



CATALISADORES À BASE DE COBRE E COBRE/PALÁDIO SUPORTADOS EM
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO POR CO

Jéssica Rabelo do Nascimento

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.

Orientadores: Martin Schmal

Carlos Alberto Chagas Jr.

Rio de Janeiro

Maior de 2018

CATALISADORES À BASE DE COBRE E COBRE/PALÁDIO SUPORTADOS EM
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO POR CO

Jéssica Rabelo do Nascimento

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, Dr.Ing.

Prof. Carlos Alberto Chagas Jr., D. Sc.

Prof^a. Renata Antoun Simão, D. Sc.

Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc.

Prof^a. Rita de Cássia Colman Simões, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2018

Nascimento, Jéssica Rabelo do

Catalisadores à base de cobre e cobre/paládio suportados em óxido de grafeno reduzido: síntese, caracterização e aplicação na reação de redução de NO por CO/ Jéssica Rabelo do Nascimento. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIV, 105 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. 96-105.

1. Óxido de grafeno reduzido. 2. Catalisadores de cobre e cobre/paládio. 3. Redução de NO por CO I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por me guiar, iluminar, proteger e dar forças para conquistar meus objetivos, enfim, por tudo.

Aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional.

Aos meus orientadores, professor Martin Schmal e Carlos Alberto Chagas, pela maravilhosa orientação, apoio, disponibilidade e incentivo.

À banca pela contribuição na finalização deste trabalho.

À Monique, pela sincera amizade construída durante esta jornada e pela perseverança que tanto contribuiu para este trabalho.

Ao Igor, pelo apoio e ajuda.

À professora Renata Simão pela análise de AFM.

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

Ao pesquisador André Pinto e à pós doutoranda Cilene (CBPF) pela análise de STEM e TEM.

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.

Às minhas colegas de turma: Jéssica Alves e Isabelle Cornelsen.

Ao Vitor Lage e Macarrão por terem me ajudado nos testes catalíticos. À Dora pela constante ajuda no laboratório.

À toda equipe de técnicos do NUCAT pela contribuição na realização deste trabalho.

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.)

CATALISADORES À BASE DE COBRE E COBRE/PALÁDIO SUPORTADOS EM
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO POR CO

Jéssica Rabelo do Nascimento

Maio/2018

Orientadores: Martin Schmal

Carlos Alberto Chagas Jr.

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Neste trabalho, o óxido de grafeno reduzido (OGR) foi obtido a partir da oxidação do grafite pelo método de Hummers melhorado sem adição de nitrato de sódio, com posterior expansão e redução empregando métodos térmicos. O OGR foi sintetizado para atuar como suporte dos metais (cobre e paládio). Os catalisadores foram sintetizados empregando-se o método de impregnação ao ponto úmido. O suporte e catalisadores foram extensivamente caracterizados por diversas técnicas: difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção-dessorção de nitrogênio, microscopia de força atômica (AFM), análise termogravimétrica (ATG), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), redução a temperatura programada (TPR), DRX *in situ* e microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (MET) e de transmissão de varredura (STEM). Os resultados demonstraram que a oxidação do grafite e sua posterior expansão e redução foram eficientes, uma vez que o OGR obtido apresentou alta área específica (439 m² / g) e espessuras baixas, variando de mono a poucas camadas. Além do mais, os metais distribuíram-se uniformemente na superfície do OGR, ocorrendo a formação das espécies CuO, Cu₂O, Pd metálico, PdO_{x<1}, PdO e PdO₂. Os catalisadores foram avaliados na reação de redução do NO usando CO como agente redutor. A avaliação catalítica demonstrou que os catalisadores reduzidos apresentaram melhor desempenho, com conversões de NO e seletividade a N₂ acima de 85 % a 350 °C.

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

CATALYSTS BASED ON COPPER AND COPPER/PALLADIUM SUPPORTED ON
REDUCED GRAPHENE OXIDE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
APPLICATION IN THE REDUCTION REACTION OF NO BY CO

Jéssica Rabelo do Nascimento

May/2018

Advisors: Martin Schmal

Carlos Alberto Chagas Jr.

Department: Nanotechnology Engineering

In this work, reduced graphene oxide (RGO) was obtained from the oxidation of graphite by the improved Hummers method without addition of sodium nitrate, with subsequent expansion and reduction using thermal methods. The OGR was synthesized to act as support of metals (copper and palladium). The catalysts were synthesized using the wetness impregnation method. The support and catalysts were extensively characterized employing several techniques: X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption-desorption, atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (ATG), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed reduction (TPR), in situ XRD, and scanning (SEM), transmission (TEM) and scanning transmission (STEM) electron microscopy. The results showed that the graphite oxidation and its subsequent expansion and reduction were efficient, since the RGO obtained showed a high specific area ($439 \text{ m}^2/\text{g}$) and low thicknesses, ranging from mono to few layers. Moreover, the metals were evenly distributed on the surface of the RGO, occurring the formation of the CuO, Cu₂O, metallic Pd, PdO_{x<1}, PdO and PdO₂ species. The catalysts were evaluated in the reduction reaction of NO using CO as the reducing agent. The catalytic evaluation showed that the reduced catalysts presented better performance, with NO conversions and N₂ selectivity above 85% at 350 °C.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Grafeno.....	4
2.1.1 Propriedades do grafeno.....	5
2.1.2 Obtenção do grafeno.....	6
2.1.2.1 Obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir da oxidação do grafite.....	7
2.1.3 Grafeno em catálise.....	11
2.1.3.1 Nanopartículas metálicas suportadas em óxido de grafeno reduzido.....	14
2.2 Emissão de NO_x.....	18
2.2.1 Abatimento de NO _x	20
2.2.1.1 Redução de NO por CO.....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Materiais.....	29
3.2 Síntese do óxido de grafeno reduzido.....	29
3.2.1 Síntese do óxido de grafite.....	29
3.2.2 Purificação do óxido de grafite.....	30
3.2.3 Secagem do óxido de grafite.....	31
3.2.4 Expansão e redução do óxido de grafite.....	31
3.3 Síntese dos catalisadores.....	32
3.4 Caracterizações.....	32
3.4.1 Difratomia de Raios-X (DRX).....	32
3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.4.3 Análise Textural.....	33
3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
3.4.5 Microscopia de força atômica (AFM).....	34
3.4.6 Análise Termogravimétrica (ATG).....	35
3.4.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	35
3.4.8 Redução a Temperatura Programada (TPR).....	35
3.4.9 DRX <i>in situ</i> da redução do catalisador Cu/OGR sob corrente de H ₂	36

3.4.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de transmissão de varredura (STEM).....	36
3.5 Teste catalítico.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1 Síntese do suporte.....	40
4.2 Caracterização do suporte.....	42
4.2.1 Difratoimetria de Raio-X (DRX).....	42
4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	44
4.2.3 Análise Textural	46
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
4.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)	51
4.2.6 Análise Termogravimétrica (ATG)	53
4.3 Caracterização dos precursores dos metais	55
4.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)	55
4.4 Caracterização do catalisador	57
4.4.1 Difratoimetria de Raio-X (DRX).....	57
4.4.2 Análise Textural	58
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	60
4.4.4 Análise Termogravimétrica (ATG)	64
4.4.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	66
4.4.6 Redução a Temperatura Programada (TPR).....	72
4.4.7 DRX <i>in situ</i> da redução do catalisador Cu/OGR sob corrente de H ₂	74
4.4.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de transmissão de varredura (STEM)	76
4.5 Teste catalítico.....	79
4.5.1 Redução de NO por CO sob os catalisadores não reduzidos.....	79
4.5.2 Redução de NO por CO sob os catalisadores reduzidos	84
4.5.3 Comparação entre os catalisadores não reduzidos e reduzidos	88
4.5.4 Investigação do desempenho dos catalisadores.....	91
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	93
5.1 Conclusões.....	93
5.2 Sugestões.....	95

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
-------------------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Vista esquemática da estrutura da camada de grafite (Adaptado de GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004).....	4
Figura 2.2: Construção de materiais de carbono de outras dimensionalidades a partir do grafeno, da esquerda para direita são mostradas as estruturas do fulereno, do nanotubo de carbono e do grafite (GEIM e NOVOSELOV, 2007).....	5
Figura 2.3: As duas abordagens para a obtenção do grafeno (EDWARDS e COLEMAN, 2013).....	7
Figura 2.4: Esquema geral para obtenção do OGR (Adaptado de BAI <i>et al.</i> , 2011).....	8
Figura 2.5: Modelo de Lerf e Klinowski da estrutura do OG (Adaptado de SZABÓ <i>et al.</i> , 2006).....	11
Figura 2.6: Esquemas de catálise ou sítios ativos para várias estruturas de grafenos e suas heteroestruturas, a) defeitos e arestas, b) heteroátomos dopados, c) grupos funcionais e clusters metálicos, d) transferência de elétrons do metal para a camada de grafeno, e) interface uma superfície metálica e cristal 2D, f) estrutura sanduíche baseada em materiais bidimensionais (Adaptado de DENG <i>et al.</i> , 2016).....	13
Figura 2.7: Esquema ilustrando a obtenção de NPs em grafeno por duas abordagens, ligação <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> (Adaptado de KHAN <i>et al.</i> , 2015).....	15
Figura 2.8: Ciclos catalíticos para a reação CO/NO empregando catalisadores de Rh ⁰ /SiO ₂ em baixa e alta temperatura (Adaptado de MANUEL <i>et al.</i> , 2004).....	23
Figura 2.9: Mecanismo de reação NO+CO para o catalisador Pd–MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (SCHMAL <i>et al.</i> , 1999).....	24
Figura 3.1: Sistema reacional utilizado na síntese do OG.....	30
Figura 3.2: Programação de temperatura da expansão e redução do OG.....	31
Figura 4.1: OG sintetizado em solução aquosa.....	41
Figura 4.2: OG após a secagem, da esquerda para direita são mostrados o OG na forma de filme, após a maceração manual e após a maceração mecânica empregando um moinho de hélice.....	41
Figura 4.3: OGR sintetizado.....	42

Figura 4.4: Difractogramas de raios-X do grafite, OG e OGR.....	43
Figura 4.5: Espectros de FTIR do grafite, OG e OGR.....	45
Figura 4.6: Espectros de FTIR do OGR na região entre 1800 e 800 cm^{-1}	46
Figura 4.7: Defeitos na estrutura do OGR (Adaptado de LIN e GROSSMAN, 2015).....	47
Figura 4.8: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para o grafite.....	48
Figura 4.9: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para o OGR.....	49
Figura 4.10: Micrografias do grafite.....	50
Figura 4.11: Micrografias do OGR.....	50
Figura 4.12: AFM do OGR (5 μm x 5 μm).....	52
Figura 4.13: Gráfico de espessura versus deslocamento dos grafenos.....	53
Figura 4.14: ATG do OGR em atmosfera de ar e N_2	54
Figura 4.15: ATG do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2	55
Figura 4.16: ATG da solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ em atmosfera de N_2	56
Figura 4.17: Difractogramas de raios-X do Cu/OGR e CuPd/OGR.....	57
Figura 4.18: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para Cu/OGR.....	59
Figura 4.19: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para CuPd/OGR.....	60
Figura 4.20: Micrografias do Cu/OGR.....	61
Figura 4.21: Micrografias do CuPd/OGR.....	61
Figura 4.22: Micrografia e mapeamento elementar do Cu/OGR.....	62
Figura 4.23: Micrografia e mapeamento elementar do CuPd/OGR.....	63
Figura 4.24: ATG do Cu/OGR e CuPd/OGR em atmosfera de ar.....	64
Figura 4.25: ATG do Cu/OGR e CuPd/OGR em atmosfera de N_2	65
Figura 4.26: Espectro de XPS para o catalisador Cu/OGR.....	66
Figura 4.27: Espectro de XPS para o catalisador CuPd/OGR.....	66
Figura 4.28: Espectro na região do C 1s para o catalisador Cu/OGR.....	68
Figura 4.29: Espectro na região do C 1s para o catalisador CuPd/OGR.....	68
Figura 4.30: Espectro na região do O 1s para o catalisador Cu/OGR.....	69
Figura 4.31: Espectro na região do O 1s para o catalisador CuPd/OGR.....	69
Figura 4.32: Espectro na região do Cu 2p para o catalisador Cu/OGR.....	70
Figura 4.33: Espectro na região do Cu 2p para o catalisador CuPd/OGR.....	70
Figura 4.34: Espectro na região do Pd 3d para o catalisador CuPd/OGR.....	71

Figura 4.35: Perfis de consumo de H ₂ durante o TPR das amostras CuO mássico, Cu/OGR e CuPd/OGR.....	73
Figura 4.36: Difratoograma do Cu/OGR a temperatura ambiente (T _{amb}) sem corrente de H ₂ e os difratogramas do Cu/OGR obtidos em três diferentes temperaturas (250, 300 e 350 °C) por DRX <i>in situ</i> da redução do catalisador Cu/OGR sob corrente de H ₂	74
Figura 4.37: Micrografia de STEM do Cu/OGR e distribuição do tamanho da nanopartículas.....	76
Figura 4.38: Micrografia de STEM do CuPd/OGR e distribuição do tamanho da nanopartículas.....	77
Figura 4.39: Micrografia de MET do Cu/OGR.	77
Figura 4.40: Micrografia de MET de alta resolução do Cu/OGR.	78
Figura 4.41: Micrografia de MET do CuPd/OGR.	78
Figura 4.42: Micrografia de MET de alta resolução do CuPd/OGR.	79
Figura 4.43: Conversão de NO e CO para o catalisador Cu/OGR sem redução.....	80
Figura 4.44: Seletividade a N ₂ para o catalisador Cu/OGR sem redução.....	81
Figura 4.45: Conversão de NO e CO para o catalisador CuPd/OGR sem redução.....	82
Figura 4.46: Seletividade a N ₂ para o catalisador CuPd/OGR sem redução.....	83
Figura 4.47: Conversão de NO e CO para o catalisador Cu/OGR reduzido.....	85
Figura 4.48: Seletividade a N ₂ para o catalisador Cu/OGR reduzido.....	86
Figura 4.49: Conversão de NO e CO para o catalisador CuPd/OGR reduzido.....	87
Figura 4.50: Seletividade a N ₂ para o catalisador CuPd/OGR reduzido.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Resumo geral dos principais métodos de obtenção de OG (Adaptado de YU <i>et al.</i> , 2016).....	10
Tabela 3.1: Modelos matemáticos utilizados para determinar área específica, volume e tamanho médio de poros.....	34
Tabela 3.2: Tempos de retenção dos compostos analisados.....	38
Tabela 4.1: Identificação do grau de oxidação do grafite pela coloração do OG (SHAMAILA <i>et al.</i> , 2016).....	40
Tabela 4.2: Ângulo de difração do pico de difração mais intenso (2θ), distância interlamelar (d), dimensão do cristal (C) e estimativa dos números de camadas (N) do grafite, OG e OGR.....	44
Tabela 4.3: Propriedades texturais do grafite e OGR.....	47
Tabela 4.4: Propriedades texturais dos catalisadores.....	58
Tabela 4.5: Porcentagens atômicas calculadas a partir dos espectros do XPS dos catalisadores.....	67
Tabela 4.6: Porcentagens atômicas das espécies de cobre e paládio calculadas a partir dos espectros de XPS dos catalisadores.....	72
Tabela 4.7: Tamanho das NPs de cobre medidos através do DRX <i>in situ</i> do catalisador Cu/OGR.....	75
Tabela 4.8: Conversão de NO, CO e seletividade a N ₂ nas diferentes temperaturas utilizadas para os catalisadores não reduzidos e reduzidos.....	89

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento das emissões de gases poluentes como: óxidos de carbono (CO e CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e hidrocarbonetos; tem despertado grandes preocupações, uma vez que esses gases poluentes afetam a saúde e o bem-estar dos seres humanos, além de causar danos à fauna, à flora, à materiais e ao meio ambiente em geral.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), em 2012, cerca de 7 milhões de pessoas morreram como resultado da exposição à poluição do ar, correspondendo a uma em cada oito das mortes globais totais. Desta maneira, a poluição do ar tornou-se um dos maiores riscos para a saúde ambiental do mundo (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2014).

Portanto, um dos grandes desafios da catálise é a conversão desses gases poluentes em substâncias inofensivas ou menos tóxicas. Em particular, o abatimento de NO_x, óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂), é de suma importância, visto que esses gases são poluentes que geram diversos efeitos indesejáveis, como a chuva ácida e o agravamento da destruição da camada de ozônio. Além disso, os NO_x causam diversos problemas a saúde, podendo levar à morte em casos de intoxicação grave. O monóxido de carbono (CO) também é um gás poluente que apresenta elevada toxicidade.

Tanto o NO quanto o CO são gases emitidos por veículos, portanto a reação de redução de NO por CO apresenta grande relevância para o abatimento de NO_x. A principal tecnologia catalítica empregada para a redução de NO_x em veículos são os catalisadores de três vias (TWCs). Os TWCs são empregados para converter hidrocarbonetos não reagidos em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O), CO em CO₂, e NO_x em N₂ e O₂.

Comumente, os TWCs são compostos por platina, paládio e ródio dispersos como átomos individuais ou pequenos grupos de átomos sobre um suporte de óxido (ROY *et al.*, 2009). No entanto, o uso de metais nobres apresenta alto custo e problemas com escassez. Portanto, é de grande interesse a investigação de catalisadores à base de cobre que

apresentem alta atividade e seletividade a N_2 . Além disso, a combinação de cobre e paládio pode oferecer uma alternativa para obtenção de catalisadores de alto desempenho e com custo relativamente baixo, visto que o paládio apresenta custo inferior e elevada disponibilidade, em relação à platina e ao ródio (IGLESIAS-JUEZ *et al.*, 2009).

Nos últimos anos, o uso do grafeno em catálise tem despertado grande interesse. O grafeno é um material bidimensional, um dos alótropos do carbono, que apresenta uma estrutura hexagonal de átomos de carbono. O grafeno é considerado como o elemento estrutural básico para outros materiais de carbono de outras dimensionalidades, como fulerenos (0D), nanotubos (1D) e grafite (3D) (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Existem diversas possibilidades do uso do grafeno em catálise, tanto a preparação de catalisadores à base de grafeno puro, como óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido (OGR); quanto a preparação de catalisadores híbridos composto de grafeno e um outro tipo de material, como nanopartículas (NPs) metálicas suportadas em OGR (DENG *et al.*, 2016). Portanto, diversos catalisadores à base de grafeno estão sendo desenvolvidos e aplicados em numerosas reações catalíticas, como síntese Fischer-Tropsch, hidrogenação seletiva e abatimento de NO_x (HU *et al.*, 2017). No entanto, a maioria dos trabalhos que utilizam catalisadores à base de grafeno são referentes à eletrocatalise. Desta maneira, existem poucos trabalhos que avaliam o uso de grafeno como suporte para a catálise heterogênea.

Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de catalisadores de cobre e cobre-paládio suportados em OGR para a aplicação na reação redução de NO por CO. De forma mais específica, pretende-se:

- Sintetizar OGR com elevada área específica a partir do grafite empregando o método de Hummers melhorado com posterior esfoliação e redução térmica;
- Sintetizar catalisadores monometálicos (cobre) e bimetálicos (cobre-paládio) suportados em OGR empregando o método de impregnação ao ponto úmido;
- Realizar uma caracterização química, estrutural e morfológica das espécies metálicas superficiais e do suporte;

- Investigar o efeito promotor da adição de pequenos teores de paládio (1% m/m);
- Avaliar a atividade e seletividade dos catalisadores na reação de redução de NO por CO.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Grafeno

O grafite é um mineral, um dos alótropos do carbono, que pode ser encontrado na natureza na forma de flocos e pós com diferentes tamanhos de partícula. O grafite consiste em camadas superpostas com distâncias interplanares de 0,335 nm, conforme apresentado na Figura 2.1. Essas camadas são ligadas fracamente por forças do tipo Van der Waals. Por outro lado, as ligações interatômicas dos carbonos que compõem a estrutura hexagonal regular em cada camada são fortes, pois formam ligações covalentes (GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004).

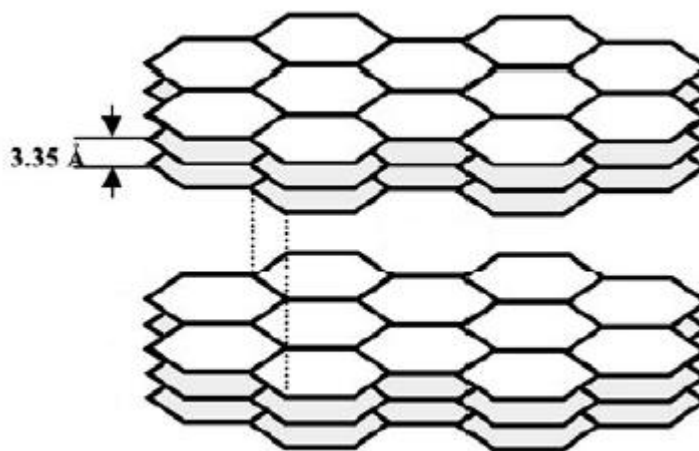


Figura 2.1: Vista esquemática da estrutura da camada de grafite (Adaptado de GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004).

Em 2004, o grafeno foi descoberto por dois pesquisadores da Universidade de Manchester, Andre Geim e Kosntantin Novoselov. Eles descreveram o processo para a obtenção deste novo material a partir da esfoliação mecânica de grafite, utilizando fitas adesivas. Após a extração das finas camadas de grafite, o material era transferido para um substrato de silício. Além da obtenção do grafeno, eles mostraram que essa fina camada de átomos de carbono apresentava propriedades excepcionais (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Este experimento inovador sobre o grafeno rendeu à dupla o Prêmio Nobel da Física em 2010.

O grafeno é um material planar que possui carbonos hibridizados na forma sp^2 que se localizam nos vértices de uma rede hexagonal regular formando uma estrutura bidimensional conhecida como estrutura do tipo *favos de mel*. O grafeno é um material bidimensional, que é considerado o bloco de construção para outros materiais de carbono de outras dimensionalidades, como por exemplo, eles podem ser embrulhados em fulerenos (0D), enrolados em nanotubos (1D) e empilhados em grafite (3D), conforme Figura 2.2 (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

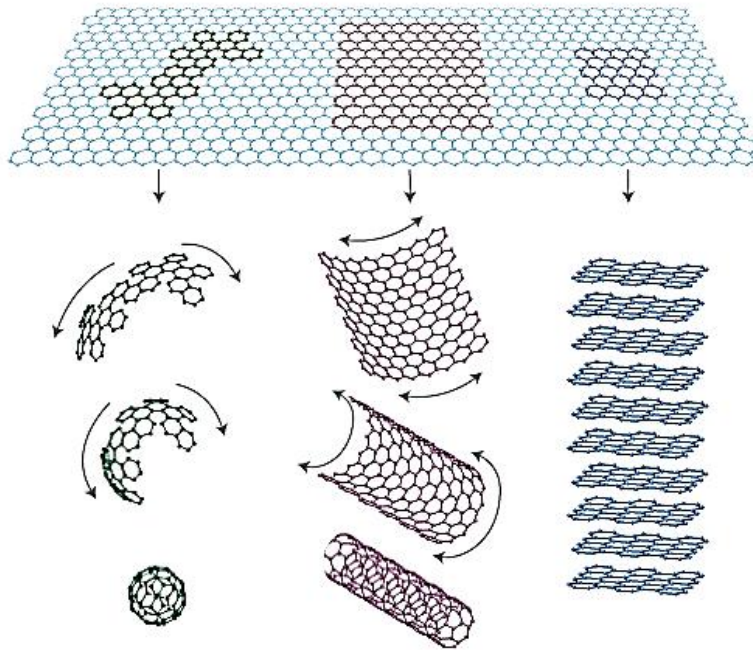


Figura 2.2: Construção de materiais de carbono de outras dimensionalidades a partir do grafeno, da esquerda para direita são mostradas as estruturas do fulereno, do nanotubo de carbono e do grafite (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

2.1.1 Propriedades do grafeno

O uso do grafeno tem despertado grande interesse devido as suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas. Suas propriedades elétricas que se destacam são a alta condutividade e mobilidade de carga. O grafeno apresenta elevada mobilidade de elétrons, podendo exceder $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a baixa temperatura em dispositivos de grafeno suspensos e recozidos. Essa mobilidade de elétrons corresponde ao maior valor já divulgado para um semiconductor (SOLDANO *et al.*, 2010). Além do mais, a

condutividade elétrica do grafeno isolado é entre 10^7 e 10^8 S/m, superando os nanotubos de carbono de parede múltipla (10^6 - 10^7 S/m) e grafite (10^5 S/m) (MARINHO *et al.*, 2012).

O grafite apresenta uma coloração preta ou prateada, no entanto quando esfoliado a monocamada, torna-se transparente adquirindo alto valor de transmitância. Na faixa do visível, o grafeno apresenta transparência em torno de 97,7%. No entanto, a transmitância diminui linearmente com o aumento do número de camadas (ZHU *et al.*, 2010). Além do mais, ao aumentar a espessura de filmes finos de grafeno, sua transparência também diminui. A transmitância é superior a 95% em filmes com espessura de apenas 2 nm e superior a 70% em filmes com espessura de 10 nm (SOLDANO *et al.*, 2010).

BALADIN *et al.* (2008) avaliaram a condutividade térmica de uma única camada suspensa em temperatura ambiente. Os valores obtidos foram entre $4,84 \times 10^3$ e $5,30 \times 10^3$ W/mK, sendo esses valores superiores aos dos nanotubos de carbono de parede múltipla (~ 3000 W/mK) e de parede simples (~ 3500 W/mK).

LEE *et al.* (2008) investigaram as propriedades mecânicas de uma monocamada por nanoindentação em um microscópio de força atômica. A rigidez, o módulo de Young e resistência à ruptura foram de 340 N/m, 1,0 TPa e 42 N/m, respectivamente. A resistência à ruptura corresponde à força intrínseca de uma folha sem defeito. Os autores relataram que esses experimentos estabeleceram o grafeno como o material mais forte já medido.

O grafeno possui área de superfície específica teórica muito elevada (~ 2.600 m²/g), quando comparada com a de outros alótropos do carbono, sua área é o dobro da área do nanotubo de parede única e muito maior do que os carvões ativados (HUANG *et al.*, 2012). Além disso, essa única camada de átomos de carbono é impermeável a gases, incluindo hélio (BUNCH *et al.*, 2008).

2.1.2 Obtenção do grafeno

Em geral, a obtenção de grafeno pode ser dividida em duas abordagens, *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima), conforme apresentado na Figura 2.3. A abordagem *top-down* consiste em separar as camadas de grafite a fim de produzir um material com uma única camada ou poucas camadas, que incluem a exfoliação mecânica e química do grafite. Nesta abordagem, as forças de Van der Waals que mantêm as camadas

do grafite unidas devem ser superadas. Por outro lado, a abordagem *bottom-up* consiste em sintetizar grafeno a partir de moléculas de carbono simples, como o metano, que incluem o crescimento epitaxial e deposição química a vapor (CVD) (EDWARDS e COLEMAN, 2013).



Figura 2.3: As duas abordagens para a obtenção do grafeno (EDWARDS e COLEMAN, 2013).

Em geral, os métodos *bottom-up* produzem lâminas de grafeno com baixo número de defeito e de alta área, no entanto requerem altas temperaturas e estas produções são em pequena escala (LI *et al.*, 2009). Por outro lado, os métodos *top-down*, em geral, produzem materiais com defeitos estruturais, apresentam baixo rendimento e diversas etapas de síntese (EDWARDS e COLEMAN, 2013), no entanto a produção é de baixo custo. Portanto, o método mais utilizado para produzir grafeno, é baseado na oxidação do grafite utilizando ácidos concentrados na presença de agentes oxidantes fortes, seguido da expansão e redução do óxido de grafite (OG), produzindo o óxido de grafeno reduzido (OGR) (POH *et al.*, 2012).

2.1.2.1 Obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir da oxidação do grafite

De modo geral, a obtenção do OGR a partir da oxidação do grafite apresentada três etapas, conforme apresentado na Figura 2.4. A primeira etapa consiste na oxidação do grafite utilizando ácidos inorgânicos concentrados e agentes oxidantes fortes, a fim de introduzir grupos funcionais oxigenados na estrutura do grafite que aumentam a distância interlamelar e facilitam a dispersão das camadas. A próxima etapa consiste na esfoliação do OG, produzindo o óxido de grafeno através da separação das folhas bidimensionais contendo os grupamentos oxigenados. A última etapa consiste na redução química ou

térmica do óxido de grafeno, removendo os grupos oxigenados e produzindo o OGR (BAI *et al.*, 2011).

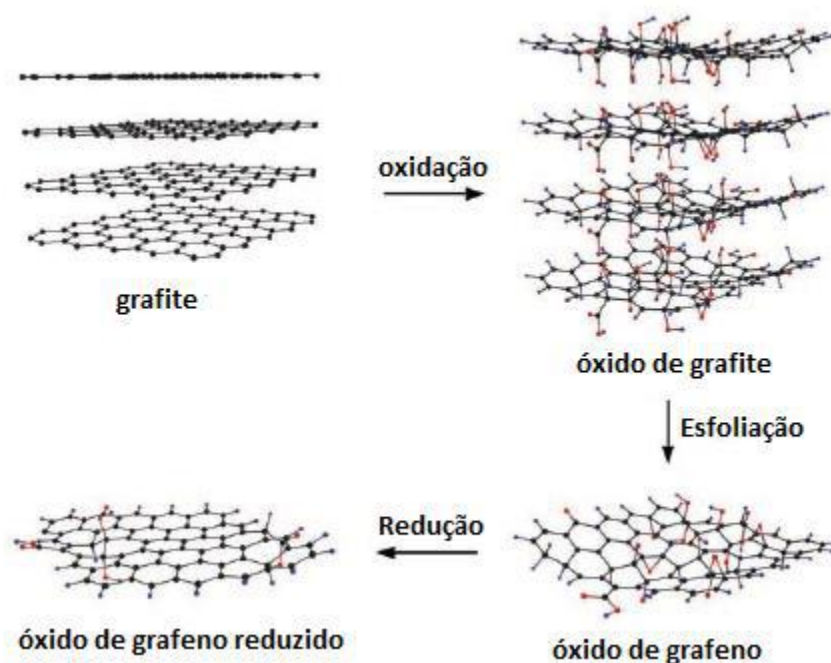


Figura 2.4: Esquema geral para obtenção do OGR (Adaptado de BAI *et al.*, 2011).

Em 1859, Brodie foi o primeiro a sintetizar o OG a partir do grafite em flocos, utilizando como reagentes, o clorato de potássio (KClO_3) e o ácido nítrico concentrado (HNO_3). Brodie identificou que o material obtido era formado de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, e a síntese resultou em um aumento da massa do material, indicando a introdução de grupos oxigenados na estrutura do grafite (BRODIE, 1859). Em 1898, Staudenmaier melhorou o método desenvolvido por Brodie, substituindo cerca de dois terços do HNO_3 fumegante por ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, além disso o modo com que o KClO_3 era adicionado foi modificado, o clorato de potássio foi adicionado em etapas ao invés da adição total de apenas uma vez (STAUDENMAIER, 1898). Após 60 anos, Hummers e Offeman, desenvolveram um novo método para a preparação do OG, utilizando H_2SO_4 concentrado, nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4). Essa síntese tornou a preparação do óxido mais prática e segura, diminuindo drasticamente o tempo de síntese (HUMMERS e OFFEMAN, 1958).

Portanto, os métodos de preparação do OG podem ser classificados de acordo com o agente oxidante empregado, como o método de Brodie-Staudenmaier que utiliza KClO_3 e o método de Hummers que utiliza KMnO_4 .

Atualmente, o método Hummers é comumente utilizado para a obtenção do OG devido a sua alta eficiência. Algumas modificações nas condições da síntese podem ser empregadas para melhorar o rendimento da síntese, tal como tempo de reação. Entretanto, no método Hummers ocorre a liberação de gases tóxicos (NO_2 e N_2O_4) e apresenta dificuldade de remoção dos íons Na^+ e NO_3^- da água residual do processo de oxidação e purificação (CHEN *et al.*, 2013). MARCANO *et al.* (2010) desenvolveram um método de Hummers melhorado, eliminando o uso do NaNO_3 e aumentando o rendimento da reação, todavia aumentaram as quantidades de KMnO_4 e H_2SO_4 utilizadas e acrescentaram o ácido fosfórico (H_3PO_4) no sistema reacional. Posteriormente, CHEN *et al.* (2013) desenvolveram um novo método de Hummers melhorado, eliminando o uso do nitrato de sódio e mantendo as quantidades de KMnO_4 e H_2SO_4 utilizadas no método proposto por Hummers. A combinação entre KMnO_4 e H_2SO_4 produz o heptóxido de diamanganês (Mn_2O_7) que é uma espécie bastante ativa que permite a introdução de grupos oxigenados na estrutura do grafite (DREYER *et al.*, 2010). Além do mais, ao adicionar H_2SO_4 na presença de KMnO_4 , as camadas que compõe o grafite podem ser intercaladas por íons bisulfato formando grafite bisulfato (SOROKINA *et al.*, 2005). Desta forma, esta intercalação permite a oxidação de cada camada pelo agente oxidante, inserindo grupos oxigenados na estrutura do grafite, sem a necessidade do uso de NaNO_3 .

A Tabela 2.1 apresenta o resumo geral dos principais métodos de obtenção do OG.

Tabela 2.1: Resumo geral dos principais métodos de obtenção de OG (Adaptado de YU *et al.*, 2016).

<i>Método</i>	<i>Reagentes</i>	<i>Proporção Grafite: Agente Oxidante:Ácido</i>	<i>Tempo de reação</i>
<i>BRODIE</i>	HNO ₃ H ₂ SO ₄	-	3-4 dias
<i>STAUDENMAIER</i>	HNO ₃ H ₂ SO ₄ KClO ₃	1:3:60	1-10 dias
<i>HUMMERS</i>	H ₂ SO ₄ NaNO ₃ KMnO ₄	1:3,5:23	2 horas
<i>MARCANO</i>	H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄ KMnO ₄	1:6:133	~12 horas
<i>CHEN</i>	H ₂ SO ₄ KMnO ₄	1:3:23	2 horas

Ao longo dos anos, diversos modelos de estrutura do OG foram propostos, tais como o modelo de Hofmann e Holst que consiste em grupos epóxi ligados aos átomos de carbono dos planos da camada hexagonal do grafite e o modelo de Ruess que incorpora grupos hidroxila no plano basal. No entanto, a dificuldade da análise da estrutura do OG se deve ao fato de ser um material com uma grande variedade de composições dependendo das condições de síntese, fortemente higroscópico, e se decompõe lentamente acima de 60-80 °C. Entretanto, o modelo mais conhecido é o de Lerf e Klinowski, apresentado na Figura 2.5, que consiste em uma distribuição aleatória de regiões aromáticas planas com anéis de benzeno não oxidados e regiões enrugadas com grupos hidroxila e éter, e com terminações de hidroxila e ácido carboxílico nas folhas do grafite (SZABÓ *et al.*, 2006).

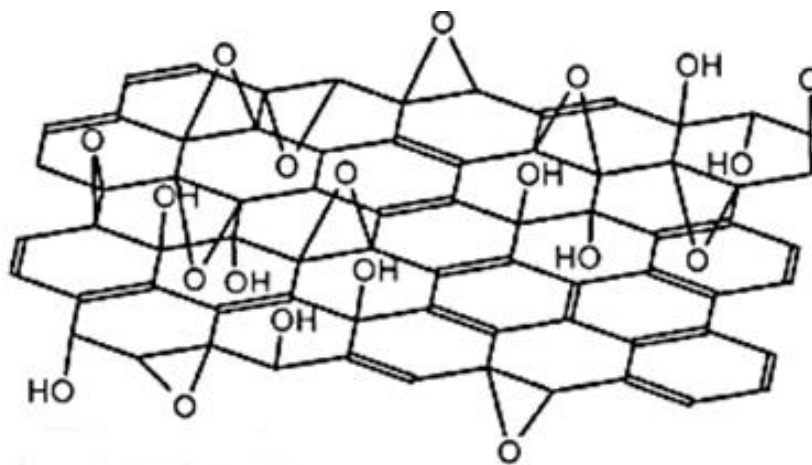


Figura 2.5: Modelo de Lerf e Klinowski da estrutura do OG (Adaptado de SZABÓ *et al.*, 2006).

