, como recentemente observado para grupos imidazol ligados a catalisadores

magnéticos hidrofóbicos.[37] Hipóteses essas corroboradas pela capacidade de PEIIm em adsorver o organofosforado estável dietilfenil fosfato (DEPP), um substituto do DEDNPP com estrutura semelhante, fato que também está relacionado com o potencial zeta de superfície (rever seção 4.1.5), onde indica que nesse pH a estrutura do polímero adquiri um caráter neutro. (**Figura 33**).

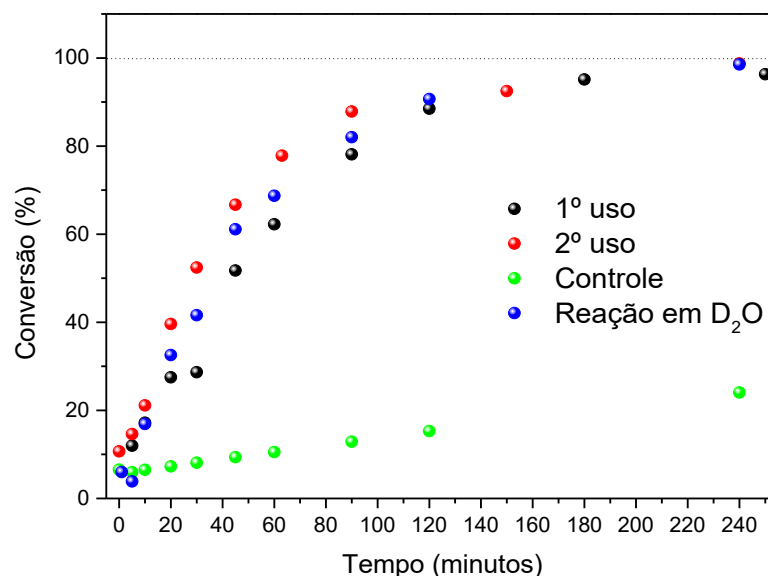
Figura 33. Adsorção de 5,6 mg de DEPP em 5,2 mg of PEIIm em 5 mL de solução tampão a pH 8,0, 25 °C, 5% ACN (v/v). A curva representada pela linha vermelha é do espectro da solução na ausência do polímero (controle) enquanto a curva representada em azul é na solução contendo o polímero PEIIm.



Fonte: Acervo pessoal.

Normalmente em estudos cinéticos desse tipo é comum realizar cinéticas em regime de primeira ordem, em que se utiliza um dos reagentes em excesso em relação ao outro, e na degradação de organofosforados costuma-se utilizar este para tal. Isso por conta de diversos fatores como obtenção, toxicidade e, particularmente neste caso, ter uma quantidade grande de catalisador. Então para confirmar que PEIIm é um verdadeiro catalisador, ou seja, utilizá-lo numa quantidade pequena, e capaz de quebrar mais de 1 equivalente de OP, a cinética de degradação de DEDNPP foi repetida usando 2,2 eq. por unidade de imidazol de PEIIm e os resultados estão reportados na **Figura 34**. Como pode ser visto após 3 h, ocorreu a degradação total do OP DEDNPP. Além disso, após ser recuperado por centrifugação, a atividade catalítica do PEIIm é ligeiramente melhorada, provavelmente porque as partículas poliméricas estão mais dispersas no meio no segundo uso.

Figura 34. Dados de absorbância por tempo em 360 nm para degradação de 15 mg de DEDNPP (excesso de 2,2 eq.) Com 1 mg mL^{-1} PEIIm, pH 8,0 (tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$), $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 20% de acetonitrila (v: v), 10 mL.

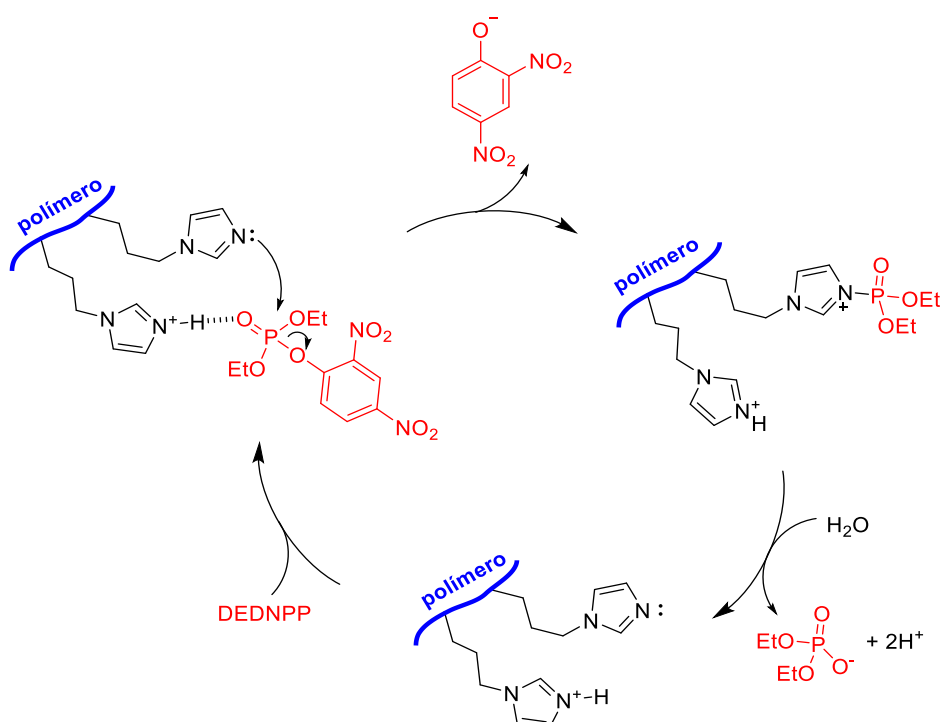


Fonte: Acervo pessoal.

Os grupos imidazol contidos no PEIIm podem acelerar a degradação de DEDNPP por meio de catálise nucleofílica ou básica geral. Para esclarecer o mecanismo de operação, foi acompanhada a degradação do DEDNPP também em D₂O. Como pode ser visto na **Figura 34**, a velocidade de reação não difere tanto da reação em H₂O por este meio, indicando que a reação exibe um efeito de isotópico cinético de solvente próximo à unidade, o que significa que nenhuma transferência de próton ocorre na etapa de determinante da reação.[123] Portanto, os grupos imidazol no PEIIm estão operando como nucleófilos, e um intermediário polimérico fosforilado deve estar envolvido conforme descrito no **Esquema 18**. Esses resultados são semelhantes aos relatados por Nome *et al.* para a reação entre imidazol e DEDNPP [110] em que foi detectado um intermediário fosforilimidazol. Este intermediário apresenta meia-vida de cerca de 6 h em solução aquosa (pH 8,0), sendo lentamente convertido em imidazol e dietilfosfato. Por outro lado, com base nos resultados cinéticos dados na **Figura 34**, é razoável acreditar que o elusivo PEIIm fosforilado exibe uma meia-vida muito mais curta, uma vez que cerca de 2 eq. de DEDNPP são degradados em 2 h e nenhuma desativação aparente do catalisador foi detectada. A regeneração mais rápida do catalisador PEIIm em comparação com o imidazol é provavelmente o resultado da natureza mais reativa do intermediário polimérico fosforilado em comparação com o derivado neutro dietoxifosforilimidazol. No primeiro, os grupos imidazol são carregados positivamente em

todas as faixas de pH e, portanto, são rapidamente atacados por moléculas de água como representado no Esquema 14. Na verdade, já foi demonstrado que espécies de fosforimidazol *N*-substituídos ou espécies *N*-protonadas de os imidazol fosforilados [124,125] são rapidamente hidrolisados, [126] conforme observado para os intermediários de acilimidazólio análogos na aminólise de ésteres de acila. [127]

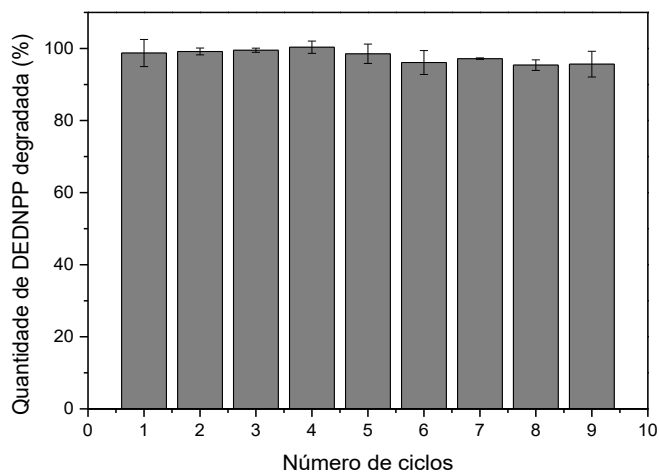
Esquema 18. Possível ciclo catalítico para a degradação de DEDNPP mediada por PEIIm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando se trata de catalisadores heterogêneos, busca-se mais que alta atividade catalítica, é desejável que também seja facilmente recuperável, prático de trabalhar e reutilizável. Sendo assim foi estudado o comportamento do polímero PEIIm na degradação do organofosforado DEDNPP após utilizado, recuperado e tratado. Na **Figura 35** estão representados os experimentos de ciclos realizados em pH 8,0. Após 90 min, o PEIIm foi coletado por centrifugação, lavado com solução tampão e reutilizado na degradação do DEDNPP.

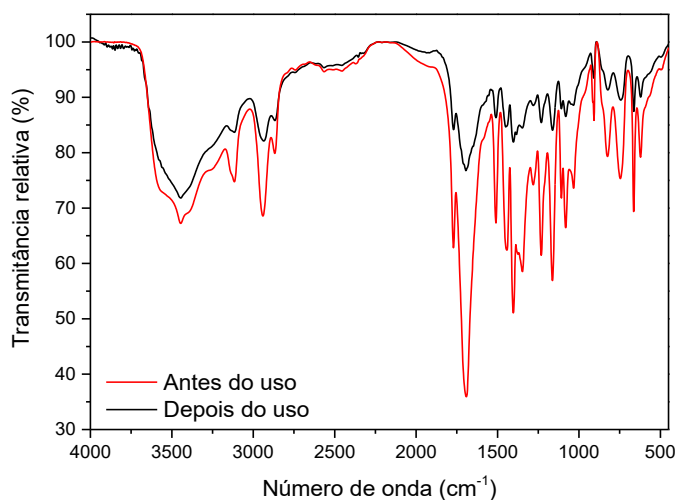
Figura 35. Quantidade de DEDNPP degradado em função do número de usos do catalisador após 90 min, a pH 8,0, 1,7 mg mL⁻¹ PEIIm, 25 °C, [KCl] = 1,0 mol L⁻¹, [TRIS] = 0,05 mol L⁻¹, [DEDNPP] = 24 μmol L⁻¹, 10 mL. Os resultados são a média da duplicata realizada para cada uso separadamente.



Fonte: Acervo pessoal.

Como pode ser visto, não existe nenhuma perda aparente de atividade catalítica após 9 usos consecutivos. E de fato, após uma das reações, o catalisador foi novamente analisado por espectrofotometria de infravermelho, e seu espectro antes e depois de seu uso não apresentou nenhuma diferença, conforme mostrado na **Figura 36**. Outro ponto relevante para esse material, foi o fato de que o produto se dissolve na sua totalidade, não comprometendo os sítios catalíticos para os seus reusos.

Figura 36. Espectros de FTIR para o polímero PEIIm antes e depois do seu uso na degradação de DEDNPP com 1,7 mg mL⁻¹ em pH 8,0 e 25 °C.



Fonte: Acervo pessoal.

A atividade catalítica do polímero PEIIm para a decomposição do DEDNPP foi comparada a outros catalisadores heterogêneos baseados em grupos imidazol, como nanopartículas magnéticas (MNPIMZ), casca de arroz (RHIMZ), nanopartículas de óxido de grafeno (GOIMZ) e nanotubos de carbono magnéticos (RCNTIMZ e CNTIMZ), conforme mostrado na **Tabela 7**. O polímero PEIIm é mais reativo do que a maioria desses materiais para a degradação DEDNPP, sendo cerca de 5 vezes mais reativo do que RHIMZ, RCNTIMZ e CNTIMZ e 110 vezes mais reativo do que GOIMZ. A maior reatividade do PEIIm pode ser resultado de uma combinação de fatores, como a presença de regiões hidrofóbicas que concentram o substrato e a disponibilidade dos grupos imidazol reativos. O tamanho da partícula também é crucial, conforme demonstrado pelo maior reativo de MNPIMZ, no qual grupos imidazol são imobilizados em partículas magnéticas de cerca de 250 nm.

Tabela 7. Catalisadores heterogêneos funcionalizados com grupos imidazol e suas constantes nucleofílicas (normalizados pela massa de catalisador utilizada) para a degradação do organofosfato DEDNPP em pH 8,0. A constante de velocidade para o imidazol é mostrada para comparação.

