



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE PRATA E PRATA-COBRE SUPOSTADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E SUA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DO ETILENO

Monique Ribeiro D'Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientador(es): Martin Schmal

Carlos Alberto Chagas Jr.

Rio de Janeiro

Agosto de 2018

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE PRATA E PRATA-COBRE SUPORTADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E SUA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DO ETILENO

Monique Ribeiro D'Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

Prof. Martin Schmal, D.Sc

Prof. Carlos Alberto Chagas Jr, D.Sc.

Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Prof. Tiago Albertini Balbino, D.Sc.

Dra. Clarissa Perdomo Rodrigues, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2018

D'Oliveira, Monique Ribeiro

Síntese e caracterização de catalisadores à base de prata e prata-cobre suportados em óxido de grafeno reduzido e sua aplicação na oxidação do etileno/ Monique Ribeiro D'Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVI, 106 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Carlos Alberto Chagas Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 98-106.

1. Óxido de grafeno reduzido. 2. Catalisadores de prata e prata/cobre. 3. Oxidação do etileno I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

“Have courage and be kind.”

Walt Disney (*Cinderella*)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Henrique e Ana, pelo amor incondicional, incentivo e suporte que sempre me deram e por sempre investirem na minha educação. Eu não teria conseguido nada sem eles! A toda a minha família, em especial à minha irmã Roberta, por sempre acreditar na minha capacidade mesmo nos momentos em que nem eu acreditava e ao bebezinho mais lindo, fofo e risonho do mundo, meu sobrinho Bento, que com um simples sorriso e abraço consegue fazer tudo ficar bem. Ao Sérgio, por todo apoio, amor e por todos os finais de semana em que, pacientemente ficou ao meu lado bem quietinho para que eu terminasse de escrever. À minha peludinha Mel, por toda alegria, companheirismo e amor desprezioso. Amo infinitamente todos eles.

Aos meus orientadores, professores Martin Schmal e Carlos Alberto Chagas, pela orientação, paciência, disponibilidade, incentivo e por todo aprendizado.

À Jéssica, minha dupla do grafeno, pela amizade, pelo companheirismo e por persistir e enfrentar comigo todos os desafios passados durante este trabalho.

À Rachelzinha, minha cajuzinha, por toda a amizade, carinho e por gentilmente, junto com a Paulinha (INT) realizarem a análise de MEV.

À prof.^a Renata Simão pela análise de AFM.

À técnica Amanda e a prof.^a Maria Luiza Rocco (IQ/UFRJ) pela análise de XPS.

Aos Laboratórios de Bioprocessos (PEQ/UFRJ) e GRIFIT (PEQ/UFRJ) pelo uso da centrífuga.

Ao pesquisador Luiz Carlos Bertolino (CETEM) pelo uso do moinho de hélice.

Aos amigos que fiz no PENT: Jéssica, Camilinho, Paulinha, Phill e Isabelle.

À equipe técnica do NUCAT: em especial à Dora, Macarrão e Célio pela ajuda e suporte essenciais nos experimentos. Ao Anacleto, Evelyn e Rodrigo pelas análises realizadas.

À FAPERJ, pelo suporte financeiro.

Agradeço, por fim, a todos que me incentivaram e apoiaram nesta caminhada.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE PRATA E PRATA-COBRE SUPORTADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E SUA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DO ETILENO

Monique Ribeiro D'Oliveira

Agosto/2018

Orientadores: Martin Schmal

Carlos Alberto Chagas Jr.

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Neste trabalho, a síntese de óxido de grafeno reduzido (OGR) foi alcançada por meio da oxidação da grafite utilizando-se o método de Hummers melhorado, com a eliminação de NaNO_3 e posterior expansão e redução empregando métodos térmicos. Essa modificação elimina a evolução dos gases tóxicos NO_2 e N_2O_4 . O OGR foi sintetizado para atuar como suporte dos metais (prata e cobre). Os catalisadores foram sintetizados empregando-se a técnica de impregnação ao ponto úmido. O suporte e os catalisadores foram amplamente caracterizados pelas técnicas: Difratomia de Raios X (DRX), Fisissorção de Nitrogênio, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise termogravimétrica (ATG), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS), Reação Superficial em Temperatura Programada (TPSR) e Espectroscopia por Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS-MS). Os resultados mostraram que a oxidação da grafite e sua posterior expansão e redução foram eficientes, uma vez que o OGR obtido apresentou poucas camadas de grafeno (variando de mono a poucas camadas) e elevada área de superfície específica ($481 \text{ m}^2/\text{g}$). Os metais apresentaram-se distribuídos na superfície do OGR, estando a prata na sua forma reduzida e o cobre na forma de óxidos. Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação parcial do etileno.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYSTS BASED ON SILVER
AND SILVER-COPPER SUPPORTED IN REDUCED GRAPHENE OXIDE AND ITS
APPLICATION ON ETHYLENE OXIDATION

Monique Ribeiro D'Oliveira

August/2018

Advisors: Martin Schmal

Carlos Alberto Chagas Jr

Department: Nanotechnology Engineering

In this work, the synthesis of reduced graphene oxide (rGO) was obtained by graphite oxidation through an improved Hummers method with the elimination of NaNO_3 followed by expansion and reduction using thermal methods. This modification eliminates the evolution of toxic gases such as NO_2 and N_2O_4 . The rGO was synthesized to act as support of metals (silver and copper). The catalysts were synthesized using the wet impregnation technique. The support and catalysts were widely characterized by techniques: X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Temperature Programmed Surface Reaction (TPSR) and Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (DRIFTS). The results showed that the graphite oxidation and its further expansion and reduction were efficient once the rGO obtained presented few graphene layers (ranging from mono to few layers) and high specific surface area ($481 \text{ m}^2/\text{g}$). The metals were distributed on the surface of the rGO, with silver being in its reduced form and copper in the form of oxides. The catalysts were evaluated in the partial oxidation of ethylene.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 Grafite.....	4
2.2 Grafeno.....	6
2.3 Métodos de obtenção do grafeno.....	8
2.3.1 Processo <i>Bottom-up</i>	9
2.3.2 Processo <i>Top-down</i>	9
2.4 Obtenção de grafeno a partir de óxido de grafite	10
2.4.1 Método de oxidação de Brodie	11
2.4.2 Método de oxidação de Staundenmaeir	12
2.4.3 Método de oxidação de Hofmann	12
2.4.4 Método de oxidação de Hummers	12
2.4.5 Métodos de síntese melhorados	14
2.5 Redução do óxido de grafeno.....	18
2.5.1 Redução química.....	19
2.5.2 Redução por micro-ondas e fotoredução	20
2.5.3 Redução por fotocatalisador	20
2.5.4 Redução isotérmica/ hidrotérmica	21
2.5.5 Redução térmica.....	21
2.6 Principais aplicações para o grafeno	23
2.7 Materiais de carbono como suporte para catalisadores	24
2.8 produção do óxido de etileno	25
2.8.1 Mecanismo de reação de formação do óxido de etileno	26
2.8.1.1 Mecanismo eletrofílico-nucleofílico.....	27
2.8.1.2 Mecanismo de modificação com oxigênio subsuperficial	29
2.8.1.3 Mecanismo do complexo do oxametallociclo (OMC).....	30
2.8.2 Efeito da natureza do metal.....	32
2.8.3 Efeito do tipo de suporte	34
3. Materiais e Métodos.....	36
3.1 Materiais utilizados	36

3.1.1	Gases	36
3.1.2	Reagentes	36
3.2	Metodologia experimental.....	37
3.2.1	Síntese do suporte	37
3.2.1.1	Síntese do óxido de grafite.....	37
3.2.1.2	Redução térmica	38
3.2.2	Síntese dos catalisadores.....	39
3.2.3	Caracterização do suporte e dos catalisadores	40
3.2.3.1	Difratometria de raios X (DRX)	40
3.2.3.2	Fisissorção de nitrogênio (N ₂)	41
3.2.3.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	41
3.2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)	42
3.2.3.5	Análise termogravimétrica (ATG).....	42
3.2.3.6	Microscopia de força atômica (AFM)	42
3.2.3.7	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	42
3.2.3.8	Reação superficial em temperatura programada (TPSR)	43
3.2.3.9	Espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho com transformada de fourier (DRIFTS-MS)	44
4.	Resultados e Discussões	45
4.1	Síntese do óxido de grafeno reduzido	45
4.2	Caracterizações do precursor e dos materiais obtidos durante e pós-síntese ...	46
4.2.1	Difração de raios-X (DRX).....	46
4.2.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR). 49	
4.2.3	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	52
4.2.4	Fisissorção de nitrogênio (N ₂)	56
4.2.5	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	58
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.2.7	Análise termogravimétrica (ATG).....	62
4.3	Caracterizações dos catalisadores	64
4.3.1	Difração de raios-X (DRX).....	64
4.3.2	Fisissorção de nitrogênio (N ₂)	66
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	68

4.3.4	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	71
4.3.5	Análise termogravimétrica (ATG).....	77
4.3.6	Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)	82
4.3.7	Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)	86
5.	Conclusões.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Usos mundiais do óxido de etileno, por proporção, em 2016 (Adaptado de MARKIT, 2016).....	1
Figura 2.1 – Esquema da estrutura da grafite (Adaptado de GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004).....	5
Figura 2.2 – Diagrama de energia para a hibridização sp^2 (Adaptado de SOLOMONS, 2005).....	5
Figura 2.3 – Materiais com outras dimensionalidades obtidos a partir da folha de grafeno (A.K.GEIM e NOVOSELOV, 2007).	6
Figura 2.4 – Esquema das ligações σ no plano e os orbitais π perpendiculares ao plano das folhas de grafeno (CHOI <i>et al.</i> , 2010).....	7
Figura 2.5 – Processos de síntese do grafeno (Adaptado de BHUYAN <i>et al.</i> , 2016).....	8
Figura 2.6 – Métodos de síntese de óxido de grafite com grafite, ácidos e produtos químicos oxidantes. (Adaptado de SINGH <i>et al.</i> , 2016).....	13
Figura 2.7 – Estruturas propostas para o óxido de grafite (CHUA e PUMERA, 2014).....	15
Figura 2.8 – Síntese do grafeno a partir da grafite (Adaptado de CHUA e PUMERA, 2014).....	16
Figura 2.9 – a. Grupo epóxido. O átomo de oxigênio (em vermelho) está 0,19 nm acima da folha de carbono. b. Grupo hidroxila. O átomo de hidrogênio superior é 0,22 nm acima da folha de carbono. c. Vista de borda de uma folha de grafeno com grupos funcionais, como grupos epóxido e hidroxila em ambos os lados. d. Vista superior, de (c). Juntamente com a folha de carbono da espinha dorsal, os grupos funcionais constituem uma única camada de óxido de grafite com uma espessura de $\approx 0,78$ nm (SCHNIEPP <i>et al.</i> , 2006).....	17
Figura 2.10 – Imagem de MEV do óxido de grafeno termicamente reduzido. (ABDOLHOSSEINZADEH <i>et al.</i> , 2015)	23
Figura 3.1 – Mistura reacional antes e depois da adição de água e H_2O_2 , respectivamente.	37
Figura 3.2 – Óxido de grafite (da esquerda para a direita): após secagem (filme), macerado no moinho de facas e macerado no moinho analítico (pó).	38

Figura 4.1 – Difractogramas de raios X da grafite, do OG e do OGR, respectivamente.	47
Figura 4.2 - Modelo estrutural do óxido de grafite. Grupos funcionais que podem estar presentes no espectro FTIR estão representados, como por exemplo: carbonila (em verde), epóxido (em vermelho), álcoois terciários (em cinza) e fenóis (em laranja). A natureza hidrofílica do óxido de grafite leva a intercalação não covalente de umidade entre as folhas. (MATHKAR <i>et al.</i> , 2012)	49
Figura 4.3 – Espectro de FTIR da grafite, do OG e do OGR.	50
Figura 4.4 – Espectro de XPS para o óxido de grafeno reduzido.....	53
Figura 4.5 – Espectro de XPS para os quatro componentes do carbono C1s.....	54
Figura 4.6 – Espectro de XPS para os três componentes do carbono O1s.....	55
Figura 4.7 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para a grafite e para o OGR. ...	57
Figura 4.8 – Imagens de AFM do OGR (5µm x 5µm).....	59
Figura 4.9 – Gráfico de espessura <i>versus</i> deslocamento.	59
Figura 4.10 – Imagens de MEV representativas da morfologia da grafite e do OGR. .	60
Figura 4.11 – Imagens de MEV representativas da morfologia da grafite e do OGR. .	60
Figura 4.12 – Modelo atômico da transição de óxido de grafite para grafeno (Adaptado de SCHNIEPP <i>et al.</i> , 2006).	62
Figura 4.13 – Curva de análise termogravimétrica do OGR em atmosfera de ar sintético.....	62
Figura 4.14 – Curva de análise termogravimétrica do OGR em atmosfera inerte (N ₂).	63
Figura 4.15 – Difractogramas de raios X: Ag-Cu/OGR e Ag/OGR, respectivamente. ..	64
Figura 4.16 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para o catalisador Ag/OGR...	67
Figura 4.17 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para o catalisador Ag-Cu/OGR.....	67
Figura 4.18 – Imagens de MEV representativas da morfologia do catalisador Ag/OGR.....	68
Figura 4.19 – Imagens de MEV representativas da morfologia do catalisador Ag-Cu/OGR.....	69
Figura 4.20 – Imagem de MEV com mapeamento dos elementos por EDS para o catalisador Ag/OGR.	70
Figura 4.21 – Imagem de MEV com mapeamento dos elementos por EDS para o catalisador Ag-Cu/OGR.	71
Figura 4.22 – Espectro de XPS para o Ag/OGR.	72

Figura 4.23 – Espectro da região Ag 3d para o catalisador Ag/OGR.	73
Figura 4.24 – Espectro de XPS para o Ag-Cu/OGR.	74
Figura 4.25 – Espectro da região Ag 3d para o catalisador Ag-Cu/OGR.	75
Figura 4.26 – Espectro da região Cu 2p para o catalisador Ag-Cu/OGR.	76
Figura 4.27 – Curvas da análise termogravimétrica das amostras de Ag/OGR, Ag-Cu/OGR e OGR em atmosfera de ar sintético.....	77
Figura 4.28 – Curvas da análise termogravimétrica das amostras de Ag/OGR e OGR em atmosfera de ar sintético.	79
Figura 4.29 – Curvas da análise termogravimétrica das amostras de Ag-Cu/OGR e OGR em atmosfera de ar sintético.	80
Figura 4.30 – Perfis de TPSR para o Ag/OGR (100 mg) em corrente de C ₂ H ₄ /O ₂ /He (30 mL/min) até 450 °C.	83
Figura 4.31 – Perfis de TPSR o Ag-Cu/OGR (100 mg) em corrente de C ₂ H ₄ /O ₂ /He (30 mL/min) até 320 °C.	85
Figura 4.32 – Espectros de DRIFTS após 10 min. de reação de oxidação de etileno sobre o Ag/OGR, utilizando a amostra como referência.	88
Figura 4.33 - Espectros de DRIFTS entre 2500-1000 cm ⁻¹ após 10 min. de reação de oxidação de etileno sobre o Ag/OGR, utilizando a mistura reacional como referência.	89
Figura 4.34 – Sinais do espectrômetro de massas para a mistura reacional em contato com a superfície do catalisador Ag/OGR para diferentes temperaturas.....	90
Figura 4.35 – Espectros de DRIFTS após 10 min. de reação de oxidação de etileno sobre o Ag-Cu/OGR, utilizando a amostra como referência.	92
Figura 4.36 – Espectros de DRIFTS entre 2500-1000 cm ⁻¹ após 10 min. de reação de oxidação de etileno sobre o Ag-Cu/OGR, utilizando a mistura reacional como referência.	93
Figura 4.37 – Sinais do espectrômetro de massas para a corrente de C ₂ H ₄ /O ₂ /He em contato com a superfície do catalisador Ag-Cu/OGR para diferentes temperaturas.	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Alguns métodos <i>bottom-up</i> de produção do grafeno (Adaptado de (BHUYAN <i>et al.</i> , 2016).	9
Tabela 2.2 – Alguns métodos <i>top-down</i> de produção do grafeno (Adaptado de (BHUYAN <i>et al.</i> , 2016).	10
Tabela 3.1 – Codificação dos catalisadores e composição química nominal.	40
Tabela 4.1 – Distância interplanar, diâmetro médio do cristalito e número de camadas para as amostras de grafite, OG e OGR.....	48
Tabela 4.2 – Ligações ou grupos funcionais com as suas bandas características (ABDOLHOSSEINZADEH <i>et al.</i> , 2015).	51
Tabela 4.3 – Relações atômicas de C e O, obtidas por XPS.	53
Tabela 4.4 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do C1s.	54
Tabela 4.5 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do O1s.	55
Tabela 4.6 – Valores de área específica (S), de diâmetro médio (d) e volume (V) de poro.	56
Tabela 4.7 – Tamanho médio do cristalito de prata dos catalisadores considerando os planos cristalográficos dos picos de maior intensidade.....	65
Tabela 4.8 – Valores de área específica pelo método BET (S_{BET}), diâmetro (d) e volume (V) de poro calculados pelo método BJH para OGR, Ag/OGR e Ag-Cu/OGR.....	66
Tabela 4.9 – Relação atômica de C, O e Ag, obtida por XPS.	72
Tabela 4.10 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do Ag 3d.....	73
Tabela 4.11 – Relação atômica de C, O, Ag e Cu, obtida por XPS.	74
Tabela 4.12 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do Ag 3d para o catalisador Ag-Cu/OGR.....	75
Tabela 4.13 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do Cu 2p.....	76
Tabela 4.14 – Massa residual para as amostras na temperatura de 615 °C.....	79
Tabela 4.15 – Massa residual para as amostras na temperatura de 615 °C.....	80

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 2.1 – Formação de heptaóxido de diamanganês (Mn_2O_7) a partir de $KMnO_4$ na presença de ácido forte. (DREYER et al., 2010).....	13
Esquema 2.2 – Mecanismo molecular proposto para a oxidação do etileno (OZBEK <i>et al.</i> , 2011).....	26

LISTA DE ABREVIATURAS

Gr	Grafite
OGrT	Óxido de Grafite
OGR	Óxido de Grafeno Reduzido
OE	Óxido de Etileno
OMC	Oxametalociclo
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
EM	Espectrômetro de Massas
BET	Área Específica por Isotermas Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Volume e Distribuição de Poros por Brunnauer, Joyner and Hallenda
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
TG	Análise Termogravimétrica
XPS	Espectroscopia Eletrônica de Raios X
DRIFTS	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier
AFM	Microscopia de Força Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
TPSR	Reação Superficial em Temperatura Programada

1. Introdução

A oxidação parcial do etileno é um tópico importante tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial. Academicamente, representa uma das mais fundamentais oxidações parciais e é uma das reações catalíticas mais estudadas na ciência de superfície. A compreensão da epoxidação catalítica fornece informações valiosas sobre como os catalisadores heterogêneos permitem uma molécula termodinamicamente metaestável, como um epóxido, ser preferencialmente sintetizado sobre o produto termodinamicamente mais estável, o CO_2 (GREINER *et al.*, 2015). Do ponto de vista industrial, o óxido de etileno (OE) é um dos principais derivados do etileno. Caracterizado por uma reatividade especial, o óxido de etileno pode gerar uma série de produtos químicos finos para uma ampla gama de aplicações. Em 2016, a capacidade global do OE foi de 34,5 milhões de toneladas/ano. Estima-se que cresça a uma taxa anual média de cerca de 2% em 2017-2021 (MARKIT, 2016).

O principal uso do óxido de etileno está na produção de etileno glicol, o principal constituinte de líquidos de arrefecimento de motores, e em outros dióis (ou glicóis), que são usados para fazer poliésteres. Estes e outros produtos químicos estão mostrados na Figura 1.1.

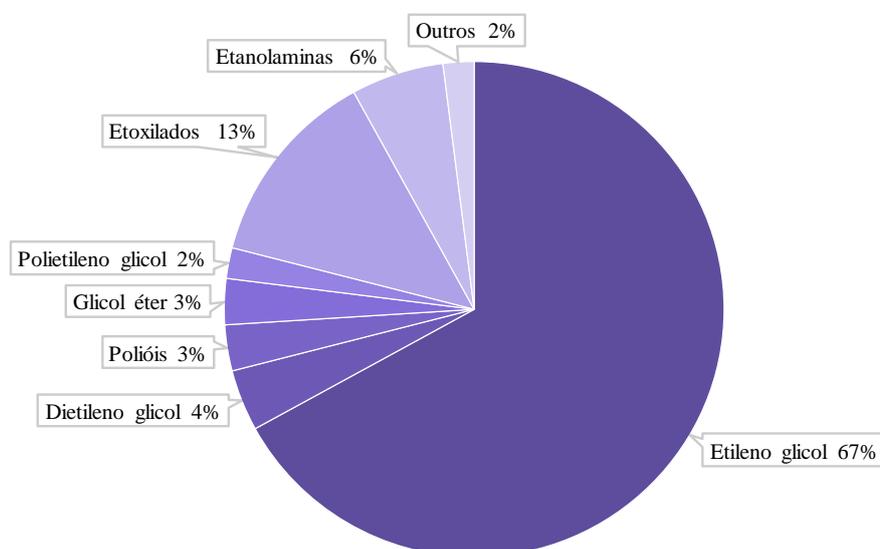


Figura 1.1 – Usos mundiais do óxido de etileno, por proporção, em 2016 (Adaptado de MARKIT, 2016).

O primeiro estudo empregando catalisadores heterogêneos para a produção de óxido de etileno foi publicado por LEFORT (1931), e consistiu na utilização de catalisadores à base de prata capazes de promover a oxidação direta do etileno a óxido de etileno empregando-se ar ou oxigênio.

Desde o trabalho de Lefort, o óxido de etileno vem sendo produzido industrialmente quase que exclusivamente pela oxidação parcial do etileno sobre catalisadores à base de prata. Contudo, outros metais têm sido estudados na reação de oxidação do etileno. TORRES e ILLAS (2006) mostram, em seu estudo teórico, que o Au apresentou seletividade para a formação do óxido de etileno muito semelhante àquela da Ag. TORRES *et al.* (2005) realizaram um estudo teórico analisando a seletividade da Ag e do Cu em relação ao óxido de etileno, apresentando o Cu uma seletividade superior.

Catalisadores bimetálicos também vêm sendo estudados para a sua aplicação na oxidação parcial do etileno, com destaque para catalisadores à base de cobre e prata. JANKOWIAK e BARTEAU (2005) estudaram catalisadores monometálicos de prata e bimetálicos Ag-Cu, onde os catalisadores bimetálicos mostraram-se mais seletivos para a formação de óxido de etileno quando comparados aos catalisadores de prata pura. GREINER *et al.* (2018) mostram em seu trabalho que uma pequena adição de cobre (inferior a 1% em massa) à prata, promove um aumento da seletividade ao óxido de etileno em cerca de 50%. Portanto, é de grande interesse a investigação de catalisadores à base de prata e cobre para a produção de óxido de etileno.

Nos últimos anos, o uso do grafeno tem despertado grande interesse das mais diversas áreas do conhecimento, principalmente devido as suas excelentes propriedades que o credencia a aplicações bastante diversificadas (YU *et al.*, 2017). No entanto, a sua aplicação em catálise heterogênea ainda é pouco explorada, uma vez que a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura, que utilizam grafeno, é referente à eletrocatalise. Por essa razão, há um grande interesse no desenvolvimento de novos estudos que utilizem grafenos em catálise heterogênea, principalmente porque estes materiais apresentam elevados valores de área específica, fácil modificação, altas condutividades elétricas e térmicas, grande resistência mecânica e capacidades de adsorção. Todas estas propriedades são interessantes para a catálise heterogênea e nos permitem projetar e

desenvolver inúmeros catalisadores à base de grafeno com desempenho extraordinário. Catalisadores à base de grafeno têm sido empregados em várias reações catalíticas, entre as quais merecem destaque a síntese de Fischer-Tropsch, redução de CO₂, hidrogenação seletiva e abatimento de NO_x (HU *et al.*, 2017).

Todavia, apesar do notável progresso feito na preparação, caracterização e aplicações catalíticas dos nanomateriais à base de grafeno, sua aplicação está apenas no seu estágio inicial (HU *et al.*, 2017). Por ser um material recente, o grafeno ainda carece de metodologias de síntese que viabilizem sua utilização. Assim, muitos esforços têm sido direcionados no desenvolvimento de metodologias de baixo custo que produzam grafenos de alta qualidade, bons rendimentos e em larga escala.

Exposto isso, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de catalisadores à base de prata (Ag) e cobre (Cu) suportados em óxido de grafeno reduzido (OGR) para a aplicação na reação de oxidação do etileno visando à obtenção de óxido de etileno. De forma mais específica, pretende-se:

- Sintetizar o OGR, a partir da oxidação da grafite, com elevada área específica empregando-se o método de Hummers melhorado com posterior esfoliação e redução térmica;
- Sintetizar catalisadores monometálicos (prata) e bimetálicos (prata-cobre) suportados em OGR empregando-se o método de impregnação ao ponto úmido;
- Realizar caracterizações química, estrutural e morfológica das espécies metálicas superficiais e do suporte (OGR);
- Avaliar a atividade dos catalisadores (mono e bimetálico) na reação de oxidação parcial do etileno;

2. Revisão Bibliográfica

2.1 GRAFITE

O nome Carbono é derivado de “Carbo” que é uma palavra latina que significa carvão. Este elemento forma alótropos com hibridização sp , sp^2 e sp^3 devido a sua estrutura eletrônica e possui muitos alótropos estáveis. A hibridização do carbono resulta em diversas estruturas moleculares. A configuração sp dá origem a estruturas do tipo cadeia; a configuração sp^2 , a estruturas planares; e a configuração sp^3 , a estruturas tetraédricas (SENGUPTA *et al.*, 2011). Dos alótropos de carbono, a grafite é a forma mais comum, conhecida desde a antiguidade juntamente com o diamante (KHAN *et al.*, 2016). A principal diferença entre a grafite e o diamante, é que as ligações entre carbonos envolvem a hibridização sp^3 (tetraédrica) em híbridos de diamante e sp^2 (trigonal) para a grafite. Como resultado, o diamante tem uma estrutura de cristal tridimensional (sólido de rede covalente), enquanto a grafite consiste em pilhas de folhas de grafeno bidimensionais paralelas (2D) com átomos de carbono hibridizados de sp^2 ligados fortemente em anéis hexagonais. As folhas de grafeno adjacentes na grafite são separadas umas das outras por uma distância de 0,335 nm, que é metade do espaçamento cristalográfico da grafite hexagonal. As folhas de grafeno são mantidas unidas por fracas forças de Van der Waals (SENGUPTA *et al.*, 2011).

Em relação à condutividade elétrica e propriedades térmicas, a grafite exhibe significativo comportamento anisotrópico. Na direção perpendicular às camadas de grafeno, a grafite é um condutor pobre devido às fracas forças de Van der Waals entre as folhas. A grafite exhibe alta condutividade na direção paralela as camadas de grafeno devido ao caráter metálico no plano (KHAN *et al.*, 2016).

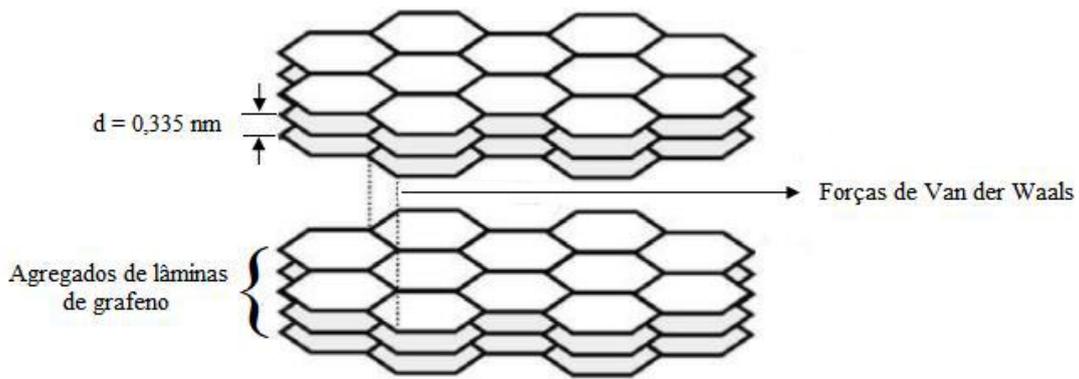


Figura 2.1 – Esquema da estrutura da grafite (Adaptado de GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004).

Uma lâmina de grafeno é formada por carbonos hibridizados sp^2 . Quando o carbono está hibridizado em sp^2 ocorre a mistura do orbital $2s$ com dois orbitais $2p$. Assim, um dos elétrons do orbital $2s$ migra para o orbital $2p$, que está vazio, restando um orbital p puro que não participou da sobreposição. Na Figura 2.2 são mostrados os diagramas de energia dos elétrons no estado fundamental e excitado:

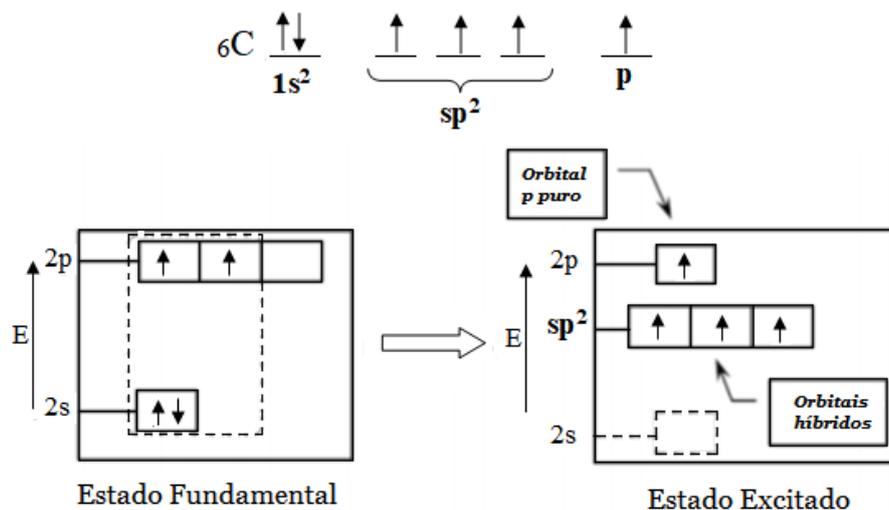


Figura 2.2 – Diagrama de energia para a hibridização sp^2 (Adaptado de SOLOMONS, 2005).

A estrutura da grafite a torna interessante para várias aplicações devido a sua ótima condutividade elétrica e térmica, excelentes propriedades lubrificantes e resistência a altas temperaturas. A condutividade elétrica e térmica se deve às ligações π deslocalizadas, resultado da hibridização sp^2 ; assim como a maciez e a ação lubrificante se devem às fracas ligações entre as lâminas de grafeno (GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004), que facilitam o deslizamento entre as lâminas.

O interesse pela grafite tem crescido pois a mesma pode ser utilizada como material precursor para a obtenção de grafeno, principalmente por ser uma fonte abundante e de baixo custo. Nesse sentido, o Brasil tem grandes chances de explorar essa janela de oportunidades, uma vez que possui uma das maiores reservas de grafite do mundo. Estima-se que as reservas mundiais de grafite alcancem 142,1 milhões de toneladas, das quais 72 milhões estão no Brasil, particularmente, em Minas Gerais, Ceará e Bahia (DUARTE, 2014).

2.2 GRAFENO

Grafeno é o nome de uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal cristalina bidimensional (2D), devido à hibridação sp^2 do carbono (AMIEVA *et al.*, 2016). A partir do grafeno é possível construir materiais com outras dimensionalidades, como: pode ser embrulhado em fulerenos (0D), enrolados em nanotubos (1D) ou empilhados em grafite (3D) (A.K.GEIM e NOVOSELOV, 2007). O grafeno possui fortes ligações σ no plano, responsável por sua alta resistência e flexibilidade mecânica, e possui ligações π fracas fora do plano responsáveis por seu transporte térmico e carga elétrica.

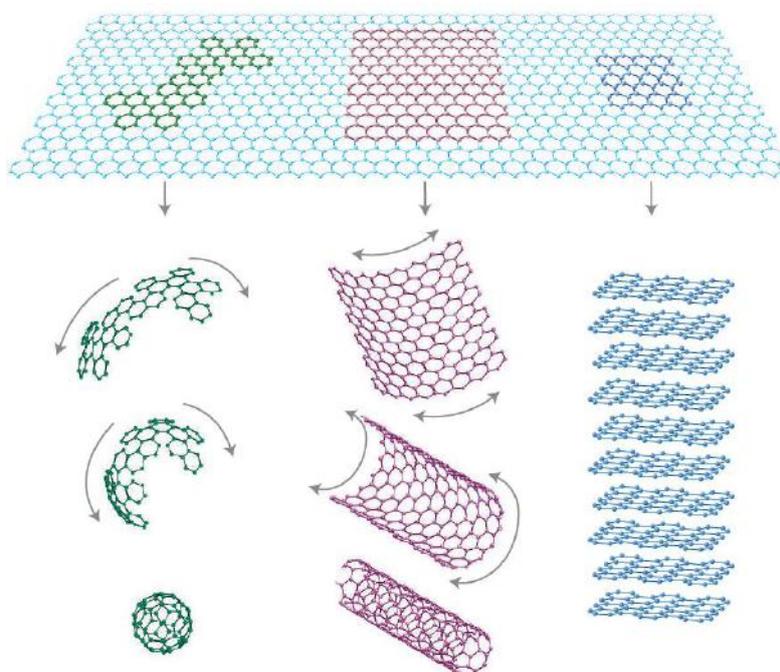


Figura 2.3 – Materiais com outras dimensionalidades obtidos a partir da folha de grafeno (A.K.GEIM e NOVOSELOV, 2007).

O grafeno foi teoricamente previsto por Phillip R. Wallace em seu trabalho intitulado “*The Band Theory of Graphite*”, publicado em 1947 na *Physical Review*. No entanto, somente em 2004 este material foi finalmente isolado experimentalmente em forma livre por Andre Geim e Kostya Novoselov da Universidade de Manchester. Nunca uma estrutura tão fina havia sido obtida experimentalmente. O feito rendeu aos pesquisadores o prêmio Nobel em Física de 2010. Para obter o material, os pesquisadores realizaram o processo de esfoliação, que utiliza uma fita adesiva e uma placa de grafite. Apesar de muito prática e simples, essa técnica de esfoliação não é viável industrialmente, uma vez que gera volumes muito pequenos. Por isso, parte das pesquisas hoje realizadas no mundo todo foca seus esforços em novas técnicas para a obtenção de grafenos com maiores rendimentos. Isto é muito significativo, porque as propriedades elétricas e físicas do grafeno são consideravelmente diferentes quando está em estado de forma livre, ao contrário de estar ligado a uma estrutura de cristal de suporte.

Na ligação híbrida sp^2 , a ligação σ C-C no plano é uma das ligações mais fortes em materiais e a fora do plano é a ligação π (Figura 2.4), que confere a uma rede deslocalizada ou uma matriz de elétrons resultando na condução de elétrons ao proporcionar uma fraca interação entre as camadas de grafeno (BHUYAN *et al.*, 2016).

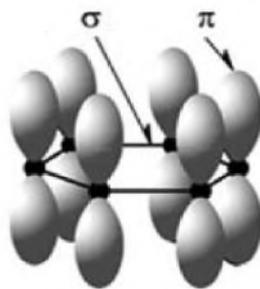


Figura 2.4 – Esquema das ligações σ no plano e os orbitais π perpendiculares ao plano das folhas de grafeno (CHOI *et al.*, 2010).

