



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102016015831-1 A2

(22) Data do Depósito: 07/07/2016

(43) Data da Publicação: 23/01/2018



* B R 1 0 2 0 1 6 0 1 5 8 3 1 A

(54) Título: CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM FILMES DE GRAFENO QUIMICAMENTE MODIFICADO

(51) Int. Cl.: C01B 32/192; B01J 35/06; B01J 35/02; C01B 32/194; C01B 32/182; (...)

(52) CPC: C01B 32/192, B01J 35/065, B01J 35/02, C01B 32/194, B01J 35/026, C01B 32/182, C01B 32/15, C01B 32/00, C01B 2204/00, C01B 32/20

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

(72) Inventor(es): ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN; JÉSSICA ELISA SILVA FONSAÇA; LEANDRO HOSTERT; ELISA SOUZA ORTH

(57) Resumo: CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM FILMES DE GRAFENO QUIMICAMENTE MODIFICADO. Catalisadores heterogêneos baseados em filmes de grafeno quimicamente modificado. Esta patente reivindica a invenção de catalisadores baseados em filmes finos de óxido de grafeno modificado covalentemente com grupos funcionais específicos, cisteamina e imidazol, para a degradação de organofosforados (especificamente ésteres de fosfato como DEDNPP e Paraoxon). A síntese desses materiais ocorreu por meio de duas rotas baseadas no método interfacial, através de uma funcionalização interfacial e da funcionalização direta do filme de óxido de grafeno depositado sobre o substrato de interesse. A metodologia é capaz de produzir filmes homoganeamente distribuídos sobre o substrato de interesse, de fácil lavagem e manuseio durante o processo de catálise. Os filmes produzidos e aplicados como catalisadores na degradação dos organofosforados DEDNPP e Paraoxon apresentaram incrementos catalíticos (kcat/H₂O) da ordem de 10⁶-10⁷ vezes, sendo os maiores reportados até o momento para a degradação de ésteres de fosfato. Além disso, esses catalisadores foram reciclados(...)

fter the same proced
% yield for the disso
15 mg/ml of dissolv
absorption spectrosc
±10%) that translate
aterial, depending on
atly with the dry ext
as turn colorless in c

CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM FILMES DE GRAFENO QUIMICAMENTE MODIFICADO

Campo da Invenção

[001]. A presente invenção trata da preparação de filmes finos de catalisadores heterogêneos baseados em grafeno para a degradação de organofosforados, que são compostos que constituem pesticidas, inseticidas, armas químicas, etc. Mais especificamente, esses catalisadores são produzidos com óxido de grafeno quimicamente modificado com grupos específicos (cisteamina e imidazol), possuindo atividade catalítica frente a reações de desfosforilação dos compostos DEDNPP (dietil 2,4-dinitrofenil fosfato) e Paraoxon (dietil 4-nitrofenil fosfato). Além disso, esses materiais carbonáceos funcionalizados podem ser reutilizados repetidas vezes sem perda de suas atividades catalíticas.

Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[002]. Os ésteres de fosfato (ou organofosforados) podem ser classificados de acordo com o número de cadeias carbônicas diretamente ligadas aos oxigênios do grupo fosfato, sendo assim denominados como mono, di e tri-ésteres. Esses compostos destacam-se por possuírem como grande diferencial a elevada estabilidade da ligação P-O, na qual o arranjo estrutural do composto se baseia, o que significa que sua degradação. Justamente, em decorrência dessa característica, o uso desses compostos foi voltado para o desenvolvimento de pesticidas, inseticidas e armas de guerra de alta toxicidade.

[003]. O Brasil demonstra uma dependência crescente do processo produtivo agrícola com agrotóxicos e fertilizantes químicos baseados em fosfatos. Segundo o *Dossiê Abrasco* de 2012, que buscou fazer um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde humana, o