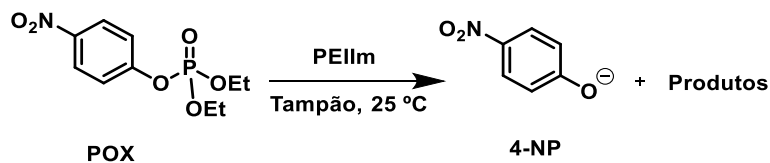
Material	k_N (L g ⁻¹ s ⁻¹)
PEIIm (este trabalho)	$6,12 \times 10^{-4}$
MNPIMZ ^a	$1,40 \times 10^{-3}$
RHIMZ ^b	$1,31 \times 10^{-4}$
GOIMZ ^c	$5,49 \times 10^{-6}$
RCNTIMZ ^d	$1,20 \times 10^{-4}$
CNTIMZ ^d	$1,20 \times 10^{-4}$
IMZ ^e	$2,60 \times 10^{-4}$

^a Dados da Ref [37]; ^b Dados da Ref [36]; ^c Dados da Ref [34]; ^d Dados da Ref [112]; ^e Dados da Ref [110]

Fonte: Elaborada pelo autor baseado nas referências citadas.

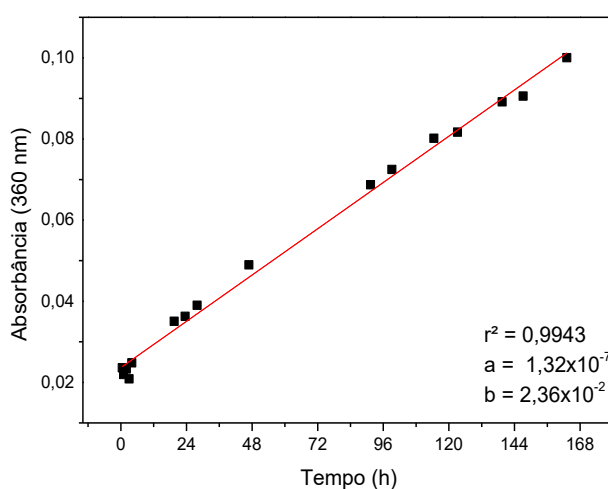
Visto a alta eficiência catalítica já mostrada e discutidas para o polímero PEIIm frente a substratos modelos, sua eficiência catalítica também foi avaliada frente ao inseticida paraoxon etílico (POX) (**Esquema 19**), essa substância é muito semelhante ao substrato modelo DEDNPP utilizado anteriormente, e um exemplo mais próximo da realidade. A cinética foi monitorada por 7 dias, sob regime de primeira ordem, em pH 8,0 (ver **Figura 37**).

Esquema 19. Reação simplificada para a hidrólise do POX.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 37. Dados de absorbância por tempo em 400 nm para a degradação de POX ($2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) com 5,1 mg mL⁻¹ de PEIIm, [KCl] = 1,0 mol L⁻¹, [TRIS] = 0,05 mol L⁻¹, pH 8,0, 25 °C.



Fonte: Acervo pessoal.

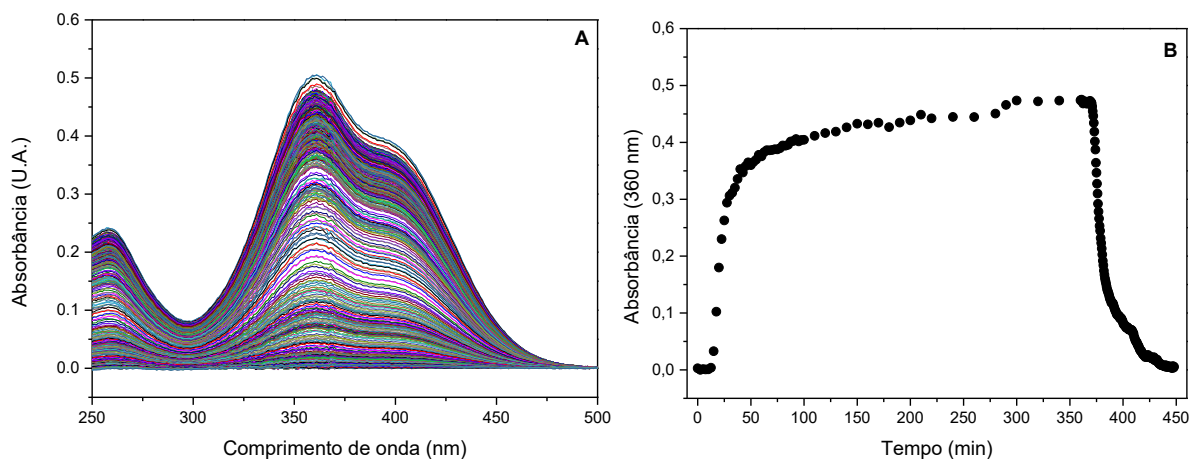
A constante de velocidade observada foi obtida pelo método da velocidade inicial, visto que a cinética, mesmo na presença de catalisador, torna-se pouco prática de ser acompanhada por completo, sendo obtido um valor de $3,15 \times 10^{-7}$ s⁻¹. Já a constante de velocidade de segunda ordem k_N para a reação de PEIIm com POX foi de $6,18 \times 10^{-8}$ L g⁻¹ s⁻¹, sendo 6,7 vezes maior do que a observada para a reação de imidazol em condições semelhantes (comparação feita por mol), corroborando a melhor atividade do polímero PEIIm para a degradação do organofosforado. Enquanto a meia-vida para a degradação espontânea de POX em pH 8,0 é de cerca de 780 dias, [89] ela cai para apenas 25 dias em uma solução contendo 5,1 mg mL⁻¹ de PEIIm.

4.3.2.1.1 Colunas de fluxo de leito fixo

Ainda dentro das cinéticas de degradação dos triésteres de fosfato foram realizados estudos utilizando o polímero PEIIm em uma coluna de leito fixo com fluxo contínuo. Experimentos preliminares demonstraram que ocorria diminuição considerável do fluxo e

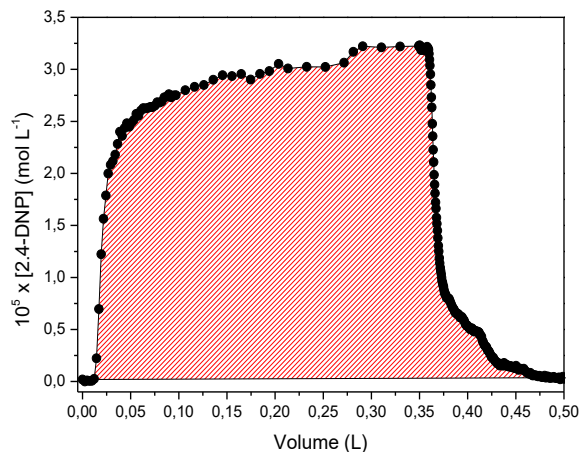
aumento da pressão no sistema, dificultando a realização do experimento. Assim, houve a necessidade de dispersar o PEIIm em lã de vidro, um material inerte, que atua permitindo que um fluxo constante da solução passe pela coluna. Para esses experimentos com coluna de leito fixo foi utilizado o substrato DEDNPP e pH 8,0 por motivos descritos anteriormente. O acompanhamento foi realizado em função do tempo de operação da coluna, porém para tratamento dos dados foi utilizado o volume de solução utilizada, contendo o substrato, conforme ilustrado nas **Figuras 38 e 39**.

Figura 38. Degradação do DEDNPP utilizando uma coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lã de vidro, com fluxo constante de $0,97 \text{ mL min}^{-1}$, em pH 8,0 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A) Espectros de varredura sucessivos. B) Dados de absorbância por tempo em 360 nm.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 39. Curva de formação do produto 2,4-DNP em função do volume de solução contendo DEDNPP, utilizando uma coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lã de vidro, com fluxo constante de $0,97 \text{ mL min}^{-1}$, em pH 8,0 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



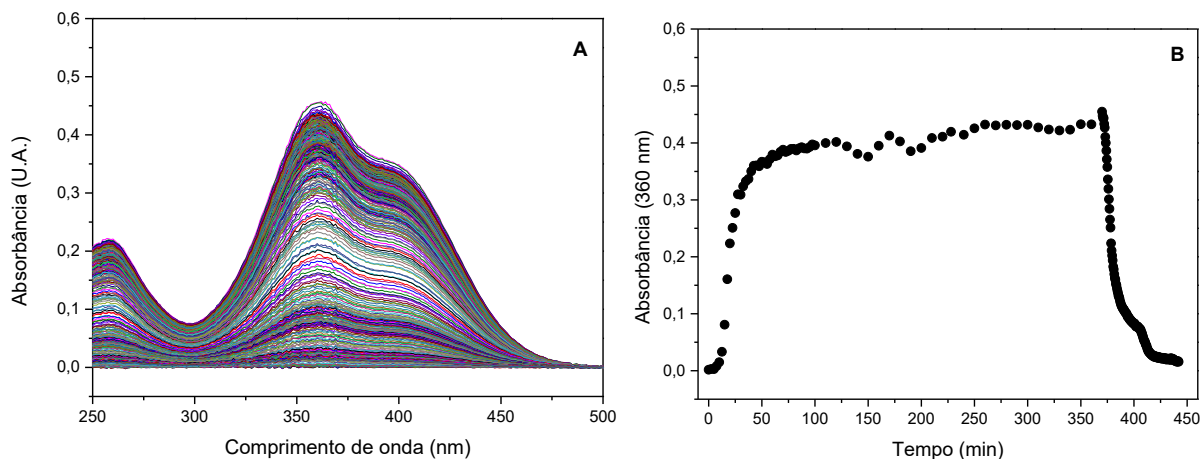
Fonte: Acervo pessoal.

O gráfico da **Figura 39** indica que o polímero catalítico utilizado na forma dentro de uma coluna é eficiente e caminha para um patamar de saturação próximo de $3,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ após 5 horas de operação, sendo a conversão total para o produto esperado de $3,32 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, aproximadamente 98%. Quando se trata de colunas de leito fixo de fluxo contínuo, o caminho mais comum para a determinação da eficiência catalítica da coluna é quando o sistema se encontra no chamado estado estacionário, ou seja, quando se encontra em um equilíbrio onde a massa de matéria que entra é igual a que sai da coluna. Neste caso torna-se difícil determinar a quantidade total de produtos formados, uma vez que apenas o produto 2,4-DNP é quantificado por UV-vis, o reagente de partida DEDNPP e o outro produto diéster aniônico dietil fosfato, não o são de maneira significativa.

Sendo assim optou-se por tratar os dados obtidos pelo balanço de massa do produto 2,4-DNP formado, uma vez que a reação tem estequiometria 1:1 em relação ao reagente DEDNPP, é possível determinar a eficiência global da coluna contendo o polímero frente a essa reação. Considerando que a quantidade total em mol de DEDNPP inserida no sistema foi de $1,25 \times 10^{-5}$ mols, e que a área sob a curva obtida, neste caso o número de mols totais de 2,4-DNP formados, foi de $1,05 \times 10^{-5}$ mols, a conversão global do primeiro uso da coluna foi de aproximadamente 84%. Esse valor é bem expressivo e indica o grande potencial catalítico desse sistema se utilizado na forma de coluna. Ainda, é possível estimar que o valor global de conversão seria maior caso o sistema fosse mantido em operação por mais horas, uma vez que a estabilização, onde ocorre a maior eficiência, ocorreu a partir de 5 horas de reação.

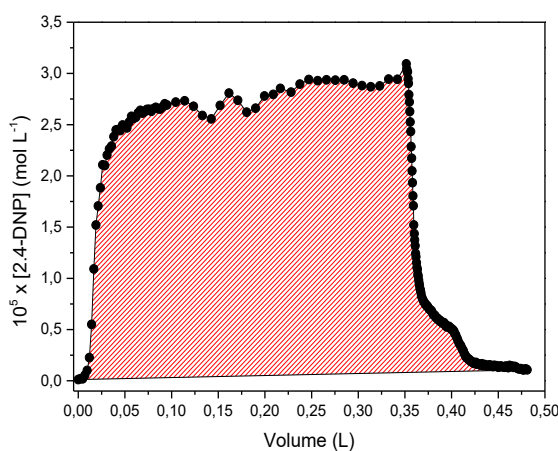
Uma vez que o polímero PEIIm já se mostrou bastante eficiente quando tratado e reutilizado em batelada, e levando em consideração a sua atividade catalítica quando utilizado na forma de coluna, resolveu-se reutilizá-lo também nesse último sistema. Para tanto a coluna foi tratada com a solução tampão, para recondicionar o sistema e limpar vestígios de reagente ou produtos adsorvidos na coluna, e novamente ela foi utilizada, conforme **Figuras 40 e 41**.

Figura 40. Degradação do DEDNPP utilizando pela segunda vez a coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lâ de vidro, com fluxo constante de $0,97 \text{ mL min}^{-1}$, em pH 8,0 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A) Espectros de varredura sucessivos. B) Dados de absorbância por tempo em 360 nm.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 41. Curva de formação do produto 2,4-DNP em função do volume de solução contendo DEDNPP, utilizando pela segunda vez a coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lâ de vidro, com fluxo constante de $0,97 \text{ mL min}^{-1}$, em pH 8,0 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Acervo pessoal.