Um grafeno monocamada é definido como uma única folha hexagonal bidimensional de átomos de carbono assim como o grafeno bicamada tem duas folhas e o com poucas camadas tem entre 3 e 10 dessas folhas bidimensionais. Acima de 10 camadas são consideradas folhas de grafeno espessas, apresentando um menor interesse científico. Quanto mais camadas o grafeno possuir, mais metálica torna-se a sua estrutura (CHOI *et al.*, 2010). Os grafenos de camada única e de poucas camadas exibem uma

estrutura bidimensional de estrutura de carbono com excelentes propriedades, incluindo alta área específica, bem como fortes propriedades eletrônicas, mecânicas, térmicas e químicas.

Essas propriedades únicas e sua nanoestrutura tornam o grafeno potencialmente promissor para a aplicação em várias áreas, do conhecimento, tais como: dispositivos de memória, transistores, eletrodos condutores, sensores, baterias, supercapacitores, células a combustível, medicina e catálise (HU *et al.*, 2017).

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO

As rotas de produção de grafeno podem ser divididas em duas abordagens principais: *bottom-up* e *top-down*. O processo *bottom-up* envolve sintetizar grafeno partindo de moléculas de carbono simples, como metano e etanol, enquanto que o *top-down* envolve a separação das camadas empilhadas de grafite para produzir folhas de grafeno individuais ou pequenos empilhamentos.

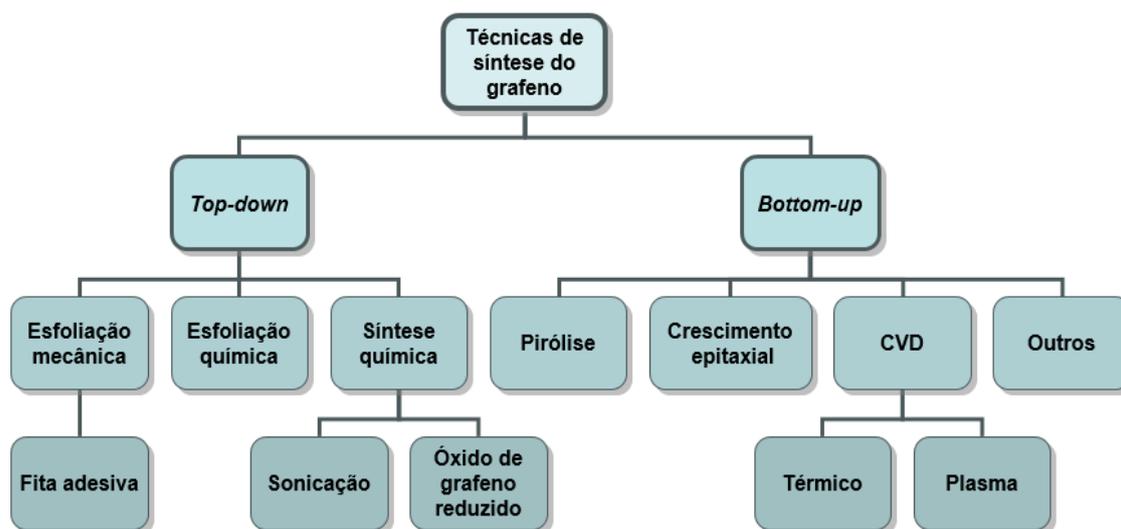


Figura 2.5 – Processos de síntese do grafeno (Adaptado de BHUYAN *et al.*, 2016).

2.3.1 Processo *Bottom-up*

A natureza, tamanho médio e espessura das folhas de grafeno produzidas por este método bem como as vantagens e desvantagens estão resumidos na Tabela 2.1 (BHUYAN *et al.*, 2016).

Tabela 2.1 – Alguns métodos *bottom-up* de produção do grafeno (Adaptado de (BHUYAN *et al.*, 2016).

Método	Dimensões típicas		Vantagens	Desvantagens
	Espessura	Lateral		
CVD	Poucas camadas	Muito larga (cm)	Tamanho grande; alta qualidade	Produção em pequena escala
Descarga de arco	Mono, bi e poucas camadas	Entre 100nm a poucos μm	Pode produzir 10g/h de grafeno	Baixo rendimento de grafeno; impurezas carbonáceas
Crescimento epitaxial	Poucas camadas	Até cm	Área muito grande de grafeno puro	Produção em pequena escala
Descompactação de nanotubos de carbono	Muitas camadas	Alguns μm de longas fitas nano	Tamanho controlado pela seleção dos nanotubos de partida	Material de partida caro; grafeno oxidado
Redução de CO	Muitas camadas	Abaixo de μm	Folhas não oxidadas	Contaminação com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{S}$

2.3.2 Processo *Top-down*

Nos processos *top-down*, as folhas de grafeno ou de grafeno modificado são produzidas por separação/esfoliação da grafite ou derivados da grafite (como o óxido de grafite). A Tabela 2.2 mostra a contribuição de alguns pesquisadores (BHUYAN *et al.*, 2016).

Tabela 2.2 – Alguns métodos *top-down* de produção do grafeno (Adaptado de (BHUYAN *et al.*, 2016).

Método	Dimensões típicas		Vantagens	Desvantagens
	Espessura	Lateral		
Esfoliação micromecânica	Poucas camadas	µm a cm	Folhas de grafeno de tamanho grande e não modificadas	Produção em pequena escala
Sonicação direta da grafite	Mono e poucas camadas	µm e abaixo de µm	Grafeno não modificado, mais barato	Baixo rendimento; separação
Esfoliação eletroquímica / funcionalização do grafeno	Mono e poucas camadas	500–700 nm	Funcionamento e esfoliação de passo único; alta condutividade elétrica do grafeno funcionalizado	Produção em pequena escala
Tratamento ácido da grafite	Principalmente monocamada	300–900 nm	Grafeno não modificado; escalável	Uso de ácidos concentrados; remoção do ácido.

2.4 OBTENÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DE ÓXIDO DE GRAFITE

O óxido de grafite pode ser definido como um conjunto de folhas de grafeno funcionalizadas que são principalmente constituídas por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Este material é considerado um precursor do próprio grafeno. A estrutura do óxido de grafite é semelhante à da grafite diferindo apenas nos grupos funcionais oxigenados presentes no óxido, o que dá origem a uma maior distância entre as camadas de grafeno. (PEI e CHENG, 2012) Na sua rede hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 possuem grupos hidroxila e epóxido no plano "basal" e grupos carboxílico e carbonila nas bordas (SUK *et al.*, 2010).

A maioria dos métodos para a obtenção de grafeno produz apenas pequenas quantidades do material, embora sejam bastante eficientes e gerem um material de excelente qualidade, praticamente livre de defeitos, são insuficientes para a produção em larga escala e possuem alto custo de processamento (FERREIRA *et al.*, 2014).

A fonte mais abundante e de baixo custo para a obtenção de grafeno é a partir da grafite natural. A esfoliação química da grafite através da formação do óxido de grafite é uma rota altamente versátil e escalável, sendo muito estudada devido à alta produção de monocamadas de óxido de grafeno (EDA *et al.*, 2011). Os métodos conhecidos mais utilizados para a síntese de óxido de grafite são o método Brodie (BRODIE, 1859), o método Staudenmaier (STAUDENMAIER, 1899), o método Hofmann (HOFMANN e HOLST, 1939) e o método Hummers (HUMMERS e OFFEMAN, 1958), incluindo suas variações (formas modificadas e melhoradas). Nestes métodos, inicialmente, a grafite é quimicamente reagido com ácidos inorgânicos (HCl, H₂SO₄ e HNO₃, etc.) seguido pela intercalação de metais alcalinos (compostos de metal alcalino KClO₃, KMnO₄, NaNO₃, etc.) nas camadas gráficas que ajudam ainda mais na quebra de camadas gráficas em pequenos pedaços (SINGH *et al.*, 2016).

2.4.1 Método de oxidação de Brodie

A oxidação da grafite na presença de cloreto de potássio (KClO₃) e ácido nítrico fumegante foi desenvolvida por Brodie em 1859. Brodie foi o pioneiro que tratou o pó gráfico com KClO₃ em HNO₃ fumegante concentrado (BRODIE, 1859) e obteve um novo composto que mais tarde foi determinado como contendo carbono, oxigênio e hidrogênio, resultando em um aumento na massa total da grafite. Brodie isolou os cristais do material, mas os ângulos interfaciais da rede de cristal não podiam ser medidos através de goniometria reflexiva. Os tratamentos oxidativos sucessivos resultaram em um aumento adicional do teor de oxigênio, atingindo um limite após várias reações. Brodie descobriu que o material sintetizado é dispersável em água básica ou pura, mas não em meios ácidos, o que o levou a denominar o material como ácido gráfico. Após o aquecimento observou-se uma mudança na massa deste material devido à perda de ácido carbônico e óxido carbônico. Este método tem várias falhas, incluindo o tempo de reação longo, bem como a liberação de gases tóxicos durante a reação (SINGH *et al.*, 2016).

2.4.2 Método de oxidação de Staudenmaier

Uma das melhorias no trabalho de Brodie aconteceu em 1899 por Staudenmaier usando excesso de agente oxidante e ácido sulfúrico concentrado como aditivos extras (STAUDENMAIER, 1899). Staudenmaier melhora o procedimento de oxidação do método de Brodie adicionando múltiplas alíquotas de solução de cloreto de potássio na mistura reacional ao longo da reação e adicionando ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) para aumentar a acidez da mistura (SINGH *et al.*, 2016). Essas mudanças levaram a um óxido de grafite altamente oxidado em uma única etapa, não sendo mais necessário fazer reações de oxidação consecutivas para alcançar um alto teor de oxigênio, tornando o procedimento mais prático (MARCANO *et al.*, 2010).

2.4.3 Método de oxidação de Hofmann

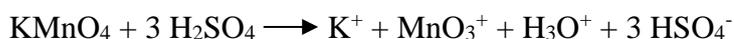
Em 1939, HOFMANN *et al.* (1939) usaram ácido sulfúrico concentrado em combinação com ácido nítrico concentrado e $KClO_3$ para a oxidação da grafite para a preparação de óxido de grafite (HOFMANN e HOLST, 1939).

O HNO_3 é um agente oxidante conhecido por reagir fortemente com superfícies de carbono aromático. Além disso, essa reação libera gases tóxicos como NO_2 (óxido nítrico) e N_2O_4 (peróxido de nitrogênio). Da mesma forma o $KClO_3$ é um forte agente oxidante, muito usado em materiais explosivos. O $KClO_3$ pode liberar o gás ClO_2 , que também é muito tóxico. Normalmente, o $KClO_3$ é uma fonte *in situ* de dióxigênio, que atua como a espécie reativa. Essas condições de reação estão entre as condições mais fortes conhecidas na época e continuam a ser uma das mais fortes utilizadas nos dias de hoje (DREYER *et al.*, 2010).

2.4.4 Método de oxidação de Hummers

Em 1958, HUMMERS *et al.* (1958) publicaram o método mais usado nos dias de hoje para a produção de óxido de grafite: a grafite é oxidada pelo tratamento com permanganato de potássio ($KMnO_4$) e nitrato de sódio ($NaNO_3$) em ácido sulfúrico

concentrado (MARCANO *et al.*, 2010). Esse é o método mais rápido e seguro para a produção de óxido de grafite. Apesar de o permanganato ser um oxidante muito usado, a espécie ativa é o heptaóxido de diamanganês (Mn_2O_7) que é formado a partir da reação do $KMnO_4$ com H_2SO_4 (MARCANO *et al.*, 2010).



Esquema 2.1 – Formação de heptaóxido de diamanganês (Mn_2O_7) a partir de $KMnO_4$ na presença de ácido forte. (DREYER *et al.*, 2010)

Os métodos acima citados para a oxidação da grafite envolvem a geração de gases tóxicos e explosivos, sendo o método de Hummers o único que não há a liberação de ClO_2 , mas libera os gases NO_2 e N_2O_4 . Esses métodos de síntese, que são os mais utilizados para a oxidação da grafite usando rotas químicas foram resumidos e são apresentados na Figura 2.6.

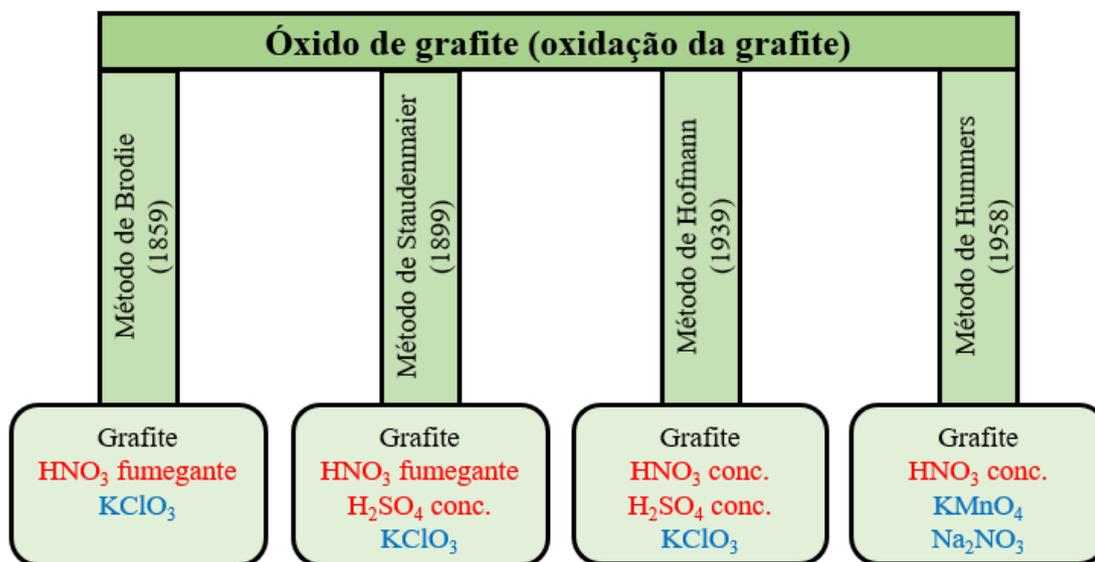


Figura 2.6 – Métodos de síntese de óxido de grafite com grafite, ácidos e produtos químicos oxidantes. (Adaptado de SINGH *et al.*, 2016)

2.4.5 Métodos de síntese melhorados

Existem outros métodos de síntese que são variações melhoradas dos métodos clássicos anteriormente citados. Um exemplo desses métodos melhorados para a preparação de óxido de grafite foi proposto por MARCANO *et al.* (2010). Neste procedimento, o processo de oxidação foi melhorado ao excluir o NaNO_3 , aumentando a quantidade de KMnO_4 e realizando a reação em uma mistura 9:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. Este método aumenta significativamente a eficiência da oxidação da grafite em óxido de grafite e também fornece uma quantidade maior de óxido de grafite em comparação com o método de Hummers. Esta técnica de oxidação também impediu a formação de gases tóxicos (como NO_2 e N_2O_4). Outro exemplo envolve a oxidação da grafite por peróxido de benzoíla (oxidante forte) a 110°C durante 10 minutos em um sistema aberto (SHEN *et al.*, 2009). Esta técnica fornece uma rota rápida e eficiente. CHEN *et al.* (2013) reportaram a síntese de óxido de grafite pelo método Hummers melhorado sem usar NaNO_3 . A grafite é oxidada em ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), permanganato de potássio (KMnO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Sendo o permanganato de potássio um oxidante forte, seu uso em uma maior quantidade e a eliminação do uso no NaNO_3 não diminui o rendimento do produto. No entanto, elimina a evolução dos gases tóxicos NO_2 e N_2O_4 e simplifica a eliminação de águas residuais devido à inexistência dos íons Na^+ e NO_3^- .

A compreensão da estrutura do óxido de grafite é importante antes de quaisquer modificações subsequentes do material. O óxido de grafite é composto principalmente de átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Apesar de o método de síntese ser conhecido há quase 150 anos, a estrutura química exata do óxido de grafite ainda é motivo de discussão. Várias estruturas foram propostas ao longo dos anos, como os modelos de Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima-Matsuo, Lorf-Klinowski, Dékány e Ajayan (CHUA e PUMERA, 2014).

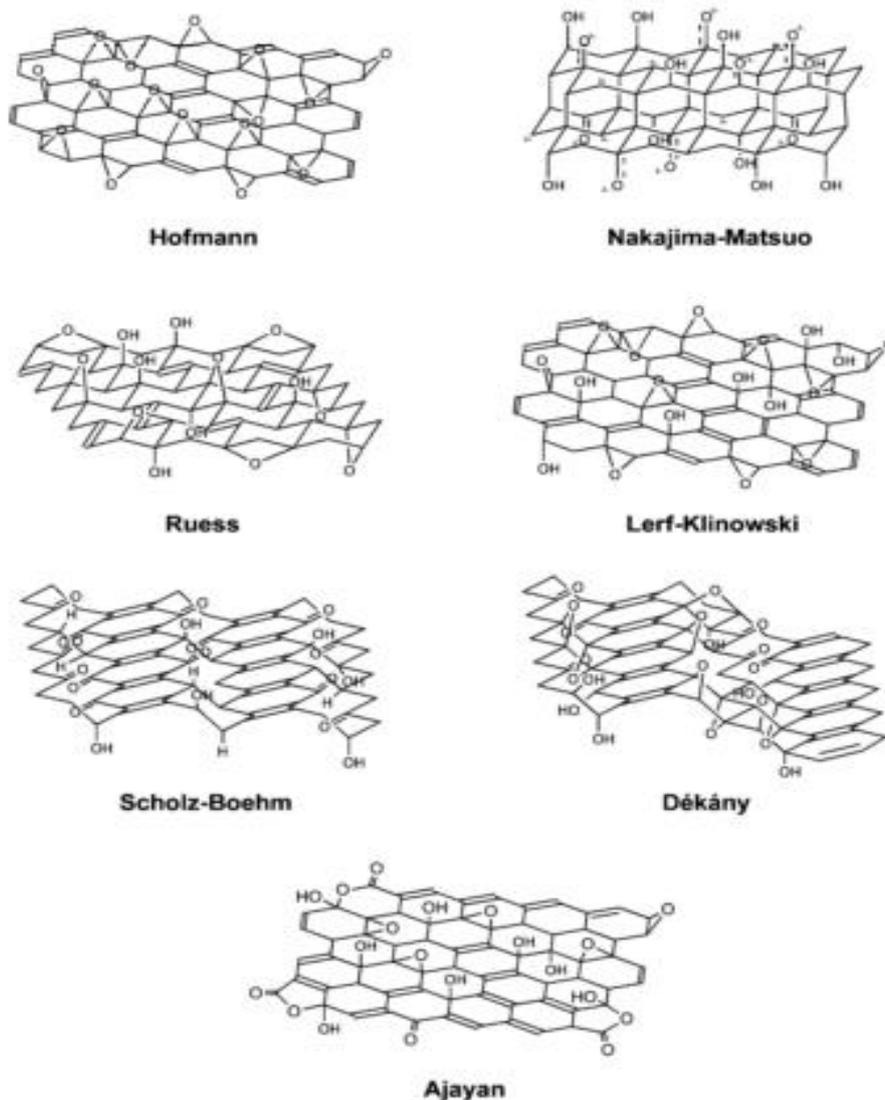


Figura 2.7 – Estruturas propostas para o óxido de grafite (CHUA e PUMERA, 2014).

A maioria dos modelos leva em consideração a existência de grupos hidroxila e/ou epóxi em maior concentração no plano basal. O modelo de Lerf-Klinowski coloca grupos de ácido carboxílico e/ou carbonila em torno da periferia das lâminas de grafeno. O modelo de Lerf-Klinowski é o mais citado nas publicações sobre a estrutura de óxido de grafite. De acordo com esse modelo, o carbono sp^2 da rede da grafite é fortemente perturbado e uma significativa fração desta rede de carbono é ligada a grupos hidroxila e epóxi. Menores quantidades de grupos carboxílico e/ou carbonila estão presentes para preencher as bordas das lâminas de grafeno (FIM, 2012).

As descobertas científicas em torno do óxido de grafite abrangem um longo período. Não se deve esquecer que, acima de tudo, o óxido de grafite é um material

intermediário muito importante para a produção do grafeno (CHUA e PUMERA, 2014). A Figura 2.8 mostra o esquema da síntese do grafeno a partir da grafite e seus principais intermediários:

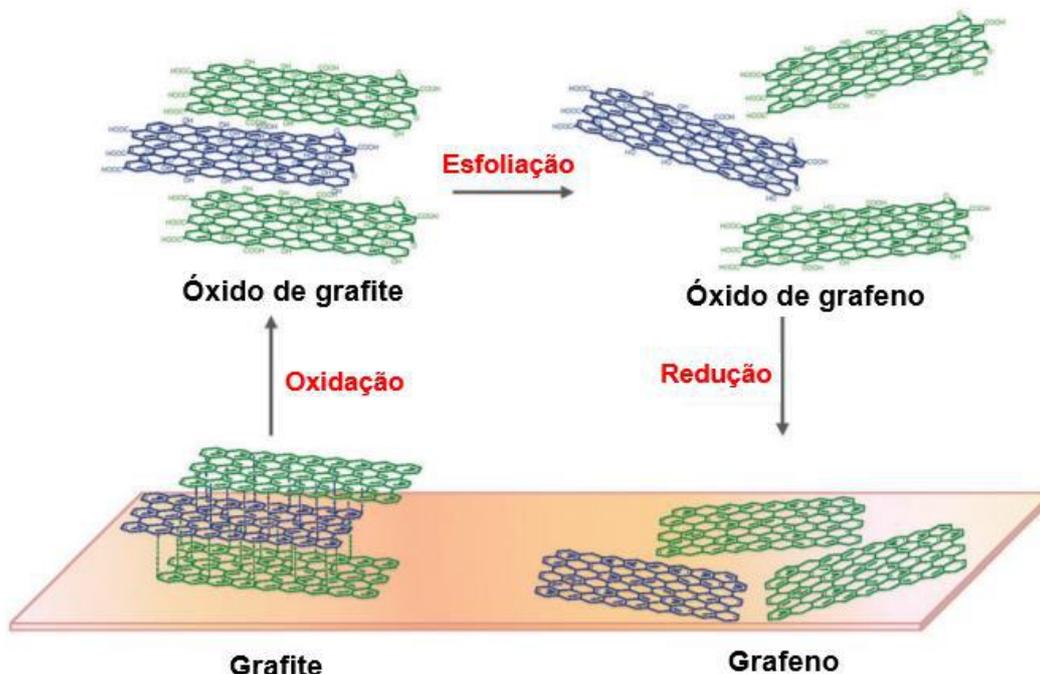


Figura 2.8 – Síntese do grafeno a partir da grafite (Adaptado de CHUA e PUMERA, 2014).

O tratamento da grafite ajuda a aumentar a distância entre as folhas de grafeno presentes na grafite para uma fácil esfoliação, uma vez que as folhas são mantidas por forças do tipo Van der Waals. Essa é uma rota *top-down*, e é a rota mais direta e a que oferece a oportunidade para a produção em grande escala de grafeno.

O óxido de grafite é visto como uma forma altamente oxidada da grafite, que retém a estrutura lamelar (multicamada) do seu precursor, embora com maior espaçamento devido à presença de grupos funcionais oxigenados. Com base no modelo de Lerf-Klinowski, que é o modelo mais citado na literatura com relação à estrutura do óxido de grafite, os grupos funcionais oxigenados englobam porções de grupos tais como hidroxila, epóxido, carbonila e carboxila. O plano basal do óxido de grafite é altamente povoado com hidroxilas e epóxidos enquanto a borda consiste principalmente em grupos carbonila e carboxílico. Esses grupos contendo oxigênio representam os defeitos

estruturais que levam o óxido de grafite a se desviar do estado do grafeno prístino (CHUA e PUMERA, 2014).

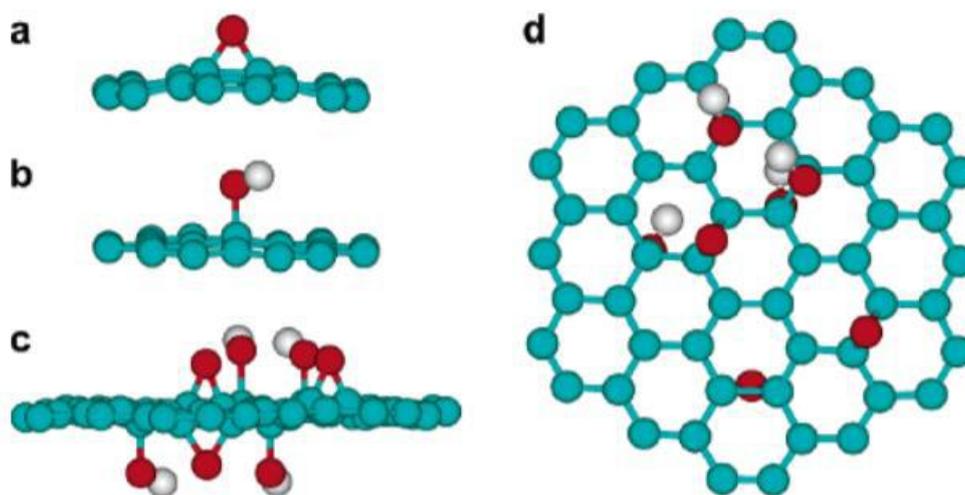


Figura 2.9 – a. Grupo epóxido. O átomo de oxigênio (em vermelho) está 0,19 nm acima da folha de carbono. b. Grupo hidroxila. O átomo de hidrogênio superior é 0,22 nm acima da folha de carbono. c. Vista de borda de uma folha de grafeno com grupos funcionais, como grupos epóxido e hidroxila em ambos os lados. d. Vista superior, de (c). Juntamente com a folha de carbono da espinha dorsal, os grupos funcionais constituem uma única camada de óxido de grafite com uma espessura de $\approx 0,78$ nm (SCHNIEPP *et al.*, 2006).

A correspondente forma esfoliada, o óxido de grafeno, é visto como outro intermediário importante entre grafite e grafeno. O óxido de grafeno é estruturalmente diferente, mas é quimicamente semelhante ao óxido de grafite. O óxido de grafeno mantém os grupos funcionais oxigenados do seu precursor, mas existe em grande parte como folhas de grafeno mono, bi ou com poucas camadas (CHUA e PUMERA, 2014). O óxido de grafite pode ser esfoliado por uma variedade de métodos. A esfoliação à base de solventes e técnicas de esfoliação térmica tem surgido como duas rotas preferidas para esta etapa. Na primeira rota, a natureza hidrofílica e o maior espaçamento interlamelar do óxido de grafite facilitam a esfoliação por métodos mecânicos, como o ultrassom e/ou agitação mecânica. Na segunda rota, o método utilizado é o tratamento térmico em temperaturas altas. Acredita-se que o rápido aquecimento provoca a liberação de pequenas moléculas como CO, CO₂ e água, o que aumenta a pressão interna da estrutura, forçando a separação das lâminas, produzindo um material com alta área de superfície específica e com baixa densidade (POTTS *et al.*, 2011).

Após a esfoliação, obtêm-se lâminas de grafeno funcionalizadas ou quimicamente modificadas. Como já foi mencionado, quimicamente o óxido de grafeno é semelhante ao óxido de grafite, mas estruturalmente não. Ao invés de manter uma estrutura de lâminas empilhadas, o óxido de grafeno é esfoliado em monolâminas ou poucas camadas de lâminas (DREYER *et al.*, 2010).

O óxido de grafite e o óxido de grafeno são materiais eletricamente isolantes. Isto ocorre porque os átomos de carbono na forma oxidada mudam de hibridização (passam de sp^2 para sp^3). Como a condutividade elétrica pode ser recuperada através da restauração da rede π , uma das reações mais importantes do óxido de grafeno é sua redução. O produto desta reação de redução recebeu vários nomes, incluindo: óxido de grafeno reduzido (OGR), óxido de grafeno quimicamente reduzido (OGQr) e grafeno (DREYER *et al.*, 2010).

Portanto, a redução do óxido de grafite visa à remoção dos grupos oxigenados ligados ao grafeno, com a remoção de outros defeitos de rede em escala atômica e é destinada a recuperar a rede π . Essas mudanças na estrutura resultam na recuperação da condutividade elétrica e outras propriedades do grafeno (PEI e CHENG, 2012).

2.5 REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

O processo de redução está entre as reações mais importantes do óxido de grafeno, até o momento, devido às semelhanças entre óxido de grafeno reduzido e grafeno prístino. A conversão química de óxido de grafeno é a rota mais óbvia e desejável (neste momento) para grandes quantidades de materiais semelhantes ao grafeno. Estes métodos de redução podem ser conseguidos através de *vias* de redução química e térmica. Tudo isso leva a produtos que se assemelham ao grafeno prístino em graus variados (alguns muito próximos), particularmente em termos de suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, bem como sua morfologia superficial (DREYER *et al.*, 2010).

2.5.1 Redução química

A redução química do óxido de grafeno é um excelente procedimento para obtenção de óxido de grafeno reduzido em grandes quantidades. A redução química baseia-se na elaboração de uma dispersão coloidal estável, seguida da redução, por uma variedade de meios químicos, das lâminas de grafeno esfoliadas (FIM, 2012).

A redução do óxido de grafite por hidrazina foi utilizada antes da descoberta do grafeno, enquanto que o uso de hidrazina para preparar grafeno derivado quimicamente foi relatado por STANKOVICH *et al.* (2007). Esses trabalhos abriram um caminho para a produção em massa de grafeno. A hidrazina foi aceita como um bom reagente químico para a redução de óxido de grafeno. A redução por hidrazina e seus derivados (hidrato de hidrazina e dimetil-hidrazina) é alcançado adicionando os reagentes líquidos a uma dispersão aquosa de óxido de grafeno, o que resulta em folhas aglomeradas à base de grafeno devido ao aumento da hidrofobicidade. Quando seco, pode-se obter um pó preto eletricamente condutor (STANKOVICH *et al.*, 2007).

Hidretos metálicos, hidreto de sódio, boro-hidreto de sódio (NaBH_4) e hidreto de alumínio e lítio são reagentes redutores fortes em química orgânica, mas tem uma reatividade muito forte com água, que é o principal solvente para a esfoliação e dispersão de óxido de grafeno (PEI e CHENG, 2012). SHIN *et al.* (2009) em seu trabalho demonstraram que o boro-hidreto de sódio (NaBH_4) é mais eficaz do que a hidrazina como redutor do óxido de grafeno. Embora seja hidrolisado lentamente pela água, o seu uso é cineticamente lento o suficiente para que a solução recém-formada funcione efetivamente para a redução. Uma vez que a NaBH_4 é mais eficaz na redução das espécies $\text{C}=\text{O}$, mas tem uma eficiência baixa a moderada na redução de grupos epóxido e ácidos carboxílicos, os grupos de álcool permanecem após a redução (PEI e CHENG, 2012). A fim de se melhorar o processo, GAO *et al.* (2009) propuseram um processo de desidratação adicional usando ácido sulfúrico concentrado (98% H_2SO_4) a 180°C após redução por NaBH_4 para melhorar ainda mais o efeito de redução.

Diversos agentes redutores orgânicos e inorgânicos como fenil-hidrazina, hidrato de hidrazina, ácido ascórbico, glicose, hidroxilamina, hidroquinona, aminoácidos,

soluções fortemente alcalinas e uréia foram exploradas para a redução química do óxido de grafeno.

2.5.2 Redução por micro-ondas e fotoredução

O aquecimento por micro-ondas é amplamente utilizado para a esfoliação e redução de materiais precursores grafíticos. Com os tratamentos de micro-ondas, a preparação de grafeno pode ser realizada por redução em estado sólido do óxido de grafite seco, a redução do óxido de grafite em suspensão ou pelo aquecimento de compostos intercalados de grafite. A síntese e redução de óxido de grafeno, usando aquecimento não convencional, como radiação por micro-ondas e foto radiação é um método rápido e eficiente em termos energéticos (SINGH *et al.*, 2016).

Este tipo de técnica pode proporcionar um aumento significativo na transferência de energia diretamente para os reagentes, o que provoca um aumento instantâneo da temperatura interna. O aumento da temperatura interna instantânea pode encurtar o tempo de reação significativamente e melhora a eficiência da reação. Além disso, devido à diferença nas constantes dielétricas do solvente e do reagente, o aquecimento dielétrico seletivo proporciona um aprimoramento significativo na transferência de energia direta para os reagentes, o que provoca um aumento instantâneo da temperatura interna e assim a redução do óxido de grafeno (HASSAN *et al.*, 2009).

A redução fototérmica e fotoquímica de óxido de grafeno, é uma abordagem aditiva livre, fácil, limpa e versátil para a sua redução. O óxido de grafeno reduzido de alta qualidade foi preparado irradiando luz solar, luz ultravioleta e laser excêntrico KrF em óxido de grafeno (RAO *et al.*, 2010).

2.5.3 Redução por fotocatalisador

Os grupos funcionais em anexo nas superfícies do óxido de grafeno podem ser removidos com a ajuda de um fotocatalisador como TiO_2 que o transforma em óxido de grafeno reduzido. KAMAT *et al.* (2008) relataram um método de redução fotocatalítica

fácil para o óxido de grafeno em temperatura ambiente usando TiO_2 e ZnO como fotocatalisadores. O óxido de grafeno sofre redução quando aceita elétrons do TiO_2 e ZnO excitados. Como o TiO_2 e ZnO possuem banda de condução altamente negativas, por excitação com irradiação UV, a transferência de elétrons fotogerados de suas bandas de condução para o óxido de grafeno ocorre de forma eficiente. Vários grupos também exploraram os compostos de grafeno- TiO_2 em fotocatalise e células solares sensibilizadas por corantes. No entanto, a aplicabilidade desta redução fotocatalítica do óxido de grafeno ainda não foi comprovada em um contexto mais amplo da fotocatalise (NG *et al.*, 2010).

2.5.4 Redução isotérmica/ hidrotérmica

A redução do óxido de grafeno através da *via* isotérmica ou hidrotérmica geralmente ocorre em baixa temperatura e em alta pressão e é um método importante na síntese e redução de grafeno. Os processos podem ser definidos como reações químicas ou transformações em um solvente sob condições supercríticas ou perto do domínio pressão-temperatura resultante do aquecimento (DEMAZEAU, 1999).

Em um recipiente selado, a redução ocorre através de processos envolvendo química superficial, aumentando a reatividade sob condições de alta pressão e a temperaturas moderadas. ZHOU *et al.* (2009) relataram que a água supercrítica desempenha o papel de agente redutor em condições hidrotérmicas e oferece alternativas de química verde aos solventes orgânicos. Este resultado mostra que a água supercrítica remove os grupos funcionais ligados ao óxido de grafeno e recupera as estruturas aromáticas da rede de carbono.

2.5.5 Redução térmica

A redução térmica do óxido de grafeno ou óxido de grafite é um passo importante na síntese de muitos materiais e dispositivos à base de grafeno. A atmosfera em que é feita a redução térmica também é importante para a redução. Este tipo de redução é composta pela remoção de múltiplos passos induzida por energia térmica de moléculas

de água intercaladas e grupos carboxila, hidroxila e epóxi, e usualmente realizada no vácuo, ou em atmosfera inerte ou de redutora (SINGH *et al.*, 2016).

Na redução química as folhas individuais de óxido de grafeno na fase de solução são quimicamente reduzidas pela base química forte. Já na redução térmica, o aquecimento rápido do óxido de grafeno em alta temperatura esfolia sob a forma de materiais de carbono porosos e converte em grafeno com menos quantidade de grupos funcionais oxigenados. A esfoliação ocorre pela liberação repentina de gases como CO e CO₂, que provém dos espaços entre as folhas de grafeno durante o aquecimento rápido do óxido de grafite. O aquecimento rápido faz com que o oxigênio dos grupos funcionais anexados em um plano de carbono se decomponha em gases que criam uma pressão interna enorme entre as camadas de carbono empilhadas, forçando a sua separação (SINGH *et al.*, 2016). Com base na equação de estado, uma pressão de 40 MPa é gerada em 300 °C, enquanto que 130 MPa são gerados em 1000 °C. A avaliação da constante Hamaker prevê que uma pressão de apenas 2,5 MPa é suficiente para separar duas folhas de óxido de grafite empilhadas (SCHNIEPP *et al.*, 2006).