consumo médio em relação à área plantada vem aumentando e passou de 10,5 L por hectare (L/ha), em 2002, para 12,0 L/ha em 2011. Esse aumento contínuo tornou o Brasil, já em 2008, o maior consumidor de agrotóxico do mundo. Ainda mais alarmantes são os dados fornecidos pelo Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos da ANVISA (2010), obtidos a partir de uma pesquisa realizada com alimentos comumente consumidos pelos brasileiros. Das amostras analisadas, 63% apresentaram contaminação por agrotóxicos (maioria organofosforados), sendo que 28% continham ingredientes ativos não autorizados e/ou quantidades acima dos limites máximos permitidos. Tendo isto em vista, a preocupação encontra-se no fato de que a exposição crônica a essas substâncias pode acarretar sérios danos à saúde, como o desenvolvimento de câncer, malformação congênita, distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais. A relação entre processos de detoxificação (ou destruição das substâncias tóxicas) e o bem-estar da população é inequívoca, e no que diz respeito às substâncias organofosforadas, uma das maneiras de se atingir sucesso nesse propósito baseia-se na compreensão das reações de desfosforilação e no desenvolvimento de novos materiais capazes de acelerar a reação de quebra das ligações P-O (catalisadores), de fácil manuseio e que possam ser reutilizados diversas vezes.

[004]. Alguns materiais têm sido propostos para esta finalidade. Entretanto, comumente são de difícil obtenção, manuseio e reciclagem, além de nem sempre apresentarem bons desempenhos. Dentre os existentes, podemos citar (i) piperidina em diferentes líquidos iônicos (New Journal of Chemistry, 1953, 39, 2015 e The Journal of Organic Chemistry, 9670, 78, 2013), (ii) polímero orgânico poroso (ACS Catalysis, 1454, 3, 2013), (iii) ácido graxo funcionalizado com imidazol e nanopartículas de cobalto e prata (Chemistry of Materials, 5383, 22,

2010), (iv) metalomicelas (Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 839, 436, 2013), (v) biocatalisador (Chemical Communications 2015, 51, 6210) e (vi) nanocatalisador (pó) de óxido de grafeno funcionalizado (Chemical Communications 2014, 50, 9891). Dentre os trabalhos citados, os realizados com piperidina nos diferentes líquidos iônicos apresentaram os maiores valores de incremento catalítico ($\sim 10^7$), entretanto essa reação ocorre em meio homogêneo (assim como as outras reações em i, iii, iv), não sendo possível recuperar o catalisador após seu uso. Além disso, catálises envolvendo líquidos iônicos são processos de alto custo, o que impossibilita seu emprego em escala industrial. No caso vi (nanocatalisador), o catalisador foi utilizado na forma de pó, e o uso de filme proposto aqui facilita o manuseio e reuso de nanocatalisadores.

[005]. Essa patente reivindica o método de funcionalização e deposição de filmes finos de grafeno quimicamente modificado com grupos específicos (cloridrato de cisteamina e 1-(3-aminopropil)imidazol), e sua aplicação como catalisadores para degradação de compostos organofosforados.

Descrição da abordagem do problema técnico

[006]. Catalisadores possuem a capacidade de acelerar a velocidade das reações, sendo regenerados ao término do processo. A ação dos catalisadores pode ocorrer por dois modos distintos: os processos catalíticos homogêneo e heterogêneo. A catálise homogênea é descrita quando o catalisador e os reagentes encontram-se na mesma fase formando assim um sistema monofásico, e a catálise heterogênea apresenta mais de uma fase entre o catalisador e os reagentes. Conhecidamente, catálises homogêneas são mais eficientes quando comparadas às catálises heterogêneas. Entretanto, uma vez que catalisador, reagente e produto estão na

mesma fase, catálises homogêneas possuem a desvantagem da difícil recuperação do catalisador para uso posterior. Dessa forma, a combinação de elevada eficiência catalítica, fácil manuseio, possibilidade de reuso sem perda de suas propriedades e uso em larga escala, é um dos principais desafios no desenvolvimento de catalisadores para suprir as necessidades atuais que dizem respeito aos agrotóxicos.

[007]. Uma alternativa para suprir tais necessidades é o uso do grafeno, que se destaca entre os nanomateriais como alternativa promissora para construção de catalisadores por possuir, dentre diversas propriedades interessantes, elevada área superficial e capacidade de adsorção e biocompatibilidade, como relatado por Rodríguez-Reinoso *et. al.* (Carbon, 159, 36, 1998). O grafeno é o mais recente alótropo de carbono isolado (Nature Materials, 183, 6, 2007) e se constitui de uma folha de espessura atômica formada por um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 .