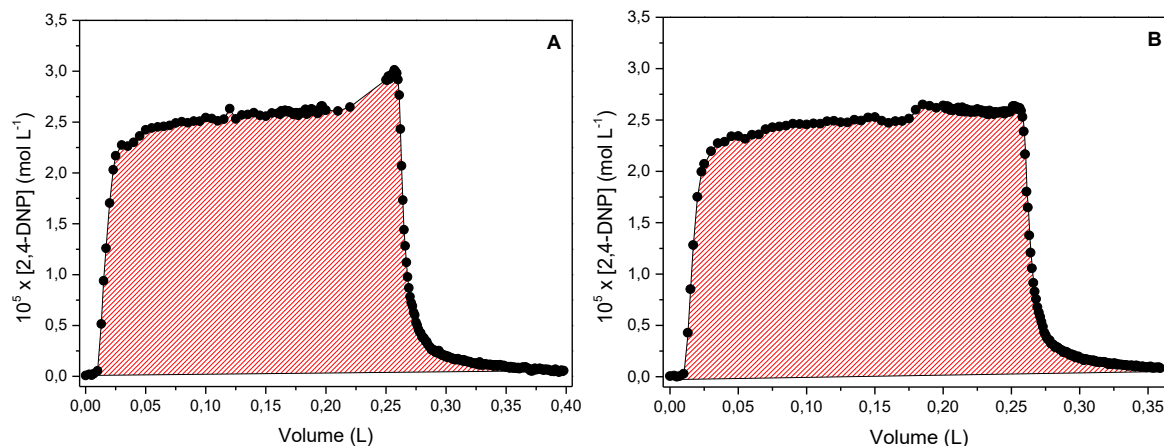
Nos gráficos apresentados nas **Figuras 41 e 42** é possível observar que o segundo uso da coluna contendo o polímero PEIIm possui o mesmo perfil do seu primeiro uso, corroborando a hipótese de que é possível reutilizar a coluna após seu condicionamento. Ainda se destaca o fato de que há uma pequena, mas não tão significativa, perda de atividade entre seus usos. Nota-se que neste segundo caso o patamar de saturação dá-se em torno de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, sendo o esperado próximo de $3,32 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, resultando em 90% de conversão.

Fazendo a análise da mesma forma que anteriormente, levando em consideração as quantidades em mol de DEDNPP que entram e de 2,4-DNP que saem do sistema, $1,26 \times 10^{-5}$ e $9,51 \times 10^{-6}$ mol, respectivamente, a conversão fica em torno de 75%, 12% menor que o primeiro uso da coluna. Ressalta-se aqui que mesmo que o valor tenha sido levemente inferior que seu primeiro uso, a coluna novamente pode ser condicionada para ser reutilizada por mais algumas vezes. Comparando o polímero quando utilizado em sistema em batelada com o utilizado em coluna de leito fixo, ao tratar o material catalítico, quando este encontra-se dentro da coluna, a perda de massa de material é inexistente, resultando num melhor aproveitamento do catalisador.

Em ambos os experimentos algumas observações qualitativas corroboram os fenômenos observados. Por exemplo a coloração da coluna, durante o condicionamento o material catalítico encontra-se com uma coloração levemente marrom, característica do polímero, e ao começarem as adições contendo o substrato DEDNPP aos poucos a coluna começa a se tornar amarelada, característica marcante do produto 2,4-DNP, o que indica a quebra do organofosforado em contato com o polímero, e ao recondicionar a coluna com solução tampão, o material retorna à coloração inicial. Outro ponto importante desse sistema é quanto à regeneração do catalisador, que como já foi discutida, ocorre *in situ* e de maneira mais rápida que sistemas contendo imidazol livre, e nesse caso da coluna permite que mesmo com a adsorção do reagente e do produto na coluna, não haja comprometimento da sua atividade catalítica no decorrer do processo, visto que a velocidade de quebra é semelhante aos processos em batelada.

Para averiguar a influência do fluxo nesse sistema foi criada uma coluna com as mesmas características da coluna anterior, com 20% (m/m) de PEIIm em lã de vidro, porém nesse estudo foram realizados dois usos com o fluxo de 2 mL min^{-1} (**Figuras 42A e 42B**).

Figura 42. Curva de formação do produto 2,4-DNP em função do volume de solução contendo DEDNPP, utilizando (A) primeiro uso e (B) segundo uso da coluna com 20% (m/m) de PEIIm em lâ de vidro, com fluxo constante de $2,00 \text{ mL min}^{-1}$, em pH 8,0 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Acervo próprio.

É possível observar nos dois casos que há a clivagem do organofosforado DEDNPP, e que o sistema atinge um patamar de saturação antes dos 50 mL iniciais, que ocorre próximos aos 25 min de reação. Em comparação com o experimento anterior é nítido que esse patamar foi atingido antes, efeito causado pelo fluxo ser duas vezes maior, acarretando, por consequência, numa perda pronunciada da eficiência catalítica da coluna. Uma vez que o fluxo se encontra maior, há menor tempo de residência do substrato no interior da coluna e menor interação do substrato com o polímero, por conseguinte uma menor conversão ao produto, cujo concentração esperada era de $3,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e em ambos os casos os sistemas atingiram aproximadamente $2,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, cerca de 60%, valores bem menores do que quando um fluxo menor é utilizado.

Os estudos envolvendo colunas de leito fixo de fluxo contínuo podem ter influências de diversos fatores além da quantidade de catalisador ou do fluxo, como também empacotamento do material, pH da solução, dimensões da coluna, entre outros. Infelizmente, devido à pandemia da COVID-19 que assolou o mundo, algumas atividades laboratoriais ficaram comprometidas, incluindo estas supracitadas, o que impediu que essa parte da pesquisa fosse mais explorada.

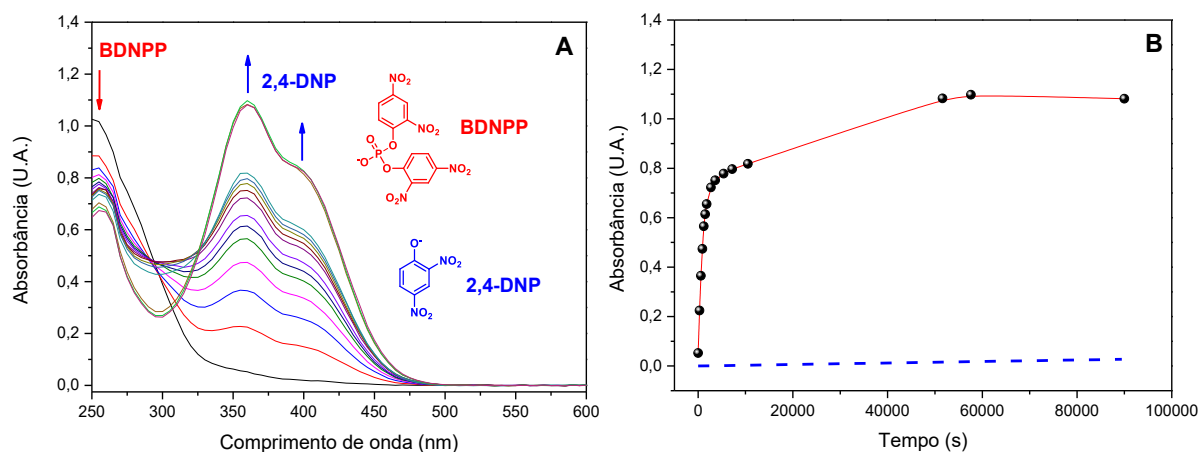
4.3.2.2 Degradação de diéster de fosfato BDNPP

Uma vez que o polímero PEIIm mostrou-se eficiente na degradação de triésteres de fosfato, avaliou-se sua eficiência também frente a um outro organofosforado modelo, o diéster

fosfato de bis-2,4-dinitrofenil (BDNPP). Esse substrato é muito utilizado para esse tipo de estudo cinético devido à presença de grupo de saída facilmente detectável por UV-vis. Estudos contendo imidazol livre e derivados de imidazol, como PVI e pilarareno, mostraram constantes nucleofílicas consideráveis frente a hidrólise desse substrato, sendo elas $1,42 \times 10^{-3}$, $2,51 \times 10^{-3}$ e $1,64 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.[106,109,110,119,128]

Na **Figura 43** é possível observar os sucessivos espectros de UV-vis obtidos em pH 8,0, juntamente com o gráfico de absorvância por tempo em 360 nm. Os espectros concordam com a liberação de 2 equivalentes de 2,4-DNP (2,4-dinitrofenolato).

Figura 43. Degradação do BDNPP com PEIIm $1,7 \text{ mg mL}^{-1}$ em pH 8,0, $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRIS}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A) Espectros de varredura sucessivos. As setas indicam a diminuição da absorção do BDNPP em 250 nm e o aumento da absorção do 2,4-DNP (2,4-dinitrofenolato) em 360 e 400 nm. B) Cinética acompanhada em 360 nm na presença do polímero. A linha azul tracejada é relativa a absorvância calculada para a hidrólise na ausência de catalisador usando dados da ref. [109].



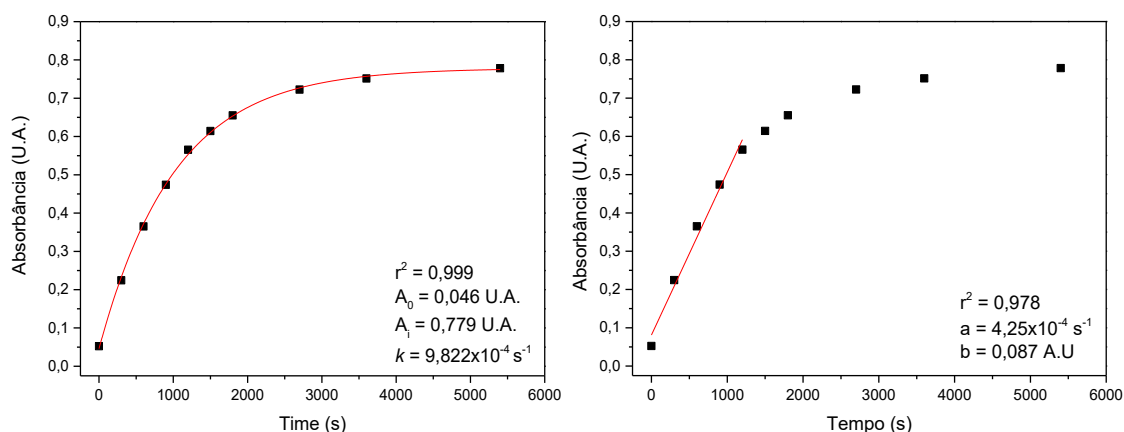
Fonte: Acervo pessoal.

Esses dados indicam que há a quebra de mais de um equivalente do substrato BDNPP, conforme descrito abaixo, e que possivelmente se dá por etapas, ou seja, ocorre a liberação do primeiro equivalente do produto 2,4-DNP, e após isso a liberação do segundo equivalente. Essa hipótese está baseada nos espectros sucessivos da **Figura 43A**, em que é possível observar dois pontos isobésticos, um em $\sim 291 \text{ nm}$ quando está ocorrendo a liberação do primeiro equivalente do 2,4-DNP (próximo do valor de absorvância esperado, 0,7-0,8), e em tempos maiores começa a parecer outro ponto isobéstico em $\sim 326 \text{ nm}$, concomitante à formação do segundo equivalente. Esperava-se ao final da reação uma absorvância próxima de 1,4 a 1,6, corroborando com a liberação dos dois equivalentes, e nota-se pelo gráfico da **Figura 43B** que a absorvância final ficou próxima a 1,2, e isso pode estar ocorrendo por conta

de dois fatores. Um deles é que os produtos formados podem estar sendo removidos da solução pelo polímero, como já descrito para a hidrólise do DEDNPP. Isto foi confirmado pela adição de base ao sobrenadante reacional, onde ficou evidente que não ocorre mais mudança significativa na absorbância. Além disso, a hidrólise do monoéster é bastante lenta, com $k_N = 0,128 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2}$ de 900 h, indicando possivelmente que a liberação total do segundo equivalente não ocorre dentro do intervalo de tempo dos estudos.[28,129]

Devido ao fato de que nessa reação há reações consecutivas, as constantes de velocidade foram determinadas de duas maneiras, sendo uma delas por ajustes de primeira ordem para a primeira etapa da reação, até a liberação do primeiro equivalente (Método 1), e pelo método da velocidade inicial (Método 2), conforme **Figuras 44A e 44B**, respectivamente. Ambas as metodologias são válidas para esse experimento, pois como descrito anteriormente a hidrólise do monoéster é extremamente lenta frente à hidrólise do diéster, cerca de 30 vezes menor,[129] o que permite com que se possa ignorar a quebra do monoéster nos primeiros minutos da reação.

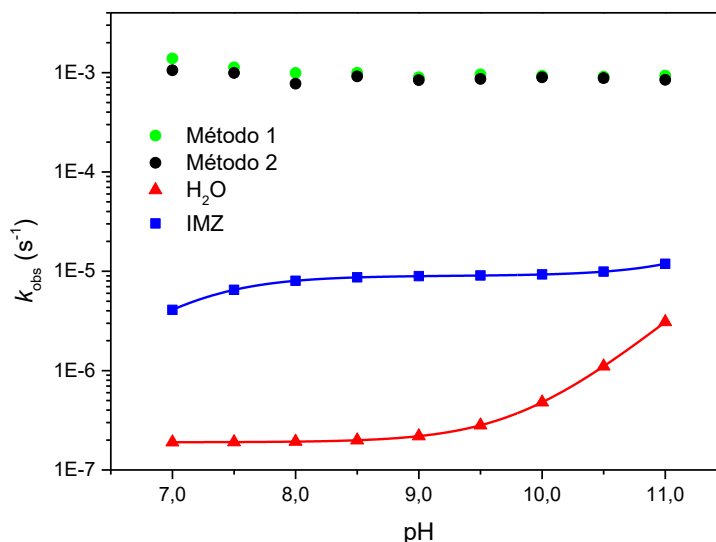
Figura 44. Degradação do BDNPP com PEIIm $1,7 \text{ mg mL}^{-1}$ em pH 8,0, $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRIS}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tratadas pelos métodos: (A) velocidade de primeira ordem e (B) velocidade inicial.