Cerca de 30% da perda de peso é associada à decomposição dos grupos oxigenados e evaporação de água. Essa decomposição pode ser responsável pelos defeitos estruturais que podem surgir, prejudicando a planaridade das lâminas de grafeno. Além disso, os defeitos inevitavelmente afetam as propriedades eletrônicas do material resultante, diminuindo o comprimento do caminho para o transporte de elétrons e introduzindo sítios de dispersão. No entanto, a redução térmica é eficiente como método de redução e restauração dos planos da estrutura eletrônica (SCHNIEPP *et al.*, 2006).

Uma consequência desses defeitos é deixar as lâminas enrugadas. Na Figura 2.10 podemos ver uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do óxido de grafeno reduzido. Esse enrugamento é atribuído à ruptura da estrutura planar das camadas de carbono sp^2 pela introdução do carbono hibridizado sp^3 pelo processo de oxidação e redução, conforme explicado anteriormente (FIM, 2012).

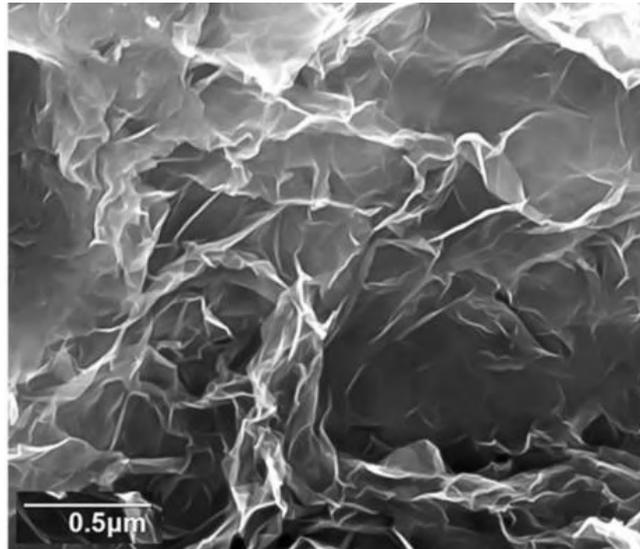


Figura 2.10 – Imagem de MEV do óxido de grafeno termicamente reduzido. (ABDOLHOSSEINZADEH *et al.*, 2015)

2.6 PRINCIPAIS APLICAÇÕES PARA O GRAFENO

O grafeno possui propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas e mecânicas únicas. Além disso, dada a sua grande área específica, boa biocompatibilidade e alta capacidade de adsorção, o grafeno e seus derivados podem ser utilizados como substratos valiosos para interagir com várias espécies. Esses compósitos podem então ser usados em uma ampla gama de áreas como separação, ambiental, dispositivos de memória, transistores, eletrodos condutores transparentes, modulador ópticos, espectroscopia Raman de superfície melhorada, sensores, células solares sensibilizadas com corantes (DSSC), supercapacitores, baterias, células de combustível, catálise e até medicina (HU *et al.*, 2017).

Dada a enorme atenção inspirada nas propriedades e aplicações potenciais de materiais à base de grafeno, o número de publicações aumentou exponencialmente nos últimos anos. Apesar da existência de várias revisões que destacam as propriedades físicas, químicas e mecânicas únicas do grafeno, apenas um número muito limitado lidam com a aplicação desses materiais em catálise (MACHADO e SERP, 2012).

O grafeno puro, uma monocamada com estrutura hexagonal perfeita, é uma superfície quimicamente inerte, contudo perturbações na sua estrutura hexagonal perfeita

promovem a atividade catalítica devido à mudança na densidade de estados, tais como bordas e defeitos, impurezas e grupos funcionais (DENG *et al.*, 2016). O grafeno possui várias vantagens sobre os outros alótropos de carbono para o desenvolvimento de novos catalisadores. Primeiro, o grafeno possui alta área específica, sendo duas vezes maior do que as de nanotubos de carbono de paredes simples e muito maiores do que a maioria dos carvões ativados. Essas características de estrutura tornam o grafeno altamente desejável para a aplicação potencial como um suporte para o catalisador (BAI e SHEN, 2012). Além disso, a estrutura conjugada local fornece ao grafeno uma capacidade de adsorção aprimorada em relação aos substratos na reação catalítica (ZHANG *et al.*, 2012). Em segundo lugar, os materiais a base de grafeno como, por exemplo, o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido podem ser obtidos a um custo relativamente baixo em grande escala, utilizando grafite, óxido de grafite e seus derivados como materiais de partida. Em terceiro lugar, a mobilidade eletrônica superior do grafeno facilita a transferência de elétrons durante as reações catalíticas, melhorando sua atividade catalítica. Finalmente, o grafeno também possui altas estabilidades químicas, térmicas, ópticas e eletroquímicas, o que pode melhorar a vida útil dos catalisadores (HUANG *et al.*, 2012).

Apesar de todas as propriedades e vantagens enumeradas anteriormente, ainda são poucos os trabalhos publicados em que se utilizam o grafeno como suporte em catálise heterogênea. Isso ocorre, muito provavelmente, porque sua síntese em grande escala com alta qualidade e espessura de camada controlável, a um custo relativamente baixo, ainda representam um grande desafio a ser superado (MACHADO e SERP, 2012). Além disso, os mecanismos e o papel exato do grafeno nas reações ainda não estão bem esclarecidos (HU *et al.*, 2017). Portanto, diversas pesquisas estão sendo realizadas para aumentar a eficácia, diminuir os custos de produção e para avaliar a influência do uso do grafeno nas reações catalíticas.

2.7 MATERIAIS DE CARBONO COMO SUPORTE PARA CATALISADORES

Os suportes constituídos por nanomateriais de carbono tem atraído bastante atenção no meio científico. Tais compostos têm sido utilizados devido as suas propriedades diferenciadas, tais como: resistência à tensão, alta área específica,

estabilidade térmica, fácil recuperação e reciclagem. Os compostos de carbono são resistentes tanto em meios ácidos como básicos, devido essencialmente à possibilidade de funcionalização com heteroátomos em sua superfície. A funcionalização também proporciona a vantagem de possibilitar aos compostos de carbono que modifiquem as propriedades químicas da superfície, do controle da polaridade e do caráter hidrofóbico do material. Tais suportes, em geral, são mais baratos do que os suportes de catalisadores convencionais. A combinação desse tipo de suporte em catalisadores heterogêneos possui vantagens em relação aos suportes tradicionais. A presença de suportes de carbono em catalisadores heterogêneos pode induzir a interação da fase ativa com o suporte (JULKAPLI e BAGHERI, 2015).

Nanopartículas metálicas suportadas em grafeno podem exibir não apenas as propriedades únicas das nanopartículas metálicas e do grafeno, mas também novas propriedades físicas e químicas devido à interação entre eles. Além de melhorar as propriedades do grafeno, a incorporação de nanopartículas podem atuar evitando a agregação das folhas de grafeno (KHAN *et al.*, 2015).

JULKAPLI e BAGHERI (2015) destacam algumas limitações que os materiais de carbono têm apresentado como suporte, entre elas: apesar da estabilidade térmica dos materiais de carbono, há uma limitação no uso desses materiais em condições muito severas, como hidrogenação em temperaturas maiores do que 500 °C ou oxidação acima de 300 °C; a alta área específica pode ser limitada se as estruturas de microporos são estreitas e inacessíveis às moléculas reagentes; a decomposição do suporte pode levar à sinterização das fases ativas do catalisador, reduzindo sua dispersão.

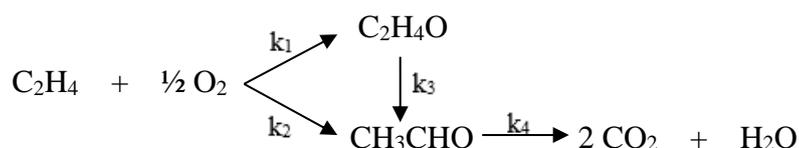
2.8 PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE ETILENO

O óxido de etileno foi inicialmente preparado em 1859, utilizando-se uma reação entre o hidróxido de potássio e a etilenocloridrina (KIRK-OTHMER, 2007). A utilização da molécula de óxido de etileno para fins industriais data do período da Primeira Guerra Mundial, que representa também o nascimento da indústria petroquímica. Durante esse período, marcado por uma série de inovações na Indústria Petroquímica, o etileno, gerado em pequenas escalas de produção, apresentava um grande interesse, por ser uma das

principais matérias primas utilizadas na produção de gás mostarda (RIBEIRO, 2013). A partir deste período, o óxido de etileno passou a ser produzido por duas rotas: etilenocloridrina e oxidação direta (KIRK-OTHMER, 2007).

2.8.1 Mecanismo de reação de formação do óxido de etileno

O etileno, na presença de oxigênio, possibilita a ocorrência de quatro diferentes tipos de reação, conforme mostrado no Esquema 2.2.



Esquema 2.2 – Reações propostas para a oxidação do etileno (OZBEK *et al.*, 2011).

A reação de formação do acetaldeído age como um intermediário instável, levando à oxidação total. As reações de formação do óxido de etileno (k_1), oxidação direta ao acetaldeído (k_2) e a oxidação total (k_4) são catalisadas pela prata. Já a reação de isomerização do óxido de etileno à acetaldeído (k_3) ocorre predominantemente na superfície do suporte (OZBEK *et al.*, 2011).

Não existe um único mecanismo que explique totalmente o comportamento das reações listadas no Esquema 2.2. Caminhos diferentes de reação até a obtenção dos produtos desejados são mostrados em estudos sobre o tema, sendo que as principais divergências estão relacionadas a compreender quais espécies de oxigênio adsorvido interagem com o etileno durante o processo de formação do óxido de etileno (RIBEIRO, 2013).

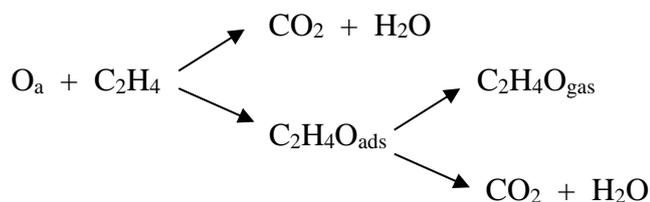
No processo de obtenção do óxido de etileno, a prata exhibe propriedades catalíticas únicas na oxidação do etileno ao óxido de etileno preferencialmente à oxidação completa, podendo atingir seletividades moderadas em catalisadores não promovidos. A produção do óxido de etileno sobre a prata ocorre entre 180 e 300 °C e pode ser considerada como um processo de duas etapas, sendo a primeira a ativação do oxigênio

molecular adsorvido na superfície da prata e, a segunda, a transferência do átomo de oxigênio à molécula de etileno (JARGENSEN, 1990). O rendimento na produção do óxido de etileno está diretamente relacionado à interação entre a prata e o oxigênio, que pode ser adsorvido pela prata em forma molecular ou atômica, dependendo de fatores como a temperatura, pressão, material de suporte e teor de metal (KHASIN, 2008).

As primeiras investigações sistemáticas do mecanismo da oxidação do etileno na superfície da prata levaram em consideração, principalmente, qual a espécie de oxigênio é ativa para a oxidação parcial do etileno. Inicialmente, estudos cinéticos concluíram que a forma molecular seria a mais ativa. No entanto, mais tarde foi observado que a espécie atômica era mais favorável à oxidação total do etileno. Dentre os inúmeros estudos propostos na literatura, serão apresentados alguns dos mecanismos mais aceitos.

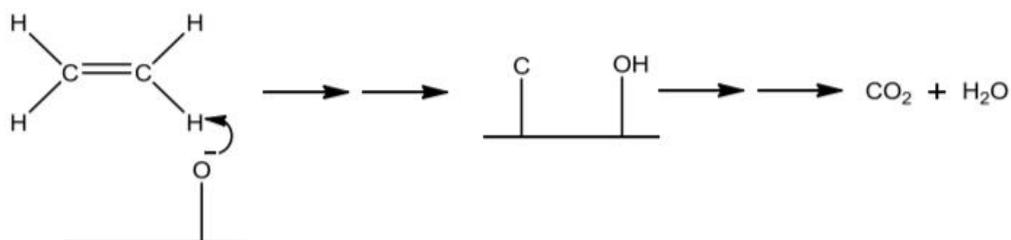
2.8.1.1 Mecanismo eletrofílico-nucleofílico

GRANT e LAMBERT (1985) mostraram em seu trabalho que apesar de o oxigênio molecular estar presente na superfície do catalisador, não reagiu com o etileno para a formação do óxido de etileno, contrariando os estudos de mecanismos que precederam este trabalho. Além disso, o trabalho de Grant e Lambert foi um dos primeiros experimentos a indicar que a presença de oxigênio subsuperficial (dissolvido) é necessária para a adsorção do oxigênio capaz de formar o óxido de etileno. De acordo com os autores, o oxigênio dissolvido torna a superfície ativa para a reação de oxidação à óxido de etileno, mas também aumenta a atividade para a formação do CO₂, a qual está associada à oxidação consecutiva do óxido de etileno. Além disso, o oxigênio subsuperficial pode participar diretamente na produção de CO₂, mas não da formação de óxido de etileno, já que o rendimento dessa reação continua a aumentar mesmo após o consumo do oxigênio atômico O_a. O esquema geral das reações propostas no trabalho de Grant e Lambert é mostrado no Esquema 2.3.



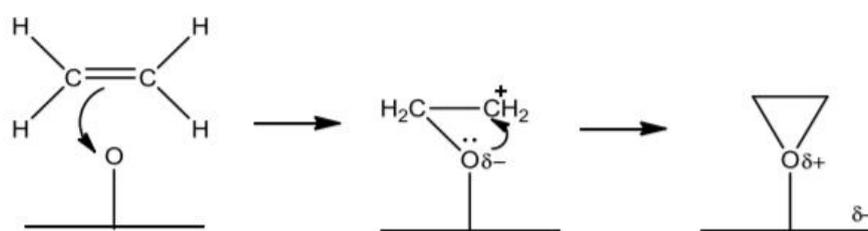
Esquema 2.3 – Esquema geral das reações proposto por Grant e Lambert (Adaptado de GRANT e LAMBERT, 1985).

Nesse mecanismo, a reação de oxidação total ocorre através da remoção progressiva dos átomos de hidrogênio fracamente ácidos pelas espécies básicas O_a , assumindo que esse processo envolva a interação com uma molécula $\text{Ag}^{\delta+}$ - etileno adsorvida. O Esquema 2.4 representa o mecanismo de oxidação total.



Esquema 2.4 – Mecanismo da reação de oxidação total (GRANT e LAMBERT, 1985).

A reação de oxidação seletiva resulta de um ataque eletrofílico da ligação π do etileno ao oxigênio atômico O_a .



Esquema 2.5 – Mecanismo da reação de oxidação do etileno à óxido de etileno (GRANT e LAMBERT, 1985).

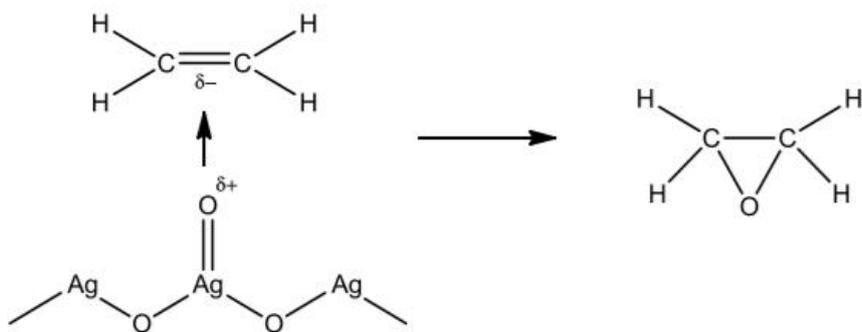
A competição entre ambas as reações de oxidação é controlada pela carga efetiva do átomo de O_a : a oxidação total é iniciada por transferência de carga do oxigênio atômico para o etileno, enquanto que na oxidação parcial ocorre o inverso. Sendo assim, quanto menor a carga eletrônica do oxigênio atômico, ou seja, quanto maior a eletrofilicidade, mais favorável será a reação de oxidação parcial. O efeito do oxigênio subsuperficial

agora pode ser explicado: o oxigênio mássico compete com o atômico na retirada de elétrons do metal. Dessa forma, a carga negativa do oxigênio atômico é reduzida fazendo com que a reação de oxidação parcial consiga competir com a oxidação total.

2.8.1.2 Mecanismo de modificação com oxigênio subsuperficial

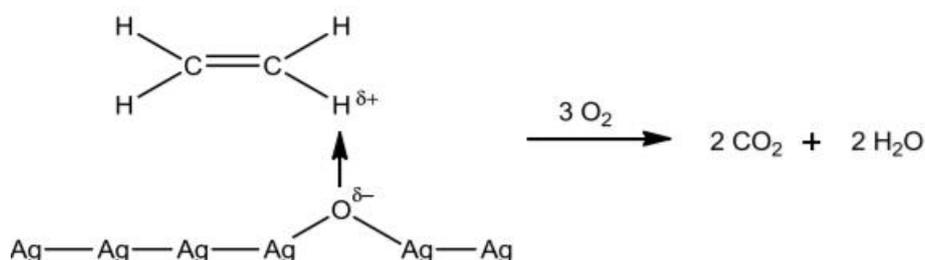
VAN SANTEN e KUIPERS (1987) propuseram um mecanismo baseado em dados de adsorção de oxigênio em monocristais de prata e excluíram completamente o conceito da participação do oxigênio molecular na reação de oxidação parcial do etileno. De acordo com os autores, uma fase superficial do óxido AgO, na qual podem ser encontradas espécies Ag^+ , é formada sob condições catalíticas. A presença dessa camada subsuperficial de átomos eletronegativos é um pré-requisito para a criação de sítios onde átomos de oxigênio eletrofílicos são adsorvidos. O oxigênio subsuperficial possui um efeito ativador sobre o oxigênio nucleofílico, em uma superfície de prata, tornando-o eletrofílico através da remoção de elétrons.

No esquema 2.6 está mostrado o mecanismo de reação proposto por VAN SANTEN e KUIPERS (1987), onde a reação de oxidação parcial ocorre a partir do oxigênio eletrofílico, ligado fracamente ao átomo de prata com alta carga positiva. Um dos átomos de carbono é atacado eletrofilicamente por esse átomo de oxigênio eletrofílico. Como resultado ocorre a transferência de carga do etileno para a superfície do AgO.



Esquema 2.6 – Mecanismo de oxidação parcial do etileno proposto por Van Santen e Kuipers (Adaptado de VAN SANTEN e KUIPERS, 1987).

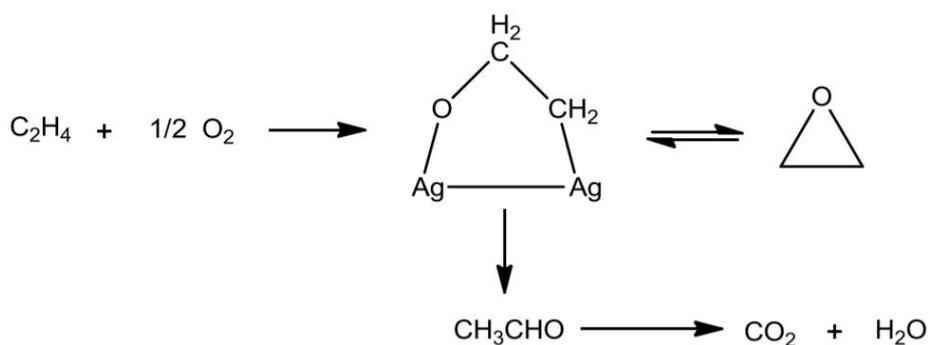
A etapa limitante da reação não seletiva do etileno é a ruptura da ligação C-H. No Esquema 2.7 está representado o mecanismo de oxidação total, que é iniciada pela reação preferencial do oxigênio ligado fortemente a íons de prata (Ag^+) com um dos átomos de hidrogênio da molécula de etileno.



Esquema 2.7 – Mecanismo de oxidação total do etileno proposto por Van Santen e Kuipers (Adaptado de VAN SANTEN e KUIPERS, 1987).

2.8.1.3 Mecanismo do complexo do oxametalo-ciclo (OMC)

Tradicionalmente, acreditava-se que a oxidação parcial do etileno era triangular, com o etileno e o óxido de etileno contribuindo para a produção do CO_2 (OYAMA, 2008). LINIC e BARTEAU (2003) realizaram estudos extensos sobre a cinética e mecanismo da reação. Com base em cálculos espectroscópicos e quânticos, os autores apresentaram fortes evidências de um oxametalo-ciclo (OMC) na superfície como intermediário chave na reação. Acredita-se que o intermediário reaja por duas *vias*, uma *via* seletiva na formação e liberação de óxido de etileno e uma *via* não seletiva que resulta na formação de acetaldeído e, portanto, de CO_2 . A reação proposta a partir do intermediário OMC está representada no Esquema 2.8.



Esquema 2.8 – Esquema geral da reação de oxidação do etileno a partir do intermediário OMC (Adaptado de OYAMA, 2008).

As características essenciais do mecanismo podem ser representadas por quatro etapas (LINIC & BARTEAU, 2003).



Onde:

* - indica locais vazios ou intermediários adsorvidos;

$\xrightarrow{\bullet}$ - indica um etapa determinante da taxa;

\rightleftharpoons - indica reversibilidade.

O mecanismo envolve a adsorção dissociativa de oxigênio, adsorção de etileno, uma reação superficial entre o etileno adsorvido e o oxigênio adsorvido para formar a espécie $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^*$, que denota o oxametalciclo, e finalmente uma etapa de reação/dessorção, onde o oxametalciclo forma óxido de etileno liberado para a fase gasosa (OYAMA, 2008).

LINIC e BARTEAU (2003) e STEGELMANN *et al.* (2004) desenvolveram modelos cinéticos para descrever o processo. O mecanismo tem duas etapas cineticamente significativas, a adsorção de oxigênio e a reação superficial para formar o oxametalciclo. A etapa que controla a taxa de reação é limitada pelas condições reacionais utilizadas no processo. Em condições em que a alimentação é rica em etileno, a etapa limitante é a adsorção do oxigênio e a taxa aumenta de acordo com o aumento da pressão parcial do etileno, e a seletividade ao óxido de etileno aumenta. O etileno se comporta como um sítio bloqueador, agindo também na reação de combustão completa, inibindo-a (OYAMA, 2008). Na presença de cargas enriquecidas com oxigênio, a etapa limitante é a reação de formação do OMC e um aumento da taxa de reação é observado aumentando-se a pressão parcial do etileno. A pressão parcial do oxigênio tem um efeito acentuado em ambas as taxas de reação e seletividade. Esse fato foi atribuído à formação do oxigênio subsuperficial, que reduz tanto a energia de ativação para a adsorção de O_2 quanto para a decomposição do OMC à acetaldeído (XU *et al.*, 2005).

OZBEK *et al.* (2011) ressaltaram em seu trabalho que a formação do OMC na superfície da prata oxidada é mais estável do que na superfície metálica. Isso ocorre porque os dois íons parcialmente positivos da prata na superfície do óxido são mais eletrofílicos, promovendo assim a adsorção mais intensa do etileno.

Apesar de existirem na literatura inúmeros trabalhos experimentais e teóricos baseados no estudo do mecanismo da reação de oxidação parcial do etileno, não há um mecanismo inteiramente consistente e aceito.

2.8.2 Efeito da natureza do metal

A prata, junto com o cobre e o ouro, pertence ao grupo 11 da tabela periódica. O tipo de adsorção do oxigênio na superfície dos metais deste grupo lhes concede características especiais para o desenvolvimento de reações de oxidação parcial (LIU *et al.*, 2008).

A prata é o metal mais eficiente para ser usado como catalisador na reação de oxidação parcial do etileno (OZBEK *et al.*, 2011). A singularidade da prata é explicada em relação à seletividade inicial da reação, que é determinada pela interação entre a superfície do metal e o oxigênio adsorvido e pela fraca habilidade do catalisador em ativar a ligação C-H do etileno.

BAL'ZHINIMAEV (1999) enumerou diversas características peculiares da prata relacionadas as suas propriedades eletrônicas e estruturais. Essas propriedades podem ser afetadas por uma mudança no tamanho das partículas de prata. Mudanças no estado de valência e o aparecimento de defeitos na superfície da prata podem ser observados pelo aumento da energia de ativação provocado por uma diminuição no tamanho destas partículas.

A prata pode quimissorver dissociativamente o oxigênio molecular para formar uma camada de óxido de prata superficial. É necessário que haja cátions de prata (Ag^+) na superfície do catalisador para a fixação do etileno e, para ocorrer a oxidação parcial,

que estes cátions estejam localizados junto aos defeitos da rede cristalina onde estão as espécies de oxigênio eletrofílico. Já as espécies de oxigênio nucleofílico, responsáveis pela reação de oxidação total, estão localizadas nas superfícies metálicas planas (BAL'ZHINIMAEV, 1999).

A prata pode gerar oxigênio eletrofílico, o qual é necessário para a oxidação parcial do etileno. A característica estrutural distinta da prata está na sua habilidade de formar defeitos em sua fase cristalina com uma densidade eletrônica diminuída. Como resultado, o oxigênio adsorvido se transforma facilmente no seu estado eletrofílico e forma estruturas específicas do tipo óxidas, localizadas próximo às fronteiras das camadas de prata (AMORIM DE CARVALHO *et al.*, 2007).

Estudos recentes propuseram que óxidos superficiais são a fase ativa para a reação de oxidação parcial do etileno e mostraram que a presença desse oxigênio subsuperficial aumenta a seletividade do catalisador. FELLAH *et al.* (2011) mostraram que a natureza eletrofílica dos átomos de oxigênio na superfície do Ag_2O (001) faz deles muito seletivos à reação de oxidação parcial.

Alguns autores estudaram a atividade de catalisadores bimetálicos de prata e cobre, em comparação a catalisadores de prata pura, com relação à atividade e seletividade para a oxidação parcial do etileno. JANKOWIAK e BARTEAU (2005) mostraram que catalisadores bimetálicos de prata-cobre oferecem seletividade melhorada para a oxidação parcial do etileno em comparação aos catalisadores contendo somente prata. O aumento na atividade foi atribuído a um aumento na taxa de dissociação de oxigênio na superfície do catalisador, devido à diminuição da barreira de ativação da adsorção do oxigênio causada pela adição do cobre. PICCININ *et al.* (2010) mostraram que o catalisador de prata e cobre na sua forma oxidada (AgO-CuO) tem a seletividade aumentada para a reação de oxidação parcial do etileno, quando comparados ao catalisador de prata puro, uma vez que as espécies de oxigênio ativas, em vez dos átomos de oxigênio quimissorvidos na superfície metálica, são os átomos de oxigênio que fazem parte da camada de óxido.

2.8.3 Efeito do tipo de suporte

Diversos estudos têm demonstrado que a natureza do material utilizado como suporte afeta significativamente a conversão do reagente e a seletividade dos produtos, conferindo também diferentes propriedades de desativação e estabilidade térmica ao catalisador (FONTANA, 2009).

A natureza do suporte pode influenciar tanto na dispersão metálica quanto na distribuição dos tamanhos de partícula de prata. Um alto grau de dispersão do metal pode geralmente ser obtido através do uso de um suporte de elevada área específica. Outro fator importante é a existência de evidências na literatura que indicam que a reação de formação do acetaldeído, que leva à oxidação total, é sensível à acidez do suporte catalítico.

A influência do suporte neste processo é significativa para a reação secundária, na qual o óxido de etileno se decompõe em CO_2 . Cada suporte óxido apresenta uma configuração específica do oxigênio na sua rede cristalina, capaz de afetar a eletronegatividade do oxigênio adsorvido, favorecendo a adsorção de átomos de oxigênio com caráter nucleofílico ou eletrofílico. MILLAR *et al.* (1995) demonstraram mediante análises de microscopia Raman *in situ* que as espécies $\text{Ag}=\text{O}$ eletrofílicas são responsáveis pela oxidação parcial do etileno enquanto as espécies nucleofílicas conduzem à oxidação total do hidrocarboneto.

SEYEDMONIR *et al.* (1990) obtiveram seletividades de 10% em óxido de etileno utilizando catalisadores de prata suportada em TiO_2 e $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; enquanto que catalisadores à base de prata suportados em SiO_2 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possibilitaram a obtenção de seletividades de até 65%. Esta diferença foi atribuída à dispersão das partículas de prata sobre cada suporte e à influência dos mesmos no avanço da oxidação do óxido de etileno a CO_2 . Outros materiais tais como nanoestruturas de carbono (XU *et al.*, 2006) e de estruturas mesoporosas (JUNG *et al.*, 2000) têm sido testados como suportes da prata para catalisar a oxidação parcial do etileno, porém, a seletividade a óxido de etileno não foi favorecida.

A reação de oxidação parcial do etileno depende de vários fatores: da temperatura de reação; do teor de prata; do tamanho do cristalito de prata; da área específica e da acidez do suporte. A atividade do catalisador parece ser influenciada diretamente pelo suporte utilizado. Conforme CHONGTERDTONSKUL *et al.* (2012) reportaram, ainda existem catalisadores muito promissores na obtenção do óxido de etileno para serem investigados. Por estes motivos, ainda existe uma grande motivação em desenvolver novos catalisadores com suportes diferentes na tentativa de obter um melhor desempenho catalítico para a oxidação parcial do etileno.

3. Materiais e Métodos

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Gases

- Ar sintético A.P. (Linde gás);
- Etileno quimicamente puro A.P. (Linde gás);
- Hélio A.P. (Linde gás);
- Mistura 5% (v/v) O₂/He A.P. (Linde gás);
- Nitrogênio A.P. (Linde gás).

3.1.2 Reagentes

- Ácido clorídrico P.A. (HCl) (VETEC, 37% de pureza);
- Ácido sulfúrico P.A. (H₂SO₄) (VETEC, 95-99% de pureza);
- Grafite em pó (Nacional de grafite LTDA);
- Nitrato de cobre II trihidratado P.A. (CuN₂O₆.3H₂O) (VETEC, 99% de pureza);
- Nitrato de prata P.A. (AgNO₃) (VETEC, 99,8% de pureza);
- Peróxido de hidrogênio P.A. (H₂O₂) (VETEC, 30%);
- Permanganato de potássio (KMnO₄) (SIGMA-ALDRICH, 97% de pureza).

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 Síntese do suporte

3.2.1.1 Síntese do óxido de grafite

O óxido de grafite (OG) foi sintetizado com base no método de Hummers com eliminação de nitrato de sódio (CHEN *et al.*, 2013). Inicialmente, pesou-se 12g da grafite em pó que foi colocada em um becker de 1L. Em seguida, adicionou-se 280 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e o sistema foi mantido sob vigorosa agitação (500 rpm). A temperatura do sistema reacional foi mantida abaixo de 20 °C com auxílio de um banho de gelo. Posteriormente, mantendo a agitação de 500 rpm, 36 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) foram lentamente adicionados a mistura mantendo-se a temperatura do sistema inferior a 20 °C. Após 15 minutos, o sistema reacional foi transferido para um banho de óleo, permanecendo sob agitação vigorosa, a 40 °C por um período de 2 horas.

Na sequência, foram adicionados 600 mL de água destilada e, a temperatura do banho foi elevada para 95 °C, permanecendo sob agitação por 15 minutos. Posteriormente, o sistema reacional foi colocado em um banho de gelo e em seguida foram adicionados 2 L de água destilada, sob agitação, e logo em seguida 60 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30%). Após a adição de H_2O_2 , observou-se uma reação exotérmica e a mudança de coloração, que passa de marrom escuro para caramelo, conforme mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Mistura reacional antes e depois da adição de água e H_2O_2 , respectivamente.

O sólido formado foi separado por decantação, sendo posteriormente centrifugado com HCl (diluído) para que houvesse completa remoção dos íons manganês e centrifugado repetidas vezes com água deionizada até a neutralização do pH. O material obtido foi seco em estufa, com corrente de ar, a 60 °C, por 1 dia.

Após a secagem, o óxido de grafite ficou em forma de um filme. Esse filme foi macerado em um moinho de facas, o qual transformou o filme em pequenos pedaços. Esses pedaços foram posteriormente macerados em um moinho analítico obtendo-se o pó, que em seguida foi peneirado em uma peneira 65 Mesh para uma uniformização do tamanho de partícula. Na Figura 3.2 são mostrados os três estágios descritos.



Figura 3.2 – Óxido de grafite (da esquerda para a direita): após secagem (filme), macerado no moinho de facas e macerado no moinho analítico (pó).

3.2.1.2 Redução térmica

O óxido de grafite obtido foi submetido a um tratamento térmico em forno mufla, numa taxa de aquecimento de 30 °C/min, desde a temperatura ambiente até 300 °C. Nesta etapa, devido ao rápido aquecimento, ocorre a remoção parcial dos grupos funcionais contendo oxigênio, obtendo-se CO, CO₂ e vapor d'água como subprodutos do processo de redução. A liberação rápida destes gases aumenta a pressão interna da estrutura, resultando na esfoliação do óxido de grafite forçando as lâminas a se separarem. Após a esfoliação, ocorre um aumento significativo do volume do sólido.

Na segunda etapa, a temperatura foi elevada para 500 °C, empregando-se uma taxa de 10 °C/min, sendo mantida nesta temperatura por 20 minutos. O processo de redução restaura a rede π e restabelece a condutividade elétrica do material, tornando o óxido de grafeno reduzido semelhante ao grafeno (DREYER *et al.*, 2010).

3.2.2 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores Ag/OGR e Ag-Cu/OGR foram preparados empregando-se o método de impregnação ao ponto úmido em duas etapas: uma primeira para obtenção do catalisador monometálico contendo prata (Ag/OGR), e uma segunda etapa, consecutiva, para adição de cobre (Ag-Cu/OGR). Os valores nominais desejados nos catalisadores ao final do processo de síntese são apresentados na Tabela 3.1. O catalisador monometálico à base de prata (Ag/OGR) foi obtido por meio do gotejamento de uma solução aquosa contendo quantidades apropriadas do sal precursor de nitrato de prata (AgNO_3). A amostra resultante foi seca em mufla a 110 °C por 12 horas, seguida por calcinação a 300 °C por 1 hora, empregando-se uma taxa de 5 °C/min, sob corrente de N_2 (100 mL/min). O catalisador obtido recebeu a codificação Ag/OGR (Tabela 3.1). Cabe ressaltar que a temperatura de calcinação empregada para a síntese dos catalisadores foi previamente determinada com base na análise termogravimétrica dos sais precursores em atmosfera inerte (N_2). Após sua síntese, uma parte do catalisador Ag/OGR foi separado para ser posteriormente utilizados numa impregnação sucessiva visando à adição de cobre.

Por sua vez, o catalisador bimetálico foi obtido por impregnação sequencial do catalisador monometálico (Ag/OGR), empregando-se uma solução de nitrato de cobre II trihidratado ($\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). A amostra resultante foi posteriormente seca e calcinada de forma similar às utilizadas para o catalisador monometálico. O catalisador bimetálico obtido recebeu a codificação Ag-Cu/OGR (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Codificação dos catalisadores e composição química nominal.