[008]. O grafeno pode ser obtido como óxido de grafeno, um intermediário na síntese de *Hummers* modificado (Chemical Communications, 2592, 47, 2011), que possui diversos grupos oxigenados em sua superfície (alcoóis, ácidos carboxílicos, epóxidos). Esses grupos são sítios propícios para a ancoragem de novos grupos funcionais com atividades específicas, como por exemplo na atuação em reações de desfosforilação. A funcionalização pode ocorrer por meio de reações com grupos tiolados, como descrito por Orth *et. al.* em "Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites" (Carbon, 543, 61, 2013). Esse trabalho descreveu a obtenção de óxido de grafeno covalentemente funcionalizado com cisteamina como um sólido, que foi posteriormente

utilizado como catalisador em reações de desfosforilação (Chemical Communications, 9891, 50, 2014).

[009]. A obtenção desse material na forma de pó, entretanto, traz algumas desvantagens frente à sua aplicação como catalisador, sendo necessária uma etapa de filtração entre as etapas de uso, por exemplo. Dessa forma, o processamento na forma de filmes finos surge como uma alternativa interessante para driblar essa problemática. Uma técnica de obtenção de filmes de diferentes materiais, incluindo grafeno e nanocompósitos, baseia-se em interfaces líquido-líquido, originalmente descrita por Salvatierra *et. al.* em "One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films" (Chemistry of Materials 5222, 22, 2010) e tem como resultado filmes homogeneamente distribuídos sobre toda a superfície de um substrato, como apresentado na Figura 1.

[010]. Uma das reivindicações desta patente consiste em uma nova técnica de funcionalização e deposição de filmes funcionalizados, baseada na rota de interfaces líquido-líquido. A outra reivindicação consiste em utilizar estes filmes, depositados e funcionalizados, como catalisadores para destruição de organofosforados. Os filmes produzidos por meio desta técnica e aplicados como nanocatalisadores em reações de desfosforilação apresentaram incrementos catalíticos da ordem de 10^6 - 10^7 vezes quando comparados às mesmas reações ocorrendo espontaneamente em água, sendo os mais eficientes descritos até o momento para a degradação de organofosforados (Figura 2). Além disso, eles foram repetidamente utilizados sem perda de suas propriedades e atividade catalítica, apresentando-se como catalisadores de fácil manuseio, simples lavagem e recuperação facilmente manuseados e lavados. A

fotografia da Figura 3 representa o sistema utilizado para o uso do catalisador na reação com os organofosforados.

[011]. Segundo pesquisa realizada na base de dados do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), até o presente momento nenhum trabalho reivindica a produção de filmes finos baseados em grafeno funcionalizado para aplicação como nanocatalisadores.

Descrição detalhada da Invenção

[012]. O preparo dos filmes finos foi realizado com o uso de óxido de grafeno, obtido a partir da síntese de óxido de grafite, realizada de acordo com o método de Hummers modificado (Chemical Communications, 2592, 47, 2011). Uma vez obtido o óxido de grafeno, partiu-se para a preparação dos filmes finos funcionalizados.

[013]. A rota interfacial para o preparo de filmes finos consiste de uma mistura de dois líquidos imiscíveis e exige que o material de interesse esteja disperso em um deles. A partir desse sistema, após agitação vigorosa, o material disperso em uma das fases migra para a interface havendo a automontagem do filmes entre os dois líquidos. Estudos de dispersão do óxido de grafeno funcionalizado na forma de pó, obtido por Orth *et. al.* (Carbon, 543, 61, 2013), foram realizados e nenhum resultado satisfatório foi obtido, o que não possibilitou a obtenção de filmes homogêneos através desta metodologia. Desta forma, duas variações nesta rota foram desenvolvidas para deposição de filmes funcionalizados, que fazem parte das reivindicações dessa patente:

[014]. A rota 1 envolveu uma funcionalização interfacial, em que inicialmente há a obtenção do filme fino de óxido de grafeno através da adição de uma dispersão aquosa deste material a um recipiente contendo tolueno posteriormente submetido à agitação

magnética por um determinado período. Após o término deste processo e formação de um filme de óxido de grafeno na interface líquido-líquido, ocorre a adição de quantidades específicas dos reagentes da funcionalização EDC (cloridrato de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida) e NHS (N-hidroxissuccinimida) enquanto a reação é mantida sob agitação. Em seguida, adiciona-se o cloridrato de cisteamina (CA) e a mistura é deixada sob agitação por um determinado período de tempo. Após o processo a mistura é 'lavada', ou seja, a fase aquosa é repetidamente substituída por água deionizada. O sistema bifásico resultante é adicionado em um recipiente contendo o substrato alvo e, por uma técnica de deposição usualmente chamada de 'pesca', consiste na passagem do substrato em direção à interface líquido-líquido contendo o filme automontado transferindo-o automaticamente para a superfície. Permitindo assim a deposição de um filme fino, contínuo e transparente. A funcionalização do GO com o 1-(3-aminopropil)imidazol (IMZ) é realizada nas mesmas condições descritas na rota 1, havendo a substituição do CA por IMZ.

[015]. A rota 2 envolve a deposição do filme de óxido de grafeno formado na primeira etapa do processo descrito anteriormente e só em seguida ocorre a funcionalização do mesmo. Um sistema similar ao ilustrado na Figura 3 é utilizado para a funcionalização neste caso: um substrato (vidro, plástico, quartzo, etc.), contendo o filme de óxido de grafeno depositado, é imerso em um recipiente contendo diferentes concentrações de NHS e EDC em água. Após um período determinado de tempo, ocorre a adição de CA e lavagem do filme com água, obtendo-se assim o segundo filme fino de óxido de grafeno funcionalizado.

[016]. A caracterização destes filmes, bem como a comprovação da modificação química dos mesmos, foi realizada pelas

técnicas de espectroscopias Raman, na região do infravermelho (FTIR) e UV-Vis, difratometria de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os espectros FTIR obtidos confirmaram a modificação covalente do óxido de grafeno através de ligações amídicas, apresentando bandas características da funcionalização: C=O de amida em 1642 cm^{-1} , deformação N-H em 1542 cm^{-1} , C-N em 1427 cm^{-1} e estiramento N-H de amida em 3290 cm^{-1} (Solar Energy Materials and Solar Cells, 94, 267, 2010). As imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na Figura 4, mostram a natureza homogênea e contínua dos filmes obtidos.

[017]. A funcionalidade destes filmes foi comprovada através do acompanhamento cinético com os compostos por espectroscopia UV-Vis. As reações foram monitoradas pela formação do 2,4-dinitrofenol (DNP) e 4-nitrofenol (PNP), resultante da reação de desfosforilação do DEDNPP (dietil 2,4-dinitrofenil fosfato) e Paraoxon (dietil 4-nitrofenil fosfato), respectivamente. Os filmes foram presos por uma garra e imerso em um recipiente fechado (fotografia, Figura 3) contendo uma solução de KHCO_3 , mantido sob pH, temperatura e agitação controladas. A reação iniciou com a adição de soluções estoque de DEDNPP e Paraoxon. Periodicamente, alíquotas foram coletadas e medidas por UV-Vis. As curvas de absorvância versus tempo foram ajustadas com o programa Origin, resultando em constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs} , com coeficientes de correlação maiores que 0,99 (Figura 5). Além disso, para verificar o poder de reuso do catalisador, o mesmo filme foi utilizado três vezes consecutivas. As curvas cinéticas apresentadas na Figura 6 confirmam a constância da sua atividade catalítica, sem perde de suas propriedades.

Citação das Figuras

[018]. As figuras em anexo servirão para proporcionar um melhor entendimento da invenção e de seu potencial para utilização nanocatalisadores em reações de desfosforilação.

[019]. A Figura 1 ilustra imagens fotográficas dos filmes de óxido de grafeno funcionalizado pela rota 1 e 2, respectivamente, depositados em substrato de vidro. Através da fotografia verifica-se a transparência dos filmes sendo possível ler o texto abaixo dos mesmos.

[020]. A Figura 2 apresenta gráficos comparativos entre os incrementos catalíticos obtidos neste trabalho e incrementos reportados na literatura. O eixo vertical corresponde a incrementos catalíticos ($\times 10^6$).

[021]. A Figura 3 ilustra o sistema fechado utilizado para funcionalização do filme (rota 2) e realização da catálise.