Fonte: Acervo pessoal.

Esses gráficos ilustram os tratamentos realizados para todos os experimentos realizados, os quais foram realizados em duplicata para cada pH estudados. Neste caso em específico, para pH 8,0, as constantes obtidas foram de $9,2 \times 10^{-4}$ e $7,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, valores próximos. Os dados obtidos para as demais reações estudadas estão representados na **Figura 45**, bem como os dados de hidrólise espontânea e para o grupo imidazol, sendo esses últimos obtidos da literatura.[119]

Figura 45. Perfil de pH para degradação de BDNPP ($4,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) utilizando o polímero PEIIm $1,7 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Tampão}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, dados obtidos pelo ajuste de primeira ordem (método 1) (-●-) e por velocidade inicial (método 2) (-●-). Dados para a hidrólise espontânea (-▲-) e para a reação catalisada por IMZ em $0,42 \text{ mg mL}^{-1}$ (-■-) também são mostrados para comparação (dados da ref.[119]).



Fonte: Acervo pessoal.

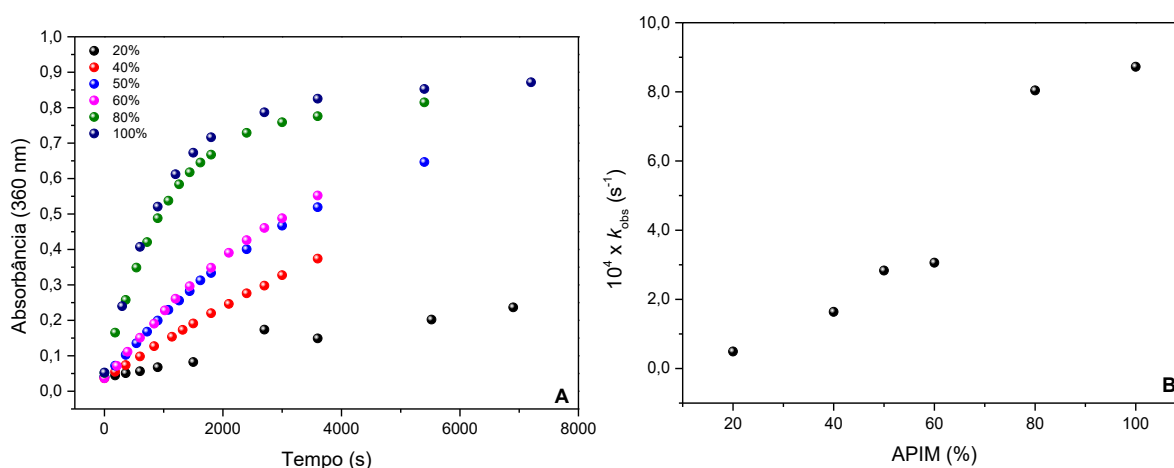
Primeiramente vale ressaltar que os tratamentos dos dados pelas duas metodologias apresentam resultados semelhantes, corroborando o que foi descrito anteriormente. Esse perfil, quase que linear, mostrou-se interessante, visto que até então a tendência para os triésteres de fosfato era de um aumento significativo a partir do pK_a do grupo imidazol, próximo a 7,0. Esse comportamento pode estar associado a uma combinação de fatores, em que possivelmente está ocorrendo uma espécie de compensação de cargas entre esses valores de pH estudados, em que em valores de pH próximos de 7,0 tem-se espécies neutras e positivas do grupo imidazol, que por efeitos eletrostáticos atraem o substrato aniônico para próximo dos sítios catalíticos ocorrendo a catálise. Já para valores de pH acima de 9,0 todos os grupos imidazol encontram-se deprotonados, porém um excesso de cargas negativas impede uma aproximação do substrato aos sítios catalíticos, diminuindo a sua contribuição na catálise. Resultados semelhantes foram observados por Orth e colaboradores nos estudos de hidrólise de organofosforados utilizando uma combinação de PVI com surfactantes catiônicos, aniônicos e neutros.[109]

Mesmo com essa análise e os valores de constantes de velocidade observadas obtidas, os perfis de pH da **Figura 45** resultam em um aumento de até 10^4 vezes nas constantes

quando compara-se os valores do polímero PEIIm em relação a hidrólise espontânea. Ainda, é possível observar um aumento de até 10^2 vezes em relação a mesma quantidade de grupos imidazóis livres, valor bastante pronunciado, e ainda com o destaque de que o polímero pode ser recuperado e reutilizado facilmente, algo que não ocorre para o imidazol livre.

Uma vez que o polímero PEIIm apresentou efeitos eletrostáticos frente ao substrato BDNPP, foi seguido o mesmo raciocínio da seção 4.3.2.1, sobre utilizar alternativas que possam melhorar a atividade catalítica do material. Para tal foram realizadas cinéticas com os polímeros mistos contendo diferentes proporções de grupos APIM e DMAPA, porém agora na forma de imida, ou seja, após tratamento térmico dos polímeros contendo as respectivas amidas. Sendo assim esses polímeros mistos, agora heterogêneos, foram utilizados frente a degradação do substrato BDNPP, conforme resultados apresentados na **Figura 46A**.

Figura 46. (A) Dados de absorvância por tempo em 360 nm e (B) Perfil de concentração utilizando $1,7 \pm 0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ PEIIm-PEIDMAP X, sendo X = % de APIM, para a degradação do BDNPP ($4,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{KCl}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRIS}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,0, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Acervo pessoal.

Como foi visto anteriormente no item 4.3.1.2, degradação de BDNPP utilizando PEIIm-PEDMAP, a presença de grupos *N,N*-dimetilaminos carregados positivamente não exibiu influência observável nos sistemas homogêneos em estudo, ou seja, os valores de k_{obs} obtidos estavam associados apenas com a quantidade de APIM nos polímeros. Já o tratamento térmico realizado no polímero PEIIm elevou consideravelmente a atividade catalítica frente ao substrato BDNPP quando convertido no material heterogêneo PEIIm, cerca de 57 vezes comparando as constantes nucleofílicas de segunda ordem, $1 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $5,73 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Os dados apresentados na **Figura 46B** revelam a mesma tendência nos k_{obs} observados para os polímeros homogêneos PEIIm-PEDMAP, que a reação é

dependente apenas da quantidade de grupos imidazóis presentes no polímero, e não sofrem influência perceptível pela fração de grupos DMAPA presentes em sua estrutura.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi utilizado o polímero comercial PEMA como precursor na produção de 14 derivados poliméricos que contém o grupo imidazol. Estes polímeros foram utilizados como catalisadores homogêneos e heterogêneos na degradação de organofosforados modelos, como DEDNPP e BDNPP, e o pesticida POX.

A metodologia de funcionalização pós-polimerização utilizada mostrou-se bastante prática, rápida e leva a altos rendimentos, podendo ser realizada em escala grama. Destaca-se a boa economia atômica, visto que todos os reagentes utilizados na produção fazem parte dos produtos, e o uso de solventes pouco nocivos e de fácil remoção. A funcionalização obtida para os polímeros foi maior que 80% na sua grande maioria, como o caso do polímero PEIIm, onde obteve-se 85% de funcionalização como confirmado por diferentes técnicas. Esses resultados mostram que a metodologia utilizada pode ser ampliada para uma variedade maior de nucleófilos que possam ser utilizados como modificadores, permitindo a construção de uma biblioteca de polímeros bem diversa, e sem a alteração da cadeia carbônica principal.

A atividade catalítica de todos os polímeros produzidos foi avaliada frente a degradação de OPs, e todos mostram-se eficientes. Destaca-se o catalisador heterogêneo PEIIm devido a sua excelente atividade catalítica frente a degradação dos substratos DEDNPP e POX. Esse material apresenta constantes nucleofílicas maiores que o imidazol livre. Ademais, frente à essa molécula e outros catalisadores similares, o PEIIm é de fácil recuperação e reuso, sendo demonstrado que a atividade catalítica para a degradação do DEDNPP não foi alterada após 9 ciclos seguidos. A produção de outros catalisadores heterogêneos desse trabalho confirma que a atividade catalítica está diretamente relacionada à quantidade de grupos imidazol ligados ao polímero, sendo assim novos estudos precisam ser realizados para funcionalização mista de forma a obter catalisadores ainda melhores.

É importante destacar que se comprovou, via experimentos em quantidade estequiométrica catalisador:substrato, que o PEIIm, é de fato um catalisador na reação com o DEDNPP. O material ainda pôde ser utilizado na construção de um reator de fluxo contínuo para degradação de organofosforados, hidrolisando, por exemplo, o DEDNPP em até 98% num curto espaço de tempo. Acreditamos que o desenvolvimento de materiais para aplicação nesse tipo de reator é importante para aplicações práticas.

Infelizmente alguns experimentos não puderam ser totalmente finalizados no decorrer do trabalho devido à pandemia de COVID-19 que assolou o mundo, impossibilitando também

a execução de novos experimentos. Todas as medidas de segurança foram tomadas para a realização de muitos dos experimentos deste trabalho, que teve boa parte executada durante a pandemia.

REFERÊNCIAS

- [1] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- [2] K. Bernardo-Gusmão, S.B.C. Pergher, E.N. dos Santos, K. Bernardo-Gusmão, S.B.C. Pergher, E.N. dos Santos, *UM PANORAMA DA CATALISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 40 ANOS*, *Quím. Nova.* 40 (2017) 650–655. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170083>.
- [3] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 7th ed., W. H. Freeman, New York, 2017.
- [4] M.D. Nothling, Z. Xiao, A. Bhaskaran, M.T. Blyth, C.W. Bennett, M.L. Coote, L.A. Connal, *Synthetic Catalysts Inspired by Hydrolytic Enzymes*, *ACS Catal.* 9 (2019) 168–187. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03326>.
- [5] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymer Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49279-6>.
- [6] P. Anastas, N. Eghbali, *Green Chemistry: Principles and Practice*, *Chem Soc Rev.* 39 (2010) 301–312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>.
- [7] G. Náray-Szabó, L.T. Mika, *Conservative evolution and industrial metabolism in Green Chemistry*, *Green Chem.* 20 (2018) 2171–2191. <https://doi.org/10.1039/C8GC00514A>.
- [8] R. Luque, F.L. Lam, *Sustainable Catalysis - Energy-Efficient Reactions and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2018.
- [9] C. Grison, J. Barrault, *Editorial overview: Green catalysis*, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 10 (2018) A1–A3. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.04.016>.
- [10] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003.
- [11] E.V. Anslyn, D.A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, 2006.
- [12] *The Nobel Prize in Chemistry 2018*, NobelPrize.Org. (n.d.). <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2018/arnold/facts/> (accessed May 14, 2021).
- [13] U. Hanefeld, L. Lefferts, *Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2018.
- [14] D.J. Cole-Hamilton, *Homogeneous Catalysis--New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling*, *Science.* 299 (2003) 1702–1706. <https://doi.org/10.1126/science.1081881>.
- [15] M.K. Campbell, S.O. Farrell, *Biochemistry*, 8th ed., Cengage Learning, Stamford, 2013.
- [16] M.D. Nothling, A. Ganesan, K. Condic-Jurkic, E. Pressly, A. Davalos, M.R. Gotrik, Z. Xiao, E. Khoshdel, C.J. Hawker, M.L. O'Mara, M.L. Coote, L.A. Connal, *Simple Design of an Enzyme-Inspired Supported Catalyst Based on a Catalytic Triad*, *Chem.* 2 (2017) 732–745. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.04.004>.
- [17] L.P. Wackett, *Evolution of Enzymes for the Metabolism of New Chemical Inputs into the Environment*, *J. Biol. Chem.* 279 (2004) 41259–41262. <https://doi.org/10.1074/jbc.R400014200>.
- [18] F.H. Arnold, *The nature of chemical innovation: new enzymes by evolution*, *Q. Rev. Biophys.* 48 (2015) 404–410. <https://doi.org/10.1017/S003358351500013X>.
- [19] N.N. Ulusu, *Evolution of Enzyme Kinetic Mechanisms*, *J. Mol. Evol.* 80 (2015) 251–257. <https://doi.org/10.1007/s00239-015-9681-0>.