<i>Amostras (codificação)</i>	<i>Teor nominal dos metais (% m/m)</i>		
	OGR	Ag	Cu
OGR	100	-	-
Ag/OGR	90	10	-
Ag-Cu/OGR	85	10	5

3.2.3 Caracterização do suporte e dos catalisadores

3.2.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com aquisição dos dados computadorizada. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) empregando-se a radiação K_{α} do cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com 30 kV de voltagem e corrente igual a 15 mA. Os difratogramas foram adquiridos no intervalo de ângulo de Bragg de $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$, com passo de $0,05^{\circ}$ e uma velocidade de aquisição de $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

As fases cristalinas foram identificadas utilizando-se o *software* JADE por comparação com as fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (*Internacional Center for Diffraction Data*).

O diâmetro médio de cristalito foi determinado utilizando-se a Equação de Scherrer (CULLITY, 1956):

$$L_C = \frac{\lambda \kappa}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde:

L_C – diâmetro médio de cristalito (\AA);

κ – fator de forma da partícula (0,893 para partículas cúbicas);

λ – comprimento de onda utilizado ($1,5418 \text{\AA}$);

β – largura a meia altura do pico de maior intensidade (*FWHM – full width at half maximum*);

θ – ângulo de difração escolhido, dado em radianos.

Para o cálculo da distância interplanar (d) e o número de camadas de carbono (N) foram utilizadas as equações abaixo (ANDONOVIC *et al.*, 2014):

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (3.2)$$

$$N = \frac{L_C}{d} \quad (3.3)$$

3.2.3.2 Fisissorção de nitrogênio (N₂)

A determinação das propriedades texturais das amostras foi realizada através da fisissorção N₂ na temperatura de -196 °C (77 K). As análises foram efetuadas no equipamento ASAP modelo 2020 da marca Micrometrics®. O pré-tratamento das amostras consistiu de secagem a 200°C sob vácuo durante 12 horas para a eliminação de água fisissorvida. Após o pré-tratamento realizou-se a análise, que fornece as isotermas de adsorção e dessorção através da variação da pressão parcial do N₂. Com as isotermas, as áreas específicas foram calculadas pelo método B.E.T. (Brunauer- Emmett- Teller) e a distribuição de tamanho e volume de poros foi obtido pelo método B.J.H. (Barret-Joyner- Halenda).

3.2.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho das amostras foram obtidos utilizando-se um espectrômetro da Perkin Elmer, Spectrum 100, equipado com um detector DTGS (sulfato de triglicina), na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹ no modo transmitância. As amostras foram diluídas com KBr e analisadas sob a forma de pastilhas.

3.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A morfologia das amostras foi examinada por MEV em microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) da FEI *Company*, modelo Quanta 400 com tensão de aceleração de 30 kV. As amostras foram depositadas na forma de pó sobre uma fita adesiva dupla face de carbono afixada em um porta amostra de alumínio e foram analisadas sem recobrimento com ouro. A distribuição espacial qualitativa e semi-quantitativas dos elementos químicos da superfície das amostras foi determinada com o auxílio de um detector de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) acoplado ao microscópio (MEV).

3.2.3.5 Análise termogravimétrica (ATG)

A estabilidade térmica e a identificação da faixa de temperatura de decomposição das amostras foram avaliadas pela técnica de ATG em um equipamento Hitachi, modelo STA7300. Os termogramas foram obtidos com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob corrente de ar sintético (100 mL/min) e/ou nitrogênio (80 mL/min), desde a temperatura ambiente até a temperatura final desejada.

3.2.3.6 Microscopia de força atômica (AFM)

A imagem da superfície do óxido de grafeno reduzido foi obtida com auxílio de um microscópio de força atômica JPK, modelo Nanowizard. O modo de operação utilizado foi contato intermitente, e a haste utilizada foi da Nanoworld, modelo NCST-50, com haste de frequência de ressonância 160 KHz e constante de mola de 7,4 N/m. O óxido de grafeno reduzido foi disperso em água e depositado em substrato de silício.

3.2.3.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca Thermo Scientific (modelo ESCALAB 250Xi) com radiação AlK α 1486,6 eV monocromatizada, no modo CAE (*Constant Energy Analyzer*), energia de passagem

100 eV para *survey* e 25 eV para alta resolução e espectrômetro calibrado com padrões de ouro, prata e cobre. Os espectros foram tratados utilizando-se o *software* Advantage v.5.982. Esta análise foi realizada em colaboração com o Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X, do Instituto de Química (IQ) da UFRJ, coordenado pela Prof^a. Maria Luiza Rocco.

3.2.3.8 Reação superficial em temperatura programada (TPSR)

As análises de TPSR foram realizadas em um equipamento multipropósito acoplado a um espectrômetro de massas (Balzers Prisma – QMS 200). A amostra (100 mg) foi alocada em um reator de quartzo com formato em U e submetida a fluxo descendente durante a análise. A temperatura do leito foi medida por termopar conectado a um controlador de temperatura e a vazão ajustada por controlador MKS acoplado à unidade reacional. Durante o aquecimento, os gases efluentes do reator foram enviados ao espectrômetro de massa, onde a intensidade dos sinais (m/e) das massas 2, 18, 28, 32 e 44, relativos aos compostos H₂, H₂O, C₂H₄ e CO, O₂ e CO₂ e C₂H₄O, respectivamente, foram monitorados continuamente. O óxido de etileno foi acompanhado através do fragmento de massa secundário m/e = 29 (COH⁺).

As análises foram realizadas em duas etapas consecutivas: pré-tratamento para a oxidação da prata, seguindo a metodologia proposta por AMORIM DE CARVALHO *et al.* (2007), que consiste no aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 350 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 horas, sob corrente de 30 mL/min de uma mistura de 5% O₂/He (v/v), com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Para as amostras do catalisador Ag-Cu/OGR, o pré-tratamento foi realizado até a temperatura de 280 °C, a fim de minimizar a degradação do catalisador, pois como será visto na seção 4.2.1.5, este catalisador degrada em temperatura superior a 350 °C.

A segunda etapa consiste nos testes reacionais, que foram realizados utilizando-se uma carga reacional composta de uma mistura contendo 20% (v/v) de etileno puro e 5% (v/v) de O₂/He e 100 mg de amostra. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 450 °C (para as amostras de Ag/OGR) e 320 °C (para as amostras de Ag-

Cu/OGR), sob corrente de 30 mL/min da carga reacional, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.2.3.9 Espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho com transformada de fourier (DRIFTS-MS)

Os experimentos de DRIFTS permite obter informações acerca das modificações ocorridas na superfície dos catalisadores durante uma reação química, bem como a identificação das espécies intermediárias e gasosas. As análises foram conduzidas em um equipamento Thermo Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução espectral de 4 cm⁻¹), com detector MCT-A resfriado com nitrogênio líquido.

As amostras foram pré-tratadas *in situ* para a oxidação da prata, seguindo a metodologia proposta por AMORIM DE CARVALHO *et al.* (2007). Esta metodologia consiste no aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 350 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 horas, sob corrente de 30 mL/min de uma mistura de 5% O₂/He (v/v), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para as amostras do catalisador Ag-Cu/OGR, o pré-tratamento foi realizado até a temperatura de 280 °C, a fim de minimizar a degradação do catalisador. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a mistura reacional composta de 20% (v/v) de etileno puro e 5% (v/v) de O₂/He foi introduzida dentro da célula de DRIFTS, sob uma vazão total de 30 mL/min, e à pressão atmosférica. Os espectros foram coletados na faixa de 4000-500 cm⁻¹ nas temperaturas de 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 °C para o catalisador Ag/OGR e nas temperaturas de 100, 150, 200, 240, 280 e 320 °C para o catalisador Ag-Cu/OGR.

As linhas de saída da célula DRIFTS foram conectadas a um Espectrômetro de Massa Pfeiffer-Vacuum (MS) para o monitoramento *on line* do efluente gasoso. A intensidade dos sinais (m/e) das massas 2, 18, 28, 32 e 44, relativos aos compostos H₂, H₂O, C₂H₄ e CO, O₂ e CO₂ e C₂H₄O, respectivamente, foi monitorada constantemente. O óxido de etileno foi acompanhado através do fragmento de massa secundário (m/e) = 29 (COH⁺).

4. Resultados e Discussões

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Foi realizada uma adaptação na metodologia de síntese originalmente proposta por CHEN *et al.* (2013). Assim como foi feito por CHEN, o pó da grafite foi oxidado pelo método de HUMMERS *et al.* (1958) com eliminação de nitrato de sódio (NaNO_3), o que torna a síntese ambientalmente favorável tendo em vista que o uso de NaNO_3 no processo de oxidação libera gases tóxicos como dióxido de nitrogênio (NO_2) e tetróxido de nitrogênio (N_2O_4).

Para a obtenção do OG partiu-se da grafite na forma de pó como precursor, o que tornou a síntese mais dificultosa, tendo em vista que na maioria dos trabalhos reportados na literatura é usada a grafite na forma de flocos. Várias tentativas foram feitas visando a separação entre a fase líquida e o sólido (produto de interesse) pós-oxidação, já que por meio de filtração não era possível. Foi então que deixando a mistura decantar por 1 dia que a separação foi possível. O processo de purificação (descrito na seção 3.3.1.1) também se tornou mais difícil devido à forma do precursor. As lavagens com ácido clorídrico (HCl) e água destilada foram realizadas por meio de centrifugação. Mesmo utilizando-se uma velocidade de rotação alta (4000 rpm) durante 15 minutos para o ácido clorídrico e 45 minutos para a água destilada, não foi possível separar completamente as fases, ocasionando uma perda de material, diminuindo assim o rendimento final.

Outra dificuldade enfrentada foi na etapa de maceração do filme em pó (processo descrito na seção 3.3.1.1). Após a etapa de oxidação e purificação, o produto é seco e forma um filme liso e totalmente uniforme com aspecto semelhante a um plástico fino. Algumas técnicas foram testadas para macerar esse filme e transformá-lo em pó, o que demandou muito mais tempo até ser encontrado o método mais rápido e com melhores rendimentos.

Após a oxidação da grafite conforme descrito na seção 3.3.1.1 e da esfoliação e redução térmica para obtenção do OGR (descritos na seção 3.3.1.2), as amostras do precursor (grafite), do OG e do OGR foram caracterizadas por várias técnicas a fim de se avaliar quimicamente, morfologicamente e estruturalmente o precursor e as espécies formadas.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DO PRECURSOR E DOS MATERIAIS OBTIDOS DURANTE E PÓS-SÍNTESE

Nas seções seguintes serão apresentados os resultados de caracterizações para o precursor (grafite), o produto intermediário (óxido de grafite) e o produto final de interesse (óxido de grafeno reduzido) visando compreender as transformações ocorridas durante o processo de síntese do óxido de grafeno reduzido.

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para auxiliar na identificação das fases cristalinas das amostras. Os perfis de difração obtidos são apresentados na Figura 4.1.

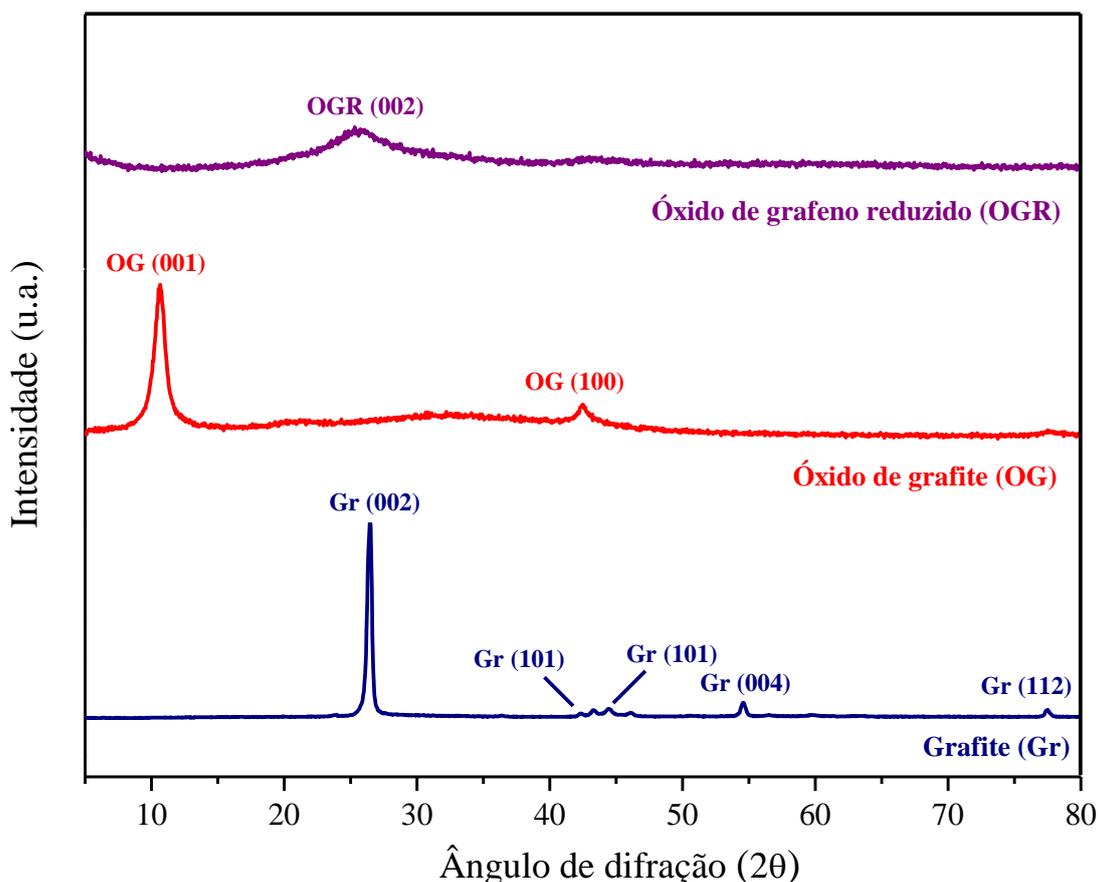


Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X da grafite, do OG e do OGR, respectivamente.

A grafite apresentou um pico de difração bastante intenso e estreito correspondente ao plano (002) localizado em $2\theta = 26,5^\circ$, característico de materiais altamente cristalinos, e a diminuição da sua intensidade é utilizada para avaliar o processo de oxidação da grafite (MU *et al.*, 2013). Outros picos menos intensos também são observados em $2\theta = 42,6, 44,6, 54,7$ e $77,8^\circ$, que correspondem aos planos (100), (101), (004) e (112), respectivamente.

Por sua vez, o OG apresentou um perfil de difração característico com pico de maior intensidade localizado em $2\theta = 10,6^\circ$ correspondente ao plano (001). O processo de oxidação da grafite pode ser monitorado pelo deslocamento do pico em $2\theta = 26,5^\circ$, típico da grafite, para ângulos menores em torno de $2\theta = 10,6^\circ$, típico do OG. Esse deslocamento indica uma expansão da distância interplanar do material (de 0,3 para 0,8 nm) causado pela inserção de grupos funcionais oxigenados à estrutura da grafite durante o processo de oxidação que compõe a síntese química. KRISHNAMOORTHY *et al.* (2013) mostraram em seu estudo que com o aumento da oxidação, a intensidade do

pico a $2\theta = 26,5^\circ$ começa a diminuir e finalmente desaparece em níveis de oxidação mais elevados. Simultaneamente, um novo pico em um ângulo de difração mais baixo, em torno de $2\theta = 10,6^\circ$, correspondentes ao padrão de difração do óxido de grafite, torna-se cada vez mais intenso com o crescente aumento dos níveis de oxidação.

O OGR exibiu em seu difratograma um deslocamento para a direita em relação ao pico característico do óxido de grafite ($2\theta = 10,6^\circ$), com um pico bem alargado e de pouca intensidade em $2\theta = 25,7^\circ$, o que é esperado para o OGR (SINGH *et al.*, 2016). Esse comportamento mais amorfo é um indício de que a esfoliação foi eficiente e que o método empregado na síntese foi efetivo.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores de diâmetro médio do cristalito (L_c), distância interplanar (d) e número de camadas de carbono (N) obtidos para todas as amostras.

Tabela 4.1 – Distância interplanar, diâmetro médio do cristalito e número de camadas para as amostras de grafite, OG e OGR.

<i>Espécies</i>	2θ ($^\circ$)	Plano cristalino	β ($^\circ$)	L_c (nm)	d (Å)	$N_{camadas}$
Grafite	26,5	(200)	0,397	20,3	3,36	62
OG	10,6	(001)	0,743	10,8	8,34	14
OGR	25,7	(200)	3,60	2,24	3,47	7

Onde:

2θ – Ângulo de difração;

β – Largura a meia altura do pico de maior intensidade;

Conforme mostrado na Tabela 4.1, a grafite possui número de camadas muito superior ao OG e ao OGR. Pode-se observar também um aumento significativo da distância interplanar da grafite quando comparada com o OG (de 3,36 para 8,34 Å). Esse aumento pode ser atribuído à inserção de grupos funcionais contendo oxigênio na estrutura cristalina da grafite.

A diminuição do número de camadas observadas na Tabela 4.1 também sugere que durante o processo de oxidação já ocorre uma esfoliação parcial do material. Além

disso, observa-se que o óxido de grafeno reduzido produzido possui aproximadamente 7 camadas, que é caracterizado como um grafeno com poucas camadas (< 10 camadas) e atraem interesse científico devido as suas propriedades diferenciadas (CHOI *et al.*, 2010).

4.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A análise de FTIR é uma ferramenta de caracterização importante e muito utilizada para a identificação de grupos funcionais introduzidos na grafite após o processo de oxidação. A Figura 4.2 apresenta um modelo estrutural teórico do OG contendo diferentes grupos funcionais oxigenados.

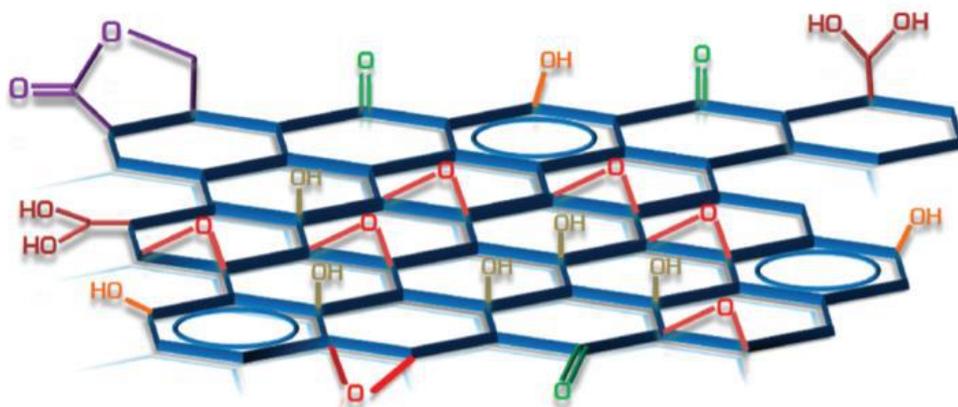


Figura 4.2 - Modelo estrutural do óxido de grafite. Grupos funcionais que podem estar presentes no espectro FTIR estão representados, como por exemplo: carbonila (em verde), epóxido (em vermelho), álcoois terciários (em cinza) e fenóis (em laranja). A natureza hidrofílica do óxido de grafite leva a intercalação não covalente de umidade entre as folhas. (MATHKAR *et al.*, 2012)

Na Figura 4.3 são apresentados os espectros de FTIR da grafite, do OG e do OGR. Esses espectros oferecem uma boa avaliação do processo de oxidação da grafite.

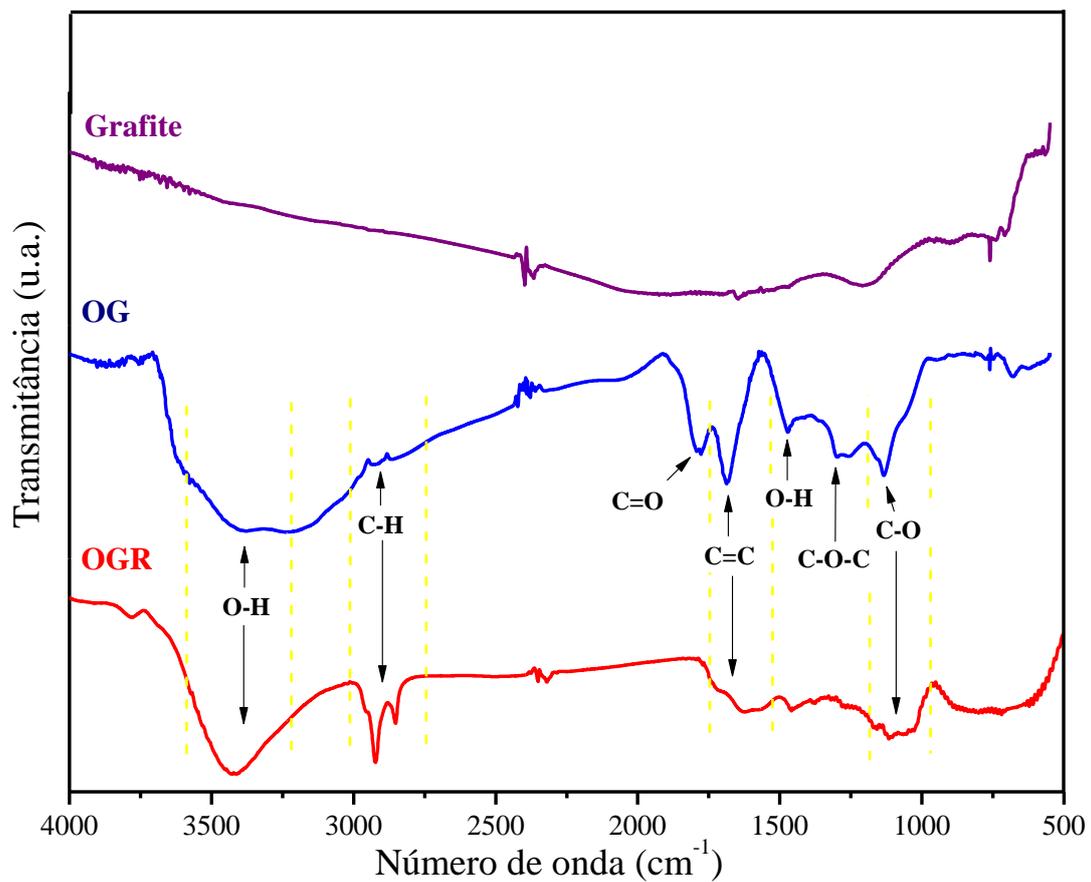


Figura 4.3 – Espectro de FTIR da grafite, do OG e do OGR.

Na Tabela 4.2 são apresentados os grupos funcionais (ou ligações) e as bandas características correspondentes.

Tabela 4.2 – Ligações ou grupos funcionais com as suas bandas características (ABDOLHOSSEINZADEH *et al.*, 2015).

Ligação ou grupo funcional	Bandas características
-OH vibração de alongamento O–H e das moléculas de água adsorvidas.	Vibração larga entre aproximadamente 3200-3700 cm^{-1} .
C-H vibrações assimétricas e simétricas de grupos CH.	Vibração em aproximadamente 2925 cm^{-1} (assimétrica) e 2855 cm^{-1} (simétrica).
C=O nas bordas da folha do óxido	Vibração em aproximadamente 1700 cm^{-1} .
C=C de aromáticos	Vibração em aproximadamente 1600 cm^{-1} .
-OH na superfície das folhas	Vibração em aproximadamente 1400 cm^{-1} .
C-O-C de grupos epóxido	Vibração em aproximadamente 1200 cm^{-1} .
C-O de alcóxidos	Vibração em aproximadamente 1070 cm^{-1} .
C=C da estrutura do grafeno	Vibração em aproximadamente 1000 cm^{-1} .

O espectro de infravermelho do OG apresentou uma banda larga e intensa entre 2900 e 3600 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento do grupo OH. Nessa banda estariam superpostos grupos OH de álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos e uma grande contribuição é devido à água presente entre as folhas do OG. Uma banda menos intensa entre 2700 e 3000 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações C-H provenientes do carbono sp^3 . Ácidos carboxílicos estão também representados por uma pequena banda em 1730 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação C=O. Uma banda em torno de 1600 cm^{-1} é atribuída à ligação C=C (domínio gráfico não oxidado). Outra banda em torno de 1400 cm^{-1} é devida à deformação angular no plano de ligação OH. A banda em 1230 cm^{-1} representa os modos de estiramento do grupo epóxido (C-O-C), enquanto que a banda em 1050 cm^{-1} é característica de vibrações do grupo alcóxido (C-O) (MATHKAR *et al.*, 2012). Esses

resultados confirmam que, durante o processo de oxidação do pó da grafite com permanganato de potássio (KMnO_4) com ácido sulfúrico concentrado, a estrutura da grafite foi parcialmente destruída e grupos funcionais contendo oxigênio foram inseridos.

Conforme observado na Figura 4.3, no espectro de infravermelho do OGR a intensidade das bandas correspondentes aos grupos funcionais oxigenados foi atenuada em comparação com as intensidades das bandas para o OG e algumas até desapareceram, indicando que a expansão e redução térmica do OG de fato removeram grupos funcionais restaurando parcialmente a rede π da grafite.

Os resultados de FTIR confirmam a presença de uma variedade de grupos oxigenados na superfície do OG. Além disso, esses resultados estão em boa concordância com os obtidos por DRX (Figura 4.1), que mostraram um aumento da distância interplanar após o processo de oxidação da grafite.

4.2.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A composição química de superfície do OGR foi analisada por XPS. O teor de oxigênio no OGR expresso principalmente como a razão carbono/oxigênio (C/O) é um critério amplamente aceito para a avaliação do processo de redução (ABDOLHOSSEINZADEH *et al.*, 2015).

No espectro do OGR foram identificadas a presença dos elementos carbono (C) e oxigênio (O) na superfície (Figura 4.4). As relações atômicas superficiais desses elementos estão dispostas na Tabela 4.3.

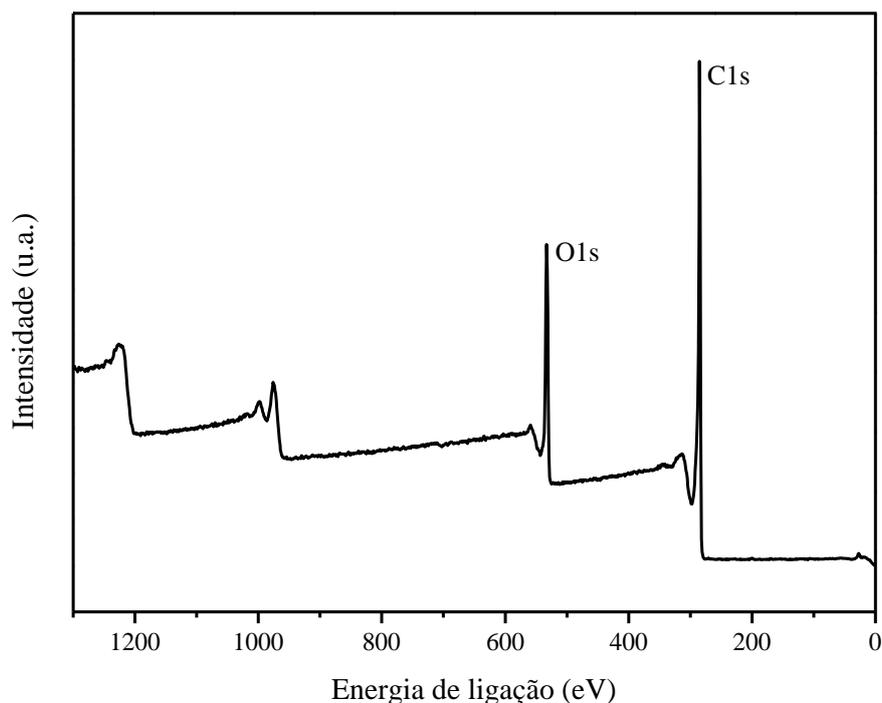


Figura 4.4 – Espectro de XPS para o óxido de grafeno reduzido.

Tabela 4.3 – Relações atômicas de C e O, obtidas por XPS.

<i>Material</i>	<i>Relação atômica (%)</i>		
	C1s	O1s	C/O
Óxido de grafeno reduzido	82,27	17,73	4,64

De acordo com a Tabela 4.3, a relação C/O é de 4,64 para o OGR. CHEN e YAN (2010) estudaram a redução térmica do óxido de grafeno em baixas temperaturas (100, 125 e 150 °C), obtendo óxido de grafeno reduzido (com grupos funcionais remanescentes) com uma razão C/O entre 2,09 e 4,70. CHEN *et al.* (2012) estudaram a redução térmica do óxido de grafeno para diversas temperaturas e observaram que com o aumento da temperatura de redução resultava em um aumento da razão C/O (para temperatura de 600 °C, a razão C/O é de 10,35 e para uma temperatura de redução de 800 °C, a razão C/O é de 20,46).

A Figura 4.5 apresenta os quatro picos de deconvolução da região C1s. O principal pico localizado em 284,79 eV foi atribuído ao carbono sp^2 dos anéis aromáticos da

estrutura do OGR (C-C/C=C). Os picos localizados em 286,27 e 288,39 eV foram atribuídos aos grupos funcionais oxigenados epóxido (C-O) e ácido carboxílico (COOH), respectivamente. Um pico localizado em 291,22 eV foi atribuído a um pico satélite ($\pi \rightarrow \pi^*$), indicando a conjugação deslocalizada π , uma característica da estrutura de carbono aromático restaurada durante a redução (GANGULY *et al.*, 2011). Na Tabela 4.4 estão quantificadas as relações atômicas de cada espécie.

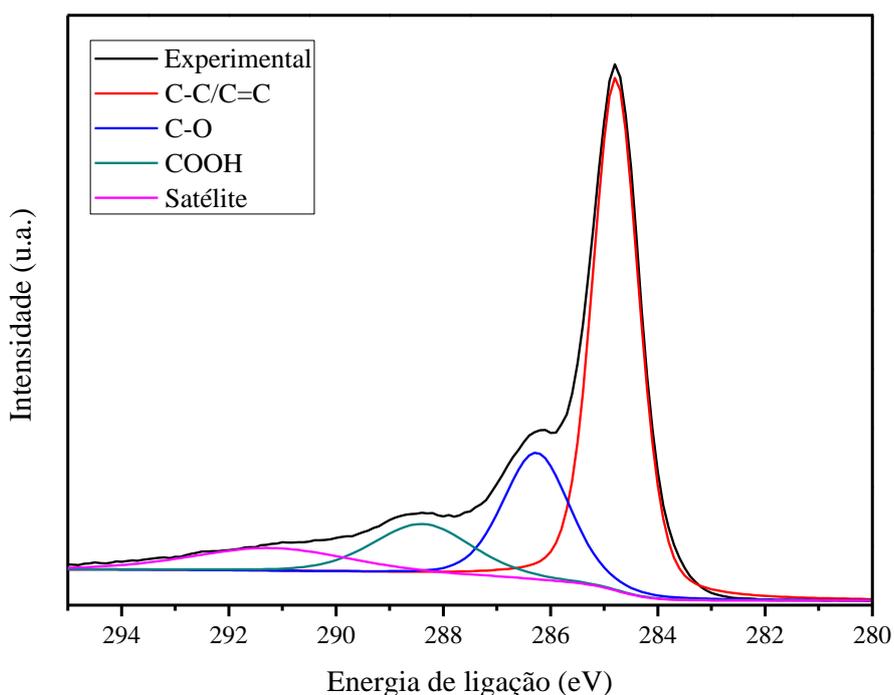


Figura 4.5 – Espectro de XPS para os quatro componentes do carbono C1s.

Tabela 4.4 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do C1s.

<i>Amostra</i>	<i>Espécies</i>	<i>Pico (eV)</i>	<i>Relação atômica (%)</i>
Óxido de grafeno reduzido	C-C	284,79	58,13
	C=C	284,79	58,13
	C-O	286,27	20,78
	COOH	288,39	12,24

A Figura 4.6 apresenta os três picos de deconvolução da região O1s. O principal pico localizado em 533,47 eV foi atribuído ao grupo funcional oxigenado ácido carboxílico (COOH). O pico localizado em 531,35 eV foi atribuído ao grupo funcional oxigenado epóxido (C-O) (GANGULY *et al.*, 2011). Um pico localizado em 536,4 eV foi atribuído a um pico satélite. Na Tabela 4.5 estão quantificadas as relações atômicas de cada espécie.

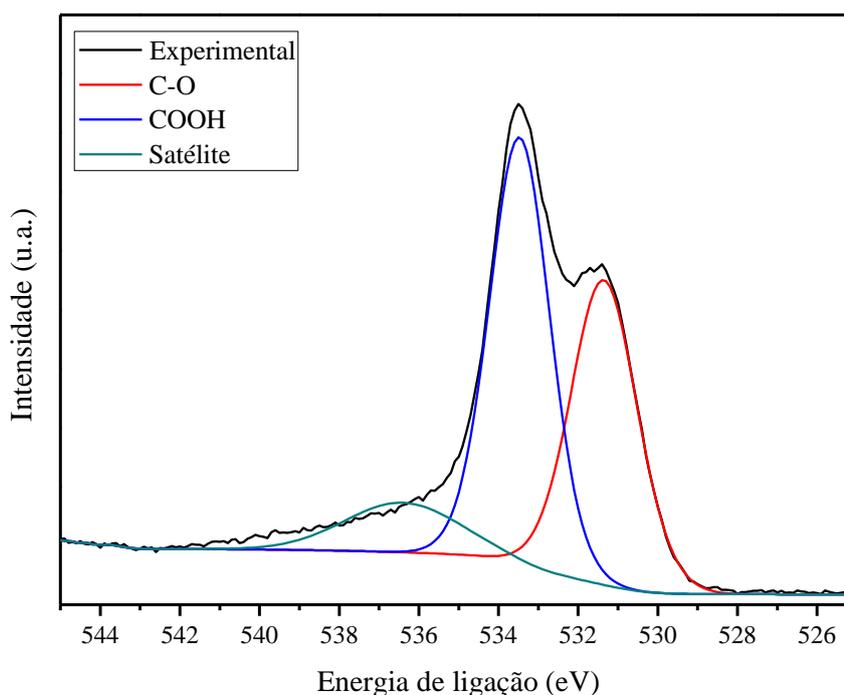


Figura 4.6 – Espectro de XPS para os três componentes do carbono O1s.

Tabela 4.5 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do O1s.

<i>Amostra</i>	<i>Espécies</i>	<i>Pico (eV)</i>	<i>Relação atômica (%)</i>
Óxido de grafeno reduzido	C-O	531,35	39,25
	COOH	533,47	49,79

Os resultados de XPS confirmam a presença de grupos oxigenados na superfície do OGR. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por FTIR (Figura 4.3).

4.2.4 Fisissorção de nitrogênio (N₂)

O grafeno é um material que possui alta área específica, ao contrário da grafite, que possui baixa área específica. Folhas de grafeno completamente esfoliadas e isoladas possuem área específica teórica em torno de 2600 m²/g (LIGHTCAP *et al.*, 2010). Entretanto, a área específica do grafeno depende do número de camadas e do método de síntese, sendo em geral alta (600 – 1600 m²/g) (RAO *et al.*, 2010).

Os valores de área específica, volume dos poros e tamanho médio dos poros da grafite e do OGR sintetizados são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores de área específica (S), de diâmetro médio (d) e volume (V) de poro.

<i>Amostra</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>d_{BJH Des} (nm)</i>	<i>V_{BJH Des} (cm³/g)</i>
Grafite	12	13,3	0,045
OGR	481	10,7	2,050

De acordo com a Tabela 4.6, pode-se observar um aumento significativo dos valores de área específica da grafite (12 m²/g) quando comparado com o OGR (481 m²/g), mostrando que o processo de oxidação e o tratamento térmico foram eficientes e aumentaram significativamente a área específica. Também pode-se observar que o volume de poros aumentou significativamente, indicando que defeitos foram introduzidos na estrutura do OGR.