Após a obtenção do OG, o óxido de grafeno pode ser obtido através da esfoliação mecânica ou térmica. Na esfoliação mecânica, inicialmente o OG deve ser disperso em solvente, como água e álcool, e em seguida as camadas são separadas através da utilização de um ultrassom ou agitador. A esfoliação por sonicação é mais rápida do que por agitação mecânica, entretanto a sonicação pode gerar danos significativos na estrutura do óxido. Na esfoliação térmica, o OG deve ser aquecido rapidamente de modo que a rápida liberação dos grupos oxigenados introduzidos na estrutura, como dióxido de carbono (CO_2), separam as camadas. Logo, a esfoliação e redução ocorrem simultaneamente no método térmico. Entretanto, a liberação de CO_2 causa defeitos na estrutura, gerando folhas de OGR altamente enrugadas e com alta área específica (DREYER *et al.*, 2010).

Na redução química, os grupos oxigenados são removidos empregando agentes redutores como hidrazina e ácido ascórbico. Geralmente, a mudança de coloração de marrom para preto, indica a obtenção do OGR. Além disso, pode ser observado um aumento da hidrofobicidade devido à remoção dos grupos oxigenados (CHUA e PUMERA, 2014).

2.1.3 Grafeno em catálise

O grafeno possui propriedades únicas e notáveis, por isso o seu uso tem sido amplamente investigado para catálise, incluindo eletrocatalise, fotocatalise e catálise

heterogênea convencional. Em especial, o grafeno possui área específica teórica muito elevada, o que constitui uma característica altamente desejável para a catálise heterogênea, visto que este material pode atuar como suporte bidimensional para nanopartículas (NPs) metálicas e ser obtido alta densidade de sítios ativos de superfície. A estrutura conjugada local do grafeno favorece a adsorção, e os defeitos na sua estrutura podem gerar novas funcionalidades de superfície e aumentar as interações com as NPs metálicas ancoradas. Além disso, os grafenos apresentam alta condutividade térmica que facilita a condução e difusão do calor gerado durante as reações catalíticas, e alta condutividade elétrica e mobilidade de carga que facilitam a condução de elétrons. O grafeno também possui excelentes propriedades mecânicas que permitem uma elevada estabilidade e durabilidade quando os grafenos são utilizados como fase ativa ou como suporte, aumentando a vida útil do catalisador. Além do mais, o grafeno pode ser obtido a partir do grafite a um custo relativamente baixo e, ao contrário dos nanotubos de carbono, quase não apresenta impurezas metálicas em sua composição (HUANG *et al.*, 2012, JULKAPLI e BAGHERI, 2015, DENG *et al.*, 2016).

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. Além disso, a formação de heteroestruturas baseadas em materiais bidimensionais permitem novas aplicações em catálise heterogênea, tais como estruturas na forma de sanduíche, e reações entre a interface do grafeno e metal (DENG *et al.*, 2016). As diversas possibilidades de aplicação do grafeno em catálise podem ser observadas na Figura 2.6.

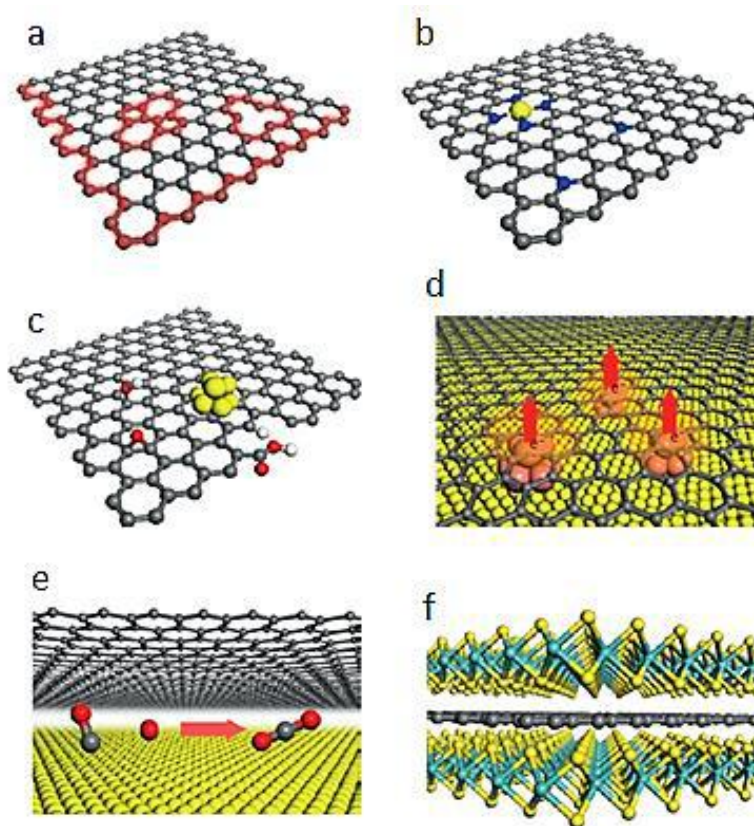


Figura 2.6: Esquemas de catálise ou sítios ativos para várias estruturas de grafenos e suas heteroestruturas, a) defeitos e arestas, b) heteroátomos dopados, c) grupos funcionais e clusters metálicos, d) transferência de elétrons do metal para a camada de grafeno, e) interface uma superfície metálica e cristal 2D, f) estrutura sanduíche baseada em materiais bidimensionais (Adaptado de DENG *et al.*, 2016).

O desempenho dos catalisadores compostos apenas de grafeno puro, como óxido de grafeno e OGR, está principalmente associado às composições e estruturas de suas folhas. Além disso, sua vida útil está relacionada com a estabilidade da estrutura de suas folhas. Por outro lado, o desempenho dos catalisadores formados por grafeno e outros componentes, como NPs metálicas suportadas em OGR, está principalmente associados à forma, tamanho e dispersão das NPs nas camadas, às propriedades intrínsecas e a interação de seus componentes. E sua vida útil está relacionada com estabilidade do catalisador imobilizado nas camadas de grafeno (SHARMA e POLLET, 2012, HUANG *et al.*, 2012).

Apesar dos inúmeros avanços na preparação do grafeno, sua síntese em grande escala com alta qualidade e espessura de camada controlável, a um custo relativamente

baixo, ainda é um grande desafio a ser superado (MACHADO e SERP, 2012). Além do mais, a utilização de catalisadores à base de grafeno apresenta outro grande desafio, uma vez que os mecanismos e o papel exato do grafeno nas reações ainda não estão bem esclarecidos (HU *et al.*, 2017). Portanto, ainda há uma longa jornada antes das aplicações comerciais de catalisadores à base de grafeno (MACHADO e SERP, 2012).

A seguir serão abordados os métodos de preparação de NPs metálicas suportadas em OGR e suas aplicações em catálise.

2.1.3.1 Nanopartículas metálicas suportadas em óxido de grafeno reduzido

Os metais são comumente utilizados como catalisadores, e em geral, em catálise, a área de superfície do metal é um parâmetro muito importante, visto que quanto menor o tamanho da partícula, maior o número de átomos de superfície. Portanto, é de grande interesse o desenvolvimento de nanoestruturas metálicas para catálise (AN e SOMORJAI, 2015). Logo, os metais são geralmente suportados a fim de evitar a aglomeração das NPs metálicas e obter alta dispersão da fase ativa (JULKAPLI e BAGHERI, 2015).

NPs suportadas em grafeno potencialmente podem exibir não apenas as propriedades únicas das NPs 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 NPs pode atuar evitando a agregação das folhas de grafeno (KHAN *et al.*, 2015).

KRASHENINNIKOV *et al.* (2009) estudaram metais de transição (escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, platina e ouro) suportados em grafeno através da teoria do funcional da densidade. Os autores constataram que a interação entre os aglomerados de metais e as vacâncias no grafeno tornam esse material muito interessante para catálise, visto que o grafeno inerte se torna bastante ativo devido a essa interação. Portanto, diversas pesquisas estão sendo realizadas a fim de desenvolver NPs metálicas suportadas em grafeno para aplicação em catálise.

De modo geral, a obtenção de NPs em grafeno pode ser dividida em duas abordagens, ligação *ex situ* e *in situ*, conforme mostrado na Figura 2.7. A ligação *ex situ* consiste em misturar soluções contendo grafeno e NPs pré-sintetizadas. A fim de melhorar a incorporação das NPs no grafeno, a superfície do grafeno pode ser funcionalizada. Contudo, esta abordagem pode gerar baixa dispersão das nanoestruturas nas monocamadas. Por outro lado, a ligação *in situ* consiste em preparar uma solução contendo grafeno e sais precursores dos metais. Logo, a redução do óxido de grafeno e dos precursores de metais em solução podem ser realizadas simultaneamente pela adição de agentes redutores, como hidrazina. Nesta abordagem, pode ser obtido NPs com alta dispersão das nanoestruturas nas monocamadas (KHAN *et al.*, 2015).

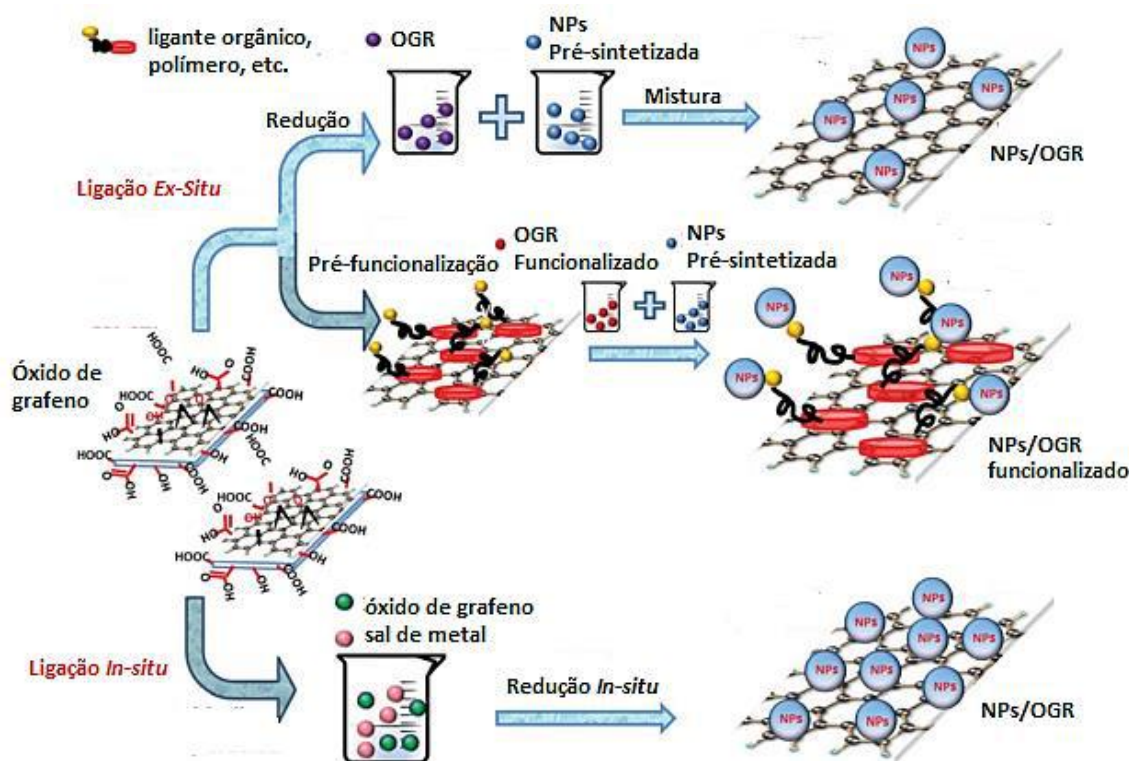


Figura 2.7: Esquema ilustrando a obtenção de NPs em grafeno por duas abordagens, ligação *ex situ* e *in situ* (Adaptado de KHAN *et al.*, 2015).

HUANG *et al.* (2014) prepararam NPs de cobre em grafeno funcionalizado com aminoácidos. A síntese foi inovadora e simples, inicialmente o óxido de grafeno foi modificado quimicamente pela introdução de aminoácidos, posteriormente foi adicionado óxido de grafeno funcionalizado a solução de cloreto de cobre (CuCl_2) e, por fim, o

material foi reduzido por borohidreto de sódio (NaBH_4). O percentual teórico em peso de cobre no grafeno foi de 10%, e em geral os catalisadores apresentaram rendimentos superiores a 90% na reação de N-arilação de imidazol com iodobenzeno. Os autores atribuíram a alta atividade do catalisados aos bons efeitos sinérgicos das NPs de cobre e do OGR funcionalizado com aminoácidos. Contudo, os autores não explicaram o mecanismo da reação para o catalisador de cobre suportado em grafeno funcionalizado com aminoácidos. Portanto, o papel do grafeno e o efeito da interação do grafeno com as NPs de cobre ainda precisam ser investigados.

RANA *et al.* (2015) sintetizaram NPs de paládio bem distribuídas (3-7 nm) em OGR funcionalizado com amina. O método de preparação foi bem simples, primeiramente o óxido de grafeno foi funcionalizado, em seguida foi adicionado nitrato de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) a solução de óxido de grafeno funcionalizado e por fim o material foi reduzido por NaBH_4 . Os catalisadores apresentaram excelente atividade catalítica para a reação de acoplamento de Suzuki. Ao usar iodobenzeno na reação de acoplamento, a conversão e o rendimento foram 100 e 98%, respectivamente. Além do mais, a atividade permaneceu quase inalterada em até seis ciclos.

ALVES *et al.* (2015) produziram NPs de cobre suportadas em OGR para aplicar na redução eletroquímica de CO_2 . O metal foi incorporado no grafeno pelo método de precipitação, seguido da redução por hidrazina. Este catalisador foi desenvolvido a fim de combinar a atividade do cobre e a condutividade do OGR. O desempenho do tradicional filme fino de cobre, NPs de cobre passivadas com polialilamina e NPs de cobre em OGR foram comparados. E neste trabalho, foi observado que a estabilização de NPs de cobre em OGR melhorou a estabilidade eletroquímica geral, preservando sua atividade por 3 horas, e também aumentou a atividade catalítica para a redução de CO_2 .

NA *et al.* (2015) utilizaram um método de duas etapas para a preparação de catalisadores híbridos composto de NPs bimetalicas e OGR (Pd-Cu/OGR) contendo diferentes quantidades de cobre. Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa contendo os precursores dos metais (K_2PdCl_4 e CuSO_4), citrato de sódio dissolvidos em etileno glicol (EG) que atuou como agente estabilizante. Essa solução contendo as nanopartículas bimetalicas foi adicionada a suspensão de óxido de grafeno, e seguida foi adicionado

hidróxido de potássio a fim de promover a precipitação. Por fim, a solução aquosa de K_2PdCl_4 foi adicionada novamente, com a finalidade de obter NPs com núcleo paládio-cobre e camada rica em paládio. A porcentagem em peso de paládio no Pd-Cu/RGO era cerca de 10% e as razões de Pd para Cu eram 1:1; 1:0,8 e 1:1,2. As amostras tiveram excelente atividade catalítica para a oxidação eletrocatalítica do metanol e etanol, além de apresentar boa estabilidade durante 50 min.

LIU *et al.* (2016) sintetizaram catalisadores de grafeno decorados com NPs mono e bimetalicos de paládio e cobre usando método de coredução. Esse método consistiu em adicionar $NaBH_4$ de sódio a uma suspensão de óxido de grafeno com os sais precursores metálicos, cloreto de paládio ($PdCl_2$) e acetato de cobre monohidratado ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$). O tamanho das NPs metálicas foi de $6,5 \pm 0,25$ nm para 1%Pd/grafeno, $5,4 \pm 0,10$ nm para 1%Cu/grafeno e $7,5 \pm 0,25$ nm para 1%Pd-2%Cu/grafeno. Esses catalisadores foram empregados na reação de redução eletroquímica de CO_2 . Os resultados dos testes eletrocatalíticos revelaram que as amostras tiveram efeitos catalíticos para a redução do CO_2 na solução de $KHCO_3$ saturada com CO_2 . Ao comparar os catalisadores, o bimetalico (1%Pd-2%Cu/grafeno) apresentou melhor desempenho. O desempenho catalítico melhorado do catalisador bimetalico foi relacionado com sua estrutura e algumas possíveis razões para essa melhora foram relatadas pelos autores. Ao comparar os catalisadores monometálicos com bimetalico, o teor de carbono grafítico no catalisador bimetalico foi maior, o que possivelmente ocasionou o aumento da propriedade condutora no catalisador bimetalico. Além do mais, o grau de redução de cobre foi superior e a cristalização do paládio foi melhor no catalisador bimetalico.

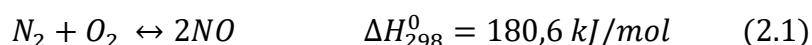
Portanto, é possível observar que há diversas possibilidades de obtenção de catalisadores à base de cobre e paládio suportados em grafeno, com métodos de preparação simples e com alta dispersão. Além disso, esses catalisadores têm apresentado ótimo desempenho em diversas reações. Contudo, um aspecto que ficou bem evidente nesta seção foi que a literatura é bem escassa no que diz respeito à utilização de grafeno em catálise heterogênea para abatimento de NO_x . Por esse motivo, há um grande interesse em se avaliar o desempenho de catalisadores à base de grafeno nas reações de abatimento de NO_x , como a reação de redução de óxido nítrico (NO) por monóxido de carbono (CO).

2.2 Emissão de NO_x

Os óxidos de nitrogênio presentes no ambiente são óxido nitroso (N₂O), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), trióxido de dinitrogênio (N₂O₃), tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄), trióxido de nitrogênio (NO₃) e pentóxido de dinitrogênio (N₂O₅). Dentre esses óxidos, destacam-se os gases NO e NO₂ que podem ser denotados pelo termo genérico NO_x e são considerados relevantes quanto à poluição atmosférica. Além disso, o gás N₂O também apresenta relevância quanto a poluição atmosférica (SKALSKA *et al.*, 2010).

Os NO_x podem ser formados por fontes naturais, tais como queima de biomassa proveniente de incêndio de florestas por causas naturais, relâmpagos, atividade vulcânica e processos biológicos (BOSCH e JANSSEN, 1988). Entretanto, a maior parte das emissões de NO_x são provenientes da atividade humana, visto que as maiores fontes emissoras de NO_x são a combustão de combustíveis fósseis nos motores de veículos e o coque em usinas de geração de energia elétrica. Comumente, os NO_x liberados pelo escape de veículos consiste de uma mistura em volume de 5% de NO₂ e 95% de NO (ROY *et al.*, 2009).