- [20] L.A. Giusti, M. Medeiros, N.L. Ferreira, J.R. Mora, H.D. Fiedler, Polymers containing imidazole groups as nanoreactors for hydrolysis of esters: POLYMERS CONTAINING IMIDAZOLE GROUPS AS NANOREACTORS FOR HYDROLYSIS OF ESTERS, *J. Phys. Org. Chem.* 27 (2014) 297–302. <https://doi.org/10.1002/poc.3263>.
- [21] P. Carter, J.A. Wells, Dissecting the catalytic triad of a serine protease, *Nature*. 332 (1988) 564–568. <https://doi.org/10.1038/332564a0>.
- [22] C.G. Overberger, J.C. Salamone, Samuel. Yaroslavsky, Cooperative effects in the esterolytic action of synthetic macromolecules containing imidazole and hydroxyl functions, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6231–6236. <https://doi.org/10.1021/ja01000a043>.
- [23] H. Kitano, Z.H. Sun, N. Isa, Functionalized polymer lattices. 2. Catalytic effects of imidazole-containing lattices on hydrolyses of phenyl esters, *Macromolecules*. 16 (1983) 1306–1310. <https://doi.org/10.1021/ma00242a010>.
- [24] R. Breslow, Biomimetic Chemistry and Artificial Enzymes: Catalysis by Design, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 146–153. <https://doi.org/10.1021/ar00051a008>.
- [25] T.P. Camargo, A. Neves, R.A. Peralta, C. Chaves, E.C.P. Maia, E.H. Lizarazo-Jaimes, D.A. Gomes, T. Bortolotto, D.R. Norberto, H. Terenzi, D.L. Tierney, G. Schenk, Second-Sphere Effects in Dinuclear Fe^{III}Zn^{II} Hydrolase Biomimetics: Tuning Binding and Reactivity Properties, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 187–203. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02384>.
- [26] B. de Souza, G.L. Kreft, T. Bortolotto, H. Terenzi, A.J. Bortoluzzi, E.E. Castellano, R.A. Peralta, J.B. Domingos, A. Neves, Second-Coordination-Sphere Effects Increase the Catalytic Efficiency of an Extended Model for Fe^{III}M^{II} Purple Acid Phosphatases, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3594–3596. <https://doi.org/10.1021/ic400025j>.
- [27] A.A. Muxel, A. Neves, M.A. Camargo, A.J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, E.E. Castellano, N. Castilho, T. Bortolotto, H. Terenzi, New La(III) Complex Immobilized on 3-Aminopropyl-Functionalized Silica as an Efficient and Reusable Catalyst for Hydrolysis of Phosphate Ester Bonds, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 2943–2952. <https://doi.org/10.1021/ic402705r>.
- [28] C.A. Amaya Vargas, J.I. dos Santos, C.C. Nascentes, Â.M.L. Denadai, M.H. Araujo, T.A.S. Brandão, Phosphate ester cleavage by a positively charged porous silica adorned with lanthanum (III), *Microporous Mesoporous Mater.* 268 (2018) 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.022>.
- [29] E. Huerta, P.J.M. Stals, E.W. Meijer, A.R.A. Palmans, Consequences of Folding a Water-Soluble Polymer Around an Organocatalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 2906–2910. <https://doi.org/10.1002/anie.201207123>.
- [30] Y.T. Bao, C.G. Pitt, Polymeric amines and their copper(II) complexes: Catalysts for the hydrolysis of organophosphate esters, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 28 (1990) 741–758. <https://doi.org/10.1002/pola.1990.080280405>.
- [31] T.I.U. of P. and A. Chemistry (IUPAC), IUPAC - catalyst (C00876), (n.d.). <https://doi.org/10.1351/goldbook.C00876>.
- [32] Y. Wang, H. Arandiyani, J. Scott, A. Bagheri, H. Dai, R. Amal, Recent advances in ordered meso/macroporous metal oxides for heterogeneous catalysis: a review, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 8825–8846. <https://doi.org/10.1039/C6TA10896B>.
- [33] P. Sudarsanam, R. Zhong, S.V. den Bosch, S. M. Coman, V. I. Parvulescu, B. F. Sels, Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 8349–8402. <https://doi.org/10.1039/C8CS00410B>.
- [34] L. Hostert, S.F. Blaskievicz, J.E.S. Fonsaca, S.H. Domingues, A.J.G. Zarbin, E.S. Orth, Imidazole-derived graphene nanocatalysts for organophosphate destruction: Powder

- and thin film heterogeneous reactions, *J. Catal.* 356 (2017) 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.008>.
- [35] L. Hostert, R.B. Campos, J.E.S. Fonsaca, V.B. Silva, S.F. Blaskiewicz, J.G.L. Ferreira, W. Takarada, N. Naidek, Y.H. Santos, L.L.Q. Nascimento, A.J.G. Zarbin, E.S. Orth, Targeted catalytic degradation of organophosphates: pursuing sensors, *Pure Appl. Chem.* 90 (2018) 1593–1603. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0104>.
- [36] J. Ferreira, E. Orth, Degrading Pesticides with Waste Product: Imidazole-Functionalized Rice Husk Catalyst for Organophosphate Detoxification, *J. Braz. Chem. Soc.* (2017). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170027>.
- [37] R. Ruschel Campedelli, M.H. Keller, G. Pinheiro, C.E.M. Campos, L. Zaramello, B. Silveira de Souza, From the Shelf to the Particle: Preparation of Highly Organic-Functionalized Magnetic Composites via 4-Nitrophenyl Reactive Ester, *J. Org. Chem.* 84 (2019) 9975–9983. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01122>.
- [38] J.G.L. Ferreira, A. Grein-Iankovski, M.A.S. Oliveira, F.F. Simas-Tosin, I.C. Riegel-Vidotti, E.S. Orth, A tailored biocatalyst achieved by the rational anchoring of imidazole groups on a natural polymer: furnishing a potential artificial nuclease by sustainable materials engineering, *Chem. Commun.* 51 (2015) 6210–6213. <https://doi.org/10.1039/C5CC00860C>.
- [39] C. Wang, Q. Yan, H.-B. Liu, X.-H. Zhou, S.-J. Xiao, Different EDC/NHS Activation Mechanisms between PAA and PMAA Brushes and the Following Amidation Reactions, *Langmuir.* 27 (2011) 12058–12068. <https://doi.org/10.1021/la202267p>.
- [40] Q. Yan, H.-N. Zheng, C. Jiang, K. Li, S.-J. Xiao, EDC/NHS activation mechanism of polymethacrylic acid: anhydride versus NHS-ester, *RSC Adv.* 5 (2015) 69939–69947. <https://doi.org/10.1039/C5RA13844B>.
- [41] D.W. Johnson, *New Applications for Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)*, Durham University, 2010. <http://etheses.dur.ac.uk/886/> (accessed July 4, 2020).
- [42] N. Nikbin, M. Ladlow, S.V. Ley, Continuous Flow Ligand-Free Heck Reactions Using Monolithic Pd [0] Nanoparticles, *Org. Process Res. Dev.* 11 (2007) 458–462. <https://doi.org/10.1021/op7000436>.
- [43] V. Chiroli, M. Benaglia, A. Puglisi, R. Porta, R.P. Jumde, A. Mandoli, A chiral organocatalytic polymer-based monolithic reactor, *Green Chem.* 16 (2014) 2798. <https://doi.org/10.1039/c4gc00031e>.
- [44] What are polymers?, IUPAC Int. Union Pure Appl. Chem. (n.d.). <https://iupac.org/polymer-edu/what-are-polymers/> (accessed May 13, 2021).
- [45] C.F. Jasso-Gastiel, J.M. Kenny, *Modification of polymer properties*, Elsevier, Oxford, 2017.
- [46] M.A. Gauthier, M.I. Gibson, H.-A. Klok, Synthesis of Functional Polymers by Post-Polymerization Modification, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 48–58. <https://doi.org/10.1002/anie.200801951>.
- [47] M.A.M. Oliveira, M. Nele, J.C. Pinto, Polimerização RAFT em Miniemulsão, *Polímeros Ciênc. E Tecnol.* 23 (2013) 784–797. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.013>.
- [48] N. Hadjichristidis, A. Hiraio, eds., *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, Springer Japan, Tokyo, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-54186-8>.
- [49] X. Guo, B. Choi, A. Feng, S.H. Thang, Polymer Synthesis with More Than One Form of Living Polymerization Method, *Macromol. Rapid Commun.* 39 (2018) 1800479. <https://doi.org/10.1002/marc.201800479>.

- [50] J. Yang, Y. Liu, X. Liang, Y. Yang, Q. Li, Enantio-, Regio-, and Chemoselective Lipase-Catalyzed Polymer Synthesis, *Macromol. Biosci.* 18 (2018) 1800131. <https://doi.org/10.1002/mabi.201800131>.
- [51] C.E. Carraher, Jr., *Introduction to polymer chemistry*, CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, 2017.
- [52] E. Blasco, M.B. Sims, A.S. Goldmann, B.S. Sumerlin, C. Barner-Kowollik, *50th Anniversary Perspective: Polymer Functionalization*, *Macromolecules.* 50 (2017) 5215–5252. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00465>.
- [53] E. Blasco, M.B. Sims, A.S. Goldmann, B.S. Sumerlin, C. Barner-Kowollik, *50th Anniversary Perspective: Polymer Functionalization*, *Macromolecules.* 50 (2017) 5215–5252. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00465>.
- [54] P. Theato, H.-A. Klok, eds., *Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527655427>.
- [55] A. Gansäuer, *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*. Edited by Andrei K. Yudin., *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5733–5733. <https://doi.org/10.1002/anie.200685408>.
- [56] T. Kubo, C.P. Easterling, R.A. Olson, B.S. Sumerlin, Synthesis of multifunctional homopolymers *via* sequential post-polymerization reactions, *Polym. Chem.* 9 (2018) 4605–4610. <https://doi.org/10.1039/C8PY01055B>.
- [57] S. De, A. Khan, Efficient synthesis of multifunctional polymers via thiol–epoxy “click” chemistry, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3130. <https://doi.org/10.1039/c2cc30434a>.
- [58] S.R.A. Devenish, J.B. Hill, J.W. Blunt, J.C. Morris, M.H.G. Munro, Dual side-reactions limit the utility of a key polymer therapeutic precursor, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 2875–2878. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.02.131>.
- [59] K. Nilles, P. Theato, Sequential conversion of orthogonally functionalized diblock copolymers based on pentafluorophenyl esters, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 48 (2010) 3683–3692. <https://doi.org/10.1002/pola.24152>.
- [60] M.B. Larsen, S.E. Herzog, H.C. Quilter, M.A. Hillmyer, Activated Polyacrylamides as Versatile Substrates for Postpolymerization Modification, *ACS Macro Lett.* 7 (2018) 122–126. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00896>.
- [61] G.H. Hu, J.T. Lindt, Amidification of poly(styrene-co-maleic anhydride) with amines in tetrahydrofuran solution: A kinetic study, *Polym. Bull.* 29 (1992) 357–363. <https://doi.org/10.1007/BF00944831>.
- [62] U. Schmidt, S. Zschoche, C. Werner, Modification of poly(octadecene-alt-maleic anhydride) films by reaction with functional amines, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 1255–1266. <https://doi.org/10.1002/app.11527>.
- [63] B.Ö. Öztürk, E. Yakut, E. Ak, S.K. Şehitoğlu, Imidazole-substituted ROMP polymers: Post-modification of poly(norbornenediester) derivatives with aminolysis reactions, *React. Funct. Polym.* 111 (2017) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.12.008>.
- [64] Z. Jin, L. Du, C. Zhang, Y. Sugiyama, W. Wang, G. Palui, S. Wang, H. Mattoussi, Modification of Poly(maleic anhydride)-Based Polymers with H₂N–R Nucleophiles: Addition or Substitution Reaction?, *Bioconjug. Chem.* 30 (2019) 871–880. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.9b00008>.
- [65] Y.-S. Choe, M.H. Yi, J.-H. Kim, Y.H. Kim, K.-S. Jang, Surface grafting of octylamine onto poly(ethylene-alt-maleic anhydride) gate insulators for low-voltage DNTT thin-film transistors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 8522–8528. <https://doi.org/10.1039/C5CP06320E>.

- [66] I. Donati, A. Gamini, A. Vetere, C. Campa, S. Paoletti, Synthesis, Characterization, and Preliminary Biological Study of Glycoconjugates of Poly(styrene- *co* -maleic acid), *Biomacromolecules*. 3 (2002) 805–812. <https://doi.org/10.1021/bm020018x>.
- [67] M.H. El-Newehy, H. El-Hamshary, A. Alamri, S.S. Al-Deyab, Synthesis and Modification of Amine-Terminated Maleic Anhydride-Ethylene Copolymers by Benzaldehyde Derivatives: Characterization and Antimicrobial Properties, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 63 (2014) 563–575. <https://doi.org/10.1080/00914037.2013.854228>.
- [68] M. Amirilargani, R.B. Merlet, A. Nijmeijer, L. Winnubst, L.C.P.M. de Smet, E.J.R. Sudhölter, Poly (maleic anhydride-alt-1-alkenes) directly grafted to γ -alumina for high-performance organic solvent nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 564 (2018) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.042>.
- [69] I. Vermeesch, G. Groeninckx, Chemical modification of poly(styrene- *co* -maleic anhydride) with primary *N* -alkylamines by reactive extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 1365–1373. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070531011>.
- [70] J.B. Domingos, E. Longhinotti, V.G. Machado, F. Nome, A química dos ésteres de fosfato, *Quím. Nova*. 26 (2003) 745–753. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000500019>.
- [71] E.H. Wanderlind, M. Medeiros, B.S. Souza, H.D. Fiedler, F. Nome, Recent Advances on the Decomposition of Neurotoxic Phosphorous Triesters, *Rev. Virtual Quím.* 6 (2014). <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140040>.
- [72] S.C.L. Kamerlin, P.K. Sharma, R.B. Prasad, A. Warshel, Why nature really chose phosphate, *Q. Rev. Biophys.* 46 (2013) 1–132. <https://doi.org/10.1017/S0033583512000157>.
- [73] A. Marklund, B. Andersson, P. Haglund, Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments, *Chemosphere*. 53 (2003) 1137–1146. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00666-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00666-0).
- [74] J. Stecher, J. Plank, Novel concrete superplasticizers based on phosphate esters, *Cem. Concr. Res.* 119 (2019) 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.01.006>.
- [75] I. van der Veen, J. de Boer, Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis, *Chemosphere*. 88 (2012) 1119–1153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>.
- [76] V. Davankov, M. Tsyurupa, Chapter 11 - Sorption of Organic Compounds from Aqueous Solutions, in: V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa (Eds.), *Compr. Anal. Chem.*, Elsevier, 2011: pp. 411–444. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(11\)56011-8](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(11)56011-8).
- [77] S. Uniyal, R.K. Sharma, Technological advancement in electrochemical biosensor based detection of Organophosphate pesticide chlorpyrifos in the environment: A review of status and prospects, *Biosens. Bioelectron.* 116 (2018) 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.05.039>.
- [78] R.T. Delfino, T.S. Ribeiro, J.D. Figueroa-Villar, Organophosphorus compounds as chemical warfare agents: a review, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009). <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000300003>.
- [79] N.H. Johnson, J.C. Larsen, E.C. Meek, Historical perspective of chemical warfare agents, in: *Handb. Toxicol. Chem. Warf. Agents*, Elsevier, 2020: pp. 17–26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819090-6.00002-7>.
- [80] L.G. Costa, Organophosphorus Compounds at 80: Some Old and New Issues, *Toxicol. Sci.* 162 (2018) 24–35. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfx266>.