Cabe ressaltar que os valores de área específica obtidos neste trabalho são iguais e, em alguns casos, superiores aqueles reportados na literatura. CHEN *et al.* (2012) reportam uma área específica de 293 m²/g para o óxido de grafeno reduzido (redução térmica a 600 °C), enquanto que ZHAO *et al.* (2012) reportam uma área específica de 227 m²/g para o óxido de grafeno reduzido (redução térmica a 500 °C).

De acordo com a IUPAC, materiais que apresentam diâmetro médio de poros com valores entre 2 e 50 nm são considerados mesoporos. De acordo com o valor de diâmetro médio de poros indicado na Tabela 4.6, o OGR possui poros na faixa de mesoporos.

Na Figura 4.7 estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para a grafite e para o OGR.

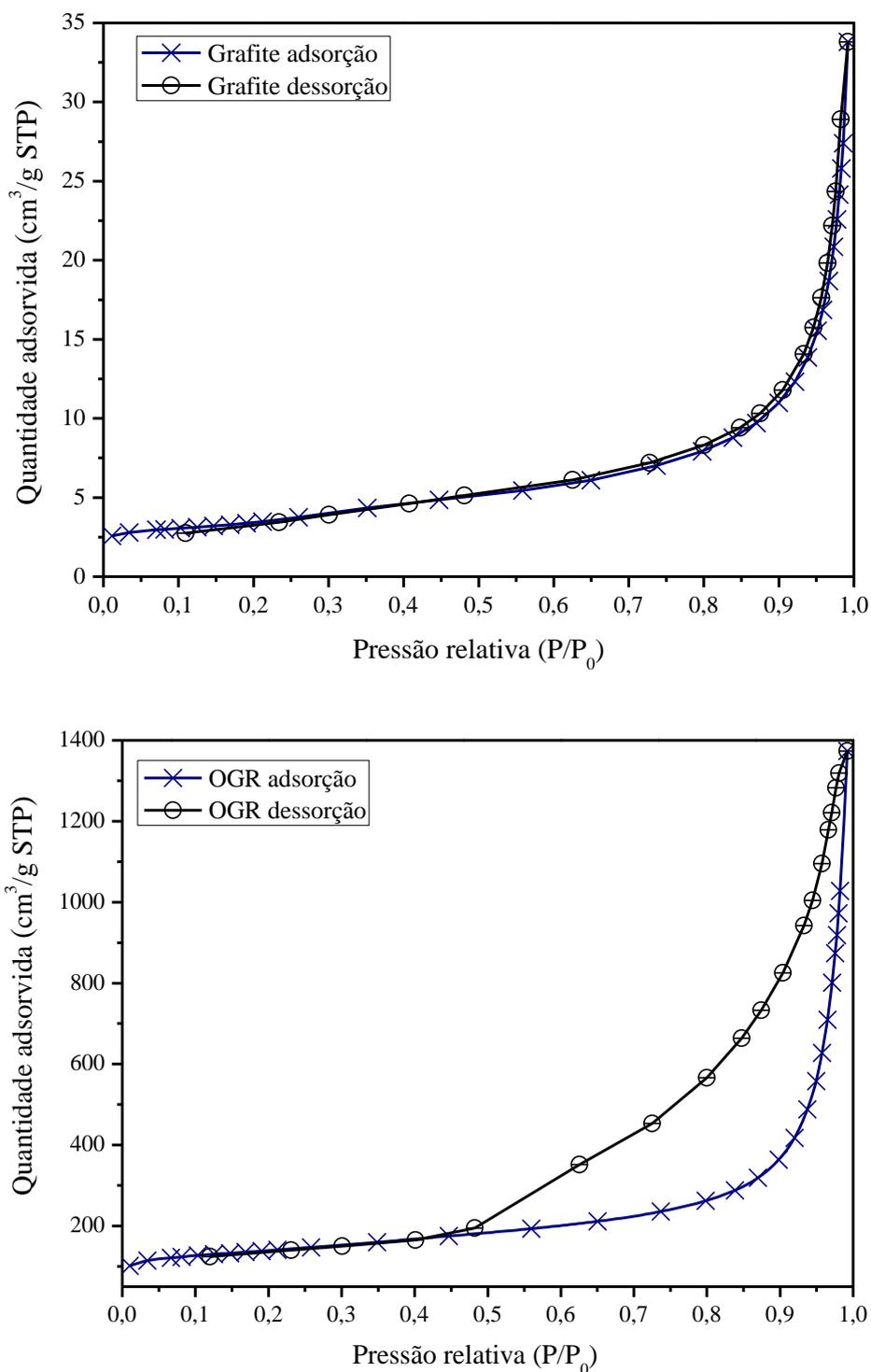


Figura 4.7 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para a grafite e para o OGR.

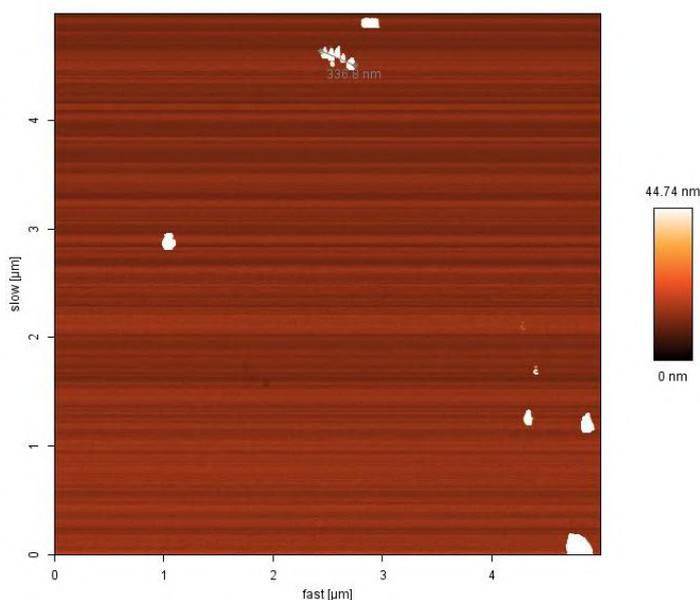
Com base na comparação das isotermas obtidas com os tipos enumerados pela IUPAC, pode-se tirar conclusões sobre a porosidade e o tipo de poro do material

analisado. A grafite apresentou isoterma do tipo III, que é característica de materiais não-porosos ou possivelmente macroporosos com baixa energia de adsorção (CONDON, 2006). Por outro lado, o OGR apresentou isoterma do tipo IV, com histerese do tipo H4, que são característicos de materiais mesoporosos com poros do tipo fenda estreita (CONDON, 2006; SING *et al.*, 1985). Este resultado está de acordo com a estrutura do OGR, que é formado por camadas de átomos de carbono separadas com defeitos em sua estrutura devido ao tratamento térmico de esfoliação e redução.

4.2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O AFM é uma técnica de caracterização que auxilia na determinação da espessura do empilhamento do OGR e conseqüentemente estimar o número de camadas.

A Figura 4.8 apresenta a imagem de AFM do OGR, na qual foi selecionada uma região para a medição da espessura dos grafenos. Na Figura 4.9 está apresentado o gráfico de espessura versus deslocamento obtido pelo *software* do microscópio.



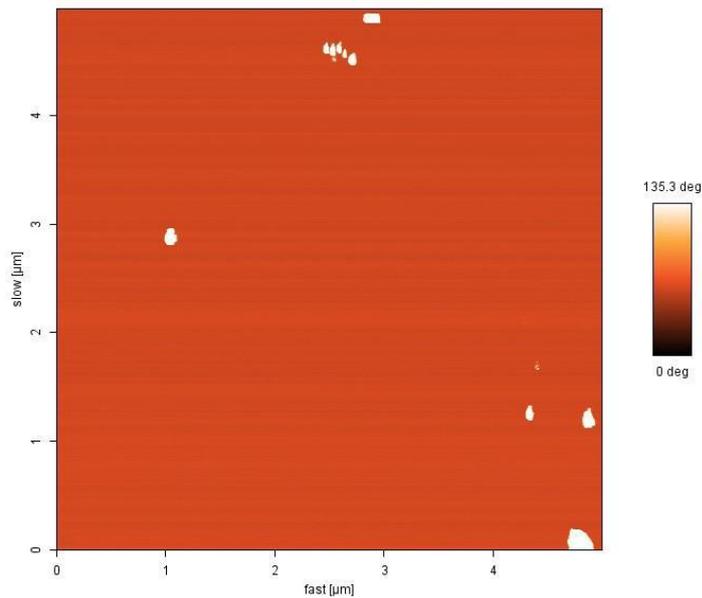


Figura 4.8 – Imagens de AFM do OGR (5µm x 5µm).

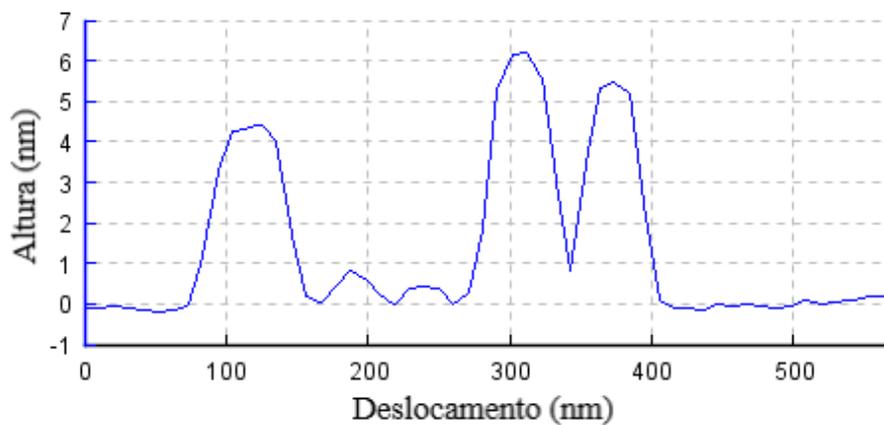


Figura 4.9 – Gráfico de espessura *versus* deslocamento.

Conforme pode ser observado na Figura 4.9, os valores de espessura medidas variam entre 0,4 e 6,3 nm. Considerando que a distância interlamelar do grafeno medida por DRX foi de 0,347 nm, o valor de espessura de 0,4 nm foi associada ao grafeno monocamada. Já o valor de espessura de 6,3 nm foi associado ao grafeno com poucas camadas. Quanto mais camadas o grafeno possui, mais metálica torna-se a sua estrutura. De acordo com CHOI *et al.* (2010), grafenos de camada única e de poucas camadas exibem uma estrutura bidimensional de carbono com excelentes propriedades, incluindo alta área específica, bem como fortes propriedades eletrônicas, mecânicas, térmicas e químicas.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens de MEV da grafite e do OGR são apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11.

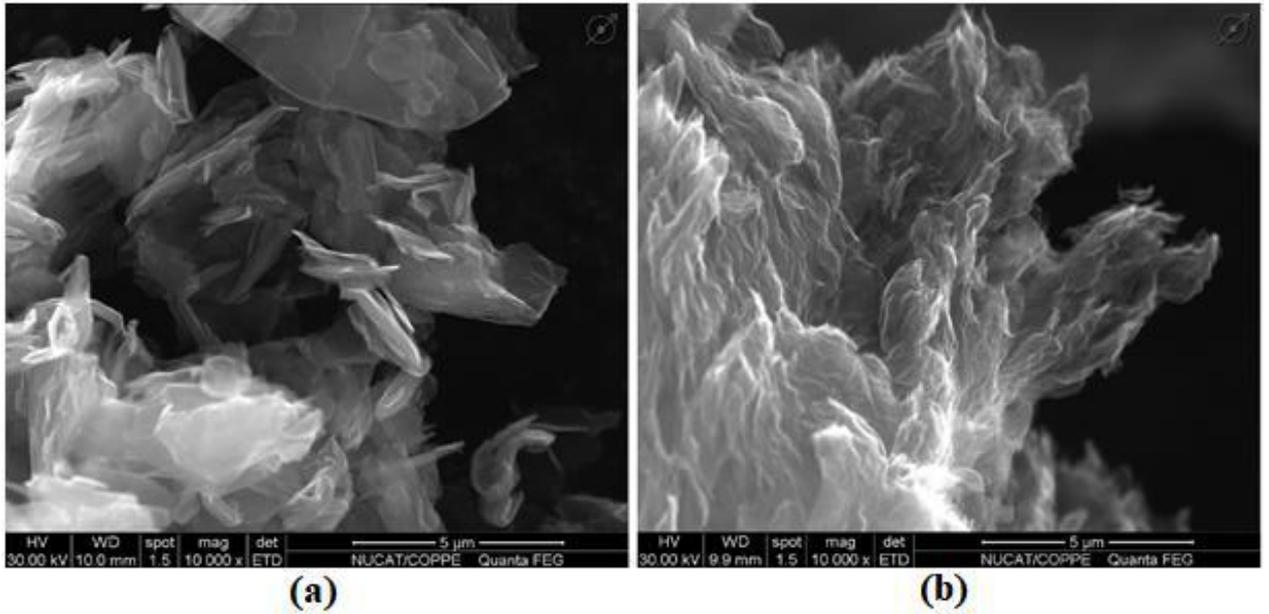


Figura 4.10 – Imagens de MEV representativas da morfologia da grafite (a) e do OGR (b).

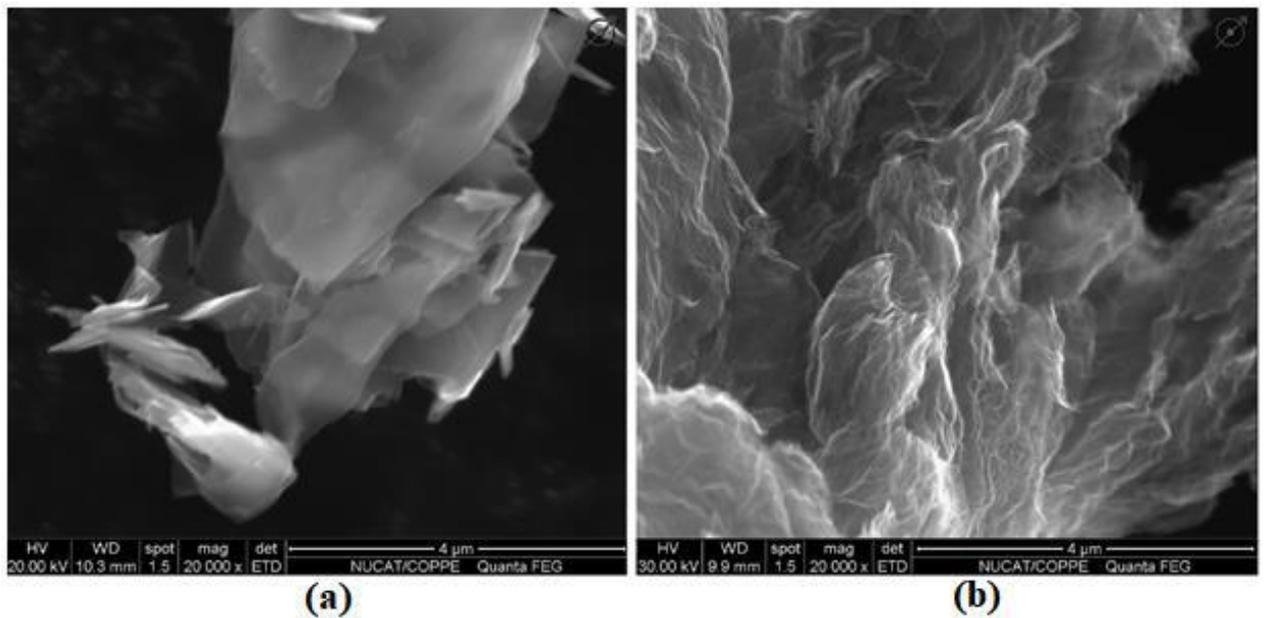


Figura 4.11 – Imagens de MEV representativas da morfologia da grafite (a) e do OGR (b).

Comparando as imagens, pode-se observar que o pó da grafite possui o aspecto de agregados de folhas planas e lisas. Por outro lado, o OGR possui o aspecto de folhas

amassadas e enrugadas. Essa diferença morfológica pode ser devida ao processo de redução térmica pelo qual o OG passou para chegar a OGR.

O processo de aquecimento rápido não apenas esfolia o OG, mas também reduz as folhas de grafeno funcionalizadas por decomposição de grupos contendo oxigênio. Um efeito notável da esfoliação térmica é o dano estrutural às folhas de grafeno causado pela liberação de dióxido de carbono. Aproximadamente 30% da massa do OG é perdido durante o processo de esfoliação, deixando para trás os defeitos da rede em toda a folha. A esfoliação ocorre pela expansão repentina de gases como CO e CO₂, que provém dos espaços entre as folhas de grafeno durante o aquecimento rápido do óxido de grafite. O aquecimento rápido faz com que o oxigênio dos grupos funcionais anexados em um plano de carbono se decomponha em gases que criam uma pressão enorme entre as camadas de carbono empilhadas (SINGH *et al.*, 2016). Essa decomposição pode ser responsável pelos defeitos estruturais que podem surgir, prejudicando a planaridade das lâminas de grafeno, deixando as mesmas com um aspecto enrugado.

SCHNIEPP *et al.* (2006) realizaram um estudo teórico utilizando modelagem molecular e simulação visando uma melhor compreensão e entendimento da mudança de morfologia na transição do óxido de grafite para o grafeno. A liberação de CO₂ durante o tratamento térmico do óxido de grafite deixa para trás vagas e defeitos topológicos nas folhas de grafeno. Na Figura 4.12, as imagens 4.12a e 4.12a' mostram que durante a oxidação da grafite, os agrupamentos lineares dos grupos epóxido são formados através de uma ligação cooperativa que leva a uma folha de carbono dobrada. A imagem 4.12b mostra o CO₂ liberado durante o tratamento térmico, deixando vagas e defeitos topológicos na folha de carbono que permanece dobrada após a redução e a imagem 4.12c mostra uma folha de grafeno com os defeitos marcados em rosa e amarelo.

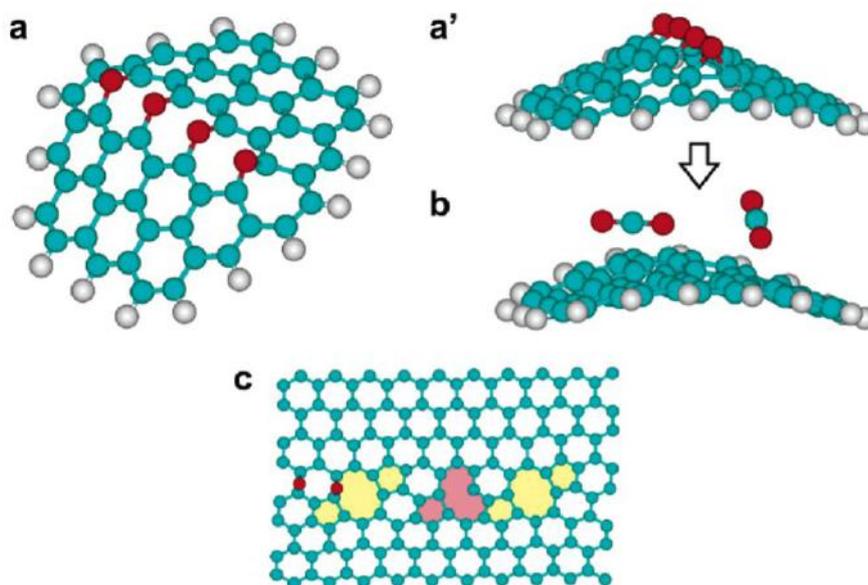


Figura 4.12 – Modelo atômico da transição de óxido de grafite para grafeno (Adaptado de SCHNIEPP *et al.*, 2006).

4.2.7 Análise termogravimétrica (ATG)

A estabilidade térmica do OGR foi investigada por análise termogravimétrica. O perfil de perda de massa do OGR em atmosfera de ar sintético e inerte (N₂) são apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14, respectivamente.

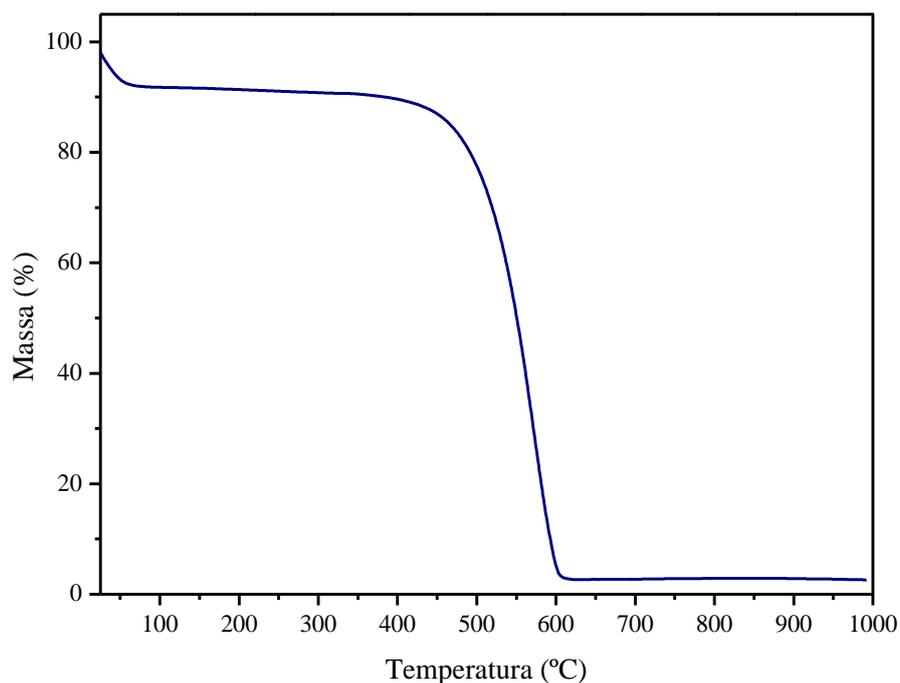


Figura 4.13 – Curva de análise termogravimétrica do OGR em atmosfera de ar sintético.

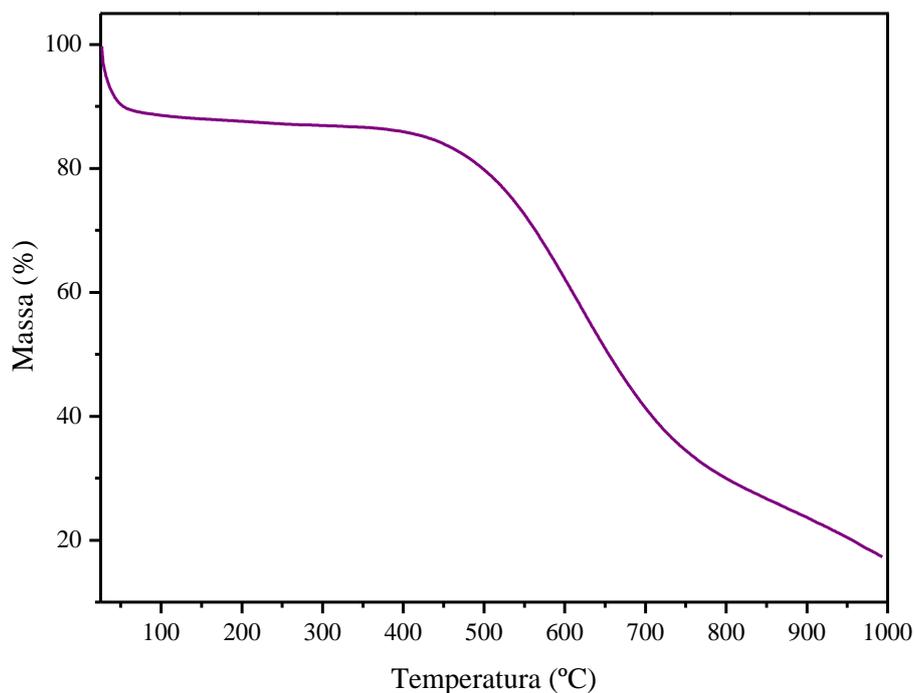


Figura 4.14 – Curva de análise termogravimétrica do OGR em atmosfera inerte (N₂).

Ao comparar o comportamento térmico do OGR em atmosfera de ar sintético e inerte (N₂), pode-se observar que até aproximadamente 450 °C o OGR exibiu um perfil de decomposição muito semelhante para as duas atmosferas analisadas.

Em ambas as atmosferas (ar sintético e inerte), de forma geral, é possível verificar um evento térmico em aproximadamente 90 °C, que pode ser atribuído à evaporação de moléculas de água fisicamente adsorvidas às superfícies das camadas lamelares. A perda de massa mais lenta entre 100 e 400 °C pode ser atribuída à decomposição de grupos oxigenados fracamente ligados (SHEN *et al.*, 2009).

Para temperaturas superiores a 400 °C, é possível observar uma maior perda de massa, que pode estar relacionada à decomposição de grupos oxigenados mais estáveis e a degradação da estrutura de carbono do OGR. Isso explicaria a maior estabilidade térmica do OGR em atmosfera de inerte, tendo em vista que a reação de combustão se torna menos favorecida.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

Nas próximas seções serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas nos catalisadores Ag/OGR e Ag-Cu/OGR visando compreender suas propriedades morfológicas, estruturais e químicas.

4.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Os perfis de difração obtidos para os catalisadores Ag/OGR e Ag-Cu/OGR são mostrados na Figura 4.15.

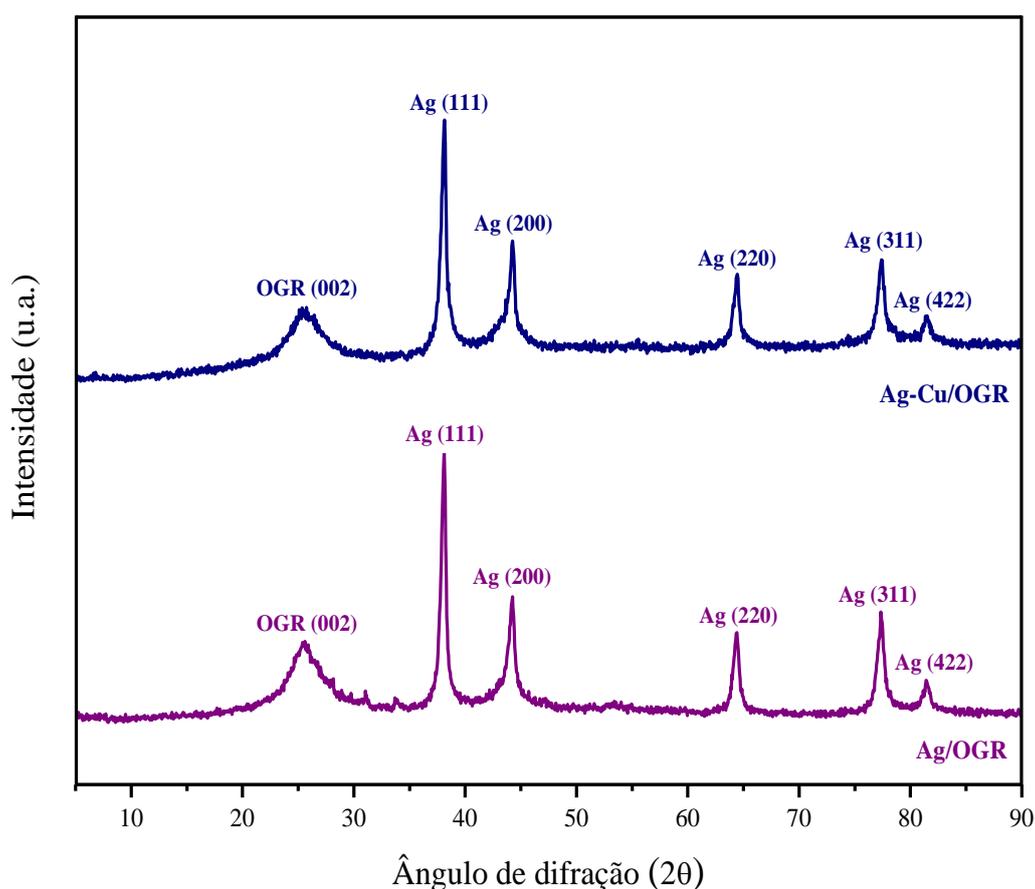


Figura 4.15 – Difratoformas de raios X: Ag-Cu/OGR e Ag/OGR, respectivamente.

Ambos os catalisadores apresentaram difratogramas muito semelhantes, com picos em 25,5; 38; 44,2; 64,5; 77,5 e 81,6°. O pico pouco intenso e bem alargado localizado em 25,5° é correspondente ao plano (002) do OGR, enquanto que os demais

picos, correspondentes aos planos (111); (200); (220); (311) e (422), respectivamente, podem ser associados à prata metálica. Além disso, o catalisador Ag-Cu/OGR não exibiu nenhum pico de difração correspondente ao cobre (Cu). Este resulta sugere que o cobre está bem disperso na matriz do OGR.

A comparação desses difratograma com o obtido anteriormente para o OGR puro (Figura 4.1), mostra que, após a adição das fases ativas, houve um aumento significativo na intensidade do pico de difração correspondente ao OGR. Esse resultado sugere que os processos de impregnação e calcinação modificaram a estrutura do OGR e que algumas ligações entre as camadas de grafeno que haviam sido separadas podem ter sido reestabelecidas.

A partir da equação de Scherrer foi possível calcular o diâmetro médio do cristalito (L_C) de prata nas amostras, conforme mostrado na Tabela 4.7. Para este cálculo optou-se por utilizar os picos com maior intensidade para a prata que correspondem aos planos cristalográficos (111), (200) e (311).

Tabela 4.7 – Tamanho médio do cristalito de prata dos catalisadores considerando os planos cristalográficos dos picos de maior intensidade.

<i>Amostras</i>	β (°) (111)	L_C (nm) (111)	β (°) (200)	L_C (nm) (200)	β (°) (311)	L_C (nm) (311)	L_C médio (nm)
Ag/OGR	0,479	17,4	0,511	16,6	0,573	17,6	17,2
Ag-Cu/OGR	0,504	16,5	0,432	19,7	0,586	17,2	17,8

Onde:

β – Largura a meia altura do pico;

L_C médio – Tamanho médio de cristalito a partir dos principais picos de difração.

A partir da Tabela 4.7 é possível verificar que o tamanho médio de cristalito para a prata varia de 16 a 20 nm, não apresentando variações muito significativas quando analisamos o mesmo plano cristalográfico para as diferentes amostras.

4.3.2 Fisissorção de nitrogênio (N₂)

Os valores de área específica, volume dos poros e tamanho médio dos poros do OGR puro e dos catalisadores são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Valores de área específica pelo método BET (S_{BET}), diâmetro (d) e volume (V) de poro calculados pelo método BJH para OGR, Ag/OGR e Ag-Cu/OGR.

<i>Amostras</i>	S_{BET} (m^2/g)	$d_{BJH Ads}$ (nm)	$d_{BJH Des}$ (nm)	$V_{BJH Ads}$ (cm^3/g)	$V_{BJH Des}$ (cm^3/g)
OGR	481	19,9	10,7	1,497	2,050
Ag/OGR	239	7,9	6,4	0,1188	0,1327
Ag-Cu/OGR	153	9,8	8,1	0,1117	0,1245

Conforme mostrado na Tabela 4.8, houve uma redução bastante significativa nos valores da área específica do OGR após a impregnação da prata e do cobre. Observou-se também um decréscimo nos valores de volume e diâmetro médio de poros. Esse resultado é um indicativo de que com a deposição de metal na superfície do OGR alguns poros tenham sido obstruídos, reduzindo assim a área específica.

Nas Figuras 4.16 e 4.17 estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os catalisadores Ag/OGR e Ag-Cu/OGR.

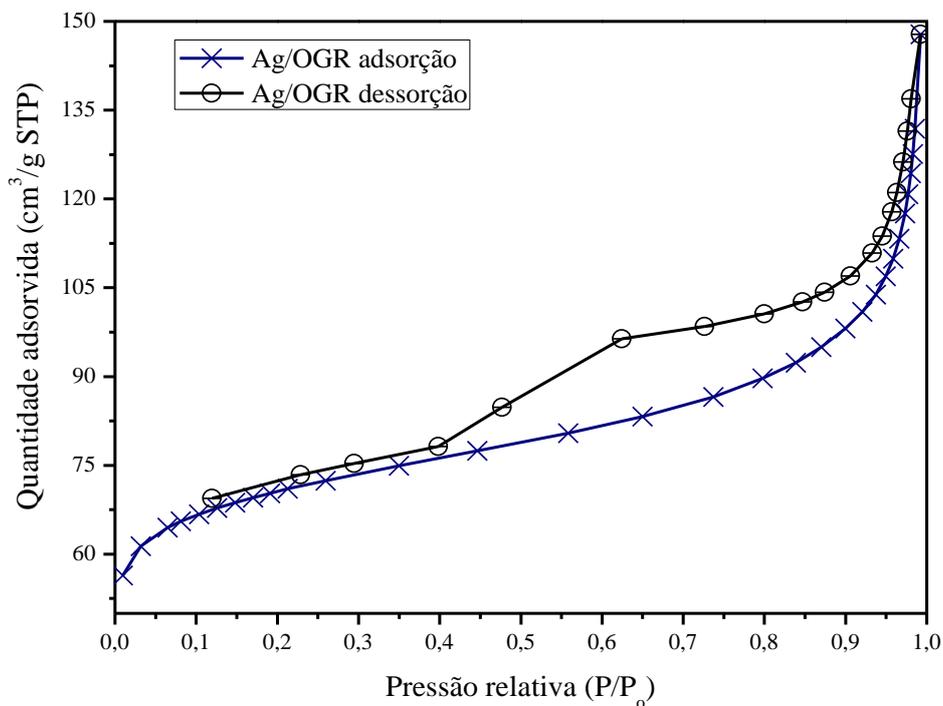


Figura 4.16 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para o catalisador Ag/OGR.

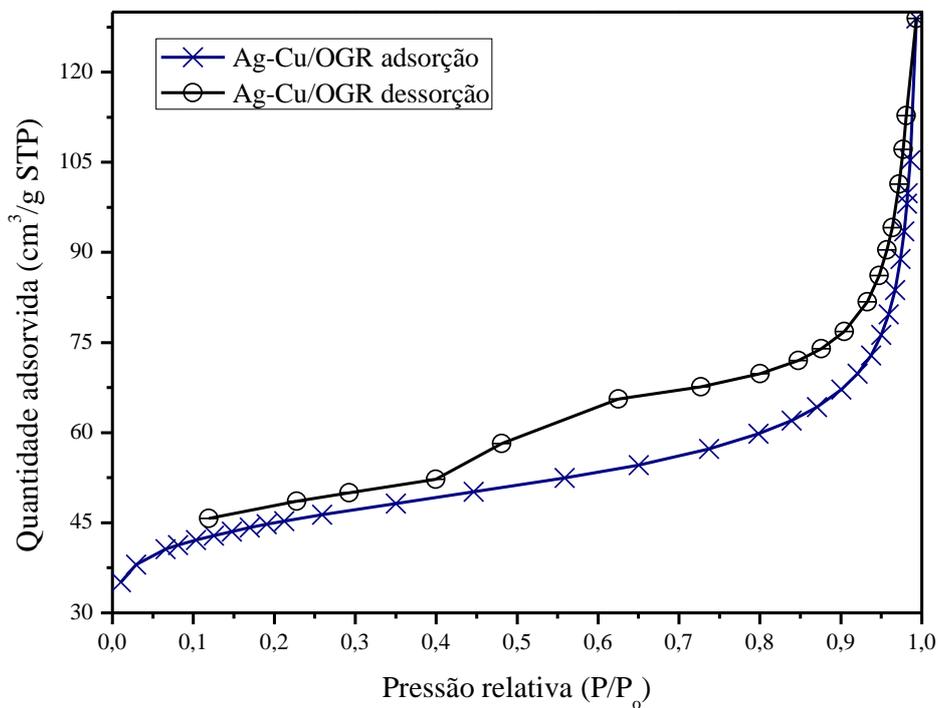


Figura 4.17 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para o catalisador Ag-Cu/OGR.