BOSCH e JANSSEN (1988) categorizaram em três tipos de NO_x que podem ser formados durante o processo de combustão. O primeiro tipo é conhecido como NO_x térmico, que é formado pela oxidação de nitrogênio a altas temperaturas conforme apresentado na reação 2.1.



O segundo tipo de NO_x é proveniente da oxidação de compostos nitrogenados presentes em combustíveis como carvão. Ao contrário da formação de NO_x térmico, que depende fortemente da temperatura, este tipo não depende da temperatura em condições de combustão normal. Além disso, é insensível a natureza do composto orgânico nitrogenado presente no combustível. O último tipo é proveniente da oxidação do intermediário HCN que é formado pela reação entre radicais de nitrogênio e hidrocarbonetos.

O NO e NO₂ são gases incolor e marrom-avermelhada, respectivamente, que podem reagir com o ozônio e, portanto, agravam a destruição da camada de ozônio. Além disso, os NO_x também podem reagir com a água presente na atmosfera, formando ácido nítrico,

aumentando a acidez da água da chuva e provocando a chuva ácida. A chuva ácida causa o aumento da acidez do solo, lagos e rios; e a destruição da cobertura vegetal. Portanto, a chuva ácida afeta o ecossistema de forma extremamente prejudicial, podendo levar peixes e outros animais a morte. A chuva ácida também pode causar a corrosão de monumentos históricos.

Outro efeito adverso dos NO_x é o *smog* fotoquímico, que consiste de uma neblina de fumaça de gases poluentes próximo à superfície. Os NO_x presentes na atmosfera participam de reações fotoquímicas sob a presença da luz com outros compostos orgânicos que provocam a geração de poluentes. O *smog* fotoquímico prejudica a qualidade do ar, provoca irritações nas mucosas e olhos, e também diminui a visibilidade em áreas urbanas. Os NO_x também são tóxicos, o NO_2 é muito tóxico, provocando ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas, e até mesmo lesões celulares, levando a morte em casos de intoxicação grave (ATKINSON, 2000, DÍAZ CÓNUL *et al.*, 2004, SKALSKA *et al.*, 2010). O NO é menos tóxico do que NO_2 , entretanto o NO reage facilmente em atmosfera oxidante, formando o NO_2 (DÍAZ CÓNUL *et al.*, 2004), conforme reação 2.2.



Devido aos diversos efeitos adversos da emissão de NO_x , regulamentos e leis restringindo as quantidades de emissão destes gases poluentes têm sido criados em diversos países nas últimas décadas (BRYNOLF *et al.*, 2014).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta o controle da poluição do ar. A Resolução CONAMA nº3 de 28 de junho de 1990 dispõe sobre a qualidade do ar e estabelece os limites máximos de poluentes, a fim de assegurar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, e evitar danos à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Para o NO_2 , os limites máximos estabelecidos como padrão primário foram de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar (média anual) e de $320 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar (média horária), caso estes limites sejam ultrapassados a saúde da população pode ser afetada. Além disso, os limites máximos estabelecidos como padrão secundário para o NO_2 foram de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar (média anual) e de $190 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar (média horária), caso estes limites sejam ultrapassados podem causar efeitos adversos sobre o bem-estar da população, e dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral (CONAMA, 1990).

2.2.1 Abatimento de NO_x

Os níveis destes gases poluentes devem ser controlados e diversas pesquisas têm sido realizadas para o abatimento de NO_x, tais como a adsorção de NO_x (MONTICELLI *et al.*, 1999), injeção de ozônio com subsequente adsorção e redução (MOK e LEE, 2006), biofiltração (WANG *et al.*, 2006), feixe de elétrons (BASFAR *et al.*, 2008), estocagem e redução de NO_x (LIU e GAO, 2011). Dentre as diferentes técnicas disponíveis para o abatimento de NO_x, a decomposição e redução catalítica têm se mostrado bastante atrativas. Assim, novos catalisadores têm sido desenvolvidos para decomposição de NO_x e redução de NO_x, empregando agentes redutores como CO, amônia (NH₃), hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos (ROY *et al.*, 2009).

A decomposição direta de NO a nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂) é termodinamicamente favorável e não utiliza agente redutor, conforme reação 2.3, por isso é um dos métodos de grande interesse para abatimento de NO_x. No entanto, essa reação apresenta alta energia de ativação, em torno de 335 kJ/mol, resultando em uma reação cineticamente lenta. No início da década de 1990, foi descoberta a alta atividade dos catalisadores de cobre suportados em zeólitas (Cu-ZSM5) para a reação de decomposição de NO. E desde então, novos catalisadores suportados em diversos materiais, como perovskita, têm sido desenvolvidos para aplicação na reação de decomposição de NO. Entretanto, nenhum catalisador apresentou alta atividade na presença de O₂, CO₂ e água (H₂O), visto que esses gases competem com o NO pelos sítios ativos (HANEDA e HAMADA, 2016).



O processo de decomposição ocorre em altas temperaturas, dificultando a aplicação desta reação na prática. Além disso, a dissociação da molécula NO oxida a superfície metálica, impedindo a continuação do processo de decomposição a N₂ e O₂, logo se faz necessário a utilização de um agente redutor para remover o oxigênio dissociado e regenerar a atividade do catalisador. Na prática, não basta apenas dissociar o NO, visto que nos sistemas de exaustão, também é necessário que ocorra a oxidação de outros poluentes, tais como CO e hidrocarbonetos. Portanto, a utilização de agentes redutores, como CO e

hidrocarbonetos, é mais interessante para aplicação na reação de redução de NO_x (ROY *et al.*, 2009).

As principais tecnologias catalíticas para a redução de NO_x são a redução catalítica seletiva (SCR) por amônia (NH_3) e os catalisadores de três vias (TWCs). Essas tecnologias são empregadas no intuito de transformar os gases poluentes (CO , NO_x e hidrocarbonetos) em compostos inofensivos ou menos tóxicos (N_2 , H_2O e CO_2).

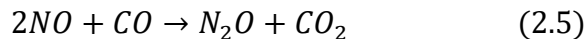
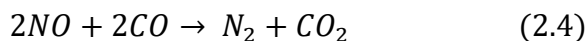
A SCR é empregada para a redução da emissão de NO_x em fontes estacionárias como usinas de energia, uma vez que a NH_3 precisa ser estocada impossibilitando o seu uso para fontes móveis. Este método pode fornecer até 85% de redução de NO_x , e a reação pode ocorrer na presença de O_2 a baixas temperaturas, formando N_2 e H_2O . No entanto, apresenta elevado custo de operação e a emissão ao ambiente do excesso de NH_3 . Além dos problemas como a vida útil limitada e o envenenamento do catalisador por constituintes presentes em gases de combustão (DÍAZ CÓNUL *et al.*, 2004, SKALSKA *et al.*, 2010).

Os TWCs são empregados para a redução de NO_x em fontes móveis como motores de automóveis. Além do mais, esses catalisadores atuam na remoção simultânea de hidrocarbonetos não reagidos, NO_x e CO . Nesse sistema, o CO é oxidado a CO_2 , os hidrocarbonetos não queimados são oxidados a CO_2 e H_2O ; e o NO_x é reduzido a N_2 e O_2 . Tipicamente, os TWCs são compostos por platina, paládio e ródio dispersos como átomos individuais ou pequenos grupos de átomos sobre um suporte de óxido (ROY *et al.*, 2009).

Neste trabalho, os catalisadores à base de cobre e cobre/paládio suportados em OGR foram aplicados na reação de redução de NO por CO , visto que ambos os gases são emitidos pelo escape de veículos. Desta maneira, a seguir serão apresentadas pesquisas que empregam metais de transição e nobres não-suportados e suportados em diversos materiais na reação de redução de NO por CO .

2.2.1.1 Redução de NO por CO

Tanto o NO quanto o CO são gases emitidos por veículos, logo a reação de redução de NO por CO é de grande interesse para o abatimento de NO_x . Deste modo, trata-se de uma reação primária em catalisadores automotivos (ROY *et al.*, 2009). A reação entre NO e CO pode produzir N_2 , N_2O e CO_2 , conforme reações 2.4 e 2.5.



O N₂O é um composto com grande contribuição para o agravamento do efeito estufa. Assim, os catalisadores devem ser seletivos a N₂. Para que o NO seja convertido a N₂ é necessário que a molécula de NO seja dissociada. Ao ser dissociativamente quimissorvido, o NO é convertido em N₂. Por outro lado, ao ser molecularmente adsorvido produz N₂O. Portanto, a redução de NO por CO necessita ser uma reação sítio-específica, uma vez que o CO precisa ser molecularmente adsorvido e o NO dissociativamente quimissorvido. Deste modo, um catalisador adequado para esta reação deve possuir sítios para adsorção de CO e dissociação de NO (ROY *et al.*, 2009).

KONDURU e CHUANG (1999) estudaram a adsorção de NO em Cu-ZSM-5 empregando infravermelho *in situ* e espectrômetro de massa. Os autores sugeriram que o processo de decomposição de NO se iniciou nas espécies de Cu⁺. Posteriormente, o oxigênio adsorvido de NO dissociado alterou o estado de oxidação do íon Cu⁺, resultando a formação de Cu²⁺ (NO³⁻). Por fim, o Cu²⁺ (NO³⁻) pode ser decompor em N₂, N₂O, NO₂ e O₂.

XU *et al.* (1994) estudaram a coadsorção de NO e CO em paládio (100), paládio (111) e paládio suportado em sílica empregando espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho (IRAS) na faixa de temperatura -173 a 226 °C. Os autores constataram que a estrutura de equilíbrio e cobertura para a adsorção da mistura de CO/NO dependeu fortemente da temperatura da superfície e da orientação do cristal. Em todas as superfícies, o CO e o NO formaram sobreposições molecularmente misturadas e a relação de cobertura de CO a NO aumentou com a diminuição da temperatura da superfície quando equilibrada com uma mistura de gás CO/NO equimolar.

MANUEL *et al.* (2004) realizaram um estudo cinético detalhado da reação de redução de NO por CO empregando catalisadores de Rh⁰/SiO₂. O ciclo catalítico em baixa e alta temperatura pode ser observado na Figura 2.8. Os autores relataram a ocorrência de um efeito competitivo aparente entre CO e NO durante a reação com baixa conversão em baixa temperatura. Em baixas temperaturas, 200 a 240 °C, ocorreu a formação de N₂O, pois

o NO ao se adsorver no Rh⁰ necessita de dois sítios ativos adjacentes para se dissociar. Entretanto, os átomos de oxigênio deixados pela dissociação do NO são fortemente adsorvidos a baixa temperatura e ocupam os sítios, ocasionando a falta de dois sítios ativos adjacentes. Com isso o NO se adsorve de forma linear no Rh⁰, possibilitando a formação e dessorção de N₂O. Por outro lado, acima de 240 °C, o NO pode se adsorver de modo dissociativo, visto que o NO não adsorve linearmente e, assim, N₂O não pode mais se formar.

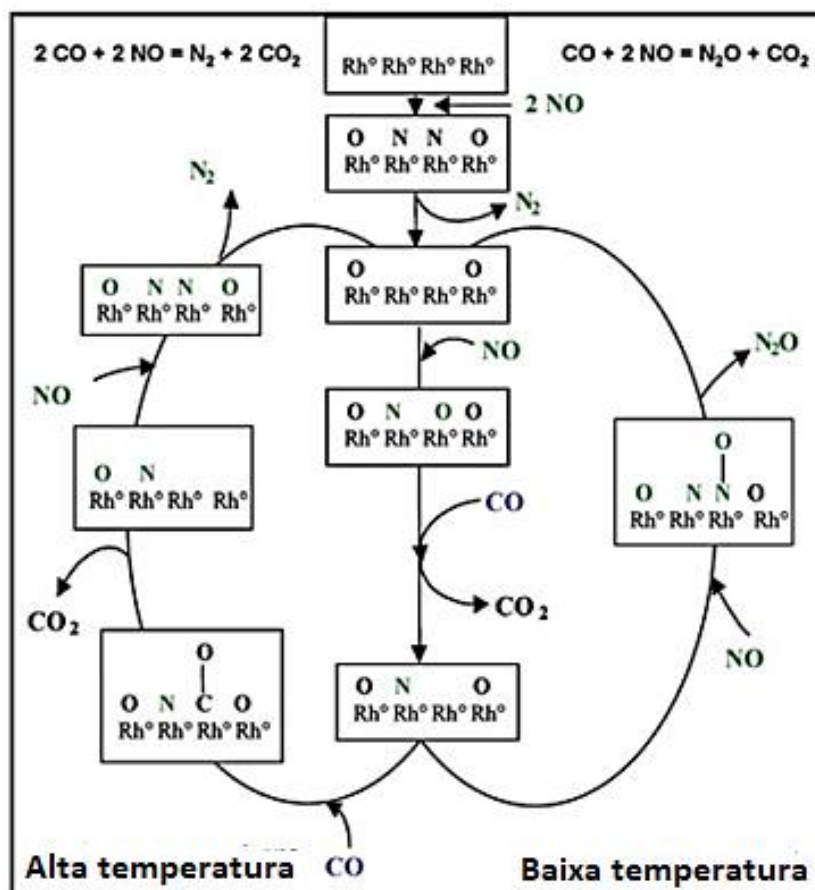


Figura 2.8: Ciclos catalíticos para a reação CO/NO empregando catalisadores de Rh⁰/SiO₂ em baixa e alta temperatura (Adaptado de MANUEL *et al.*, 2004).

SCHMAL *et al.* (1999) avaliaram a adsorção de NO e CO em catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd–MoO₃/Al₂O₃ através da espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). Os autores propuseram o mecanismo de reação para o catalisador Pd–MoO₃/Al₂O₃, conforme mostrado na Figura

2.9. Inicialmente, CO é quimissorvido nos átomos de Pd⁰ superficial, e o NO é adsorvido sobre os átomos de Mo⁺⁴, que são logo oxidados a Mo⁺⁶, liberando N₂ como produto da reação. Portanto, as espécies Pd-CO_{ads} desempenham um papel fundamental neste mecanismo, visto que reduz Mo⁺⁶ a Mo⁺⁵ ou Mo⁺⁴, liberando CO₂. Neste mecanismo, o molibdênio atua como um promotor, existindo como óxido redutível no qual o NO reage.

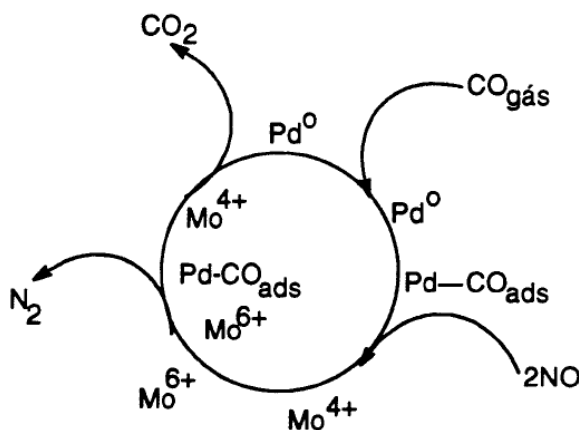


Figura 2.9: Mecanismo de reação NO+CO para o catalisador Pd-MoO₃/Al₂O₃ (SCHMAL *et al.*, 1999).

A atividade de catalisadores à base de metais nobres (ródio, paládio e platina) aplicados à reação de redução de NO por CO já é bem conhecida e estabelecida na literatura. No entanto, a sua utilização industrial esbarra em algumas dificuldades, principalmente naquela relacionada ao alto custo e problemas com a escassez desses metais. Logo, há grande interesse no desenvolvimento de catalisadores alternativos que possam substituir os caros e raros metais nobres, sendo que os catalisadores à base de óxidos de metais de transição apresentam um grande potencial para tais aplicações (FLORES-SANCHEZ *et al.*, 2015). Em particular, o cobre vem apresentando excelentes valores de atividade, seletividade a N₂ e estabilidade. Alguns trabalhos que empregam catalisadores à base de cobre para a redução de NO empregando CO como agente redutor são apresentados a seguir.

FLORES-SANCHEZ *et al.* (2015) investigaram o desempenho de catalisadores mássicos de óxido de níquel (NiO), de cobre (CuO) e de zinco (ZnO) na reação de redução catalítica seletiva de NO por CO, empregando uma razão de 1/5 de NO/CO em

temperaturas entre 100 e 600 °C. Os óxidos foram sintetizados por decomposição térmica dos sais precursores: nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobre hemipentahidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O catalisador CuO apresentou o melhor desempenho, pois alcançou 100% de conversão de NO a 275 °C com 94% de seletividade para N_2 . Enquanto que o NiO apresentou 100% de conversão de NO somente em temperaturas superiores a 525 °C. Mesmo em 600 °C, a conversão de NO para ZnO foi inferior a 65%.

SIERRA-PEREIRA e URQUIETA-GONZÁLEZ (2014) compararam a atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores de óxido de cobre II (CuO) e óxido de ferro III (Fe_2O_3) suportados em dióxido de titânio (TiO_2) na reação de redução de NO com CO na presença de O_2 , dióxido de enxofre (SO_2) e vapor de água. Os catalisadores monometálicos foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido, com diferentes teores de metal (2, 5 e 10%). Os autores verificaram que os catalisadores com maiores teores (10Fe/Ti e 10Cu/Ti) apresentaram maiores conversões de NO e CO. As conversões de NO e CO na ausência de impurezas para os catalisadores 10Fe/Ti e 10Cu/Ti foram em torno de 60% a 500 °C. Contudo, o catalisador 10Fe/Ti apresentou maior atividade e seletividade a N_2 em temperaturas inferiores a 450°C. Segundo os autores, esse fato pode ser explicado pela maior interação entre o óxido de ferro e a titânia. Além disso, o 10Fe/Ti também se mostrou mais estável na presença de impurezas a 500°C.

KACIMI *et al.* (2015) estudaram o uso de catalisadores de cobre suportados em fosfato de alumina (AlPO_4) com diferentes teores (1; 2,5 e 5%) na reação de redução de NO por CO na presença de O_2 . Os catalisadores foram preparados pelo método de troca catiônica entre os grupos hidroxila e íons de cobre. As condições de reação foram: 0,2%(v/v) de NO, 1,5%(v/v) de CO e 0,65%(v/v) de O_2 em He, com uma corrente total 200 ml/min e 100 mg do catalisador. Os testes catalíticos foram realizados desde a temperatura ambiente até 500 °C, entretanto a conversão de NO foi observada apenas em temperaturas acima de 200 °C. A redução de NO foi 100% seletiva para N_2 para todos os catalisadores, no entanto o catalisador com maior teor de cobre (5CuAlPO_4) apresentou o melhor desempenho com 85% de conversão de CO para CO_2 e 48% de conversão de NO para N_2 a 400 °C.