- [81] WHO | Public health impact of chemicals: knowns and unknowns, WHO. (n.d.). <http://www.who.int/ipcs/publications/chemicals-public-health-impact/en/> (accessed April 7, 2020).
- [82] W.A. Pignatti, F.A.N. de S. e Lima, S.S. de Lara, M.L.M. Correa, J.R. Barbosa, L.H. da C. Leão, M.G. Pignatti, W.A. Pignatti, F.A.N. de S. e Lima, S.S. de Lara, M.L.M. Correa, J.R. Barbosa, L.H. da C. Leão, M.G. Pignatti, Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde, *Ciênc. Amp Saúde Coletiva*. 22 (2017) 3281–3293. <https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>.
- [83] E.L. Machado, P.C. dos Santos, Food contaminated by pesticides: a Brazilian situation overview, *Organ. Rurais Agroindustriais*. 19 (2017) 75–83. <https://doi.org/10.21714/2238-68902017v19n2p75>.
- [84] A. Baruch Leshem, S. Isaacs, S.K. Srivastava, I. Abdulhalim, A. Kushmaro, H. Rapaport, Quantitative assessment of paraoxon adsorption to amphiphilic β -sheet peptides presenting the catalytic triad of esterases, *J. Colloid Interface Sci.* 530 (2018) 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.065>.
- [85] D. Körbes, Toxicidade de agrotóxicos organofosforados no sistema auditivo periférico de cobais: Estudo anatômico e funcional., Universidade Federal de Santa Maria, 2009. <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/6461?show=full> (accessed May 14, 2021).
- [86] M. Erdem, R. Say, A. Ersöz, A. Denizli, H. Türk, Biomimicking, metal-chelating and surface-imprinted polymers for the degradation of pesticides, *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.12.005>.
- [87] A.J. Howarth, M.B. Majewski, O.K. Farha, Metal-organic frameworks for capture and detoxification of nerve agents, in: *Met.-Org. Framew. MOFs Environ. Appl.*, Elsevier, 2019: pp. 179–202. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814633-0.00008-9>.
- [88] O. Lockridge, L. Verdier, L.M. Schopfer, Half-life of chlorpyrifos oxon and other organophosphorus esters in aqueous solution, *Chem. Biol. Interact.* 311 (2019) 108788. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2019.108788>.
- [89] M.F. Lima, P.A.U. da Cruz, M.E.C. Fernandes, C. Polaquini, E.L.M. Miguel, J.R. Pliego, L. Scorsin, B.S. Oliveira, F. Nome, Cleaving paraoxon with hydroxylamine: Ammonium oxide isomer favors a Frontside attack mechanism, *J. Phys. Org. Chem.* 32 (2019) e3866. <https://doi.org/10.1002/poc.3866>.
- [90] J.P. Giesy, K.R. Solomon, D. Mackay, J. Anderson, Evaluation of evidence that the organophosphorus insecticide chlorpyrifos is a potential persistent organic pollutant (POP) or persistent, bioaccumulative, and toxic (PBT), *Environ. Sci. Eur.* 26 (2014) 29. <https://doi.org/10.1186/s12302-014-0029-y>.
- [91] S.S. Kumar, P. Ghosh, S.K. Malyan, J. Sharma, V. Kumar, A comprehensive review on enzymatic degradation of the organophosphate pesticide malathion in the environment, *J. Environ. Sci. Health Part C*. 37 (2019) 288–329. <https://doi.org/10.1080/10590501.2019.1654809>.
- [92] S.A.A. Firozjahi, A.M. Latifi, S. Khodi, S. Abolmaali, A. Choopani, A Review on Biodegradation of Toxic Organophosphate Compounds, 2 (2015) 10.
- [93] C. Mattei, H. Wortham, E. Quivet, Heterogeneous degradation of pesticides by OH radicals in the atmosphere: Influence of humidity and particle type on the kinetics, *Sci. Total Environ.* 664 (2019) 1084–1094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.038>.
- [94] H. Chen, P. Liao, M.L. Mendonca, R.Q. Snurr, Insights into Catalytic Hydrolysis of Organophosphate Warfare Agents by Metal–Organic Framework NU-1000, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 12362–12368. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03641>.

- [95] P.V.L. Reddy, K.-H. Kim, A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides, *J. Hazard. Mater.* 285 (2015) 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.036>.
- [96] M. Medeiros, E.H. Wanderlind, J.R. Mora, R. Moreira, A.J. Kirby, F. Nome, Major mechanistic differences between the reactions of hydroxylamine with phosphate di- and tri-esters, *Org. Biomol. Chem.* 11 (2013) 6272. <https://doi.org/10.1039/c3ob40988k>.
- [97] M. Medeiros, E.S. Orth, A.M. Manfredi, P. Pavez, G.A. Micke, A.J. Kirby, F. Nome, Dephosphorylation Reactions of Mono-, Di-, and Triesters of 2,4-Dinitrophenyl Phosphate with Deferoxamine and Benzohydroxamic Acid, *J. Org. Chem.* 77 (2012) 10907–10913. <https://doi.org/10.1021/jo302374q>.
- [98] E.S. Orth, P.L.F. da Silva, R.S. Mello, C.A. Bunton, H.M.S. Milagre, M.N. Eberlin, H.D. Fiedler, F. Nome, Suicide Nucleophilic Attack: Reactions of Benzohydroxamate Anion with Bis(2,4-dinitrophenyl) Phosphate, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 5011–5016. <https://doi.org/10.1021/jo9007354>.
- [99] R. Sharma, B. Gupta, A.K. Sahu, J. Acharya, M.L. Satnami, K.K. Ghosh, Synthesis and in-vitro reactivation screening of imidazolium aldoximes as reactivators of sarin and VX-inhibited human acetylcholinesterase (hAChE), *Chem. Biol. Interact.* 259 (2016) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2016.04.034>.
- [100] S. Tang, P.T. Wong, J. Cannon, K. Yang, S. Bowden, S. Bhattacharjee, J.J. O’Konek, S.K. Choi, Hydrophilic scaffolds of oxime as the potent catalytic inactivator of reactive organophosphate, *Chem. Biol. Interact.* 297 (2019) 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2018.10.022>.
- [101] A.M. Manfredi, W. Demos, E.H. Wanderlind, B.V. Silva, A.C. Pinto, B.S. Souza, F. Nome, Rapid cleavage of phosphate triesters by the oxime 2-(hydroxyimino)- *N* -phenyl-acetamide: Cleavage of Phosphate Triesters by Oximes, *J. Phys. Org. Chem.* 29 (2016) 600–603. <https://doi.org/10.1002/poc.3549>.
- [102] H. Kharel, N.B. Pokhrel, R. Ghimire, Z. Kharel, The Efficacy of Pralidoxime in the Treatment of Organophosphate Poisoning in Humans: A Systematic Review and Meta-analysis of Randomized Trials, *Cureus.* (2020). <https://doi.org/10.7759/cureus.7174>.
- [103] A.J. Kirby, B.S. Souza, M. Medeiros, J.P. Priebe, A.M. Manfredi, F. Nome, Hydroxylamine as an oxygen nucleophile. Chemical evidence from its reaction with a phosphate triester, *Chem. Commun.* (2008) 4428. <https://doi.org/10.1039/b810408e>.
- [104] J. Puttick, E.N. Baker, L.T.J. Delbaere, Histidine phosphorylation in biological systems, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Proteins Proteomics.* 1784 (2008) 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2007.07.008>.
- [105] Y.-C. Cheng, C.-C. Hsueh, S.-C. Lu, T.-H. Liao, Identification of three crucial histidine residues (His115, His132 and His297) in porcine deoxyribonuclease II, *Biochem. J.* 398 (2006) 177–185. <https://doi.org/10.1042/BJ20060564>.
- [106] E.H. Wanderlind, D.G. Liz, A.P. Gerola, R.F. Affeldt, V. Nascimento, L.C. Bretanha, R. Montecinos, L. Garcia-Rio, H.D. Fiedler, F. Nome, Imidazole-Functionalized Pillar[5]arenes: Highly Reactive and Selective Supramolecular Artificial Enzymes, *ACS Catal.* 8 (2018) 3343–3347. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00901>.
- [107] S. Letort, D. Mathiron, T. Grel, C. Albaret, S. Daulon, F. Djedaïni-Pilard, G. Gouhier, F. Estour, The first 2^{IB}, 3^{IA}-heterodifunctionalized β -cyclodextrin derivatives as artificial enzymes, *Chem. Commun.* 51 (2015) 2601–2604. <https://doi.org/10.1039/C4CC09189B>.
- [108] A.P. Gerola, E.H. Wanderlind, Y.S. Gomes, L.A. Giusti, L. García-Río, R.A. Nome, A.J. Kirby, H.D. Fiedler, F. Nome, Supramolecular Polymer/Surfactant Complexes as

- Catalysts for Phosphate Transfer Reactions, *ACS Catal.* 7 (2017) 2230–2239. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00097>.
- [109] E.S. Orth, R.B. Campos, Multifunctional Imidazole-Derived Polymeric Catalyst for Dephosphorylation Reactions Potentiated by Cationic and Anionic Micelles, *J. Braz. Chem. Soc.* (2015). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150228>.
- [110] E.S. Orth, E.H. Wanderlind, M. Medeiros, P.S.M. Oliveira, B.G. Vaz, M.N. Eberlin, A.J. Kirby, F. Nome, Phosphorylimidazole Derivatives: Potentially Biosignaling Molecules, *J. Org. Chem.* 76 (2011) 8003–8008. <https://doi.org/10.1021/jo2017394>.
- [111] W. Demos, C.R. Bittencourt, L. Nardino, F. Nome, A.P. Gerola, Self-Assembled Multifunctional Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 644–651. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02943>.
- [112] S.F. Blaskiewicz, W.G. Endo, A.J.G. Zarbin, E.S. Orth, Magnetic nanocatalysts derived from carbon nanotubes functionalized with imidazole: towards pesticide degradation, *Appl. Catal. B Environ.* 264 (2020) 118496. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118496>.
- [113] V.B. Silva, T.S. Rodrigues, P.H.C. Camargo, E.S. Orth, Detoxification of organophosphates using imidazole-coated Ag, Au and AgAu nanoparticles, *RSC Adv.* 7 (2017) 40711–40719. <https://doi.org/10.1039/C7RA07059D>.
- [114] S.-T. King, Low-temperature matrix isolation study of hydrogen-bonded, high-boiling organic compounds. I. Sampling device and the infrared spectra of pyrazole, imidazole, and dimethylphosphinic acid, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2133–2138. <https://doi.org/10.1021/j100909a015>.
- [115] P.T. McKittrick, J.E. Katon, Infrared and Raman Group Frequencies of Cyclic Imides, *Appl. Spectrosc.* 44 (1990) 812–817. <https://doi.org/10.1366/0003702904087000>.
- [116] P. Mirone, P. Chiorboli, Infrared and raman spectra and vibrational assignment of maleic anhydride, *Infrared Raman Spectra Vib. Assign. Maleic Anhydride.* 18 (1962) 1425–1432.
- [117] G. Panzarasa, A. Osypova, J. Ribera, F.W.M.R. Schwarze, F. Quasso, G. Consolati, Hybrid Adsorbent Materials Obtained by the Combination of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride) with Lignin and Lignosulfonate, *J. Polym. Environ.* 26 (2018) 4293–4302. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1299-z>.
- [118] S.F. Blaskiewicz, DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES DERIVADOS DE GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO: REAÇÃO COM ORGANOFOSFORADOS, (2017) 117.
- [119] E.S. Orth, Reações nucleofílicas de desfosforilação com imidazol e hidroxamato: modelagem em sistemas intra- e intermolecular, polimérico e micelar, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011. <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/95005/294692.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (accessed May 14, 2021).
- [120] Jack. Hine, M.S. Cholod, W.K. Chess, Kinetics of the formation of imines from acetone and primary amines. Evidence for internal acid-catalyzed dehydration of certain intermediate carbinolamines, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4270–4276. <https://doi.org/10.1021/ja00794a025>.
- [121] H.G.J. Visser, R.J.M. Nolte, J.W. Zwikker, W. Drenth, Poly(iminomethylenes). 21. Synthesis of copolymers of isocyanides derived from alanylserine and alanylhistidine, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3138–3143. <https://doi.org/10.1021/jo00217a024>.
- [122] M.S. Bodnarchuk, K.E.B. Doncom, D.B. Wright, D.M. Heyes, D. Dini, R.K. O'Reilly, Polyelectrolyte pK_a from experiment and molecular dynamics simulation, *RSC Adv.* 7 (2017) 20007–20014. <https://doi.org/10.1039/C6RA27785C>.