Ambos os catalisadores exibiram isotermas de adsorção do tipo IV (com base na comparação das isotermas obtidas com os tipos enumerados pela IUPAC), característica de materiais mesoporosos. Esta observação está em acordo com os valores de diâmetro

médio de poros indicado na Tabela 4.8 que, segundo a IUPAC, se encontram na faixa de tamanho característico de materiais mesoporosos. Assim como o OGR puro, os catalisadores apresentaram histerese do tipo H4, característica de poros do tipo fenda, mostrando assim que a estrutura foi mantida após a impregnação.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens de MEV para os catalisadores Ag/OGR e Ag-Cu/OGR são apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.19, respectivamente.

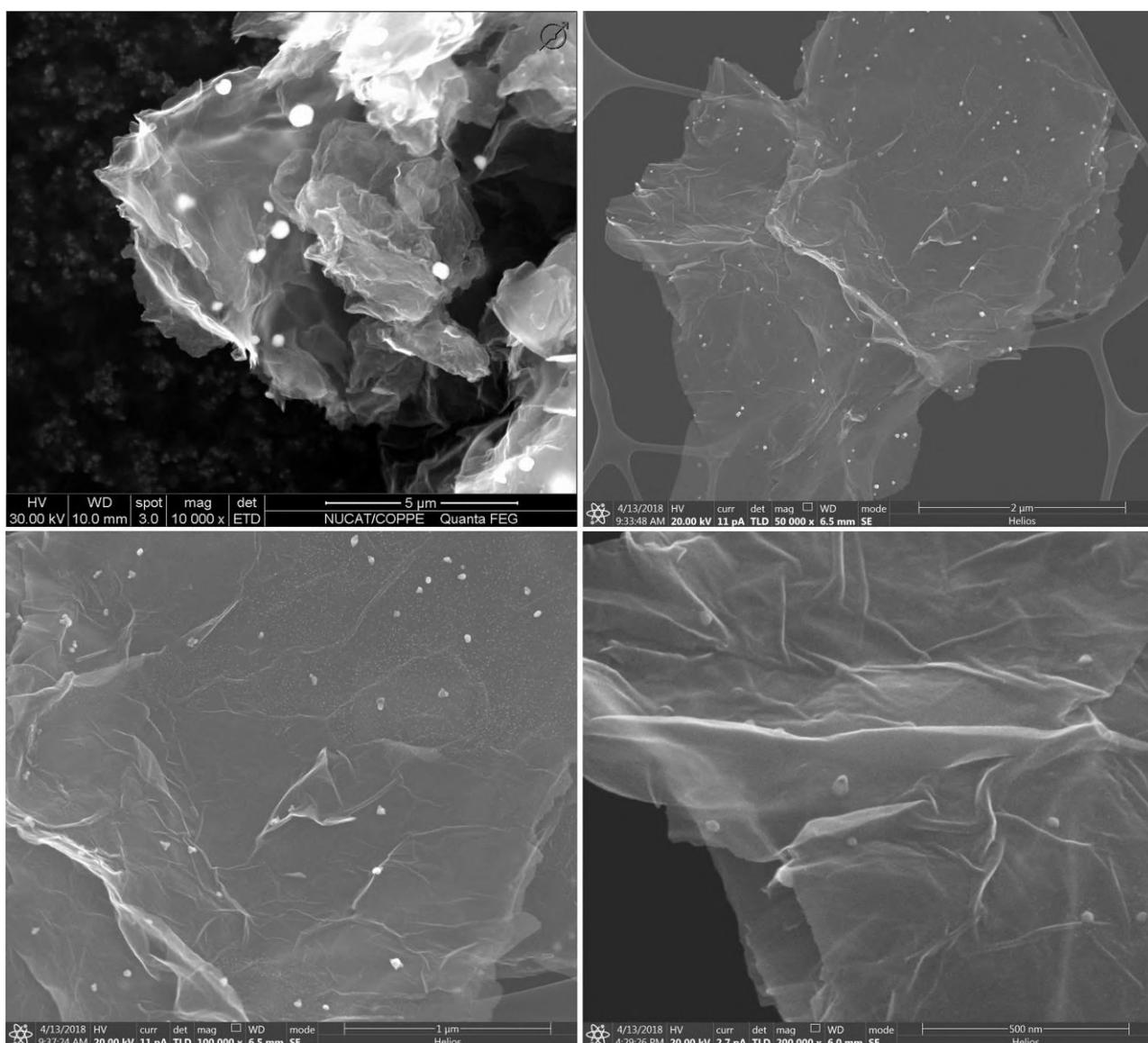


Figura 4.18 – Imagens de MEV representativas da morfologia do catalisador Ag/OGR.

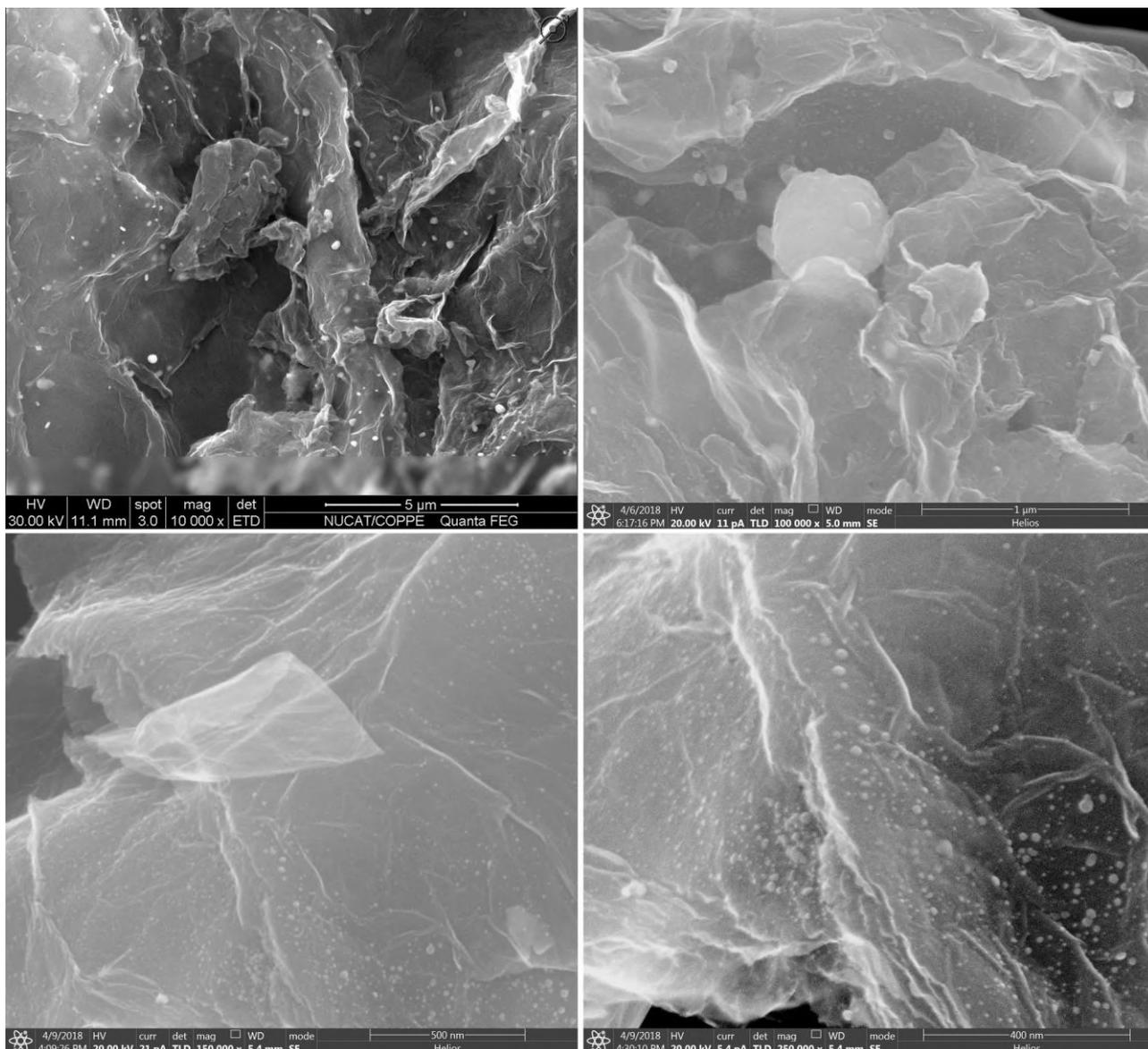


Figura 4.19 – Imagens de MEV representativas da morfologia do catalisador Ag-Cu/OGR.

Conforme observado nas Figuras 4.18 e 4.19, os catalisadores apresentam uma superfície com morfologia rugosa, com aspecto de folhas amassadas, típico do OGR. Além disso, as imagens também mostram que as partículas dos metais possuem tamanhos variados, tanto para o Ag/OGR quanto para o Ag-Cu/OGR.

Os metais presentes na superfície foram identificados por EDS. As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam as imagens de MEV com mapeamento elementar dos catalisadores Ag/OGR e Ag-Cu/OGR, respectivamente.

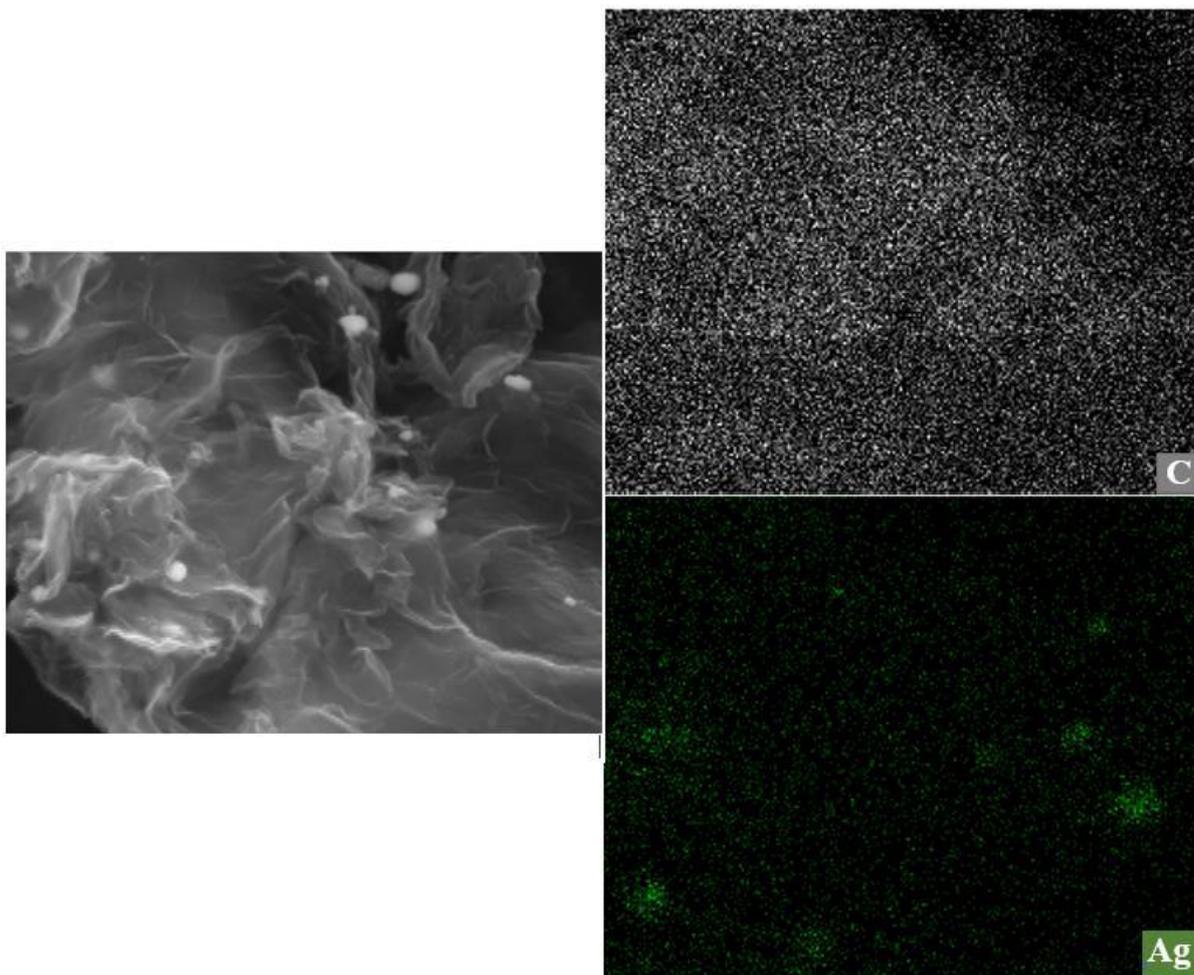


Figura 4.20 – Imagem de MEV com mapeamento dos elementos por EDS para o catalisador Ag/OGR.

No catalisador Ag/OGR os resultados de EDS indicaram a presença de carbono e prata. O mapeamento também indicou uma distribuição não uniforme da prata. Esse resultado sugere que a prata não está bem dispersa na matriz do OGR, o que está de acordo com o resultado de DRX (Figura 4.15).

Já para o catalisador Ag-Cu/OGR os resultados de EDS indicaram a presença de carbono, prata e cobre. Ao contrário do que foi observado para o Ag/OGR, neste catalisador foi evidenciada uma distribuição mais uniforme dos elementos. Este pode ser um indício de que as partículas de cobre estão bem dispersas no OGR.

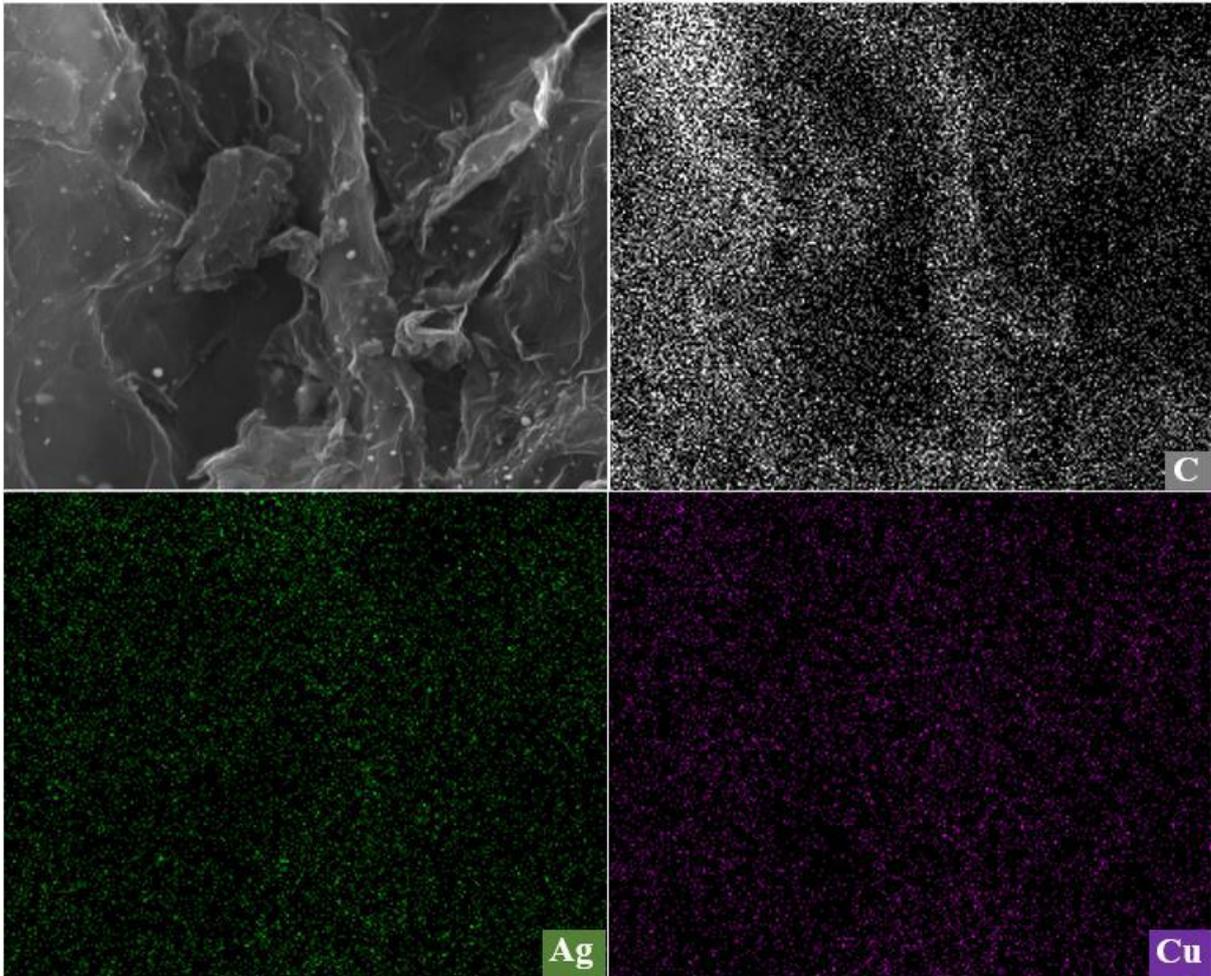


Figura 4.21 – Imagem de MEV com mapeamento dos elementos por EDS para o catalisador Ag-Cu/OGR.

4.3.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

- **Prata suportada em óxido de grafeno reduzido (Ag/OGR)**

O espectro de XPS para o catalisador Ag/OGR está apresentado na Figura 4.22.

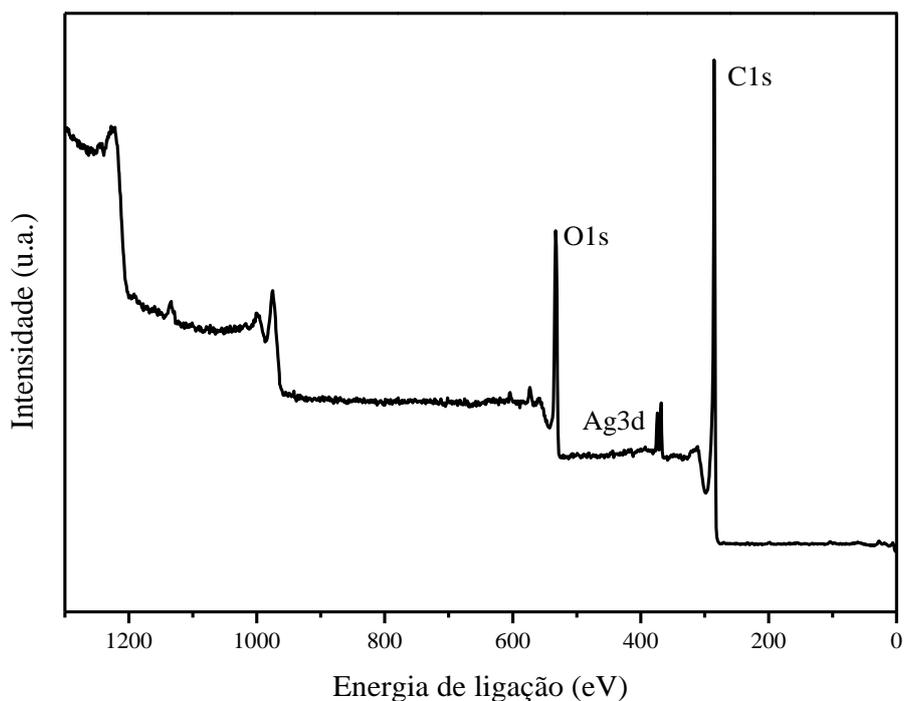


Figura 4.22 – Espectro de XPS para o Ag/OGR.

No espectro do Ag/OGR é possível verificar a presença de carbono, oxigênio e prata. A Tabela 4.9 mostra a relação atômica, em porcentagem, dos elementos presentes na superfície do Ag/OGR.

Tabela 4.9 – Relação atômica de C, O e Ag, obtida por XPS.

<i>Amostra</i>	<i>Relação atômica (%)</i>		
	C1s	O1s	Ag3d
Ag/OGR	81,4	17,9	0,7

A proporção atômica de C1s e O1s obtida para o catalisador é semelhante a que foi obtida para o OGR puro, conforme esperado. Tendo em vista que apesar de o catalisador passar por um tratamento térmico durante a sua calcinação, este tratamento se dá em uma temperatura inferior à de redução, não favorecendo assim a remoção de grupos funcionais remanescentes.

A deconvolução do pico da transição Ag 3d da prata em duas componentes (Ag 3d_{3/2} e Ag 3d_{5/2}) está representada na Figura 4.23.

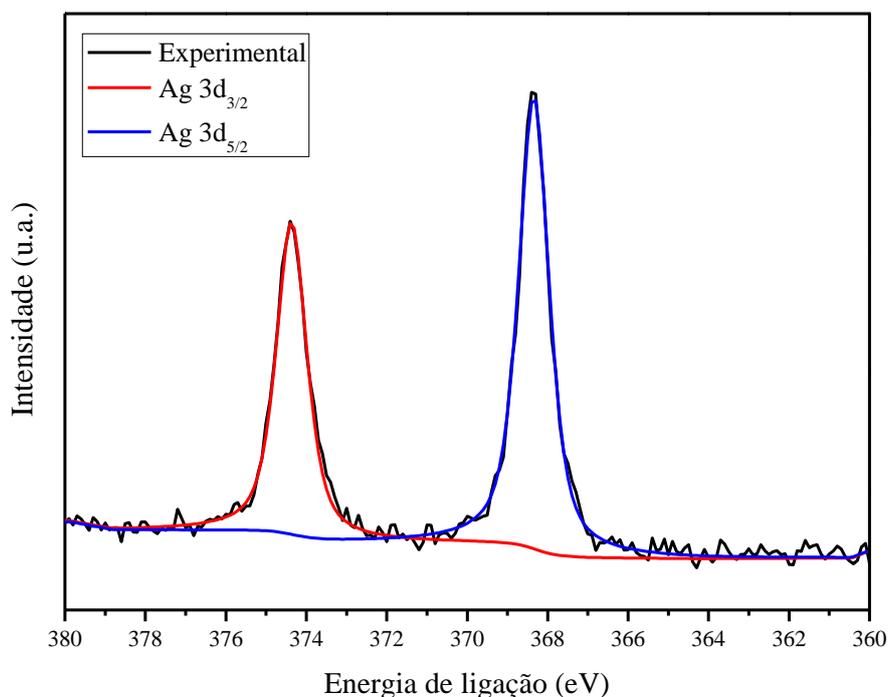


Figura 4.23 – Espectro da região Ag 3d para o catalisador Ag/OGR.

A Tabela 4.10 mostra a relação atômica, em porcentagem, das espécies de prata presentes no catalisador Ag/OGR.

Tabela 4.10 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do Ag 3d.

<i>Energia de ligação (eV)</i>	<i>Ag 3d_{5/2} (368,34)</i>	<i>Ag 3d_{3/2} (374,36)</i>
Amostra	Ag⁰	Ag⁰
Ag/OGR	100	0

A análise de XPS mostrou que a prata está presente somente na sua forma metálica. A análise de DRX (Figura 4.15) também mostrou a presença somente de prata metálica, o que é muito coerente, tendo em vista que o Ag₂O é muito instável e o AgO decompõe-se a 200 °C (ZHENG *et al.*, 2012), de modo que após a calcinação a 300 °C a prata metálica era esperada.

- Prata e cobre suportados em óxido de grafeno reduzido (Ag-Cu/OGR)

O espectro de XPS para o catalisador Ag-Cu/OGR está apresentado na Figura 4.24.

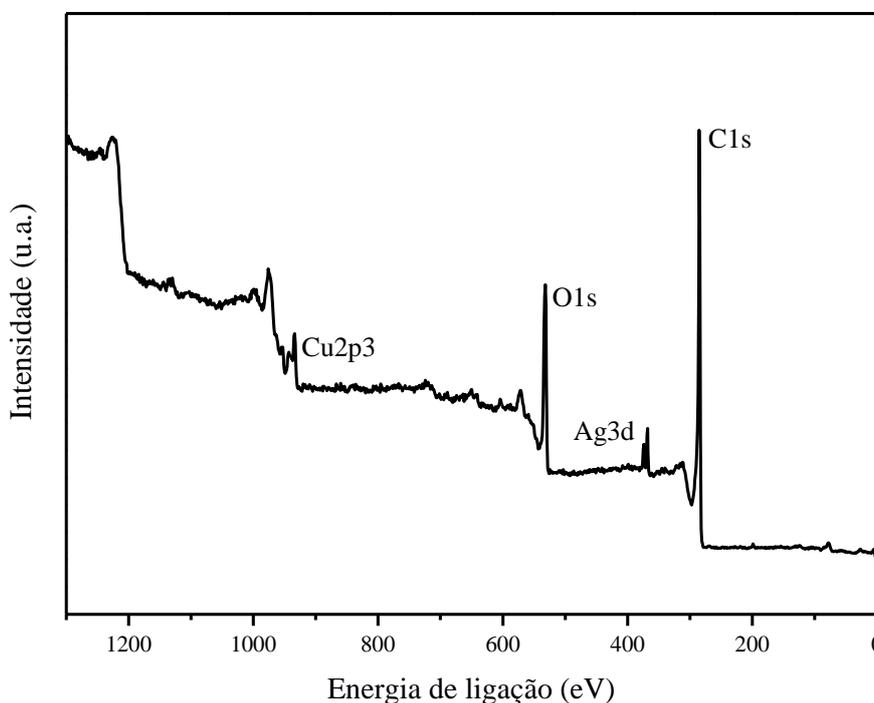


Figura 4.24 – Espectro de XPS para o Ag-Cu/OGR.

No espectro do Ag-Cu/OGR é possível verificar a presença de carbono, oxigênio, prata e cobre na superfície. A Tabela 4.11 mostra a relação atômica, em porcentagem, dos elementos presentes na superfície do catalisador.

Tabela 4.11 – Relação atômica de C, O, Ag e Cu, obtida por XPS.

<i>Amostra</i>	<i>Relação atômica (%)</i>			
	C1s	O1s	Ag 3d	Cu 2p
Ag-Cu/OGR	79,50	17,34	0,63	1,90

A proporção atômica de C1s e O1s obtida para o catalisador é semelhante a que foi obtida para o OGR puro, conforme esperado. O catalisador Ag-Cu/OGR foi sintetizado pelo mesmo método que o Ag/OGR, ou seja, não favoreceu a remoção de grupos funcionais remanescentes.

A deconvolução do pico da transição Ag 3d da prata em duas componentes (Ag 3d_{3/2} e Ag 3d_{5/2}) está representada na Figura 4.25.

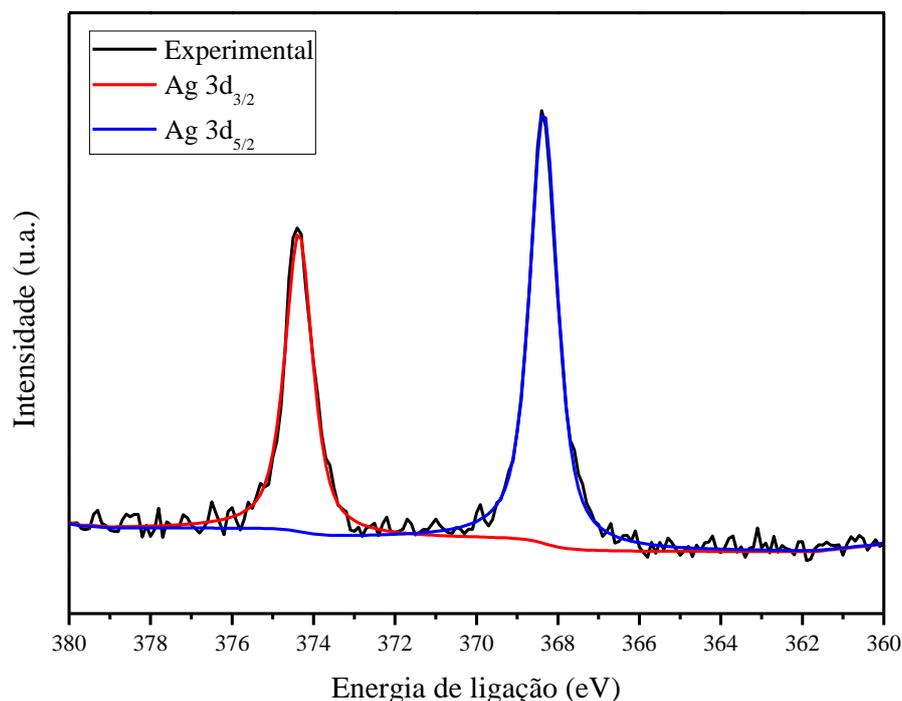


Figura 4.25 – Espectro da região Ag 3d para o catalisador Ag-Cu/OGR

A Tabela 4.12 mostra a relação atômica, em porcentagem, das espécies de prata presentes no catalisador Ag-Cu/OGR.

Tabela 4.12 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do Ag 3d para o catalisador Ag-Cu/OGR.

<i>Energia de ligação</i> (eV)	<i>Ag 3d_{5/2}</i> (368,35)	<i>Ag 3d_{3/2}</i> (374,36)
Amostra	Ag⁰	Ag⁰
Ag/OGR	100	0

A análise de XPS mostrou que a prata está presente somente na sua forma metálica, o que está de acordo com o observado na análise de DRX (Figura 4.15).

A deconvolução do pico da transição Cu 2p do cobre em quatro componentes (Cu 2p_{1/2}, Cu 2p_{1/2}, Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{3/2}) está representada na Figura 4.26.

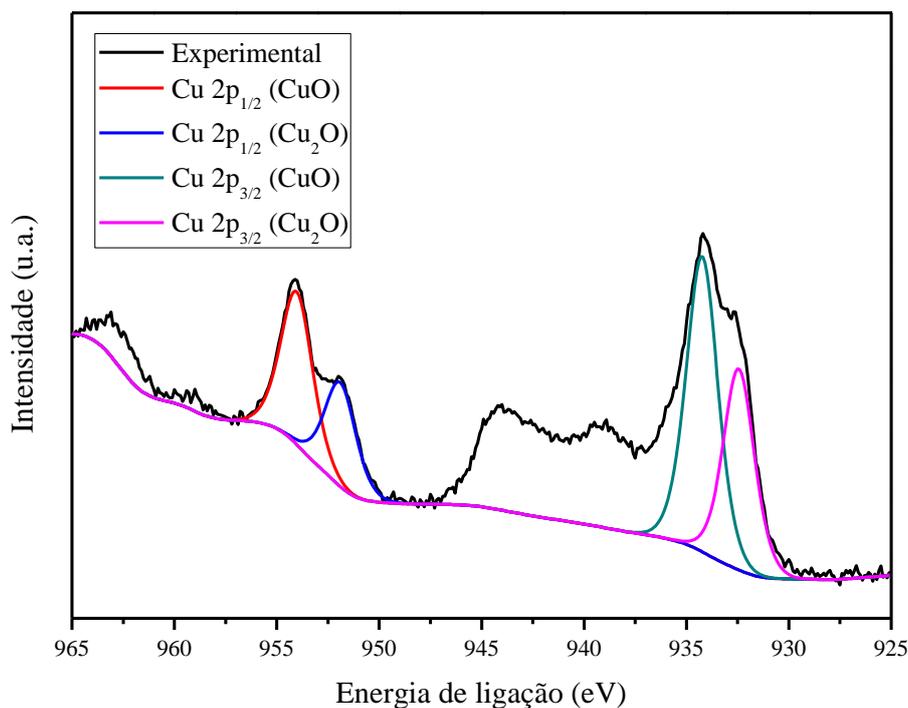


Figura 4.26 – Espectro da região Cu 2p para o catalisador Ag-Cu/OGR.

A Tabela 4.13 mostra a relação atômica, em porcentagem, das espécies de cobre presentes no catalisador.

Tabela 4.13 – Relação atômica (%) para o espectro de XPS do Cu 2p.

<i>Energia de ligação</i> (eV)	<i>Cu 2p_{3/2}</i> (932,44)	<i>Cu 2p_{3/2}</i> (934,23)	<i>Cu 2p_{1/2}</i> (951,9)	<i>Cu 2p_{1/2}</i> (954,02)
Amostra	Cu₂O	CuO	Cu₂O	CuO
Ag-Cu/OGR	40,21	59,79	0	0

A análise de XPS mostrou que o cobre está presente na forma de óxido de cobre (II) (Cu₂O) e óxido de cobre (I) (CuO). No entanto, o CuO está em maior quantidade.

4.3.5 Análise termogravimétrica (ATG)

O perfil de perda de massa dos catalisadores Ag/OGR, Ag-Cu/OGR e do OGR em atmosfera de ar sintético são apresentados na Figura 4.27.

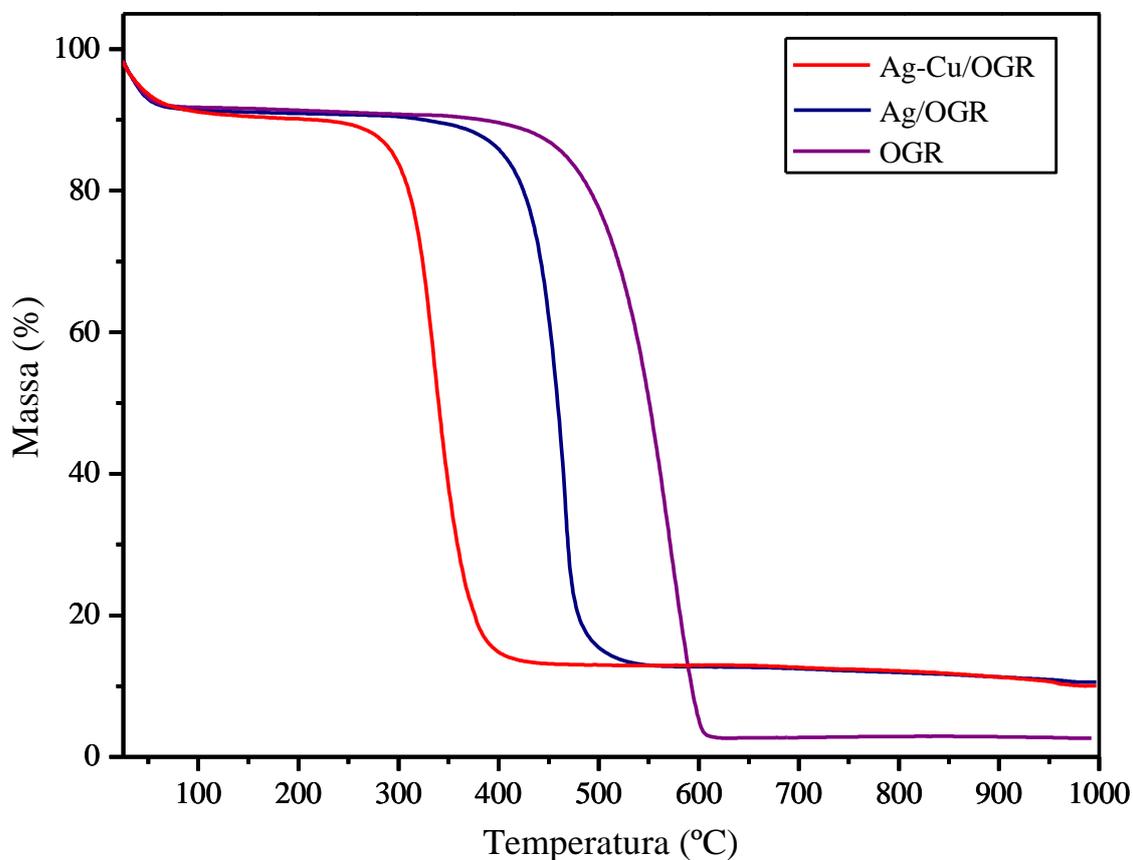


Figura 4.27 – Curvas da análise termogravimétrica das amostras de Ag/OGR, Ag-Cu/OGR e OGR em atmosfera de ar sintético.