Os autores também avaliaram o efeito da redução no desempenho dos catalisadores. Para tal, os catalisadores $2,5\text{CuAlPO}_4$ e 5CuAlPO_4 foram reduzidos sob corrente de uma mistura de 5% H_2/Ar por 1 h a 500 °C. De acordo com os autores, houve uma melhora no desempenho dos catalisadores após redução, visto que foi observado que o 5CuAlPO_4 obteve 50% de conversão de NO a 250 °C e 50% de conversão de CO a 210 °C. Para o 5CuAlPO_4 reduzido, a conversão de 100 % para NO e CO foi observada em torno de 320 °C. Porém, foi observada uma diminuição da conversão tanto para CO quanto para NO a 385 °C. Contudo ao aumentar a temperatura, a atividade do catalisador foi restaurada, e foi observada novamente 100% de conversão de NO a 500 °C. Com isso, os autores sugeriram que a presença de oxigênio na corrente gasosa contribuiu para a reoxidação do cobre pré-reduzido, desativando o catalisador, no entanto a atividade foi restaurada a alta temperatura quando o cobre foi reduzido por CO. Logo, os autores observaram uma relação entre a quantidade de espécies de cobre (II) dispersas na superfície, redutibilidade a baixa temperatura e a atividade de redução de NO.

HU *et al.* (2001) investigaram a influência do suporte na atividade das espécies de óxido de cobre a baixa temperatura na reação de redução de NO a N_2 empregando CO como agente redutor. Os catalisadores utilizados neste estudo foram: CuO/CeO_2 com diferentes teores de CuO (1,5; 5,9; 11,1; 15,8; 21,9 e 27,2%) e $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de CuO (0,4; 1,3; 2,5; 4,9; 7,2 e 9,3%). A formação de N_2 foi obtida a partir de uma mistura de 5%(v/v) de NO e 10%(v/v) de CO em He. Os testes catalíticos foram realizados a 100, 200 e 300 °C com velocidade espacial de 2500 e 5000/h. Os catalisadores de cobre suportados em CeO_2 apresentaram uma maior atividade quando comparados com os suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em temperaturas inferiores a 200 °C, o $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não apresentou atividade, enquanto que o CuO/CeO_2 apresentou atividade a 100 °C. As conversões de NO para o 9,3% CuO/CeO_2 foram superiores aos demais catalisadores, alcançando 100 % de conversão de NO com velocidade espacial de 2500/h e acima de 80 % de conversão de NO com velocidade espacial de 5000/h. Além do mais, para todos os catalisadores as conversões de NO foram maiores para os testes com velocidade espacial de 2500/h.

Os autores ainda investigaram a redução Cu^{+2} a Cu^0 por meio da redução à temperatura programada (TPR). Os resultados mostraram que a redução do cobre ocorreu em menores temperatura para CeO_2 , indicando uma maior interação entre as espécies de cobre com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Segundo os autores, a atividade catalítica das espécies de óxido de cobre teve uma forte relação com os suportes a temperaturas de reação inferiores a 200°C , indicando que uma maior redutibilidade de espécies de óxido de cobre dispersas no suporte contribuiu para uma melhor atividade. Por outro lado, a temperatura influenciou fortemente a reação em 300°C , visto que ocorreu a completa conversão de NO a N_2 para ambos os catalisadores.

Apesar das preocupações com custo e disponibilidade dos metais nobres, os catalisadores à base de óxido de metais transição, como o cobre, ainda apresentam diversas dificuldades que inviabilizam sua aplicação em automóveis, como a falta de reatividade intrínseca, durabilidade e resistência ao veneno (GANDHI *et al.*, 2003). O paládio apresenta custo inferior e maior disponibilidade, em relação à platina e ao ródio (DÍAZ CÓNUL *et al.*, 2004). Portanto, a combinação de paládio e óxidos de metais de transição, oferece uma solução viável tanto do ponto de vista econômico quanto catalítico (IGLESIAS-JUEZ *et al.*, 2009). Desta forma, alguns trabalhos que empregam paládio e cobre para a eliminação de NO e CO serão abordados a seguir.

IGLESIAS-JUEZ *et al.* (2009) avaliaram a influência da adição de um segundo metal (Cr, Ni e Cu) ao Pd suportado em ceria-zircônia, os teores foram de 1% para todos os metais. Os testes catalíticos foram realizados na presença de O_2 , a composição da carga reação foi 1%(v/v) de CO, 0,45%(v/v) de O_2 e 0,1%(v/v) de NO balanceada com N_2 a uma velocidade espacial de 30000/h. Ao comparar o resultado com o catalisador monometálico de paládio, para a oxidação de CO, apenas a adição de cobre melhorou o desempenho, associado à presença de espécies de Cu(I) ativo. Além disso, as adições de cobre e cromo exerceram uma influência significativa na redução de NO acima de 96°C , melhorando o desempenho do catalisador.

FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.* (2000) estudaram o comportamento de catalisadores de 0,5%Pd e 0,5%Pd-1,0%Cu suportados em ceria/alumina na reação de eliminação de NO e CO na presença de O_2 . Os autores constataram que a adição de cobre ao paládio melhorou

a eliminação de CO e NO devido à formação de liga. A céria desempenhou um papel fundamental na eliminação de CO e NO no catalisador monometálico, uma vez que a dissociação de NO e O₂ ocorre na interface metal/céria. Para o catalisador bimetálico, a céria também desempenhou um papel importante, entretanto o cobre melhorou a atividade, uma vez que aumentou a taxa das duas etapas elementares: oxidação de CO em superfícies de paládio e dissociação de NO.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

- Grafite em pó (teor de carbono 97%, Nacional de Grafite);
- Permanganato de potássio (97%, SIGMA-ALDRICH);
- Ácido sulfúrico P.A. (95-99%, VETEC);
- Ácido clorídrico P.A. (37%, VETEC);
- Solução de peróxido de hidrogênio (30%, VETEC);
- Nitrato de cobre tri-hidratado (99%, VETEC);
- Solução de nitrato de paládio (99,999%, SIGMA-ALDRICH).

3.2 Síntese do óxido de grafeno reduzido

De modo geral, a síntese do óxido de grafeno reduzido (OGR) consistiu em 4 etapas (oxidação do grafite, purificação, secagem, e expansão e redução simultâneas do óxido de grafite), conforme descrito a seguir.

3.2.1 Síntese do óxido de grafite

O óxido de grafite (OG) foi sintetizado utilizando o método de Hummers melhorado sem o uso de NaNO_3 (CHEN *et al.*, 2013). Inicialmente, em 12 g de grafite em pó foram adicionados 280 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) sob agitação de 500 rpm. A Figura 3.1 apresenta o sistema reacional. Em seguida, foi adicionado 36 g de permanganato de potássio (KMnO_4) lentamente, mantendo a agitação de 500 rpm. Cabe ressaltar que a adição de KMnO_4 ocorreu em banho de gelo, de modo a manter a temperatura da mistura inferior a 20 °C. A mistura obtida era bastante viscosa e com coloração verde escuro.



Figura 3.1: Sistema reacional utilizado na síntese do OG.

Após 15 min, o sistema da reação foi transferido para um banho a óleo com temperatura de 40 °C e foi mantido sob agitação por 2 h. Posteriormente, foram adicionados 600 mL de água destilada a qual elevou a temperatura da mistura a 95 °C, a mistura foi mantida sob agitação por 15 min. Após a adição da água foi observada a mudança de coloração de verde escuro para marrom. Por fim, foram adicionados 2000 mL de água destilada e 60 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), mantidos sob agitação por 15 min em um banho de gelo, resultando em uma mistura com coloração amarelo escuro. Após cessar a agitação, a suspensão obtida foi mantida por 24 h em repouso, a fim de decantar a parte sólida. O sobrenadante foi removido e o OG foi recolhido para ser purificado.

3.2.2 Purificação do óxido de grafite

O OG foi purificado pelo processo de centrifugação. Inicialmente, foi centrifugado diversas vezes a 4000 rpm por 15 min, totalizando 2400 mL de HCl diluído (10%(p/p)) utilizado. Este processo foi realizado a fim de remover os metais residuais da síntese. Posteriormente, foi centrifugado diversas vezes a 4000 rpm por 45 min, totalizando 2400 mL de água destilada utilizada. Este processo foi realizado a fim de neutralizar a mistura, o pH final obtido foi de 5.

3.2.3 Secagem do óxido de grafite

A suspensão obtida foi seca em uma estufa sob corrente de ar por 24 h a 60 °C. Após a secagem, a amostra foi obtida na forma de um filme. O filme foi submetido a maceração manual utilizando gral e pistilo a fim de obter o OG na forma de pó. Este processo demorou algumas semanas devido à dificuldade de maceração do filme. Após a maceração manual, ainda foi possível observar pequenos fragmentos do filme que não estavam na forma de pó. Desta forma, posteriormente a maceração manual, a amostra foi submetida a um moinho de hélice para a obtenção de todo o OG na forma de pó. Após a moagem, o material foi peneirado em uma peneira de 65 Mesh.

3.2.4 Expansão e redução do óxido de grafite

O OG foi submetido ao processo de expansão e redução simultânea em mufla, para obtenção do OGR. A Figura 3.2 mostra a programação de temperatura utilizada. A primeira etapa da programação da temperatura consistiu em um aquecimento rápido de modo que a rápida remoção dos grupos oxigenados separasse as camadas do material. Por fim, a segunda etapa consistiu em um aquecimento lento a fim de remover os grupos oxigenados restantes.

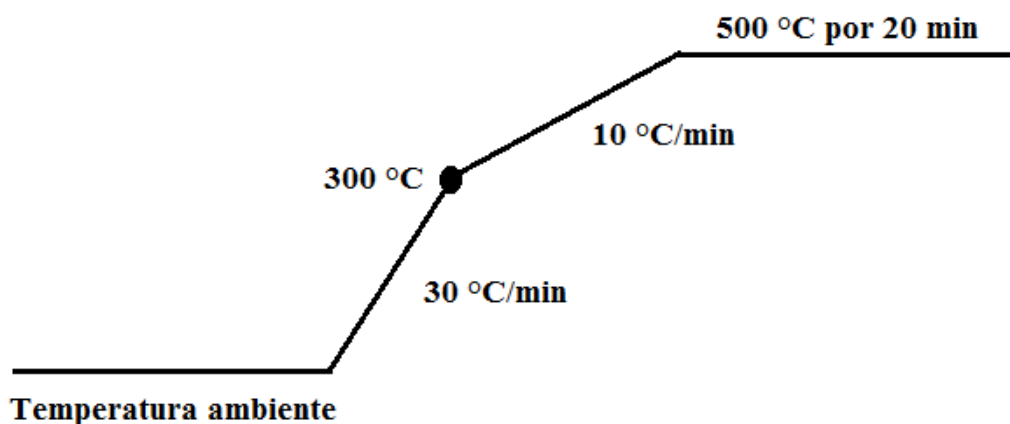


Figura 3.2: Programação de temperatura da expansão e redução do OG.

3.3 Síntese dos catalisadores

O OGR foi empregado como suporte para os metais (cobre e paládio). Desta forma, o OGR foi submetido à impregnação ao ponto úmido com os precursores de cobre e paládio. Os teores de cobre e paládio adicionados no suporte foram de 5 e 1% (m/m), respectivamente.

Inicialmente, foi preparada uma solução de nitrato de cobre tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e a solução foi adicionada lentamente ao suporte, com secagens intermediárias em mufla a 110 °C durante 40 min para remoção de água. Após o término da adição da solução precursora de cobre, a amostra foi seca em mufla a 110 °C por 16 h. Em seguida, a amostra foi calcinada sob corrente de N_2 (100 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até alcançar a temperatura final de 300°C, permanecendo nesta temperatura por 1h. O catalisador obtido foi denominado como Cu/OGR.

Posteriormente, foi adicionado paládio em parte do catalisador Cu/OGR, utilizando nitrato de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) como sal precursor. Foram repetidos os mesmos procedimentos de impregnação, secagem e calcinação da preparação do catalisador de Cu/OGR, sendo o catalisador bimetálico denominado de CuPd/OGR.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

As análises foram realizadas em um difratômetro modelo Miniflex da Rigaku, utilizando-se radiação CuK_α ($\lambda=1,5418\text{Å}$) com 30 kV de voltagem e corrente igual a 15 mA. Os difratogramas das amostras foram obtidos em ângulos de difração no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo. Esta técnica foi empregada a fim de determinar as fases cristalinas presente nas amostras, calcular a distância interlamelar e estimar o tamanho do cristal.

Através da lei de Bragg, foi calculada a distância interlamelar (d) das amostras, conforme mostrado na formula 3.1.

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{sen } \theta} \quad 3.1$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação CuK_α (1,5418Å) e θ é o ângulo de difração.

O tamanho do cristal (C) foi calculado pela equação de Scherrer, conforme apresentado na formula 3.2.

$$C = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad 3.2$$

onde k é o fator de forma da partícula (0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação utilizado (1,5418Å), θ é o ângulo de difração escolhido e β é a largura a meia altura em radianos do pico de maior intensidade (FWHM - *full width at half maximum*).

Uma estimativa do número de camadas (N) das amostras foi realizada utilizando a formula 3.3.

$$N = \frac{C}{d} \quad 3.3$$

Onde C é o tamanho do cristal e d é a distância interlamelar.

3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, equipado com um detector DTGS (sulfato de triglicina). As amostras foram diluídas em KBr na proporção de 1:100 mg de KBr, maceradas e posteriormente prensadas para obtenção de pastilhas. Os espectros foram obtidos na faixa entre 4000 e 600 cm^{-1} no modo transmitância com um número de varreduras de 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} . Esta análise foi empregada com a finalidade de identificar os grupos funcionais presentes nas amostras.

3.4.3 Análise Textural

As análises foram realizadas em um equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics®. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg a 200 °C durante 12 h visando a remoção de água e gases fisissorvidos. Em seguida,

foram realizados o processo de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) na superfície das amostras a -196 °C.

A fisissorção de N₂ foi empregada para a determinação das propriedades texturais (área específica, volume e tamanho médio de poros) do suporte e dos catalisadores. Os modelos matemáticos utilizados para determinar as propriedades texturais são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Modelos matemáticos utilizados para determinar área específica, volume e tamanho médio de poros.

<i>Propriedade</i>	<i>Modelo</i>
<i>Área específica</i>	B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller)
<i>Tamanho médio e volume de poros</i>	B.J.H. (Barret, Joyner e Halenda)

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas em um 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 em um filme de carbono e as imagens foram obtidas por um detector de elétrons secundários. Esta técnica foi empregada para avaliar a morfologia e microestrutura das amostras. Além disso, análises de MEV com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) foram realizadas para obter informações qualitativas da composição química superficial dos catalisadores.

3.4.5 Microscopia de força atômica (AFM)

As análises foram realizadas em 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. As amostras foram dispersas em água e depositadas em substrato de silício. Esta análise foi realizada com o intuito de medir a espessura do óxido de grafeno reduzido e estimar seu número de camadas.

3.4.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises foram realizadas em um equipamento Hitachi, modelo STA7300. O OGR foi aquecido desde a temperatura ambiente até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob corrente de N₂ (80 mL/min) ou de ar (O₂ (20 mL/min) + N₂ (80 mL/min)). Os precursores dos metais foram aquecidos da temperatura ambiente até 300 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e mantidos a 300 °C por 1 h sob corrente de N₂ (80 mL/min). Essa análise foi empregada a fim de verificar a estabilidade térmica e identificar a faixa de temperatura de decomposição das amostras.

3.4.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

As análises foram realizadas no Laboratório de Química de Superfícies (IQ/ UFRJ) utilizando o espectrômetro Escalab 250Xi Thermo Scientific. Os espectros foram adquiridos no modo analisador de energia constante (CAE). As medidas foram realizadas utilizando fonte de Alumínio K α (1486,6eV) monocromatizada e energia de passagem 100 eV para *survey* e 25 eV para alta resolução. Os dados obtidos foram tratados no *software* Advantage v.5.982. O espectrômetro foi calibrado em energia com padrões de ouro, prata e cobre.

3.4.8 Redução a Temperatura Programada (TPR)

As análises foram realizadas em uma unidade acoplada com um espectrômetro de massa. Inicialmente, cerca de 150 mg das amostras foram submetidas a um pré tratamento a 300 °C, sob corrente de 60 mL/min de He por 1h. Posteriormente, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente sob corrente de He. Em seguida, a redução foi realizada da temperatura ambiente até 450 °C, sob corrente de 60 mL/min da mistura de 1,53%(v/v) H₂/Ar. Através do espectrômetro de massa, o sinal do hidrogênio (íon m/z=2) foi monitorado na corrente de saída do reator. Esta técnica foi empregada para determinar o perfil de redução e as temperaturas de redução dos catalisadores.

3.4.9 DRX *in situ* da redução do catalisador Cu/OGR sob corrente de H₂

As análises foram realizadas em um difratômetro da Rigaku modelo Dmax 2200 acoplado a uma câmara de reação Anton Paar XRK 900 no estágio do porta-amostras. Inicialmente foi obtido um difratograma da amostra em temperatura ambiente (T_{amb}) sem corrente de H₂. Posteriormente, a amostra foi submetida a uma corrente de 50 mL/min da mistura de 1,53% (v/v) H₂/He e foram obtidos difratogramas em três diferentes temperaturas (250, 300 e 350 °C). Os difratogramas da amostra foram obtidos em ângulos de difração no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passos de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo por passo. O tamanho do cristal foi calculado pela equação de Scherrer, conforme apresentado na fórmula 3.2. Esta técnica foi empregada a fim de verificar as modificações na estrutura cristalina do cobre durante a redução.

3.4.10 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de transmissão de varredura (STEM)

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) utilizando o microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução JEOL 2100F 200kV.

No preparo da amostra, uma pequena quantidade da amostra foi dispersa em álcool isopropílico com auxílio de um sonicador por 5 minutos. Com auxílio de uma micropipeta, foi gotejada três vezes a amostra sobre uma grade de cobre coberta com uma fina película de carbono. Por fim, a grade foi mantida por 24 horas a temperatura ambiente para secagem.