- [123] B.S. Souza, F. Nome, Importance of Equilibrium Fluctuations between Most Stable Conformers in the Control of the Reaction Mechanism, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 7186–7193. <https://doi.org/10.1021/jo101366m>.
- [124] A.J. Kirby, W.P. Jencks, The Reactivity of Nucleophilic Reagents toward the p-Nitrophenyl Phosphate Dianion ¹, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3209–3216. <https://doi.org/10.1021/ja01092a036>.
- [125] R.B. Campos, E.H. Santos, A.R.M. Oliveira, F.M.M. Ocampos, B.S. Souza, A. Barison, E.S. Orth, Reactivity of Imidazole Derivatives toward Phosphate Triester in DMSO/Water Mixtures: A Comprehensive Study on the Solvent Effect, *J. Org. Chem.* 80 (2015) 7572–7580. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01152>.
- [126] W.P. Jencks, J. Carriuolo, Imidazole Catalysis II. ACYL TRANSFER AND THE REACTIONS OF ACETYL IMIDAZOLE WITH WATER AND OXYGEN ANIONS, *J. Biol. Chem.* 234 (1959) 1272–1279.
- [127] J.P. Guthrie, D.C. Pike, Hydration of acylimidazoles: tetrahedral intermediates in acylimidazole hydrolysis and nucleophilic attack by imidazole on esters. The question of concerted mechanisms for acyl transfers, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 1951–1969. <https://doi.org/10.1139/v87-326>.
- [128] P.F.A. Costa, R. de Abreu, A.B. Fontana, H.D. Fiedler, A.J. Kirby, F.H. Quina, F. Nome, A.P. Gerola, The role of hydrophobicity in supramolecular polymer/surfactant catalysts: An understandable model for enzymatic catalysis, *J. Colloid Interface Sci.* 588 (2021) 456–468. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.081>.
- [129] C.A. Bunton, S.J. Farber, Hydrolysis of bis(2,4-dinitrophenyl) phosphate, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 767–772. <https://doi.org/10.1021/jo01256a001>.

APÊNDICE A

Figura A1. Espectro de ^1H NMR para o DEDNPP (200 MHz, CDCl_3 , TMS como padrão interno). 8,81 (d, 1H), 8,45 (d, 2H), 7,89 (d, 2H), 4,32 (p, 4H), 1,41 (t, 6H). O sinal em 7,27 é o sinal residual do solvente.

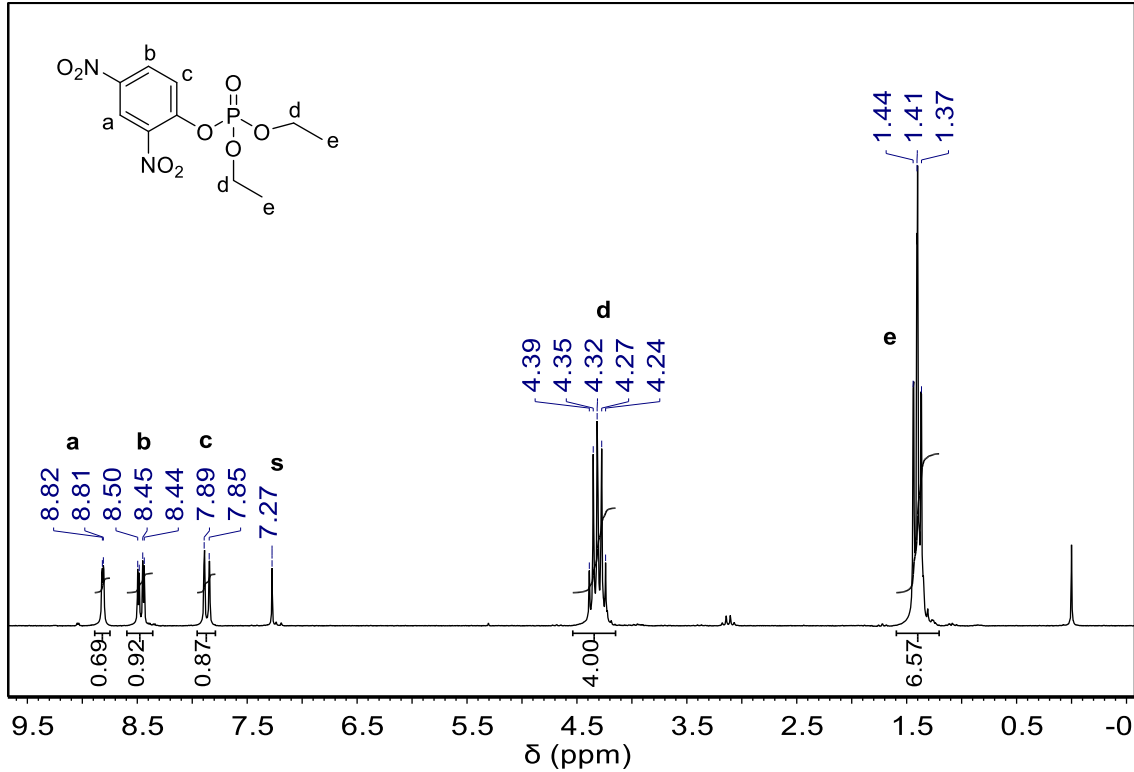


Figura A2. Espectro de ^{31}P NMR para o DEDNPP (40,5 MHz, CDCl_3 , referência externa H_3PO_4 85%). O sinal em -12,77 ppm é referente ao pirofosfato.

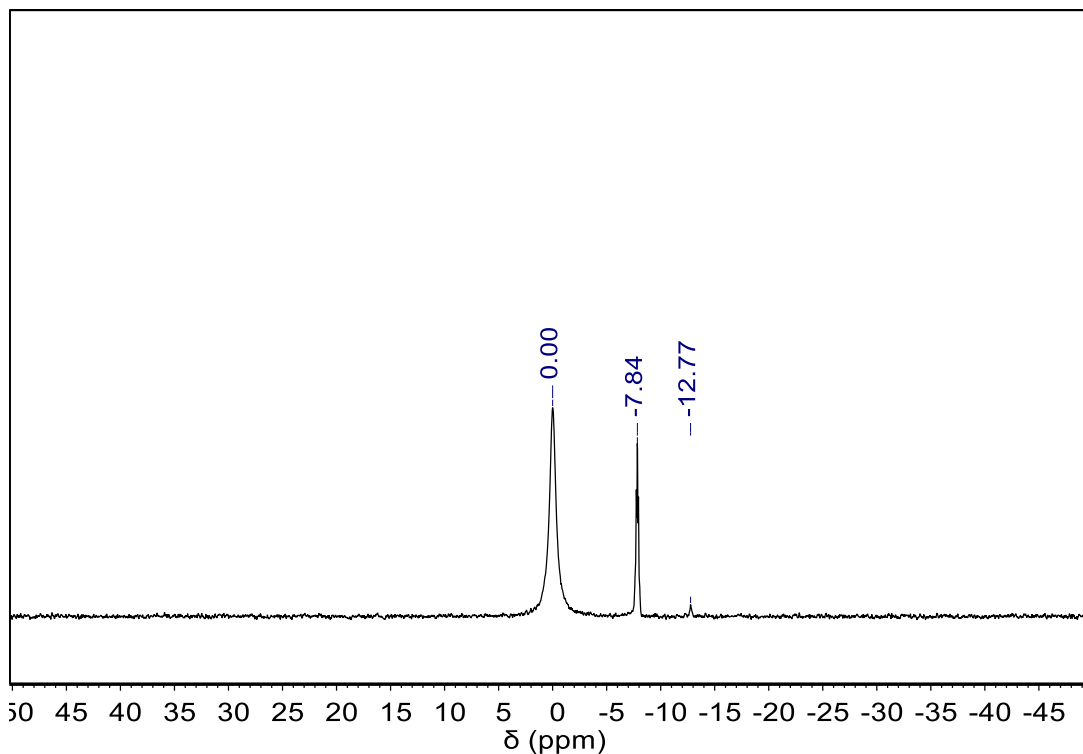


Figura A3. Espectro de ^1H NMR para o POX (200 MHz, CDCl_3 , TMS como padrão interno). 8,24 (d, 2H), 7,38 (d, 2H), 4,26 (p, 4H), 1,38 (t, 6H). O sinal em 7,27 é do solvente residual e o de 1,65 é referente ao HDO.

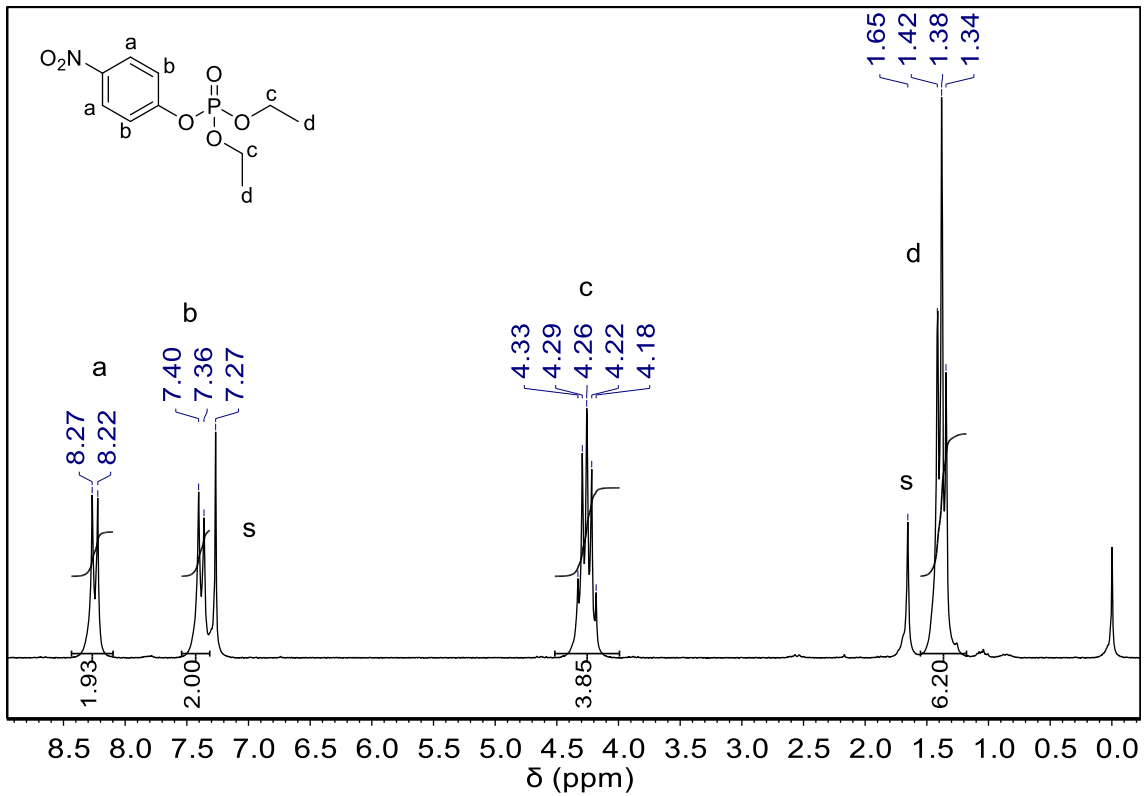


Figura 4A. Espectro de ^{31}P NMR para o POX (40,5 MHz, CDCl_3 , referência externa H_3PO_4 85%).

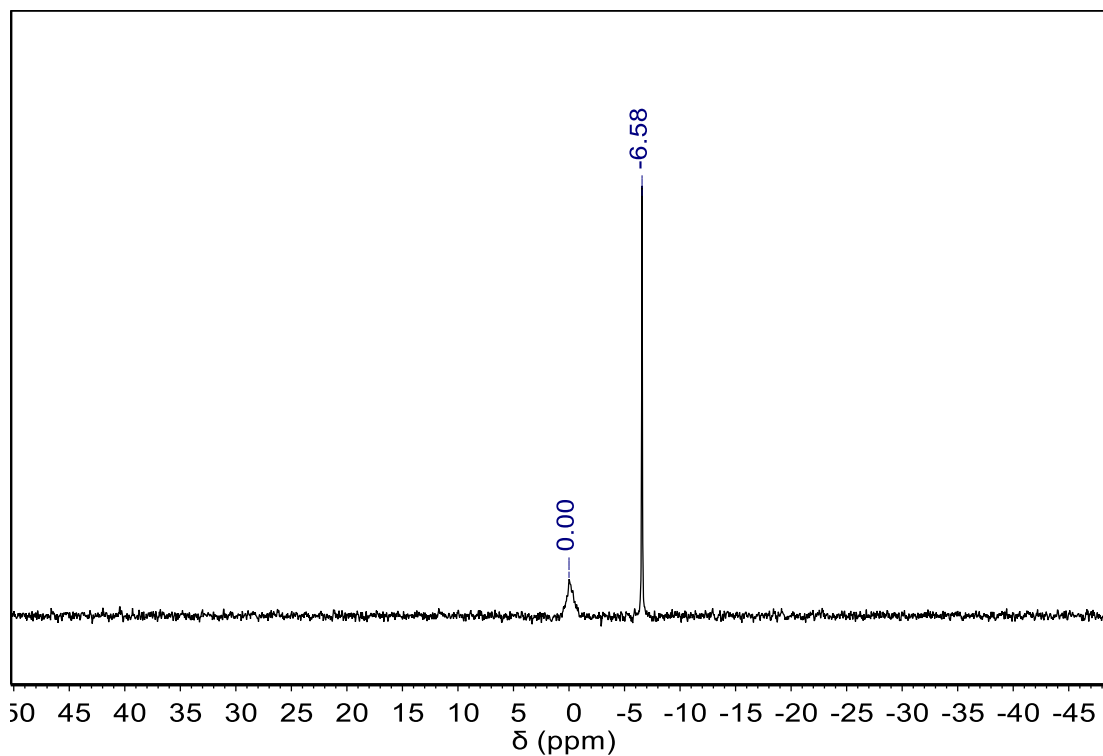


Figura 5A. Espectro de ^1H NMR para o DEPP (200 MHz, CDCl_3 , TMS como padrão interno. 7,38-7,13 (m, 5H), 4,22 (p, 4H), 1,35 (t, 6H). O pico em 1,65 é referente ao HDO.