Ao comparar os perfis de perda de massa da Figura 4.27, observa-se que o OGR puro iniciou a sua decomposição em torno de 450 °C e ocorreu a decomposição total do carbono em 600 °C. Entretanto, com a deposição dos metais, houve uma redução na temperatura de decomposição do OGR nos catalisadores, sendo esta mais significativa para o catalisador contendo cobre (Ag-Cu/OGR). No catalisador Ag/OGR, a decomposição do carbono do OGR teve início por volta de 400 °C e sua total decomposição em 500 °C. Já para o catalisador Ag-Cu/OGR, a decomposição do carbono do OGR teve início em torno de 280 °C e sua total decomposição em 400 °C. Sendo assim, a presença dos metais reduziu a temperatura de decomposição do OGR nos catalisadores.

Essa redução da temperatura de decomposição do OGR devido à presença dos metais também foi observada por WATSON (2014) e ZHAO *et al.* (2012).

WATSON (2014) sintetizou OGR pelo método de Hummers modificado com redução química com ácido ascórbico. O autor comparou os perfis de perda de massa, por TGA, do OGR e do catalisador de prata suportado em OGR, e observou que o Ag/OGR apresentou uma decomposição total do carbono no OGR em torno de 430 °C, enquanto que para o OGR a decomposição total ocorreu em torno de 600 °C. O autor concluiu que a prata se comporta como um catalisador reduzindo a temperatura de combustão do carbono no OGR.

ZHAO *et al.* (2012) sintetizaram OGR pelo método de Hummers com redução química. Os autores compararam os perfis de perda de massa, por TGA, do OGR e do nanocompósito CuO/OGR, e observaram que o nanocompósito apresentou uma decomposição total do carbono no OGR em torno de 450 °C, enquanto que para o OGR a decomposição total ocorreu em torno de 650 °C. Os autores sugerem que a estabilidade térmica do OGR é diminuída devido ao efeito catalítico do CuO.

Com a análise termogravimétrica foi estimado o teor dos metais nas amostras dos catalisadores. A análise foi realizada por comparação entre as perdas de massa indicadas nas curvas de análise termogravimétrica no ponto de estabilidade. Na Figura 4.28 estão presentes as curvas correspondentes às amostras de OGR puro e Ag/OGR.

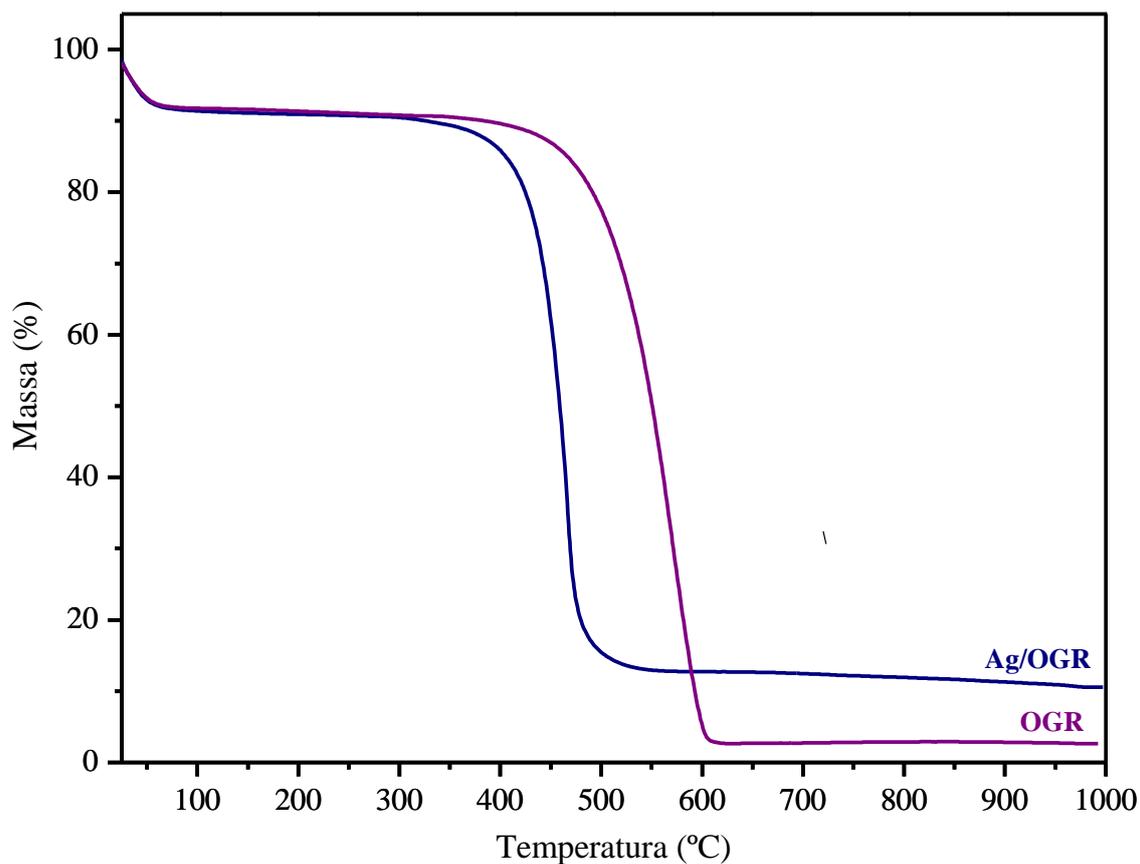


Figura 4.28 – Curvas da análise termogravimétrica das amostras de Ag/OGR e OGR em atmosfera de ar sintético.

A partir da análise das curvas da Figura 4.28 pode-se observar que a curva correspondente ao OGR permanece estável a partir de aproximadamente 615 °C. Os valores de massa residual para essa mesma temperatura nas duas amostras são mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Massa residual para as amostras na temperatura de 615 °C.

<i>Amostra</i>	<i>Massa residual (%)</i>
OGR	2,64
Ag/OGR	12,6

Por diferença temos que o teor de prata é de aproximadamente 10% em massa, que foi o valor nominal alvo quando o material passou pelo processo de impregnação.

Na Figura 4.29 estão presentes as curvas correspondentes às amostras de OGR puro e Ag-Cu/OGR.

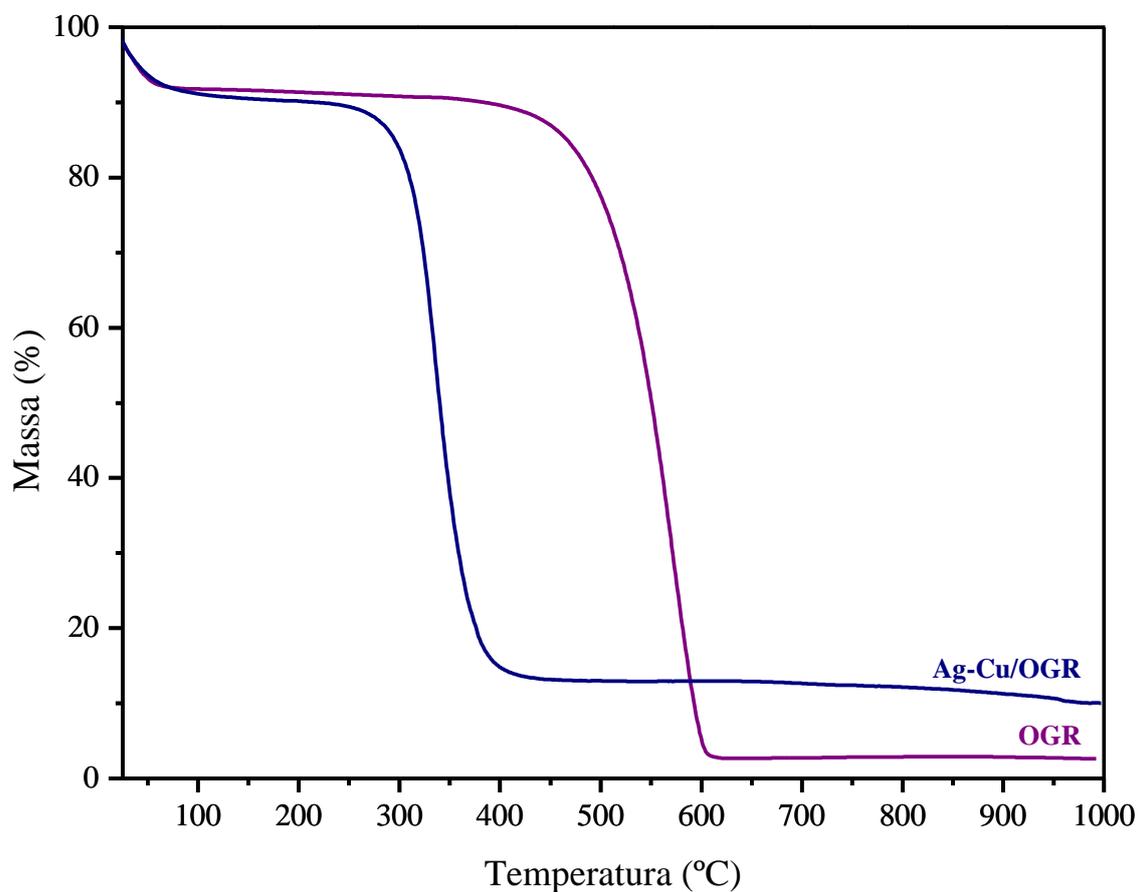


Figura 4.29 – Curvas da análise termogravimétrica das amostras de Ag-Cu/OGR e OGR em atmosfera de ar sintético.

A partir da análise das curvas da Figura 4.29 pode-se observar que a curva correspondente ao OGR permanece estável a partir de aproximadamente 615 °C. Os valores de massa residual para essa mesma temperatura nas duas amostras são mostrados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Massa residual para as amostras na temperatura de 615 °C.

<i>Amostra</i>	<i>Massa residual (%)</i>
OGR	2,64
Ag-Cu/OGR	12,8

Por diferença temos que o teor de metais é de aproximadamente 10% em massa. Este resultado é menor do que o esperado, tendo em vista que os teores nominais de prata e de cobre na amostra são 10 e 5% em massa, respectivamente. De acordo com o observado na Figura 4.27, a decomposição do OGR no catalisador Ag-Cu/OGR ocorre em temperatura inferior quando comparado com as outras amostras (OGR puro e Ag/OGR), provavelmente devido à presença do cobre. Este resultado pode indicar que na análise do catalisador Ag-Cu/OGR todo o carbono do OGR foi decomposto, ficando somente a massa residual dos metais.

KUMAR *et al.* (2017) e ELIF *et al.* (2016) estimaram os teores dos metais nos catalisadores por análise termogravimétrica.

KUMAR *et al.* (2017) utilizaram em seu trabalho a análise termogravimétrica para estimar os teores de ferro (Fe) e cobre (Cu) na superfície do óxido de grafeno (OG). As medidas de ATG foram realizadas em atmosfera de ar sintético para o óxido de grafeno e para o catalisador $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{OG}$. A análise foi feita por comparação entre as perdas de massa indicadas nas curvas de análise termogravimétrica no ponto de estabilidade (que ocorreu na temperatura em torno de 800 °C). Os teores estimados para os metais na amostra por ATG foi igual ao valor encontrado por ICP-EOS, confirmando a eficácia do uso de análise termogravimétrica para estimar o teor de metal no catalisador.

ELIF *et al.* (2016) estimaram o teor de platina (Pt) em catalisadores de platina suportados em nanoplaquetas de grafeno por análise termogravimétrica. Amostras de nanoplaquetas de grafeno puras e do catalisador Pt/G (platina suportada em nanoplaquetas de grafeno) foram analisadas em atmosfera de ar sintético. O teor de platina medido por ATG foi muito similar aos valores nominais pretendidos na síntese do catalisador.

4.3.6 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)

As análises de TPSR foram realizadas para avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de oxidação do etileno empregando-se uma mistura reacional de 20% C₂H₄ (v/v) e 5% O₂/He (v/v) em diferentes temperaturas. Anteriormente a análise de TPSR, a superfície da prata foi ativada com o auxílio de uma mistura gasosa de 5% O₂/He (v/v) conforme descrito na seção 3.2.3.8.

Inicialmente foi realizado um teste térmico (sem catalisador) com o intuito de verificar possíveis reações na fase gasosa em função do aumento da temperatura. Não foi observada nenhuma alteração nem a formação de produtos.

- **Prata suportada em óxido de grafeno reduzido (Ag/OGR)**

Os resultados obtidos para a mistura reacional estão apresentados na Figura 4.29.

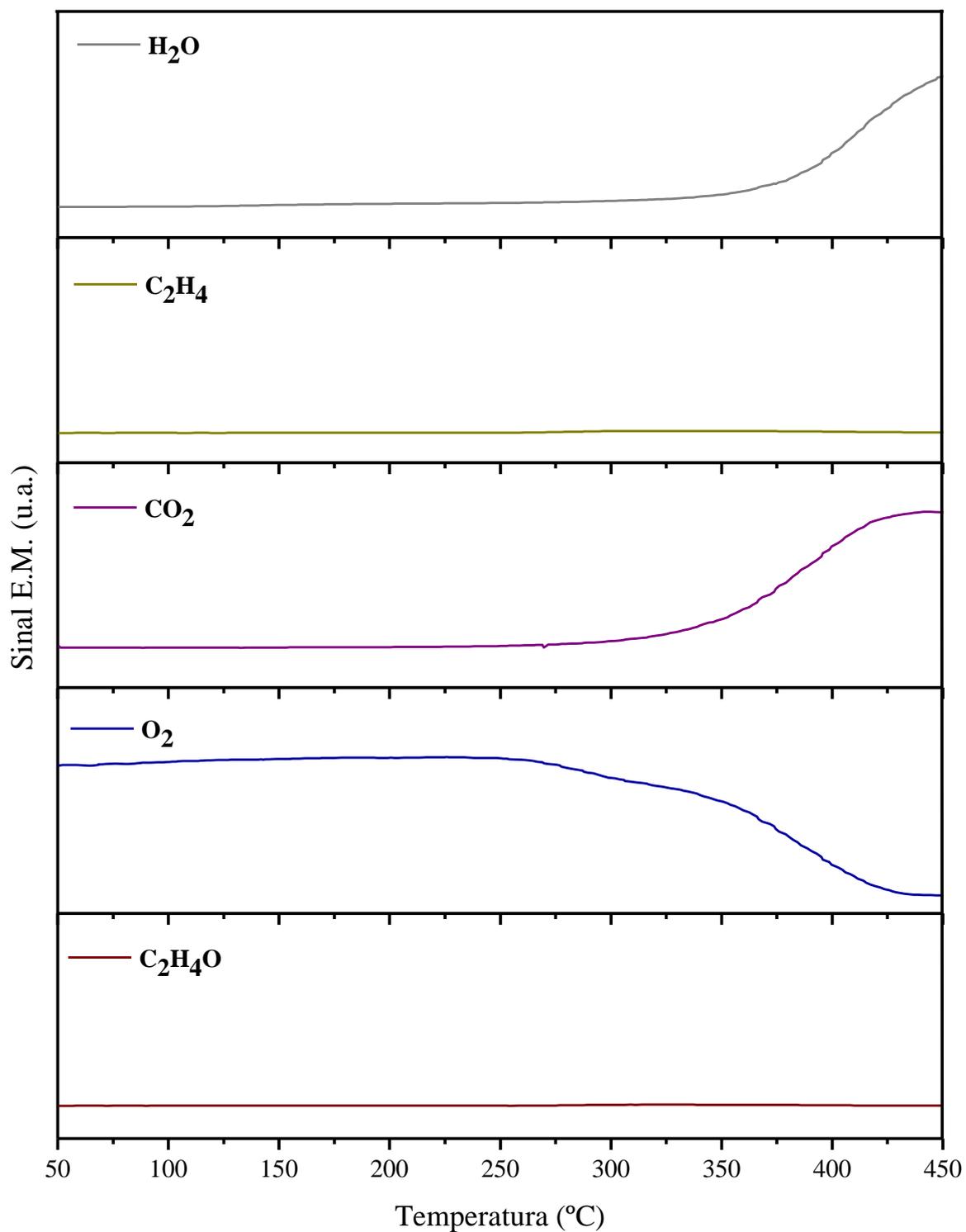


Figura 4.30 – Perfis de TPSR para o Ag/OGR (100 mg) em corrente de C₂H₄/O₂/He (30 mL/min) até 450 °C.

É possível notar que o sinal do etileno (C₂H₄) não apresenta nenhuma tendência de declínio, permanecendo praticamente constante com o aumento da temperatura. Por outro lado, oxigênio (O₂) apresentou declínio significativo em temperaturas superiores a

250 °C. Este resultado sugere, em primeira análise, que não há reação entre os dois gases. No entanto, observa-se também a presença dos sinais do CO₂ e da água (H₂O).

A partir dessas observações é possível propor duas hipóteses. A primeira é a que considera que os sinais de CO₂ e H₂O dizem respeito à decomposição do próprio catalisador, mais especificamente do suporte, o OGR. Assim, o oxigênio estaria sendo consumido durante a decomposição do suporte. Conforme foi mostrado na análise de TG (Figura 4.27), o catalisador Ag/OGR começa a apresentar perda de massa em temperaturas inferiores quando comparado com o OGR puro, para atmosfera de ar sintético. Outra hipótese que não pode ser descartada é a que considera que ocorreu uma reação de oxidação total do etileno (Reação 4.1), mas devido ao fato da concentração de etileno na mistura reacional ser bem elevada (20%), em relação ao oxigênio (5%), não foi possível observar nenhuma atenuação do seu sinal durante a análise. Como os resultados na Figura 4.30 confirmaram a formação de CO₂ e água, essa hipótese se torna bastante plausível.



Observando mais atentamente o perfil dos sinais de CO₂, O₂ e H₂O, pode-se dizer que o início do consumo de O₂ (em aproximadamente 260 °C) acompanha a formação de CO₂, porém não se observa a formação de água nesta temperatura. Este poderia ser um indício de que nesta faixa de temperatura ocorreria a degradação do suporte e com a formação da água (em aproximadamente 360 °C), juntamente com o CO₂ e o consumo de O₂, estaria ocorrendo a reação de oxidação total do etileno.

Esta hipótese, porém, vai em contraponto ao relatado na literatura sobre as condições da reação de oxidação de etileno. De acordo com AMORIM DE CARVALHO *et al.* (2007) e LU *et al.* (2005) a oxidação do etileno ocorre entre aproximadamente 250 e 350 °C, utilizando alumina como suporte.

- **Prata e cobre suportados em óxido de grafeno reduzido (Ag-Cu/OGR)**

Os resultados obtidos para a mistura reacional estão apresentados na Figura 4.30.

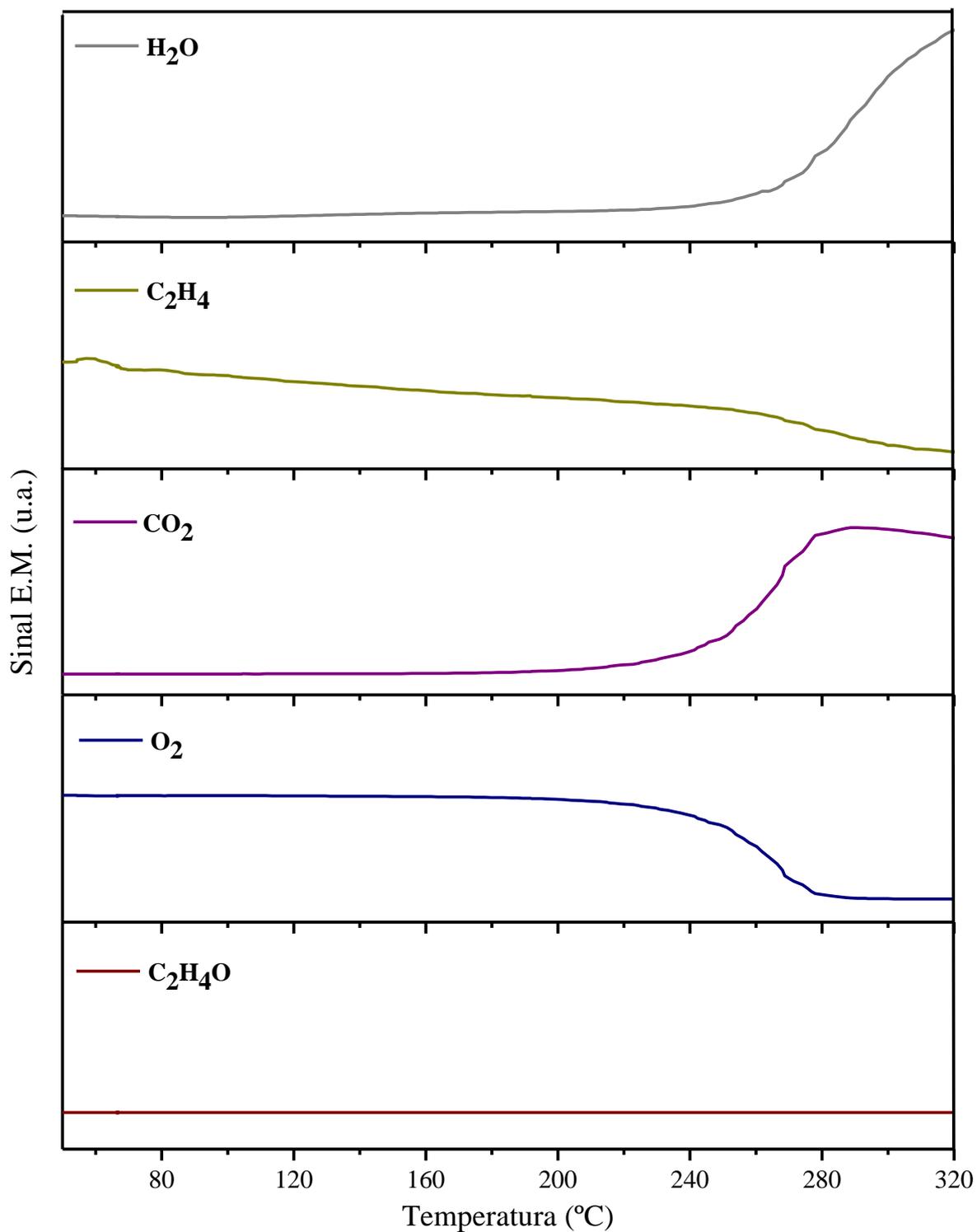


Figura 4.31 – Perfis de TPSR o Ag-Cu/OGR (100 mg) em corrente de C₂H₄/O₂/He (30 mL/min) até 320 °C.

Conforme mostrado na análise de TG (Figura 4.28), o catalisador Ag-Cu/OGR apresenta a taxa de perda de massa superior quando comparada ao Ag/OGR. Por essa razão, a análise de TPSR foi realizada somente até 320 °C, tentando evitar assim uma perda de massa muito grande durante a análise.

É possível notar que tanto o sinal do etileno (C_2H_4) quanto o sinal do oxigênio (O_2) apresentaram declínio com o aumento da temperatura. Este resultado indica, em primeira análise, a ocorrência de reação entre os dois gases. Observa-se também a presença de CO_2 e água, o que pode ser um indício de que a reação que está ocorrendo seja a oxidação total do etileno.

Observando mais atentamente o perfil dos sinais de C_2H_4 , CO_2 , O_2 e H_2O , pode-se dizer que na faixa entre 220 e 300 °C o consumo de C_2H_4 e O_2 acompanham a formação de CO_2 e H_2O . A partir de 300 °C, pode-se observar que os sinais do C_2H_4 e O_2 estabilizam, mas os sinais do CO_2 e H_2O continuam evoluindo, o que leva a acreditar que esteja ocorrendo a degradação do OGR.

A partir dessas observações pode-se concluir que possivelmente esteja ocorrendo a oxidação total do etileno e a degradação do suporte (OGR). Como a presença do cobre no catalisador promoveu um aumento da perda de massa na mesma faixa de temperatura do experimento (conforme visto na Figura 4.28), parte da contribuição da evolução do CO_2 pode ser devido à degradação do suporte.

4.3.7 Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

A técnica de análise em infravermelho foi realizada para que fosse possível analisar a adsorção das espécies na superfície dos catalisadores. Sendo assim, com o objetivo de analisar o comportamento dos gases em contato com os catalisadores (Ag/OGR e Ag-Cu/OGR), optou-se pela realização dos seguintes experimentos, cujos os resultados serão apresentados a seguir: reação de etileno e oxigênio no catalisador Ag/OGR e Ag-Cu/OGR, nas mesmas condições em que foi realizado o TPSR, para fins comparativos.

Para subtração das contribuições das bandas referentes à amostra e referente à fase gasosa, foram utilizadas duas referências (*background*) diferentes nas análises de

DRIFTS: os catalisadores após o pré-tratamento com oxigênio a 350 °C (Figuras 4.32 e 4.35) e a mistura reacional em fase gasosa (Figuras 4.33 e 4.36), respectivamente.

Conforme descrito na literatura, o etileno gasoso apresenta espectro com bandas em três regiões: 3200-2900 cm^{-1} (região I), 1500-1400 cm^{-1} (região III) e 1000-890 cm^{-1} (região IV). Quando o etileno é adsorvido na presença de oxigênio, ocorre o aparecimento de outras bandas (região II) a 1585 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} devido à interação do etileno com os grupos hidroxila superficiais formando grupos carboxilados (-COOH-) (FORCE & BELL, 1975, 1974). Dióxido de carbono gasoso apresenta bandas características a 2370 e 2330 cm^{-1} e o dióxido de carbono adsorvido em óxido de prata apresenta banda em 2350 cm^{-1} . O óxido de etileno, além de algumas bandas que aparecem em regiões de adsorção de etileno também apresenta uma banda a 1245 cm^{-1} (AMORIM DE CARVALHO *et al.*, 2007).

- **Prata suportada em óxido de grafeno reduzido (Ag/OGR)**

A Figura 4.32 mostra o espectro de DRIFTS do catalisador Ag/OGR a diferentes temperaturas de reação. O espectro a 25 °C apresenta as bandas características do etileno gasoso (I, III e IV). Com o aumento da temperatura de reação, as bandas referentes ao etileno gasoso apresentam um decréscimo sutil e a 250 °C apareceram bandas características de CO₂ (2370 e 2330 cm^{-1}) e grupos carboxilados (região II). A temperaturas maiores, as bandas referentes ao CO₂ formado e grupos carboxilados aumentam, podendo indicar uma produção de espécies indesejáveis e a degradação do suporte (OGR), o que está em acordo com o observado no TPSR (Figura 4.29) e no TG (Figura 4.28), onde para esta faixa de temperatura ocorre a decomposição do OGR gerando CO₂. Com o aumento da temperatura também apareceu uma banda referente ao etileno adsorvido sobre o óxido de prata (1195 cm^{-1}), ficando esta mais evidente em 400 °C.

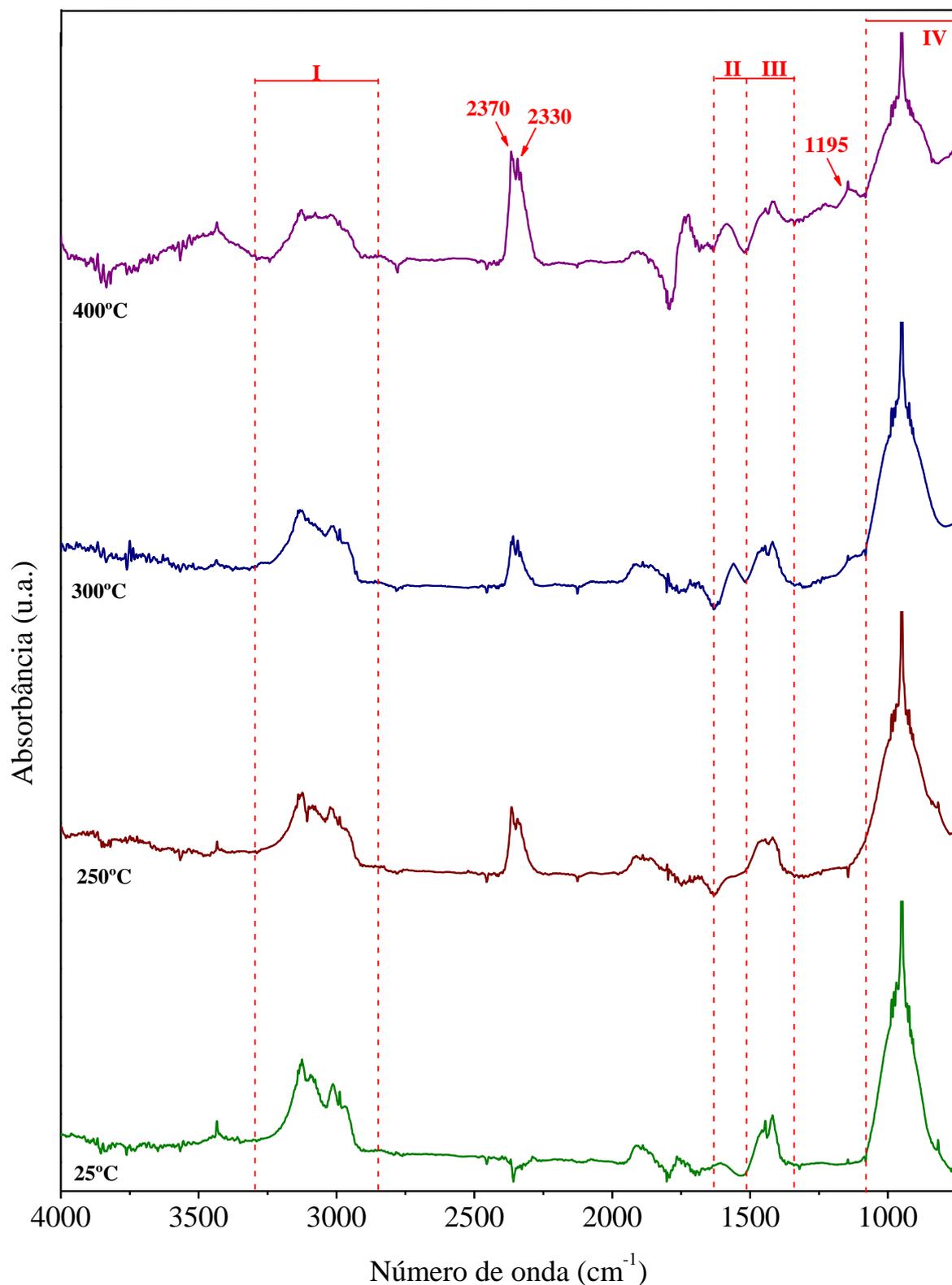


Figura 4.32 – Espectros de DRIFTS após 10 min. de reação de oxidação de etileno sobre o Ag/OGR, utilizando a amostra como referência.

A Figura 4.33 mostra o espectro de DRIFTS do catalisador Ag/OGR utilizando como referência a mistura reacional (20% C₂H₄ (v/v) e 5% O₂/He (v/v)). Os espectros

apresentam bandas correspondentes ao CO₂ adsorvido sobre o óxido de prata (2350 cm⁻¹) e ao acetaldeído (1043 cm⁻¹).

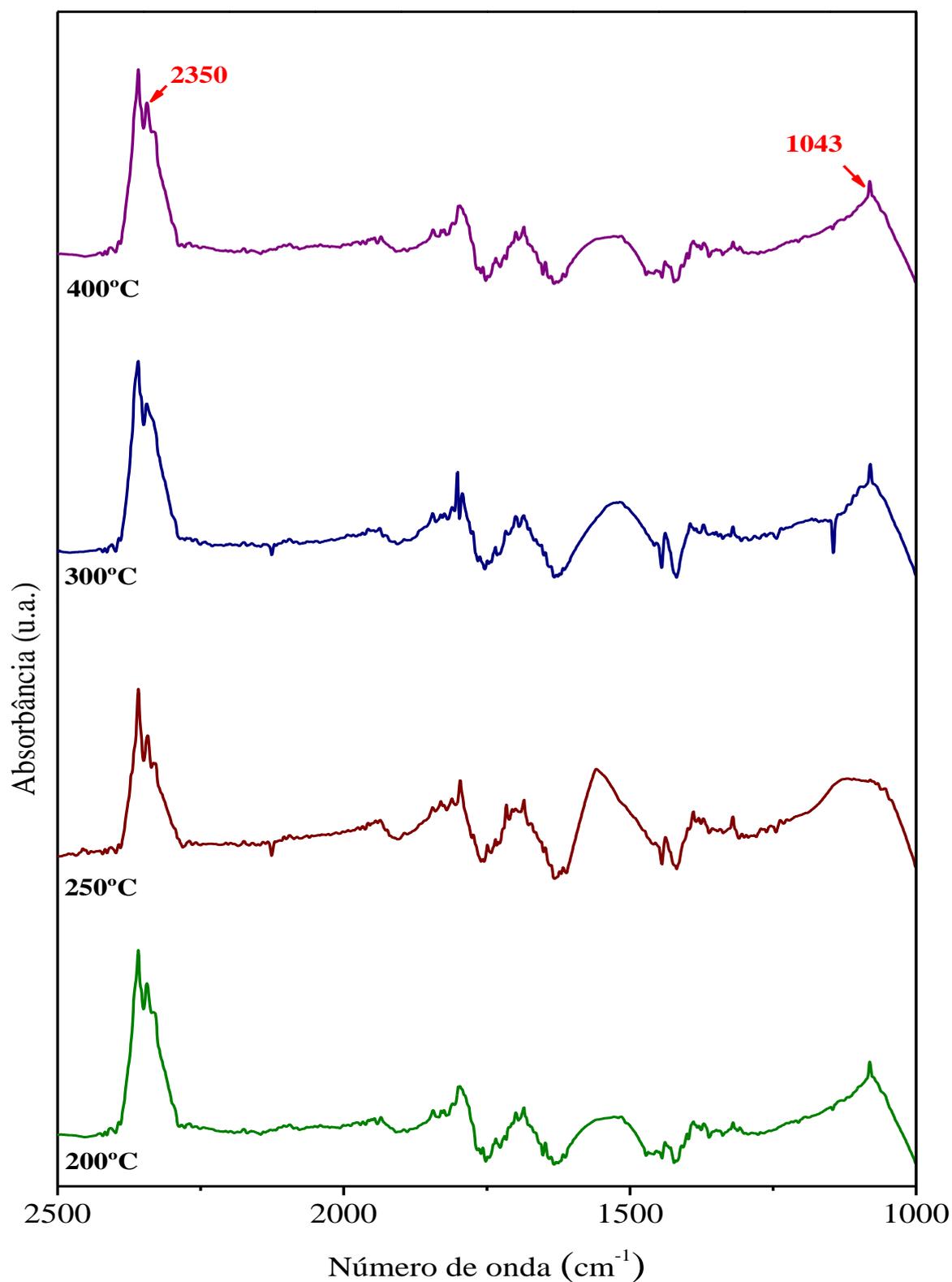


Figura 4.33 - Espectros de DRIFTS entre 2500-1000 cm⁻¹ após 10 min. de reação de oxidação de etileno sobre o Ag/OGR, utilizando a mistura reacional como referência.

A presença da banda correspondente ao acetaldeído possivelmente é devido à isomerização do óxido de etileno à acetaldeído, que ocorre predominantemente na superfície do suporte e que leva à oxidação total do óxido de etileno (OZBEK *et al.*, 2011).