As medidas do tamanho das nanopartículas foram realizadas através do software ImageJ. Esta técnica foi empregada a fim de analisar a morfologia e o tamanho das nanopartículas metálicas suportadas no OGR.

3.5 Teste catalítico

Os catalisadores foram avaliados na reação de redução catalítica seletiva de NO empregando CO como agente redutor. As análises foram realizadas sob pressão atmosférica num reator de vidro em formato de “U” acoplado a um forno resistivo com programador de

temperatura e um termopar. A corrente efluente do reator foi analisada por um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-17A, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Carboxen[®]1010.

Os testes catalíticos foram realizados com as amostras não-reduzidas e reduzidas. Portanto, os dois tipos de pré-tratamento foram:

- Secagem sob corrente de He (45 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 350 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 min. Os resfriamentos das amostras foram realizados sob corrente de He.
- Secagem sob corrente de He (45 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 350°C, permanecendo nesta temperatura por 10 min. Em seguida, as amostras foram reduzidas com uma mistura de 10%(v/v) H₂/He (50 mL/min), até 350 °C por 20 minutos. Após a redução, as amostras foram mantidas por 10 minutos a 350 °C em He (45 mL/min) e por fim resfriadas sob corrente de He.

Os testes catalíticos foram realizados empregando-se uma carga reacional de 0,5 % NO, 1% de CO e balanço de He. A vazão total dos gases foi de 37,5 mL/min e a massa de catalisador empregada foi de 100 mg.

Os testes foram realizados em diferentes temperaturas (150, 250 e 350 °C), de modo que a mesma amostra foi utilizada em todas as temperaturas. Além disso, foram realizadas injeções em triplicada em cada temperatura.

A avaliação catalítica foi realizada com intuito de verificar a influência da temperatura, da adição do paládio e da redução dos metais no desempenho do catalisador.

A programação de temperatura do forno cromatográfico consistiu em manter a 30 °C por 5 min, seguido de aquecimento com uma taxa de 30 °C/min até 120 °C, mantendo a 120 °C por 5 min. Após esse período, o forno foi resfriado à temperatura ambiente para dar início a uma nova análise. No sistema cromatográfico, os gases efluentes da reação foram constantemente admitidos em uma válvula de 6 vias, aquecida a 200 °C, onde preencheu um loop de 2 mL e foi exaurida do cromatógrafo. Enquanto isso, o gás de arraste (He) fluiu pela válvula por outro caminho e seguiu para a coluna capilar. Para analisar os compostos gasosos proveniente da reação, a válvula foi movida para a posição de injeção, de modo

que a amostra presente no loop foi carregada pelo gás de arraste para a coluna. Um injetor aquecido a 200 °C foi utilizado para introduzir a amostra na coluna. O injetor operou em modo *split* (divisão de amostra). A coluna admitia um fluxo constante de 8 mL/min e a razão entre as vazões da coluna e de purga utilizada foi de 1:2. Ao fim, os compostos separados na coluna cromatográfica foram detectados por um TCD aquecido a 250 °C. Os tempos de retenção dos compostos analisados pela cromatografia gasosa estão descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Tempos de retenção dos compostos analisados.

<i>Composto</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>
N_2	2,8
NO	3,2
CO	3,4
CO_2	9,0
N_2O	10,3

A quantificação da conversão de NO e seletividade a N_2 foram realizadas com base na área dos picos dos compostos identificados nos cromatogramas. As áreas dos compostos identificados foram corrigidas pelos seus respectivos fatores de resposta obtidos do trabalho de DIETZ (1967).

A conversão de NO (X_{NO}) e seletividade a N_2 (S_{N_2}) foram calculadas pelas equações 3.4 e 3.5, respectivamente.

$$X_{NO}(\%) = \frac{A_{NO(entrada)} - A_{NO(saída)}}{A_{NO(entrada)}} \times 100 \quad 3.4$$

Onde $A_{NO(entrada)}$ e $A_{NO(saída)}$ são as áreas dos picos de NO antes da reação e durante a reação nos cromatogramas, respectivamente.

$$S_{N_2}(\%) = \frac{A_{N_2}}{A_{N_2} + A_{N_2O}} \times 100 \quad 3.5$$

Onde A_{N_2} e A_{N_2O} são as áreas corrigidas pelo fator resposta dos picos de N_2 e N_2O nos cromatogramas, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese do suporte

O método de Hummers que utiliza permanganato de potássio (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) como reagentes, é comumente utilizado para a obtenção do óxido de grafite (OG) e óxido de grafeno. Entretanto, o método da oxidação do grafite empregado neste trabalho foi o método de Hummers melhorado, uma vez que não foi utilizado NaNO_3 , evitando a liberação de gases tóxicos (NO_2 e N_2O_4) e a remoção dos íons Na^+ e NO_3^- da água residual do processo de oxidação e purificação.

CHEN *et al.* (2013) desenvolveram esse método de Hummers melhorado sem o uso do NaNO_3 para a obtenção de óxido de grafeno. Os autores mantiveram o tempo de reação de 30 min a 40°C entre o grafite, KMnO_4 e H_2SO_4 ; e foi obtido o rendimento (massa do óxido de grafeno dividido pela massa do grafite em pó) de $92 \pm 3\%$. Neste trabalho foi aumentado o tempo de reação para 2 h e foi obtido um rendimento (massa do OG dividido pela massa do grafite em pó) de 170 %, portanto essa modificação possibilitou a obtenção de alto rendimento utilizando esse novo método de Hummers melhorado.

A cor do OG quando suspensa em água pode ser usada para identificar o grau de oxidação do grafite (SHAMAILA *et al.*, 2016), conforme pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Identificação do grau de oxidação do grafite pela coloração do OG (SHAMAILA *et al.*, 2016).

<i>Cor</i>	<i>Relação C:O</i>
<i>Preto</i>	Alta razões
<i>Verde escuro</i>	3,0-3,4
<i>Verde clara</i>	2,8-3,0
<i>Verde amarelado</i>	2,4-2,8
<i>Amarelo brilhante</i>	2,05-2,4

A coloração do OG obtido pelo método de Hummers melhorado pode ser observado na Figura 4.1. A cor do OG foi verde amarelado, indicando que o OG apresentou alto grau de oxidação.



Figura 4.1: OG sintetizado em solução aquosa.

Após a purificação por centrifugação e secagem, o OG formou um filme e, portanto, foi necessário a maceração para obtenção na forma de pó. O OG sintetizado pelo método de Hummers melhorado, antes e após a maceração manual e mecânica, são apresentados na Figura 4.2.

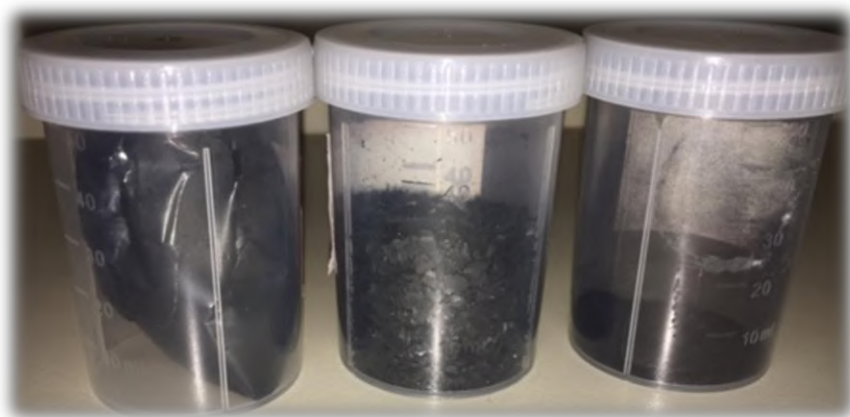


Figura 4.2: OG após a secagem, da esquerda para direita são mostrados o OG na forma de filme, após a maceração manual e após a maceração mecânica empregando um moinho de hélice.

Após a obtenção do OG na forma de pó, o OG foi submetido ao processo de esfoliação e redução térmica. Através da Figura 4.3, pode ser observado que o OGR obtido apresentou coloração preta. Além disso, ocorreu um aumento significativo do volume da amostra, indicando a separação das camadas. Contudo, o processo térmico de esfoliação e redução resultou em uma perda significativa da massa do material. Logo, o rendimento (massa do OGR dividido pela massa do grafite em pó) obtido neste trabalho foi de 25 %.



Figura 4.3: OGR sintetizado.

4.2 Caracterização do suporte

4.2.1 Difractometria de Raio-X (DRX)

A Figura 4.4 apresenta o difratograma do grafite, OG e OGR. No difratograma do grafite foi possível observar um pico de difração intenso em $26,45^\circ$ referente ao plano cristalino (002) e outro pico em $54,5^\circ$ referente ao plano (004), característicos do grafite puro (LI *et al.*, 2007).

Após o processo de oxidação, o pico em $26,45^\circ$ desapareceu e um novo pico em $11,01^\circ$ apareceu, indicando que houve a completa oxidação do grafite e um aumento no espaçamento interlamelar devido à introdução de grupos oxigenados na estrutura do grafite.

Além disso, após a oxidação, o pico referente ao plano (004) do grafite desapareceu e surgiu um pico referente ao plano (100) do OG.

No difratograma do OGR, foi possível observar que após os processos de expansão e redução térmica, o pico de difração de $11,01^\circ$ referente ao OG desapareceu e um novo pico de difração mais largo e de baixa intensidade apareceu em $25,65^\circ$, indicando que ocorreu a esfoliação e remoção dos grupos oxigenados.

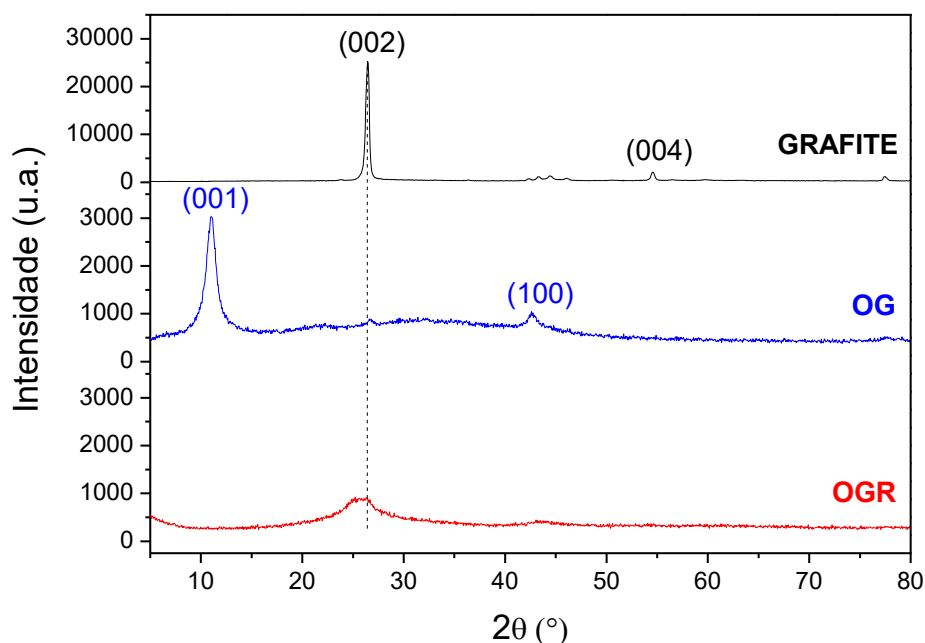


Figura 4.4: Difratogramas de raios-X do grafite, OG e OGR.

A Tabela 4.2 contém o ângulo de difração do pico de difração mais intenso, distância interlamelar, dimensão do cristal e estimativa dos números de camadas das amostras. O grafite apresentou distância entre camadas de 0,337 nm, que se assemelhou com seu valor teórico de 0,335 nm (GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004). Além disso, apresentou elevado número de camadas, indicando que é um material altamente cristalino.

A distância interlamelar dos OG obtidas pelos métodos de Brodie, Staudenmaier, Hummers, Hummers modificado, Marcano e Peng são 0,595 nm, 0,623 nm, 0,667 nm, 0,830 nm, 0,930 nm e 0,900 nm, respectivamente (BRODIE, 1859, STAUDENMAIER, 1898, HUMMERS e OFFEMAN, 1958, HIRATA *et al.*, 2004, MARCANO *et al.*, 2010,

PENG *et al.*, 2015). A distância interlamelar para o OG obtida neste trabalho foi 0,804 nm, logo este resultado se assemelhou aos valores obtidos pelos métodos Hummers modificados e melhorados. Após a esfoliação e redução, essa distância diminuiu para 0,347 nm devido à remoção dos grupos oxigenados.

Tabela 4.2: Ângulo de difração do pico de difração mais intenso (2θ), distância interlamelar (d), dimensão do cristal (C) e estimativa dos números de camadas (N) do grafite, OG e OGR.

<i>Amostra</i>	<i>2θ</i>	<i>$d(\text{nm})$</i>	<i>$C(\text{nm})$</i>	<i>N</i>
<i>Grafite</i>	26,45	0,337	21,2	63
<i>OG</i>	11,01	0,804	9,9	12
<i>OGR</i>	25,65	0,347	2,7	8

Ao comparar o número de camadas do grafite e OGR, foi possível observar que a esfoliação foi eficiente, uma vez que a parte cristalina do OGR apresentou poucas camadas. Aliás, o próprio processo de oxidação fragmenta a estrutura do grafite (DREYER *et al.*, 2010), portanto após a oxidação, ocorreu uma redução significativa do número de camadas do material.

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma técnica versátil utilizada para investigar a composição de uma amostra, principalmente compostos orgânicos. Ela se baseia no fato que as ligações químicas apresentam frequências de vibração específica. Logo, essa técnica pode ser utilizada para identificar os grupos químicos introduzidos pela oxidação do grafite, e removidos pela expansão e redução do OG (ȚUCUREANU *et al.*, 2016).

A Figura 4.5 apresenta os espectros de FTIR do grafite, OG e OGR. No espectro de grafite foi observada a ausência de grupos oxigenados, visto que a estrutura do grafite consiste em camadas de átomos de carbono que não apresentam grupos oxigenados em sua composição.

Por outro lado, no espectro do OG, foram observadas diversas bandas relacionadas a grupos oxigenados. As bandas observadas foram em torno de 3400, 2900, 1700, 1600, 1400, 1200 e 1050 cm^{-1} atribuídas às vibrações do O-H em grupo C-OH ou moléculas de água, C-H em grupos CH_2 ou CH_3 , C=O em grupo carboxilo, C=C em anéis aromáticos (vibrações de domínios grafiticos não oxidados), O-H em grupo hidroxila, C-O-C em grupo epoxi e C-O em grupo carboxilo ou alcoxi, respectivamente (ȚUCUREANU *et al.*, 2016).

No espectro do OGR, as bandas bem definidas foram em torno de 3400, 2900 e 2850 cm^{-1} atribuídas às vibrações do O-H em grupo C-OH ou moléculas de água, C-H em grupos CH_2 ou CH_3 e C-H em grupos CH_2 , respectivamente (ȚUCUREANU *et al.*, 2016). Na região entre 1800 e 800 cm^{-1} foi observada a redução da intensidade das bandas dos grupos oxigenados, uma vez que foi realizado o processo de redução térmica. A Figura 4.6 mostra com mais detalhes a região entre 1800 e 800 cm^{-1} do espectro do OGR, a fim de determinar as bandas nesta região.

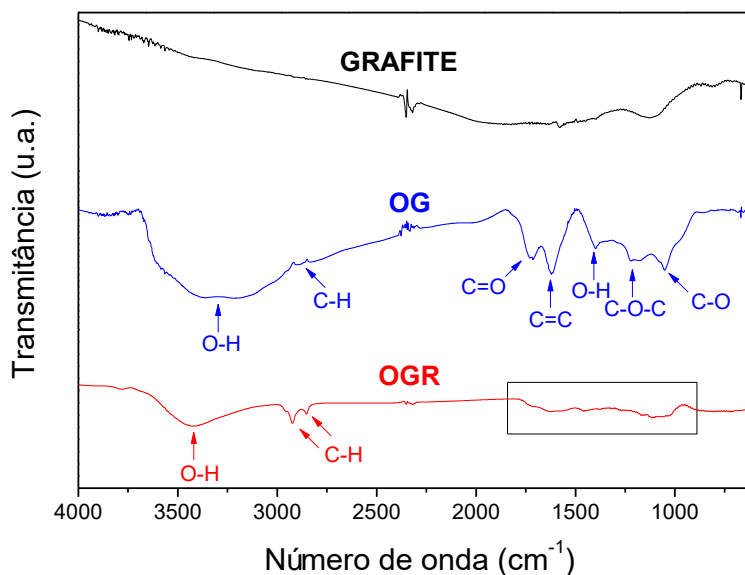


Figura 4.5: Espectros de FTIR do grafite, OG e OGR.

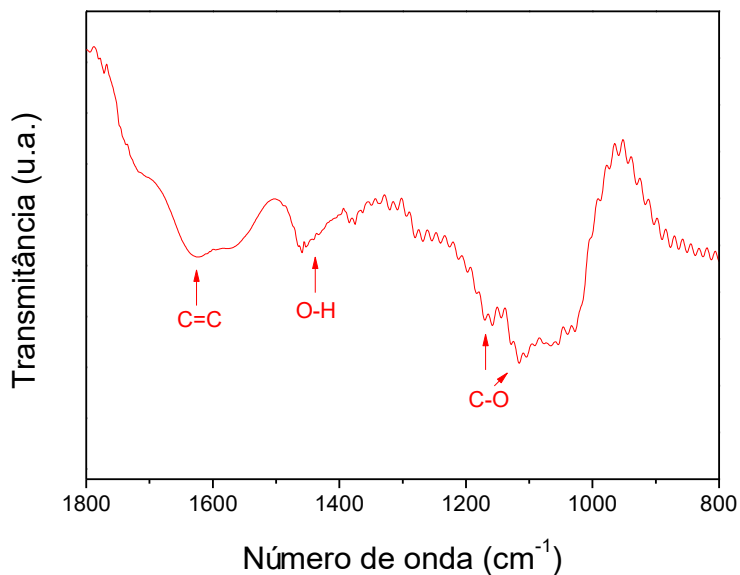


Figura 4.6: Espectros de FTIR do OGR na região entre 1800 e 800 cm⁻¹.