[022]. A Figura 4 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura, respectivamente, dos filmes de óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado obtidos pelas rotas 1 e 2, mostrando suas superfícies contínuas e homogêneas.

[023]. A Figura 5 apresenta, primeiramente, os espectros UV-Vis da catálise com DEDNPP (filme rota 1) em diferentes tempos de reação. No eixo vertical é representada a absorbância e, no eixo horizontal, o comprimento de onda, expresso em nm. A segunda figura ilustra o perfil cinético de pseudo-primeira ordem encontrado a partir do acompanhamento em 400 nm. O eixo vertical apresenta a absorbância em 400 nm, enquanto o eixo horizontal apresenta o tempo de reação, expresso em minutos.

[024]. A Figura 6 apresenta as curvas cinéticas obtidas para usos consecutivos do catalisador, juntamente com as constantes de

pseudo-primeira ordem obtidas respectivamente, comprovando assim a possibilidade do seu reuso sem perda de suas propriedades catalíticas.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno quimicamente modificado, caracterizado por utilizar filmes que podem ser produzidos através dos métodos interfacial (sistema líquido-líquido), *dip-coating*, *spin-coating*, *layer-by-layer*, etc.

2. Catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno quimicamente modificado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar óxido de grafeno que pode ser produzido a partir da oxidação do grafite com diferentes agentes oxidantes (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , peróxido de benzoílo, etc), diferentes proporções entre os mesmos, na presença ou não de agentes intercalantes (como $NaNO_3$) e com variações nas condições de reação (temperatura, etc).

3. Catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno quimicamente modificado, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pela modificação química com o cloridrato de cisteamina através de ligações amídicas nos sítios carboxílicos.

4. Catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno quimicamente modificado, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pela modificação química com o 1-(3-aminopropil)imidazol através de ligações amídicas nos sítios carboxílicos.

5. Catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno quimicamente modificado, de acordo com as reivindicações 1 até 4, caracterizado pela possibilidade de ser depositado em qualquer superfície.

6. Catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno quimicamente modificado, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 5, caracterizado por degradar os organofosforados dietil 2,4-

dinitrofenil fosfato (DEDNPP), dietil 4-nitrofenil fosfato (Paraoxon) e outros organofosforados de ésteres de fosfato..

7. Catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno quimicamente modificado, de acordo com as reivindicações 1, 2, 4 e 5, caracterizado por degradar os organofosforados dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP), dietil 4-nitrofenil fosfato (Paraoxon) e outros organofosforados de ésteres de fosfato..

8. Catalisador heterogêneo baseado em filmes de grafeno quimicamente modificado, de acordo com as reivindicações 1 até 7, caracterizado por ser reutilizado consecutivamente sem perder suas propriedades estruturais e catalíticas.

Figura 1

fter the same proced
% yield for the disso
15 mg/ml of dissolv
absorption spectrosc
 $\pm 10\%$) that translate
aterial, depending on
ntly with the dry ext
is turn colorless in c