Ao observar a Figura 4.33, nota-se que a banda do óxido de etileno (1245 cm^{-1}) não aparece. A ausência dessa banda e o surgimento de bandas correspondentes ao CO_2 adsorvido no óxido de prata e ao acetaldeído indicam que a reação que está ocorrendo é provavelmente a de oxidação total do etileno.

O efluente gasoso oriundo da saída da célula de DRIFTS foi monitorado *on line* com o auxílio de um espectrômetro de massas. Na Figura 4.34 estão representados os gráficos para as massas mais relevantes acompanhadas na faixa de temperatura do experimento.

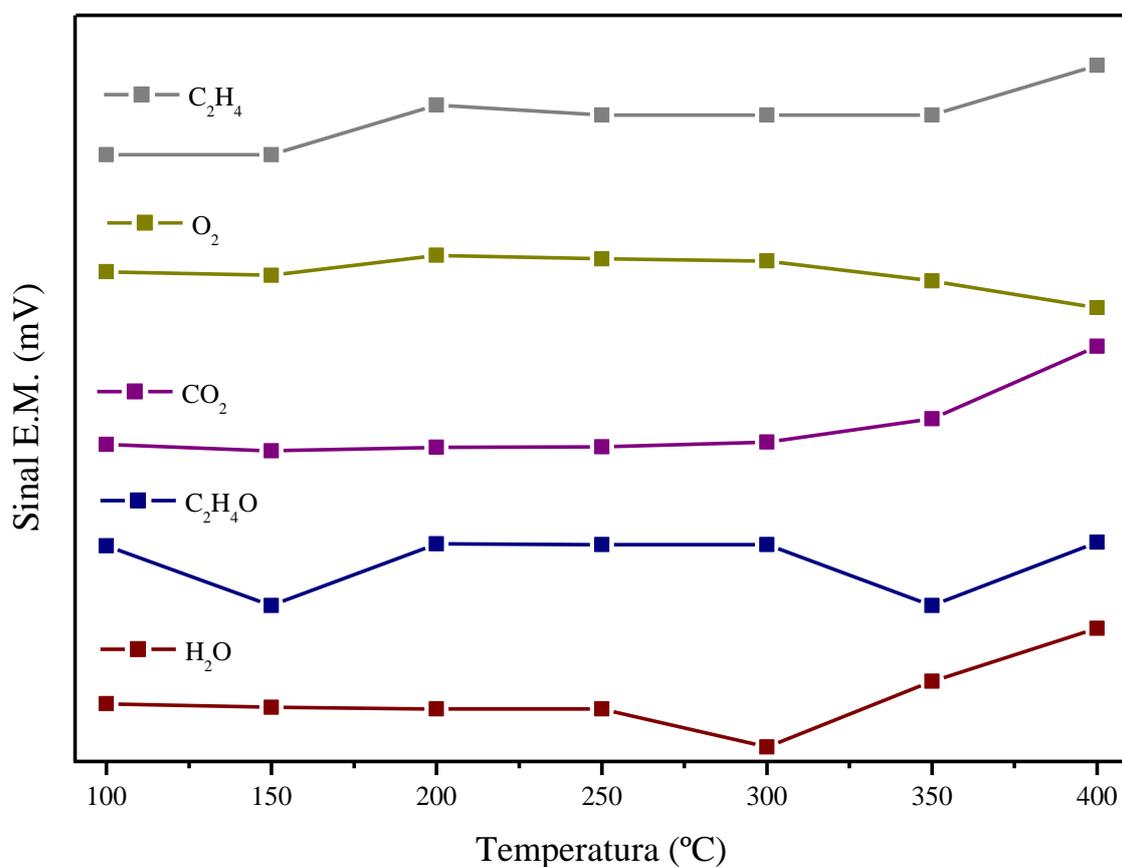


Figura 4.34 – Sinais do espectrômetro de massas para a mistura reacional em contato com a superfície do catalisador Ag/OGR para diferentes temperaturas.

Da Figura 4.34, para temperaturas maiores do que 350 °C, pode-se observar a formação do CO₂, o consumo de O₂ e a evolução da água. O sinal do etileno (C₂H₄) e do óxido de etileno (C₂H₄O) apresentam variações devido à instabilidade do sinal do espectrômetro de massas.

Conforme foi observado no TPSR (Figura 4.29) e no DRIFTS (Figuras 4.32 e 4.33), a evolução de CO₂ e da água é devida à oxidação total do etileno e a degradação do suporte, tendo esta última uma maior contribuição. Apesar de terem sido identificadas bandas correspondentes à adsorção de etileno, o sinal do E.M. para o mesmo permanece inalterada. Este é um indício de que uma quantidade muito pequena de etileno foi adsorvida, não tendo o equipamento sensibilidade suficiente para detectar esta variação.

- **Prata e cobre suportados em óxido de grafeno reduzido (Ag-Cu/OGR)**

A Figura 4.35 mostra o espectro de DRIFTS do catalisador Ag-Cu/OGR a diferentes temperaturas de reação. O espectro a 25 °C apresenta as bandas características do etileno gasoso (I, III e IV). Com o aumento da temperatura de reação, as bandas referentes ao etileno gasoso apresentam um decréscimo sutil e a 240 °C apareceram bandas características de CO₂ (2370 e 2330 cm⁻¹). Em maiores temperaturas, as bandas referentes ao CO₂ formado diminuem, podendo indicar que grande parte do suporte (OGR) já foi degradado, o que está em acordo com o observado no TG (Figura 4.29), onde para esta faixa de temperatura quase todo o suporte havia sido degradado. Com o aumento da temperatura também apareceu uma banda referente ao etileno adsorvido sobre o óxido de prata (1195 cm⁻¹), ficando esta mais evidente em 280 °C.

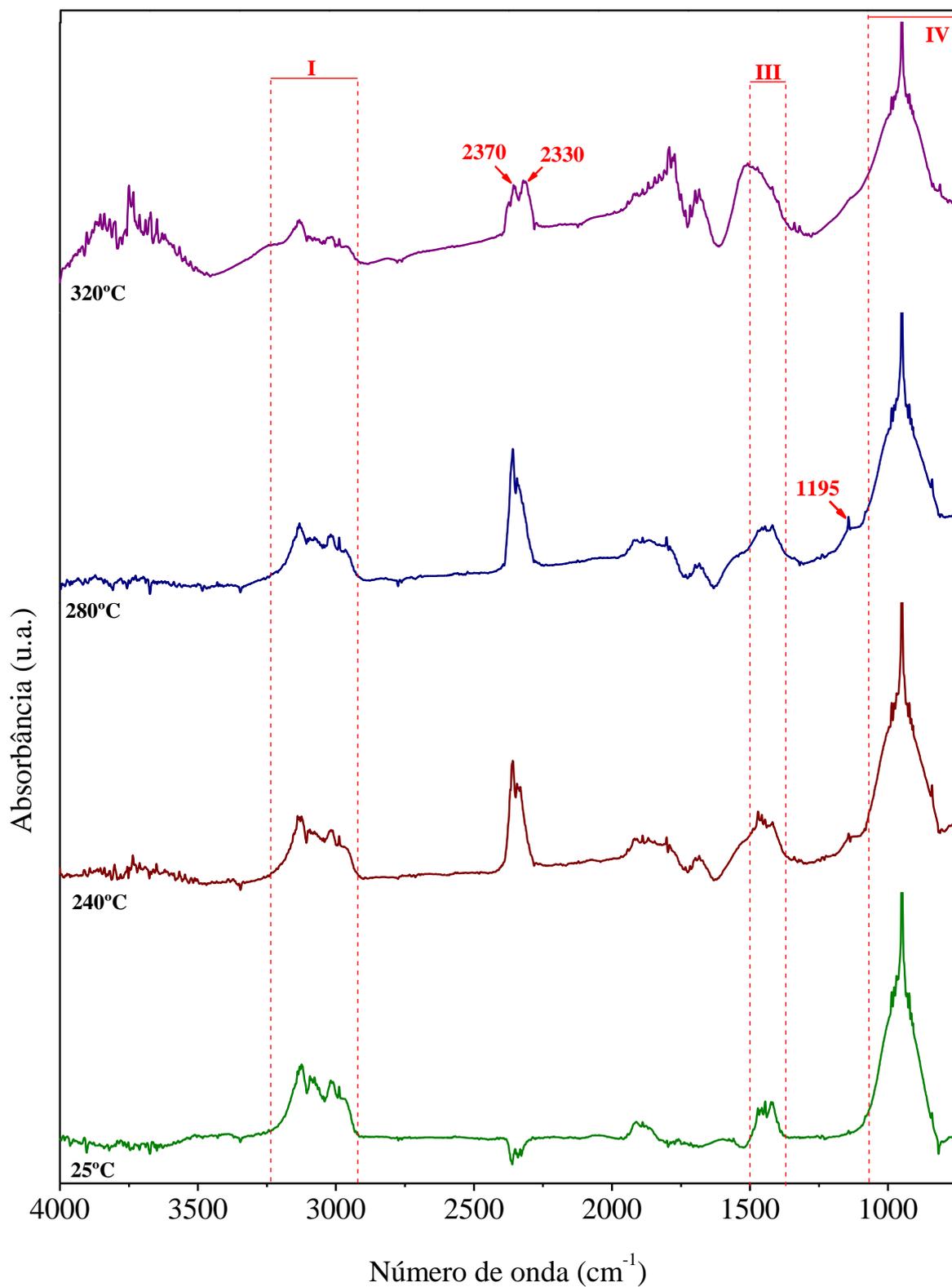


Figura 4.35 – Espectros de DRIFTS após 10 min. de reação de oxidação de etileno sobre o Ag-Cu/OGR, utilizando a amostra como referência.

A Figura 4.36 mostra o espectro de DRIFTS do catalisador Ag-Cu/OGR utilizando como referência a mistura reacional (20% C_2H_4 (v/v) e 5% O_2/He (v/v)). Os

espectros apresentam bandas correspondentes ao CO₂ adsorvido sobre o óxido de prata (2350 cm⁻¹) e ao acetaldeído (1043 cm⁻¹).

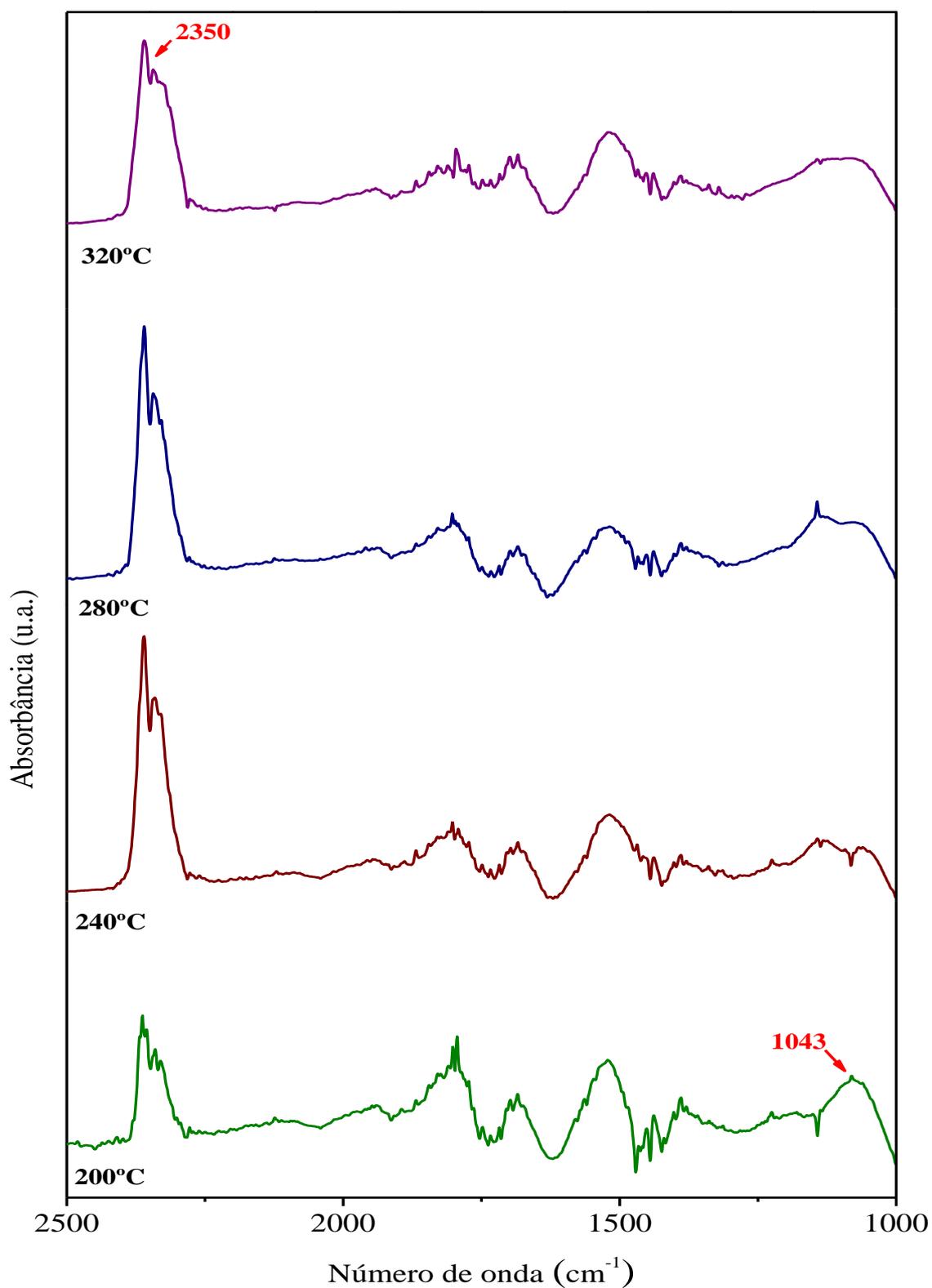


Figura 4.36 – Espectros de DRIFTS entre 2500-1000 cm⁻¹ após 10 min. de reação de oxidação de etileno sobre o Ag-Cu/OGR, utilizando a mistura reacional como referência.

Assim como o observado para o catalisador Ag/OGR (Figura 4.33), a presença da banda correspondente ao acetaldeído possivelmente é devido à isomerização do óxido de etileno à acetaldeído.

Ao observar a Figura 4.36, nota-se que a banda do óxido de etileno (1245 cm^{-1}) não aparece. A ausência dessa banda e o surgimento de bandas correspondentes ao CO_2 adsorvido no óxido de prata e ao acetaldeído indicam que a reação que está ocorrendo é provavelmente a de oxidação total do etileno.

Na Figura 4.37, estão representados os gráficos para as massas mais relevantes presentes no efluente gasoso do experimento de DRIFTS.

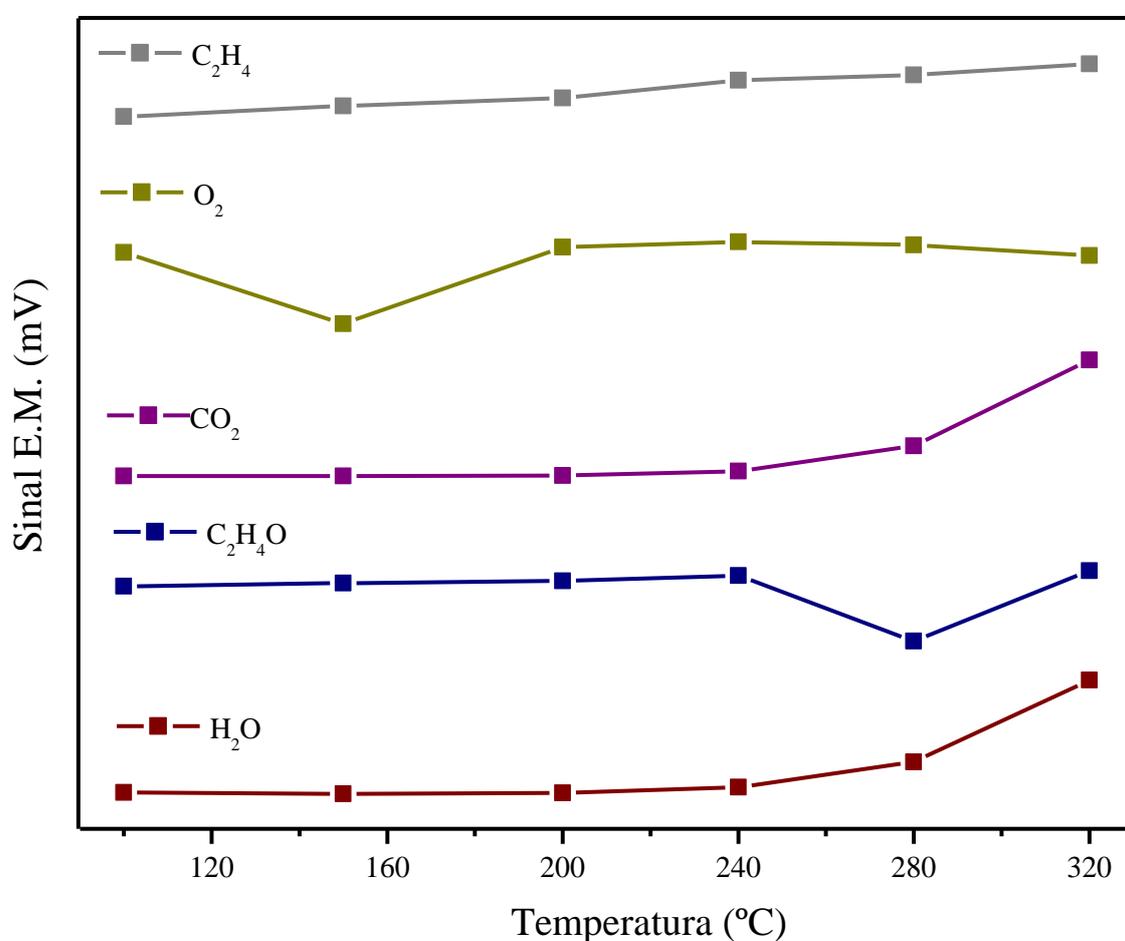


Figura 4.37 – Sinais do espectrômetro de massas para a corrente de $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{He}$ em contato com a superfície do catalisador Ag-Cu/OGR para diferentes temperaturas.

Na Figura 4.37, para temperaturas maiores do que 240 °C, pode-se observar a formação do CO₂, consumo de O₂ e evolução da água. O sinal do etileno (C₂H₄) e do óxido de etileno (C₂H₄O) apresentam variações devido à instabilidade do sinal do espectrômetro de massas.

Apesar de terem sido identificadas bandas correspondentes à adsorção de etileno, o sinal do E.M. para o mesmo permanece inalterada. Isto é um indício de que uma quantidade muito pequena de etileno foi adsorvida, não tendo o equipamento sensibilidade suficiente para detectar esta variação.

Essa informação reforça a hipótese de a oxidação total do etileno estar ocorrendo na superfície do catalisador. Vale ressaltar que a degradação do suporte contribui para a evolução do CO₂ e H₂O.

Não foi realizado um estudo a fim de avaliar a influência do suporte na reação. O OGR é um material promissor, porém ainda pouco utilizado em catálise heterogênea, não tendo sido encontrado trabalhos na literatura que utilizam o OGR como suporte para essa reação.

5. Conclusões

Com base nos resultados obtidos e que foram discutidos na seção 4 foi possível concluir:

- Em relação ao óxido de grafeno reduzido (OGR):
 - ✓ A partir da oxidação da grafite pelo método de Hummers com eliminação de nitrato de sódio (NaNO_3) com posterior expansão e redução térmica foi possível obter o OGR.
 - ✓ O óxido de grafite (OG) obtido pelo método de Hummers com eliminação de nitrato de sódio (NaNO_3) apresentou distância interplanar de 0,834 nm e foram identificados diversos grupos oxigenados na sua superfície.
 - ✓ O OGR obtido apresentou elevada área específica ($481 \text{ m}^2/\text{g}$), poucos grupos oxigenados em sua estrutura, e monocamada ou poucas camadas.
 - ✓ As folhas do OGR apresentaram aspecto rugoso, assemelhando-se ao relatado na literatura.
 - ✓ O OGR apresentou estabilidade em atmosfera inerte (N_2). Em atmosfera de O_2 , a decomposição do OGR ocorreu rapidamente após $450 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Em relação a prata e prata-cobre suportados no OGR:
 - ✓ A impregnação ao ponto úmido mostrou ser um método eficiente para a preparação da prata e prata-cobre suportados no OGR.
 - ✓ A área específica apresentou uma redução após a incorporação dos metais, ficando os catalisadores Ag/OGR e Ag-Cu/OGR com áreas de 239 e $153 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.
 - ✓ Os metais se apresentaram dispersos e com tamanhos variados na superfície do OGR.
 - ✓ Na superfície dos catalisadores foi identificada a prata metálica e o cobre como os óxidos CuO e Cu_2O .
 - ✓ A presença dos metais na superfície do OGR reduziu sua estabilidade térmica em presença de O_2 .

- ✓ Em ambos os catalisadores ocorreu a reação de oxidação total do etileno.

6. Referências Bibliográficas

- ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; SEOP KIM, H. "Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide", **Scientific Reports** v. 5, pp. 10160, 2015.
- AMIEVA, E.J. et al. "Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules", **Recent Advances in Graphene Research** v.1, pp. 257–298, 2016.
- AMORIM DE CARVALHO, M.C.N.; PASSOS, F.B.; SCHMAL, M. "Study of the active phase of silver catalysts for ethylene epoxidation", **Journal of Catalysis** v. 248, pp. 124–129, 2007.
- ANDONOVIC, B. et al. "Laue functions model vs scherrer equation in determination of graphene layers number on the ground of XRD data", **Journal of Chemical Technology and Metallurgy** v. 49, pp. 545–550, 2014.
- BAI, S.; SHEN, X. "Graphene–inorganic nanocomposites", **RSC Adv.** v. 2, pp. 64–98, 2012.
- BAL'ZHINIMAEV, B.S. "Ethylene Epoxidation over Silver Catalysts.", **Kinetics and Catalysis** v. 40, n. 6, pp. 795-810, 1999.
- BHUYAN, M.S.A. et al. "Synthesis of graphene", **International Nano Letters** v. 6, pp. 65–83, 2016.
- BRODIE, B.C. "On the Atomic Weight of Graphite", **Philosophical Transactions of the Royal Society of London** v. 149, pp. 249–259, 1859.
- CHEN, C.M. et al. "Structural evolution during annealing of thermally reduced graphene nanosheets for application in supercapacitors", **Carbon** v. 50, pp. 3572–3584, 2012.
- CHEN, J. et al. "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene

- oxide", **Carbon** v. 64, pp. 225–229, 2013.
- CHEN, W.; YAN, L. "Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure", **Nanoscale** v. 2, pp. 559–563, 2010.
- CHOI, W. et al. "Synthesis of graphene and its applications: A review", **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences** v. 35, pp. 52–71, 2010.
- CHONGTERDTONSKUL, A.; SCHWANK, J.W.; CHAVADEJ, S. "Effects of oxide supports on ethylene epoxidation activity over Ag-based catalysts", **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical** v. 358, pp. 58–66, 2012.
- CHUA, C.K.; PUMERA, M. "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint", **Chem. Soc. Rev.** v. 43, pp. 291–312, 2014.
- CONDON, J.B. **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption**. 1 ed. Amsterdam, Elsevier Science, 2006.
- CULLITY, B.D. **X-Ray Diffraction**. 1 ed. Addison-Wesley Metallurgy Series, 1956.
- DEMAZEAU, G. "Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials", **J. Mater. Chem.** v. 9, pp. 24–26, 1999.
- DENG, D. et al. "Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures", **Nature Nanotechnology** v. 11, pp. 218–230, 2016.
- DREYER, D.R. et al. "The chemistry of graphene oxide", **Chem. Soc. Rev.** v. 39, pp. 228–240, 2010.
- DUARTE, M.A. **Grafita Natural**, 2014.
- EDA, G. et al. "Partially oxidized graphene as a precursor to graphene", **Journal of Materials Chemistry** v. 21, pp. 11217, 2011.
- ELIF, D. et al. "Comparison of two different catalyst preparation methods for graphene nanoplatelets supported platinum catalysts", **International Journal of Hydrogen Energy** v. 1, pp. 1–7, 2016.

- FELLAH, M.F.; VAN SANTEN, R.A.; ONAL, I. "Epoxidation of ethylene by silver oxide (Ag₂O) cluster: A density functional theory study", **Catalysis Letters** v. 141, pp. 762–771, 2011.
- FIM, F. 2012, **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.
- FONTANA, J. 2009, **Avaliação da influência do suporte na hidrogenação do adipato de dimetila por catalisadores RuSn**. Dissertação de M.Sc., UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil.
- FORCE, E.L.; BELL, A.T. "Infrared Spectra of Adsorbed Species Present During the Oxidation of Ethylene over Silver", **Journal of Catalysis** v. 38, pp. 440–460, 1974.
- FORCE, E.L.; BELL, A.T. "The relationship of adsorbed species observed by infrared spectroscopy to the mechanism of ethylene oxidation over silver", **Journal of Catalysis** v. 40, pp. 356–371, 1975.
- GANGULY, A. et al. "Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies", **Journal of Physical Chemistry C** v. 115, pp. 17009–17019, 2011.
- GAO, W. et al. "New insights into the structure and reduction of graphite oxide", **Nature Chemistry** v. 1, pp. 403–408, 2009.
- GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S. "The rise of graphene", **Nature Materials** v. 6, pp. 183–191, 2007.
- GOPAKUMAR, T.G.; PAGÉ, D.J.Y.S. "Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing", **Polymer Engineering and Science** v. 44, pp. 1162–1169, 2004.

- GRANT, R.B.; LAMBERT, R.M. "A Single Crystal Study of the Silver-Catalysed Selective Oxidation and Total Oxidation of Ethylene", **Journal of Catalysis** v. 375, pp. 364–375, 1985.
- GREINER, M. et al. "Phase coexistence of multiple copper oxides on AgCu catalysts during ethylene epoxidation Phase coexistence of multiple copper oxides on AgCu catalysts during ethylene epoxidation", **ACS Catalysis** v. 8, pp. 2286–2295, 2018.
- GREINER, M.T. et al. "The oxidation of copper catalysts during ethylene epoxidation", **Physical Chemistry Chemical Physics** v.17, pp. 25073-25089, 2015.
- HASSAN, H.M.A. et al. "Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media", **Journal of Materials Chemistry** v. 19, pp. 3832, 2009.
- HOFMANN, U.; HOLST, R. "Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd", **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)** v. 72, pp. 754–771, 1939.
- HU, M.; YAO, Z.; WANG, X. "Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis", **Industrial and Engineering Chemistry Research** v. 56, pp. 3477–3502, 2017.
- HUANG, C.; LI, C.; SHI, G. "Graphene based catalysts", **Energy & Environmental Science** v. 5, pp. 8848, 2012.
- HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. "Preparation of Graphitic Oxide", **Journal of the American Chemical Society** v. 80, pp. 1339, 1958.
- JANKOWIAK, J.T.; BARTEAU, M.A. "Ethylene epoxidation over silver and copper-silver bimetallic catalysts: I. Kinetics and selectivity", **Journal of Catalysis** v. 236, pp. 366–378, 2005.
- JARGENSEN, K.A. "Oxygen Transfer to Ethylene Catalyzed by the Ag(110) Surface: Possible Adsorption Sites for Molecular and Atomic Oxygen and a Model for the Oxygen-Transfer Step", **J. Phys. Chem.** v. 94, pp. 3046–3054, 1990.
- JULKAPLI, N.M.; BAGHERI, S. "Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview", **International Journal of Hydrogen Energy** v. 40, pp. 948–979, 2015.

- JUNG, K.H. et al. "Partial oxidation of ethylene over silver catalyst supported on mesoporous materials", **Reaction Kinetics and Catalysis Letters** v. 69, pp. 55–61, 2000.
- KHAN, Z.U. et al. "A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques", **Journal of Plastic Film and Sheeting** v. 32, pp. 336–379, 2016.
- KHASIN, A. "An interpretation of the kinetics of ethylene oxidation over silver based on separate studies of kinetics of the reaction steps", **Reaction Kinetics and Catalysis Letters** v. 95, pp. 345–353, 2008.
- KIRK-OTHMER, 2007, **Encyclopedia of Chemical Technology**. 5ed., John Wiley & Sons.
- KRISHNAMOORTHY, K. et al. "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation", **Carbon** v. 53, pp. 38–49, 2013.
- KUMAR, A. et al. "Greener Route for Synthesis of aryl and alkyl-14H-dibenzo [a,j] xanthenes using Graphene Oxide-Copper Ferrite Nanocomposite as a Recyclable Heterogeneous Catalyst", **Scientific Reports** v. 7, pp. 1-18, 2017.
- LEFORT, T.E. French patent 729952. 1931.
- LIGHTCAP, I. V.; KOSEL, T.H.; KAMAT, P. V. "Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide", **Nano Letters** v. 10, pp. 577–583., 2010.
- LINIC, S.; BARTEAU, M.A. "Construction of a reaction coordinate and a microkinetic model for ethylene epoxidation on silver from DFT calculations and surface science experiments", **Journal of Catalysis** v. 214, pp. 200–212, 2013.
- LIU, X.; MADIX, R.J.; FRIEND, C.M. "Unraveling molecular transformations on surfaces: a critical comparison of oxidation reactions on coinage metals", **Chemical Society Reviews** v. 37, pp. 2243, 2008.
- LU, J. et al. "In situ UV-vis studies of the effect of particle size on the epoxidation of ethylene and propylene on supported silver catalysts with molecular oxygen",

- Journal of Catalysis** v. 232, pp. 85–95, 2005.
- MACHADO, B.F.; SERP, P. "Graphene-based materials for catalysis", **Catal. Sci. Technol.** v. 2, pp. 54–75, 2012.
- MARCANO, D.; KOSYNKIN, D.; BERLIN, J. "Improved synthesis of graphene oxide", **ACS Nano** v. 4, pp. 4806–4814, 2010.
- MARKIT, I., 2016, **Ethylene Oxide - Chemical Economics Handbook (CEH)**. 1 ed. London, IHS Markit.
- MATHKAR, A. et al. "Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide", **Journal of Physical Chemistry Letters** v. 3, pp. 986–991, 2012.
- MILLAR, G.J. et al. "In situ Raman studies of the selective oxidation of methanol to formaldehyde and ethene to ethylene oxide on a polycrystalline silver catalyst", **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions** v. 91, pp. 4149, 1995.
- MU, S.J. et al. "X-ray diffraction pattern of graphite oxide", **Chinese Physics Letters** v. 30, pp. 7–10, 2013.
- NG, Y.H. et al. "Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting", **J. Phys. Chem. Lett.** v. 1, pp. 2607–2612, 2010.
- OYAMA, S.T., "Rates, Kinetics, and Mechanisms of Epoxidation: Homogeneous, Heterogeneous, and Biological Routes". In: OYAMA, S. Ted (ed.), **Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis**, 1 ed., chapter 1, Amsterdam, Elsevier, 2008.
- OZBEK, M.O.; ONAL, I.; VAN SANTEN, R.A. "Why silver is the unique catalyst for ethylene epoxidation", **Journal of Catalysis** v. 284, pp. 230–235, 2011.
- PEI, S.; CHENG, H.M. "The reduction of graphene oxide", **Carbon** v. 50, pp. 3210–3228, 2012.

- PICCININ, S. et al. "Alloy catalyst in a reactive environment: The example of Ag-Cu particles for ethylene epoxidation", **Physical Review Letters** v. 104, pp. 1–4, 2010.
- POTTS, J.R. et al. "Graphene-based polymer nanocomposites", **Polymer** v. 52, pp. 5–25, 2011.
- RAO, C.N.R. et al. "A study of the synthetic methods and properties of graphenes", **Science and Technology of Advanced Materials** v. 11, pp. 1-15, 2010.
- RIBEIRO, L.G., 2013, **Estudo da estabilidade da reação industrial de formação de óxido de etileno a partir do gerenciamento das variáveis críticas do processo**. Tese de D.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.
- VAN SANTEN, R.A.; KUIPERS, H.P.C.E. "The Mechanism of Ethylene Epoxidation", **Advances in Catalysis** v. 35, pp. 265–321, 1987.
- SCHNIEPP, H.C. et al. "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide", **Journal of Physical Chemistry B** v. 110, pp. 8535–8539, 2006.
- SENGUPTA, R. et al. "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites", **Progress in Polymer Science (Oxford)** v. 36, pp. 638–670, 2011.
- SEYEDMONIR, S.R. et al. "Ethylene oxidation over small silver crystallites", **Journal of Catalysis** v. 123, pp. 534–549, 1990.
- SHEN, J. et al. "Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets", **Chemistry of Materials** v. 21, pp. 3514–3520, 2009.
- SHIN, H.J. et al. "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance", **Advanced Functional Materials** v. 19, pp. 1987–1992, 2009.
- SING, K.S.W. et al. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", **Pure & Appl. Chem.** v. 57, pp. 603–619, 1985.

- SINGH, R.K.; KUMAR, R.; SINGH, D.P. "Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications", **RSC Adv.** v. 6, pp. 64993–65011, 2016.
- SOLOMONS, T.W., 2005, **Química Orgânica**. 8 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- STANKOVICH, S. et al. "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", **Carbon** v. 45, pp. 1558–1565, 2007.
- STAUDENMAIER, L. "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure", **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft** v. 32, pp. 1394–1399, 1889.
- STEGELMANN, C. et al. "Microkinetic modeling of ethylene oxidation over silver", **Journal of Catalysis** v. 221, pp. 630–649, 2004.
- SUK, J.W. et al. "Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide", **ACS Nano** v. 4, pp. 6557–6564, 2010.
- TORRES, D.; ILLAS, F. "On the performance of Au(111) for ethylene epoxidation: A density functional study", **Journal of Physical Chemistry B** v. 110, pp. 13310–13313, 2006.
- TORRES, D. et al. "Why Copper Is Intrinsically More Selective than Silver in Alkene Epoxidation: Ethylene Oxidation on Cu (111) versus Ag (111)", **American Chemical Society** v. 127, pp. 10774–10775, 2005.
- WATSON, V.G., 2014. **Decoration of Graphene Oxide With Silver Nanoparticles and Controlling the Silver Nanoparticle Loading on Graphene**. Thesis of M. Sc., University of Dayton, Dayton, Ohio, USA.
- WILLIAMS, G.; SEGER, B.; KAMAT, P. V. "UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide", **Acs Nano** v. 2, pp. 1487–1491, 2008.
- XU, X.; RODRIGUEZ, N.M.; BAKER, R.T.K. "Ethylene oxidation over Ag supported on novel carbon nano-structured supports", **Reaction Kinetics and Catalysis Letters** v. 87, pp. 305–312, 2006.

- XU, Y.; GREELEY, J.; MAVRIKAKIS, M. "Effect of Subsurface Oxygen on the Reactivity of the Ag (111) Surface", **American Chemical Society** v. 127, pp. 12823–12827, 2005.
- YU, X. et al. "Graphene-based smart materials", **Nature Reviews Materials** v. 2, pp. 17046, 2017.
- ZHANG, N.; ZHANG, Y.; XU, Y.J. "Recent progress on graphene-based photocatalysts: current status and future perspectives", **Nanoscale** v. 4, pp. 5792, 2012.
- ZHAO, B. et al. "Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide", **Journal of Power Sources** v. 198, pp. 423–427, 2012.
- ZHAO, Y. et al. "A facile route to the synthesis copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and electrochemical detection of catechol organic pollutant", **CrystEngComm**. v. 14, pp. 6710–6719, 2012.
- ZHENG, X. et al. "Epoxidation of propylene by molecular oxygen over supported Ag-Cu bimetallic catalysts with low Ag loading", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 357, pp. 106–111, 2012.
- ZHOU, Y. et al. "Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties", **Chemistry of Materials** v. 21, pp. 2950–2956, 2009.