Através da Figura 4.6, foram observadas as bandas em torno de 1600, 1400, 1200 e 1100 cm⁻¹ atribuídas às vibrações de estiramento do C=C em anéis aromáticos, O-H em grupo hidroxila, C-O em grupo carboxilo e C-O em grupo carboxilo ou alcoxi, respectivamente (ȚUCUREANU *et al.*, 2016).

Portanto, através dos espectros, foi possível avaliar que o processo de oxidação do grafite foi eficiente, visto que foram introduzidos diversos grupos oxigenados. Além disso, foi possível observar que o processo de redução, removeu significativamente os grupos oxigenados.

4.2.3 Análise Textural

Os valores das propriedades texturais (área específica, volume de poros e tamanho médio de poros) do grafite e do OGR sintetizado são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Propriedades texturais do grafite e OGR.

<i>Amostra</i>	<i>Área específica</i> (m^2/g)	<i>Volume de poros</i> (cm^3/g)	<i>Tamanho médio de</i> <i>poros (Å)</i>
<i>Grafite</i>	12	0,04	132,58
<i>OGR</i>	439	1,28	88,40

As análises de fisissorção de nitrogênio mostraram que os processos de oxidação, com posterior expansão e redução, foram eficientes e aumentaram a área específica significativamente. Comparando, a área específica do grafite ($12 m^2/g$) e do OGR ($439 m^2/g$) houve uma razão de aumento de 36,6. Além disso, o volume de poros também aumento significativamente, com razão de aumento de 32, indicando que foram introduzidos defeitos na estrutura do OGR. Os defeitos na estrutura hexagonal regular da folha do grafeno resultam na formação de poros (LIN e GROSSMAN, 2015), conforme pode ser observado na Figura 4.7.

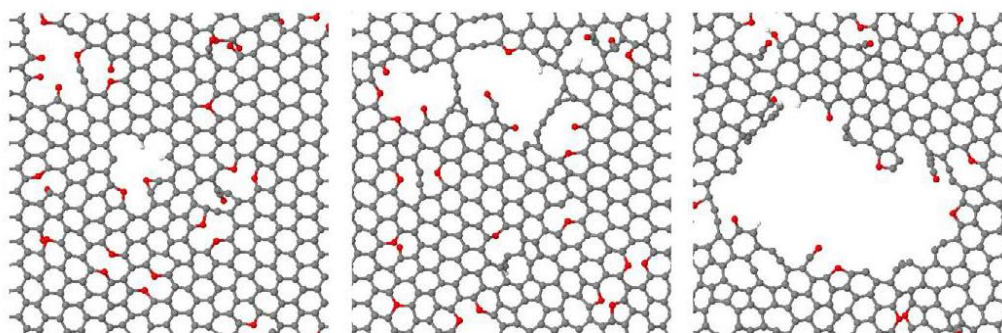


Figura 4.7: Defeitos na estrutura do OGR (Adaptado de LIN e GROSSMAN, 2015).

O grafite é um material de baixa porosidade e área específica (SHORNIKOVA *et al.*, 2009). Por outro lado, o grafeno possui alta área específica, teoricamente a folha de grafeno completamente esfoliada e isolada apresenta área em torno de $2600 m^2/g$ (HUANG *et al.*, 2012). Entretanto, as áreas obtidas em diversos métodos de síntese são inferiores ao valor teórico, devido à aglomeração das folhas de grafeno.

STANKOVICH *et al.* (2007) obtiveram área específica de $466 m^2/g$, no qual o OGR foi obtido através da redução química do OG esfoliado, o agente redutor utilizado foi o hidrato de hidrazina. LV *et al.* (2009) relataram a obtenção de grafeno a partir do OG

empregando a técnica de esfoliação a baixa temperatura com auxílio de alto vácuo, a área obtida foi de 382 m²/g. ZHU *et al.* (2010) sintetizaram o OGR através da esfoliação e redução simultânea do OG utilizando um micro-ondas comercial, a área específica obtida foi de 463 m²/g.

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do grafite e do OGR, respectivamente.

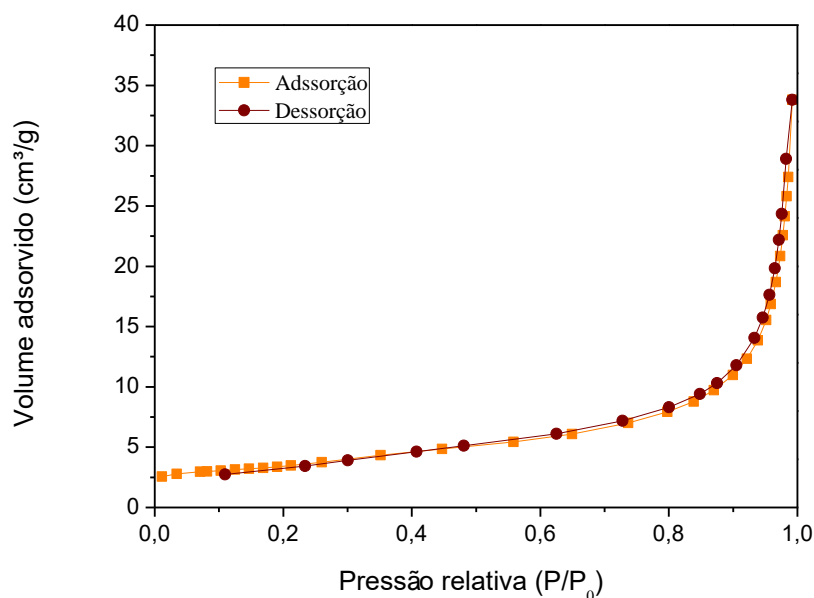


Figura 4.8: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K para o grafite.

O formato da isoterma de fisissorção de nitrogênio a 77K para o grafite assemelhou-se ao do tipo III, característico de materiais não porosos com baixa afinidade gás-sólido.

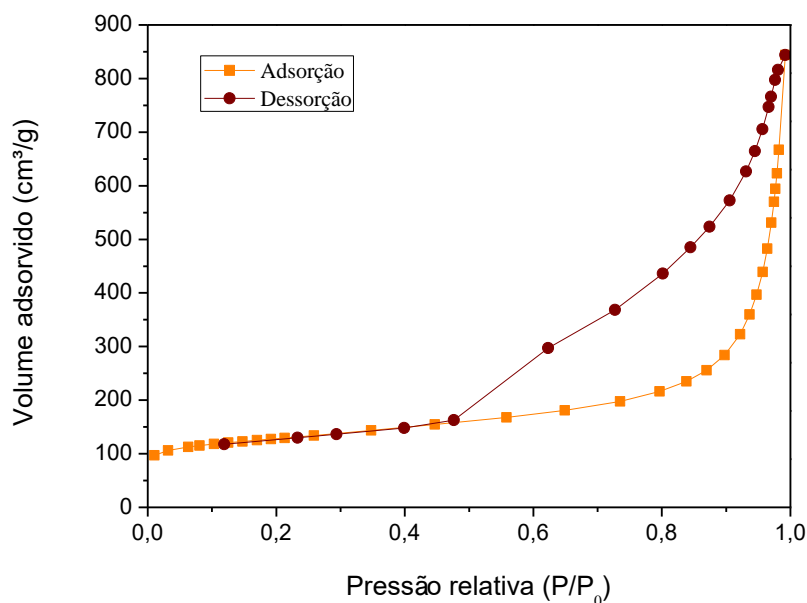


Figura 4.9: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K para o OGR.

O formato da isoterma para o OGR assemelhou-se ao do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. A histerese, a curva de adsorção e dessorção diferentes, forneceu informação do formato do poro. O formato da histerese correspondeu a materiais com estrutura porosa do tipo fenda, logo este resultado condiz com a estrutura do OGR que corresponde com camadas de átomos de carbono separadas com defeitos na sua estrutura hexagonal devido aos processos de esfoliação e redução térmicos.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O grafite consiste de diversas camadas superpostas com distâncias interplanares de 0,335 nm mantidas unidas por forças de Van der Waals (GOPAKUMAR e PAGÉ, 2004). Cada camada do grafite representa o grafeno, portanto após a esfoliação destas camadas, o grafeno pode ser obtido.

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam as micrografias do grafite e do OGR, respectivamente. Através das micrografias foi observado que o grafite apresentou aglomerados, com uma superfície plana e regular, formado por um empilhamento compacto de camadas, típico deste material.

Por outro lado, o OGR apresentou uma superfície não plana, com dobramentos e textura enrugada, visto que durante o tratamento térmico de esfoliação e redução ocorreu a rápida liberação dos grupos oxigenados causando defeitos na estrutura do material, resultando em folhas de OGR altamente enrugadas (DREYER *et al.*, 2010). Além disso, foi possível observar que a esfoliação foi eficiente, uma vez que o OGR apresentou finas camadas ao contrário das compactas camadas do grafite.

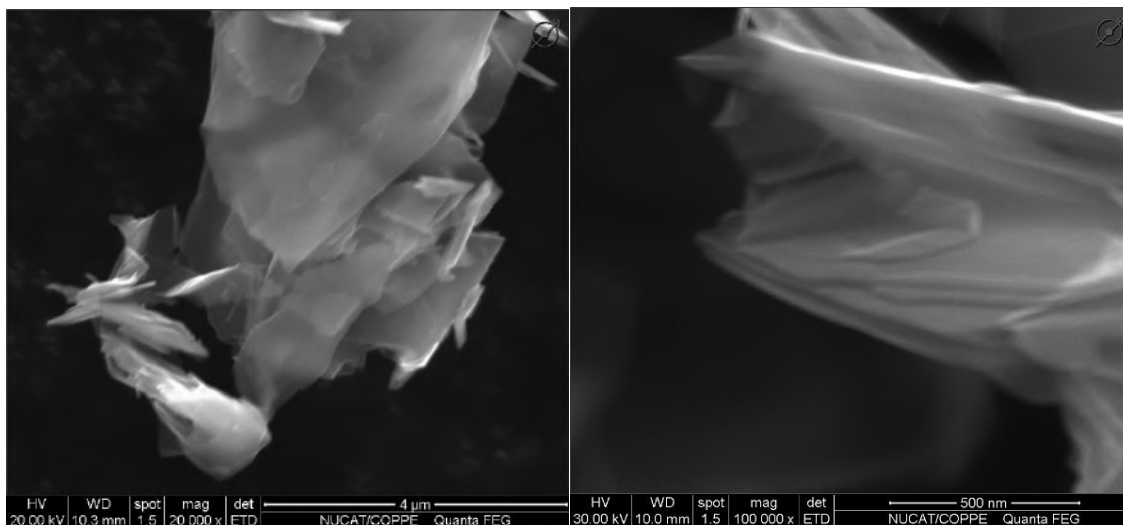


Figura 4.10: Micrografias do grafite.

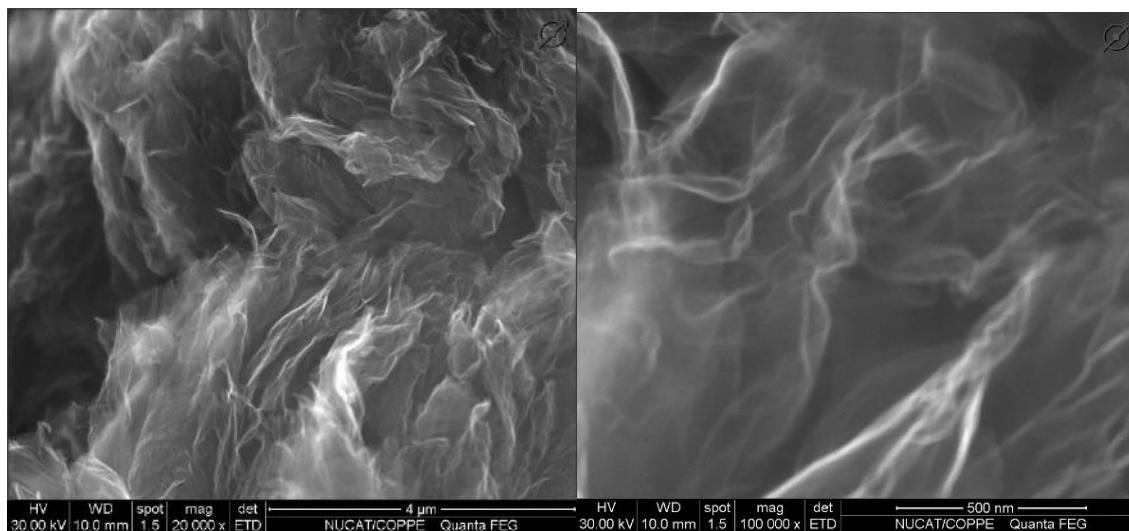


Figura 4.11: Micrografias do OGR.

4.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)

O AFM é amplamente utilizado para determinar a espessura do grafeno e conseqüentemente estimar o número de camadas do grafeno. Contudo, o AFM fornece medidas imprecisas com uma ampla gama de valores medidos para espessura para a monocamada do grafeno, variando entre 0,4 e 1,7 nm. Essa grande variedade de valores pode ser atribuída a interações de ponta-superfície, configurações de *feedback* de imagem e química da superfície. Portanto, a preparação da amostra e a escolha do substrato e da ponteira afetam a medida obtida por AFM (SHEARER *et al.*, 2016).

A Figura 4.12 apresenta a imagem de AFM do OGR, na qual foi selecionada uma região para medição da espessura dos grafenos obtidos. Logo, a Figura 4.13 apresenta o gráfico de espessura *versus* deslocamento obtido pelo próprio *software* do microscópio.

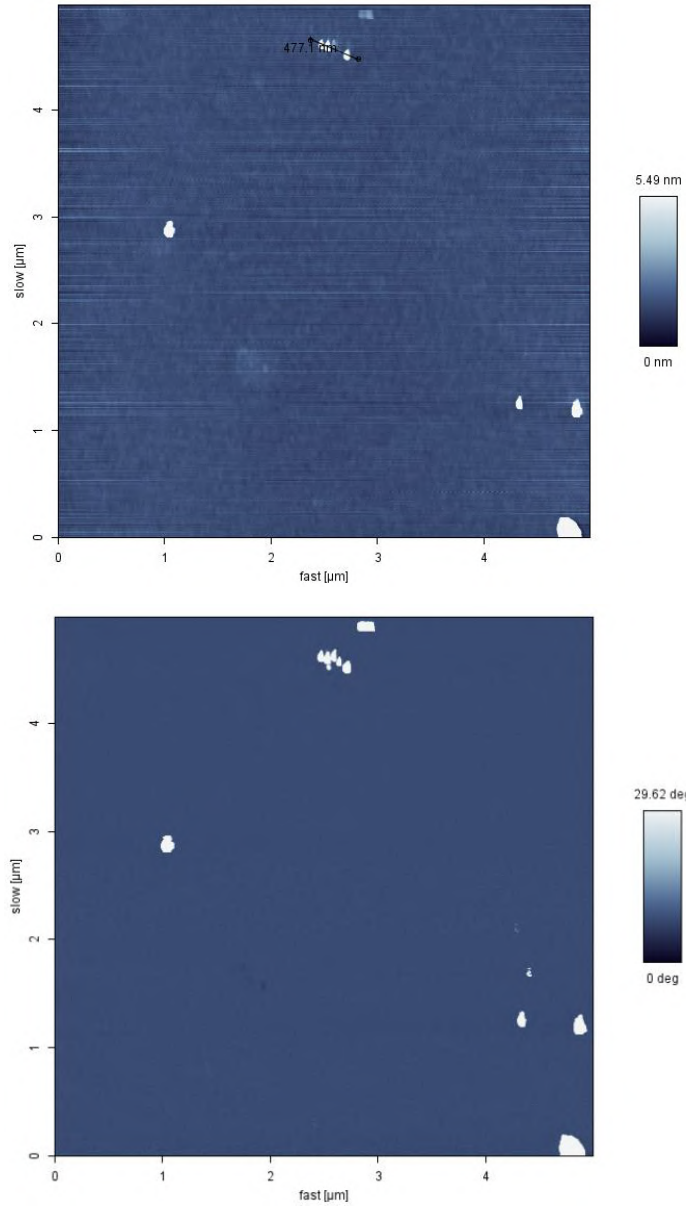


Figura 4.12: AFM do OGR (5μm x 5μm).

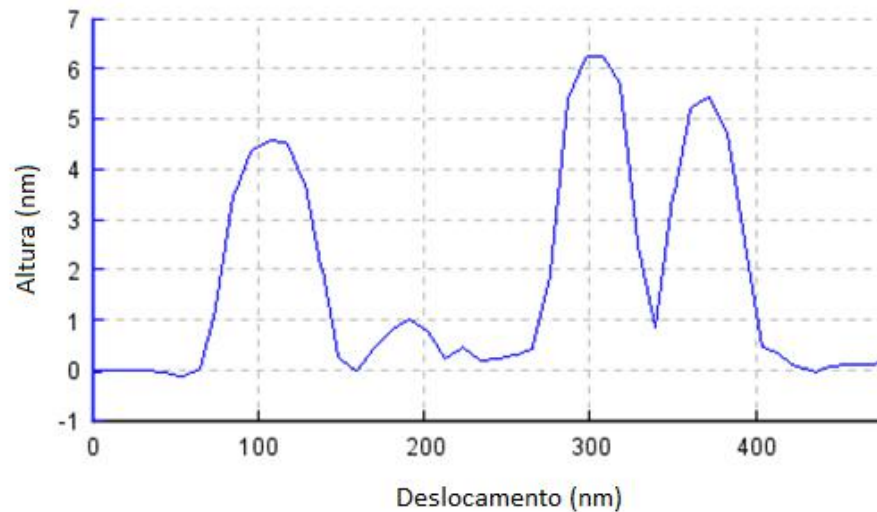


Figura 4.13: Gráfico de espessura versus deslocamento dos grafenos.

Os valores de espessuras medidas variaram entre 0,4 e 6,2 nm. O valor de espessura de 0,4 nm foi associado a grafeno monocamada, visto que a distância interlamelar do grafeno medido por DRX foi de 0,347 nm. Por outro lado, o valor de espessura de 6,2 nm foi associado a grafeno com poucas camadas. Logo, a análise do AFM indicou que foram obtidos grafenos monocamada e com poucas camadas (SHEARER *et al.*, 2016).

4.2.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

O perfil de perda de massa do OGR em atmosfera de ar e inerte é apresentado na Figura 4.14.