Figura 2

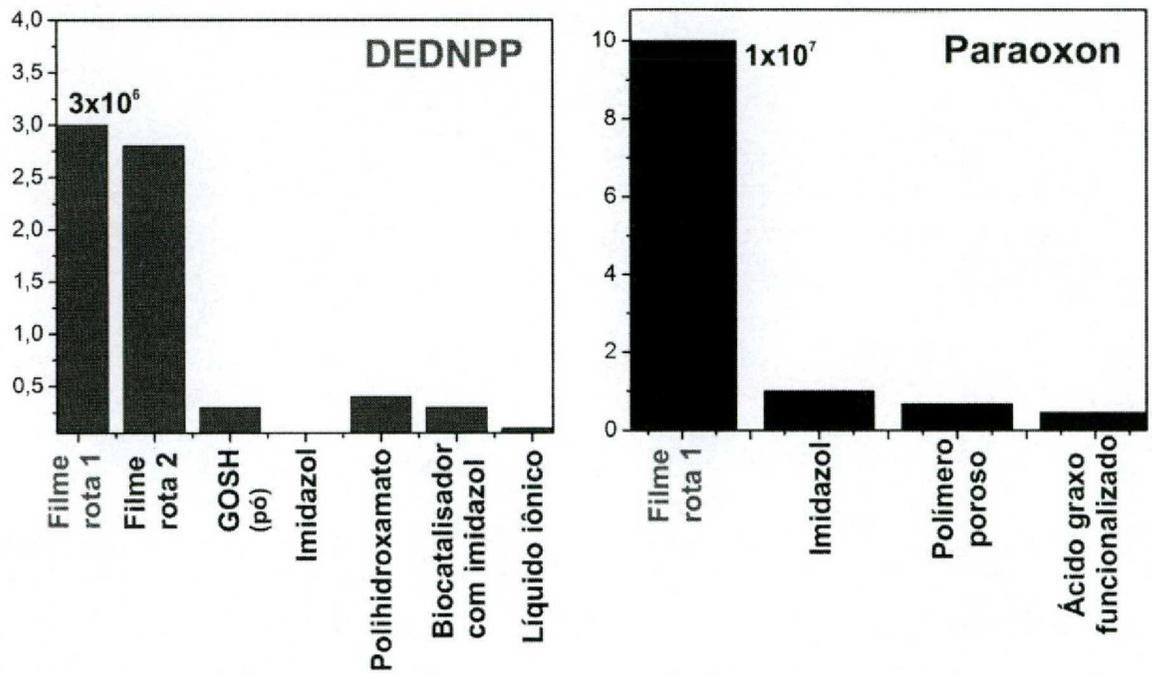


Figura 3

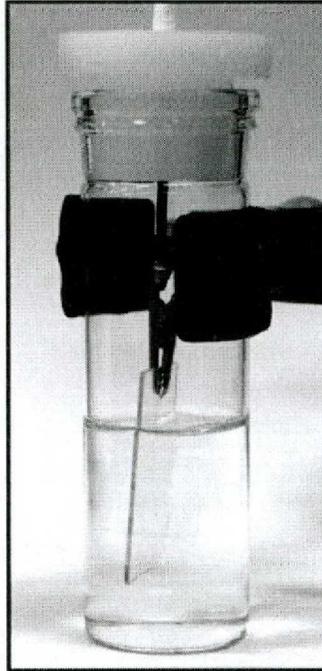


Figura 4

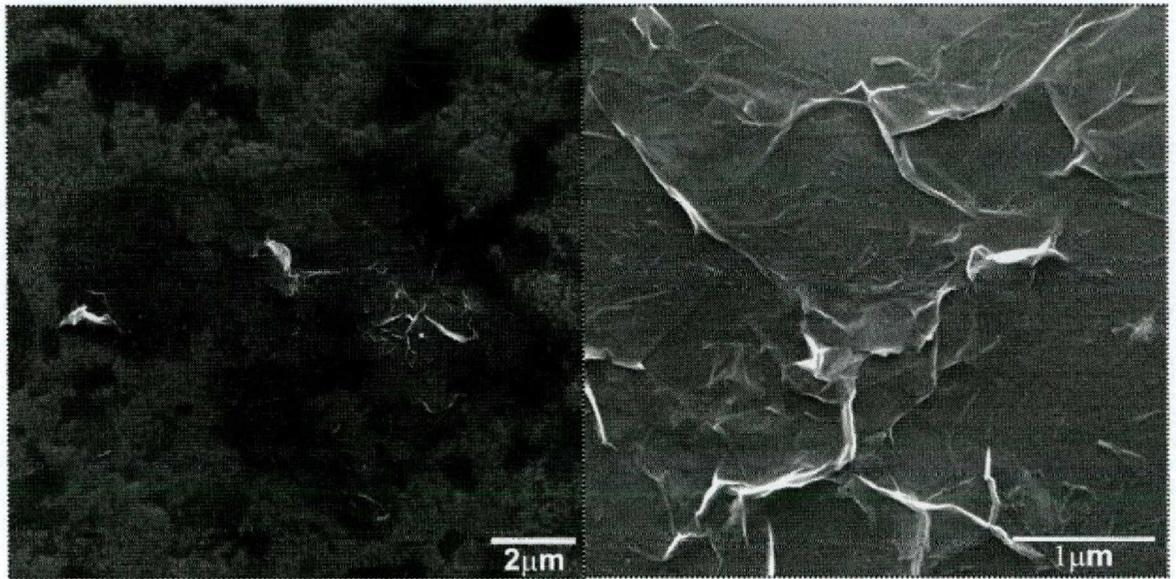


Figura 5

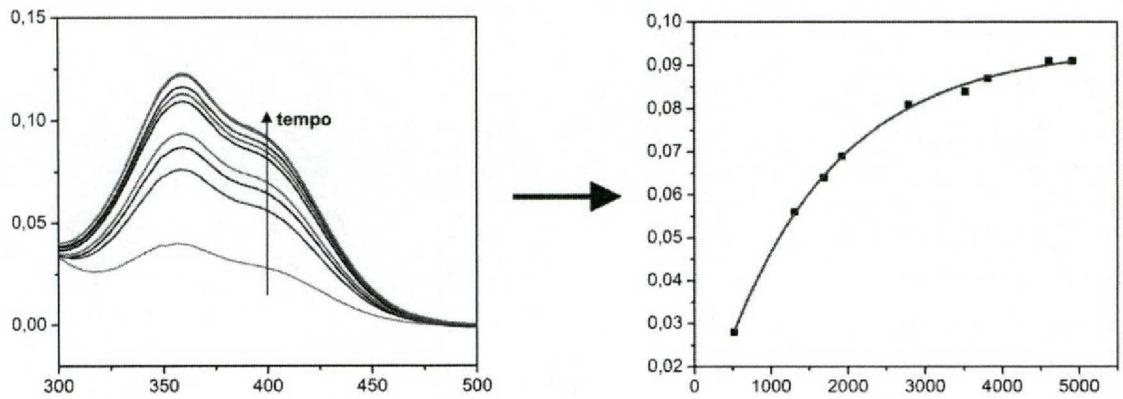
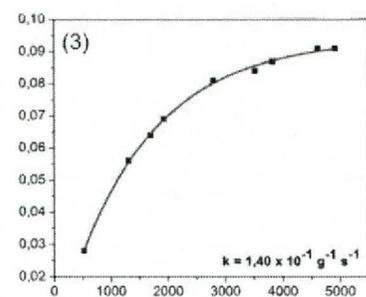
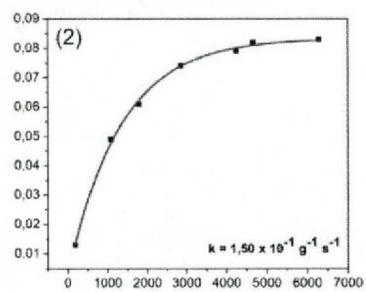
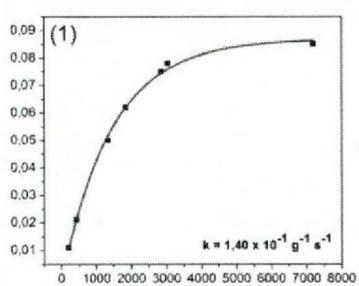


Figura 6



RESUMO**CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM FILMES DE
GRAFENO QUIMICAMENTE MODIFICADO**

Catalisadores heterogêneos baseados em filmes de grafeno quimicamente modificado. Esta patente reivindica a invenção de catalisadores baseados em filmes finos de óxido de grafeno modificado covalentemente com grupos funcionais específicos, cisteamina e imidazol, para a degradação de organofosforados (especificamente ésteres de fosfato como DEDNPP e Paraoxon). A síntese desses materiais ocorreu por meio de duas rotas baseadas no método interfacial, através de uma funcionalização interfacial e da funcionalização direta do filme de óxido de grafeno depositado sobre o substrato de interesse. A metodologia é capaz de produzir filmes homogeneamente distribuídos sobre o substrato de interesse, de fácil lavagem e manuseio durante o processo de catálise. Os filmes produzidos e aplicados como catalisadores na degradação dos organofosforados DEDNPP e Paraoxon apresentaram incrementos catalíticos (k_{cat/H_2O}) da ordem de 10^6 - 10^7 vezes, sendo os maiores reportados até o momento para a degradação de ésteres de fosfato. Além disso, esses catalisadores foram reciclados consecutivamente sem perder a atividade, com a vantagem da fácil lavagem e manuseio.