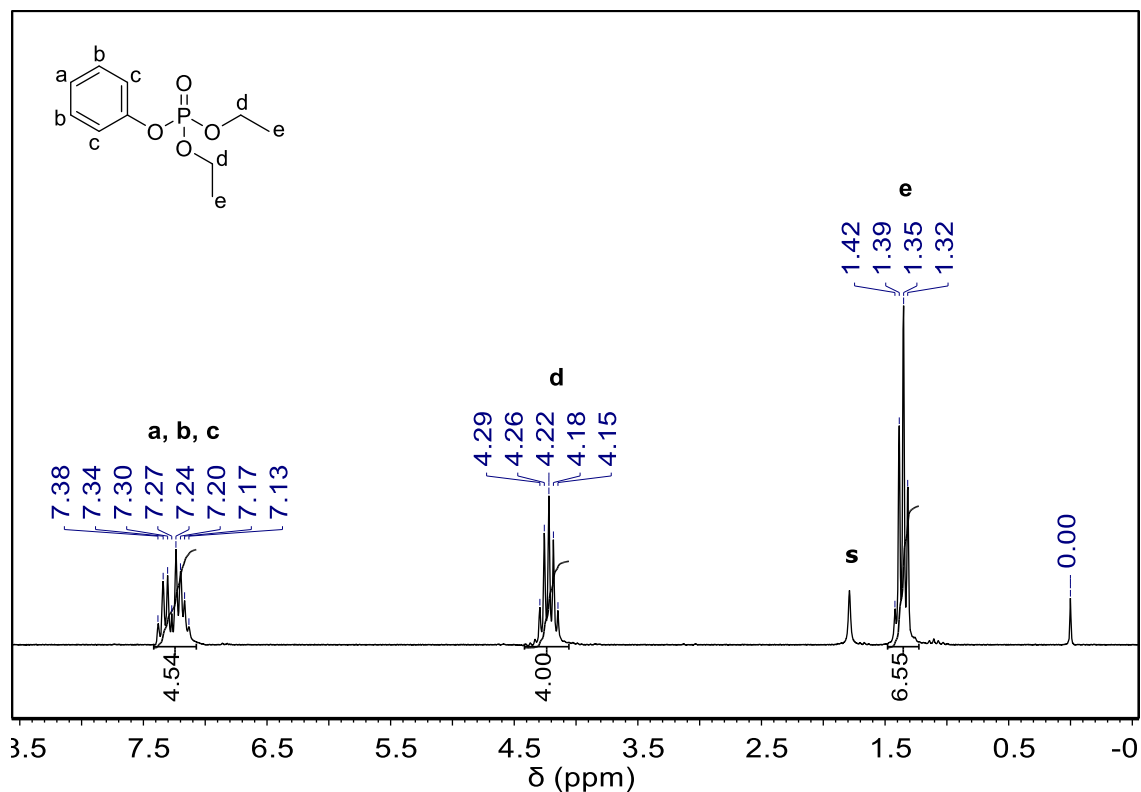


Figura A6. Espectro de ^{31}P NMR para o DEPP (40,5 MHz, CDCl_3 , referência externa H_3PO_4 85%). O sinal em -12,74 ppm é relativo ao pirofosfato.

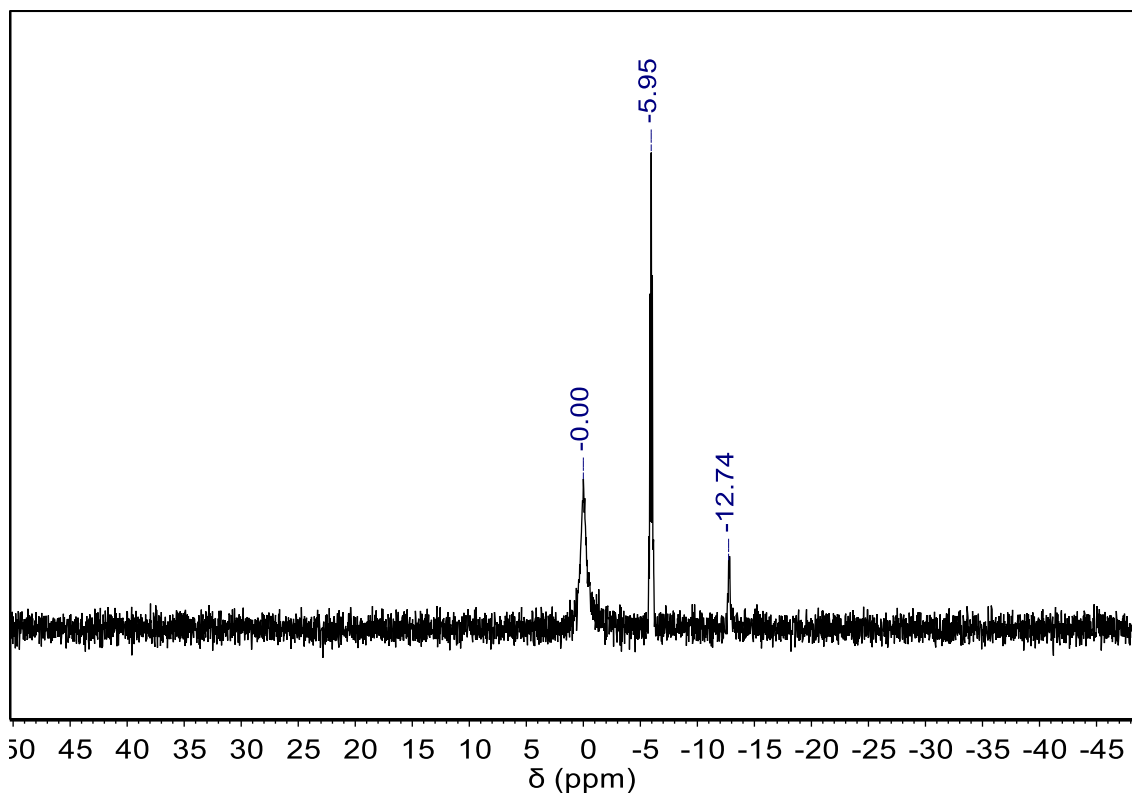


Figura A7. Espectro de ^1H NMR para o APIM em diferentes pHs (200 MHz, D_2O , TMS $^+$ como padrão interno).

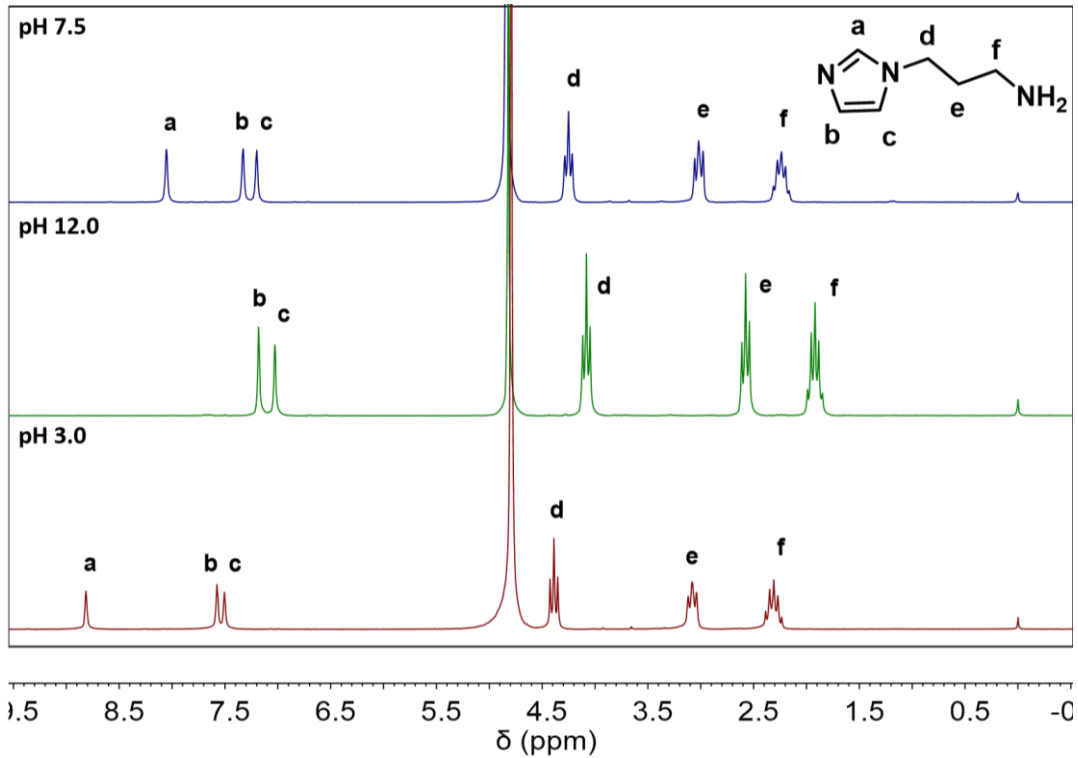


Figura A8. Espectro de ^1H NMR para o DMAP (200 MHz, D_2O , TMS $^+$ como padrão interno).

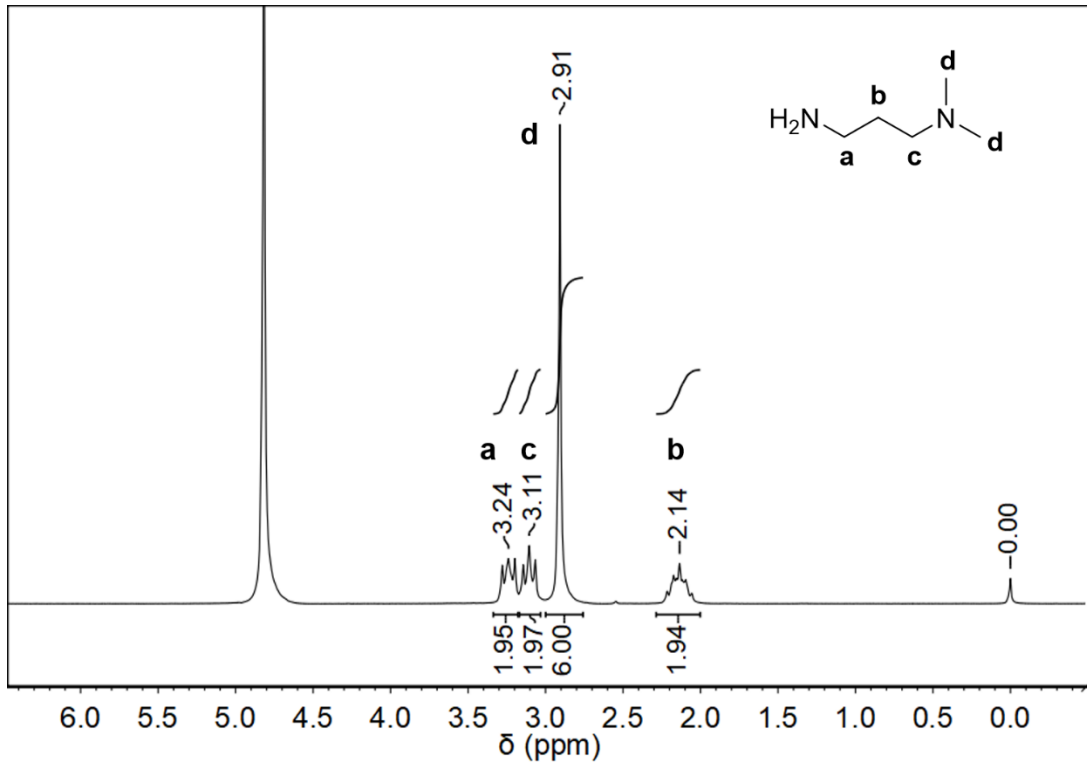


Tabela A1. Deconvolução dos sinais de hidrogênios dos espectros de ^1H NRM para os polímeros mistos PECIm-PEDMAP.

Polímero	DMAPA (Área %)		APIM (Área %)	
	2,92 ppm	2,90 ppm	8,78 ppm	8,75 ppm
PECIm-PEDMAP 100	0	0	90,57993	9,420068
PECIm-PEDMAP 80	12,46186	87,53814	88,24091	11,75909
PECIm-PEDMAP 60	13,71328	86,28672	100	0
PECIm-PEDMAP 50	16,28486	83,71514	100	0
PECIm-PEDMAP 40	16,07287	83,92713	100	0
PECIm-PEDMAP 20	15,17098	84,82902	100	0
PECIm-PEDMAP 0	21,5153	78,4847	0	0

Fonte: Elaborada pelo autor.