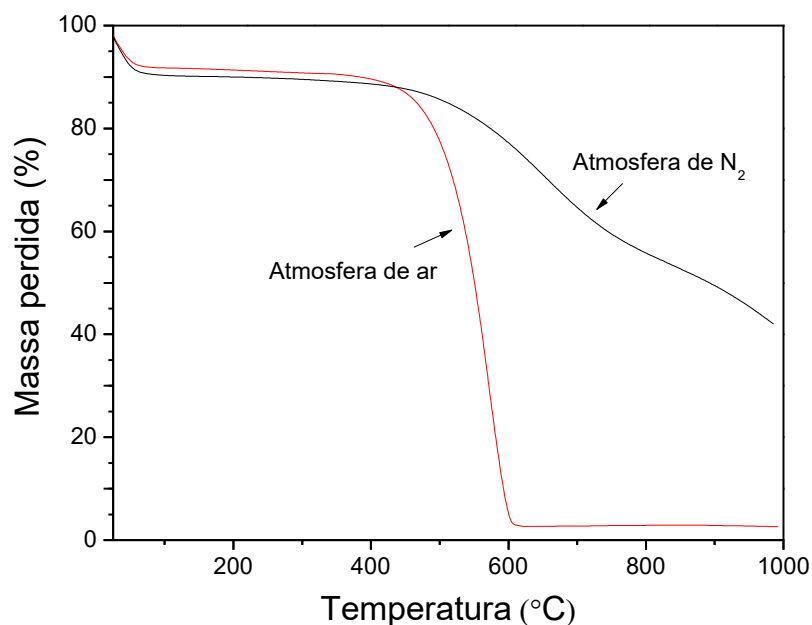


Figura 4.14: ATG do OGR em atmosfera de ar e N₂.

Ao comparar o comportamento térmico do OGR em atmosfera de ar e N₂, foi observado que em ambas as atmosferas exibiram uma perda de massa inicial em temperaturas inferiores a 100 °C, devido à eliminação de água fisissorvida na superfície do grafeno, e exibiram comportamento semelhante até 450 °C, na qual a perda de massa se manteve estável. No entanto, após 450 °C, o OGR se mostrou mais estável em atmosfera de N₂, resultando em uma perda total de massa de 58 % entre a temperatura ambiente e 1000 °C. A decomposição do OGR em atmosfera de ar ocorreu rapidamente após 450 °C, indicando que a partir desta temperatura o O₂ reagiu com o carbono da estrutura do OGR produzindo dióxido de carbono (CO₂).

PARK *et al.* (2013) prepararam óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado, e posteriormente foi empregado o método de redução química para produzir OGR. Além disso, realizaram uma diminuição de defeito químico do OGR por meio de acoplamento desidrogenativo cruzado intramolecular (ICDC) com cloreto de ferro (FeCl₃) à temperatura ambiente. As análises de ATG em atmosfera de ar revelaram que o OGR sem tratamento e com tratamento para a diminuição dos defeitos estruturais apresentaram uma perda de massa rápida a altas temperatura com uma temperatura de decomposição de 480

°C e 550 °C, respectivamente. Antes dessas temperaturas, a perda de massa ocorreu lentamente.

RAJAGOPALAN e CHUNG (2014) sintetizaram OGR utilizando o método de oxidação de Hummers modificado e o método de redução química, empregando hidrazina como agente redutor. As análises de ATG em atmosfera de N₂ mostraram que a perda de massa do OGR ocorreu lentamente entre temperatura ambiente e 800 °C, resultando em uma perda total em torno de 20%.

Portanto, a estabilidade térmica do OGR observada neste trabalho, utilizando o método de Hummers melhorado e métodos térmicos de expansão e redução, se assemelhou ao comportamento de OGR produzidos por outros métodos.

4.3 Caracterização dos precursores dos metais

4.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

O perfil de perda de massa do nitrato de cobre tri-hidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O) e da solução de nitrato de paládio (Pd(NO₃)₂) em atmosfera inerte (N₂) são apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16, respectivamente.

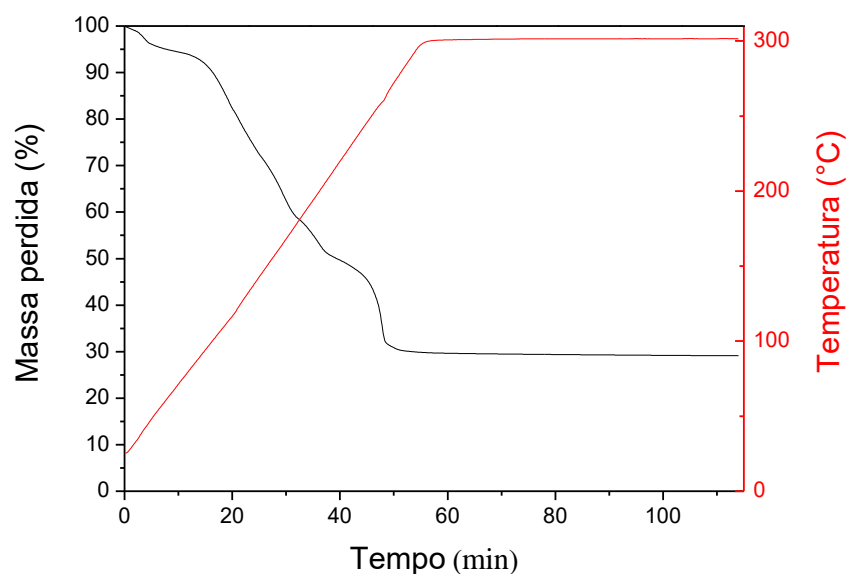


Figura 4.15: ATG do Cu(NO₃)₂·3H₂O em atmosfera de N₂.

Através da Figura 4.15, foi possível observar que o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ exibiu uma perda de massa inicial em temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$, devido à eliminação da água de sua composição. Entre 100 e $300\text{ }^\circ\text{C}$, o precursor de cobre exibiu uma grande perda de massa, devido à eliminação do nitrato na forma de óxidos de nitrogênio, como NO e NO_2 . A temperatura foi mantida a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min, contudo a perda de massa se manteve estável nesse intervalo de tempo. A perda total de massa foi de $70,9\%$, portanto a massa restante após o ATG foi de $29,1\%$. Levando-se em consideração a estequiometria teórica de reação, a decomposição térmica do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em CuO e Cu_2O resultaria em uma massa residual de $32,9\%$, e $29,6\%$, respectivamente. Portanto, o resultado do ATG do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ indicou que ocorreu a eliminação do nitrato e formação do óxido de cobre. No entanto, não foi possível determinar se ocorreu a formação de apenas CuO ou Cu_2O , ou a formação dos dois.

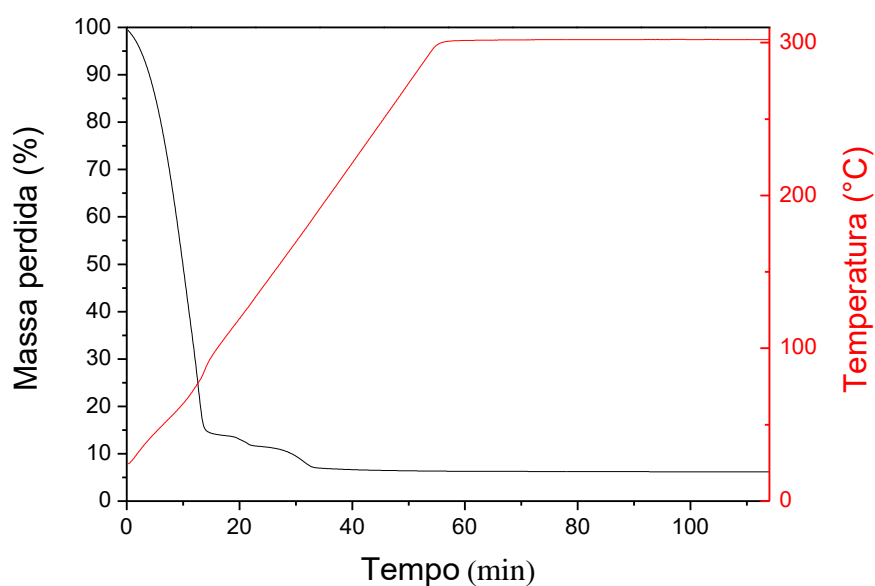


Figura 4.16: ATG da solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ em atmosfera de N_2 .

A solução do $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ apresenta concentração de 10% m de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ em 10% m de ácido nítrico (HNO_3), resultando em um percentual de $4,6\%$ m de paládio em 10% m de HNO_3 . Através da Figura 4.16, foi observado que o $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ apresentou a maior perda de massa entre a temperatura ambiente e $100\text{ }^\circ\text{C}$, devido à perda de água, visto que o $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ se encontrava em solução. Após $100\text{ }^\circ\text{C}$, apresentou uma pequena perda de massa devido à

eliminação do nitrato residual. A perda total de massa foi de 93,8 %, portanto a massa restante após o ATG foi de 6,2 %, indicando que ocorreu a eliminação do nitrato e formação do óxido de paládio.

4.4 Caracterização do catalisador

4.4.1 Difractometria de Raio-X (DRX)

A Figura 4.17 apresenta o difratograma dos catalisadores Cu/OGR e CuPd/OGR.

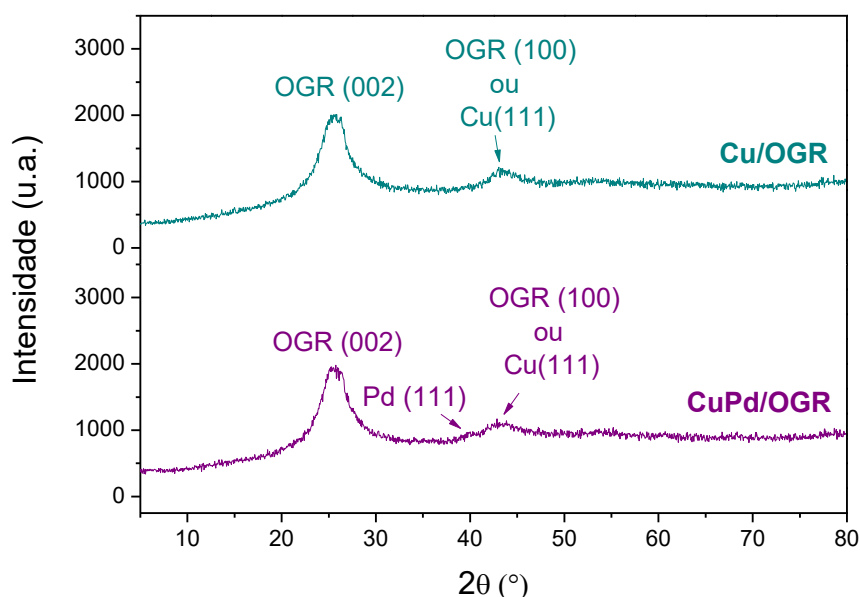


Figura 4.17: Difratogramas de raios-X do Cu/OGR e CuPd/OGR.

No difratograma do Cu/OGR, foram identificados picos em 25,45 e 43,1°. No difratograma do CuPd/OGR, foram identificados picos em 25,45°; 40,1° e 43,1°. Os picos em 25,45 e 40,1° foram associados ao plano do grafeno (002) e paládio (111), respectivamente. No entanto, o pico em 43,1° apresentou ângulo de difração coincidentes com o plano de cobre (111) e grafeno (100). Desta maneira, não foi possível determinar a qual plano cristalino se refere o pico 43,1°. Através do DRX, não foram identificados picos referentes ao óxido de cobre nos catalisadores.

Ao comparar o difratograma do OGR puro (Figura 4.4) e do OGR nos catalisadores (Figura 4.17), foi observado que o pico de difração em $25,45^\circ$ apareceu mais intenso para os catalisadores e um novo pico em $43,1^\circ$ surgiu, indicando que o processo de impregnação do cobre e a calcinação modificou a estrutura cristalina do OGR. Além do mais, o aumento da intensidade do pico em $25,45^\circ$ indicou que algumas ligações entre as camadas de grafeno que haviam sido separadas foram reestabelecidas.

4.4.2 Análise Textural

Os valores das propriedades texturais (área específica, volume de poros e tamanho médio de poros) dos catalisadores são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Propriedades texturais dos catalisadores.

<i>Amostra</i>	<i>Área específica</i> (m^2/g)	<i>Volume de poros</i> (cm^3/g)	<i>Tamanho médio de</i> <i>poros (Å)</i>
<i>Cu/OGR</i>	183	0,10	66,47
<i>CuPd/OGR</i>	188	0,12	69,69

Conforme mostrado na Tabela 4.3, a área específica medida para o OGR puro foi de $439 m^2/g$. Entretanto, houve uma redução significativa da área após a incorporação dos metais, uma vez que as áreas medidas foram de 183 e $188 m^2/g$ para os catalisadores Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. Também houve uma redução do volume e tamanho dos poros. Portanto, assim como o DRX, estes resultados também sugerem que a incorporação do cobre modificou a estrutura do OGR, de modo a bloquear os poros do OGR, reduzindo a área superficial.

O efeito da redução da área específica de materiais à base de OGR após a adição de metais foram relatados em diversos trabalhos, conforme apresentados a seguir.

WANG *et al.* (2014) obtiveram uma estrutura 3D de NPs de paládio incorporadas em grafeno, com dispersão homogênea das NPs de paládio com tamanho variando entre 5 e 9 nm. A diminuição da área específica BET após a incorporação do metal também foi

observada neste trabalho, pois a área do material composto por Pd e OGR ($44,2 \text{ m}^2/\text{g}$) foi inferior ao do OGR puro ($117,0 \text{ m}^2/\text{g}$).

HOAN *et al.* (2016) sintetizaram materiais híbridos contendo óxido de ferro (Fe_3O_4) e OGR, nas quais as áreas de superfície específicas de OGR e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OGR}$ foram de 386 e $109 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Os autores abordaram duas razões para essa redução, a primeira foi que alguns microporos do OGR foram ocupados por partículas de Fe_3O_4 durante a síntese, e a segunda foi que após a incorporação do metal foram formados agregados.

FRANCO *et al.* (2017) prepararam catalisadores monometálicos de cobre e cobalto suportados em OGR, os teores dos metais foram de 1%. O OGR apresentou área de $103 \text{ m}^2/\text{g}$, e os catalisadores de 1% Fe e 1% Co apresentaram áreas inferiores a 10 e 15, respectivamente. Os autores relataram que a estrutura mesoporosa do OGR foi parcialmente colapsada após a moagem da amostra com os precursores de metais.

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam a isoterma de adsorção e dessorção do Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente.

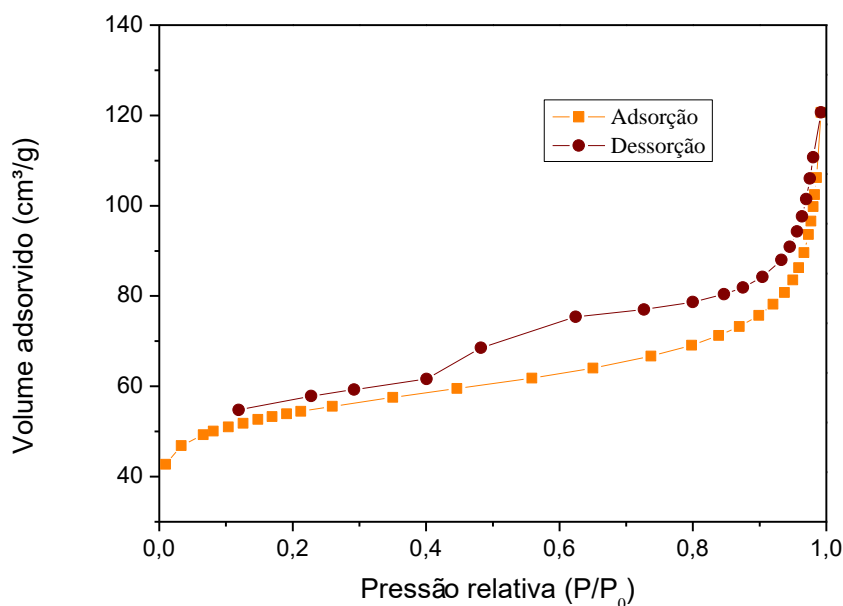


Figura 4.18: Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para Cu/OGR.

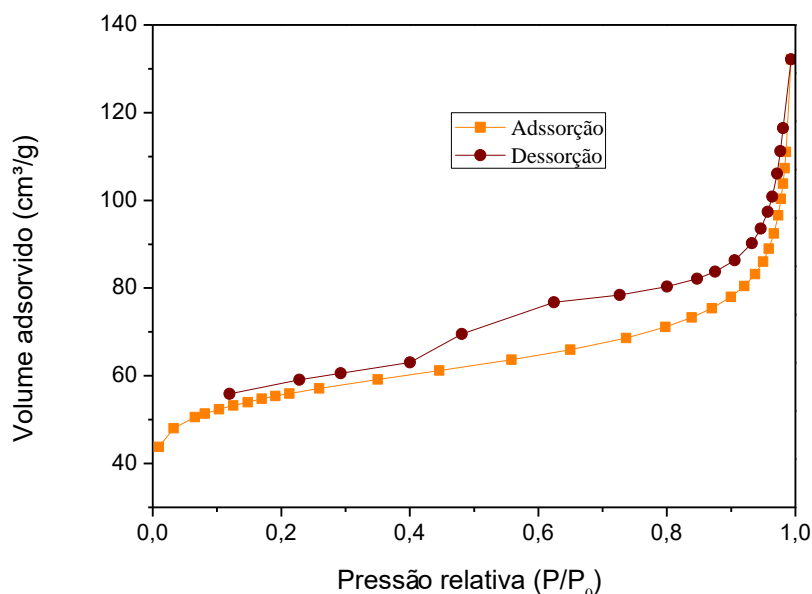


Figura 4.19: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K para CuPd/OGR.

O formato da isoterma para os catalisadores assemelhou-se ao do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Assim como o OGR puro, os catalisadores apresentaram estrutura porosa do tipo fenda, portanto esta estrutura foi mantida após a impregnação.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam as micrografias do Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. Através das micrografias foi observado que os catalisadores apresentaram uma superfície não plana, com dobramentos e textura enrugada, típico de material composto por OGR. No entanto, ao comparar as microscopias dos catalisadores com do OGR puro (Figura 4.11) foi observado que as finas camadas do grafeno foram compactadas após a incorporação dos metais.

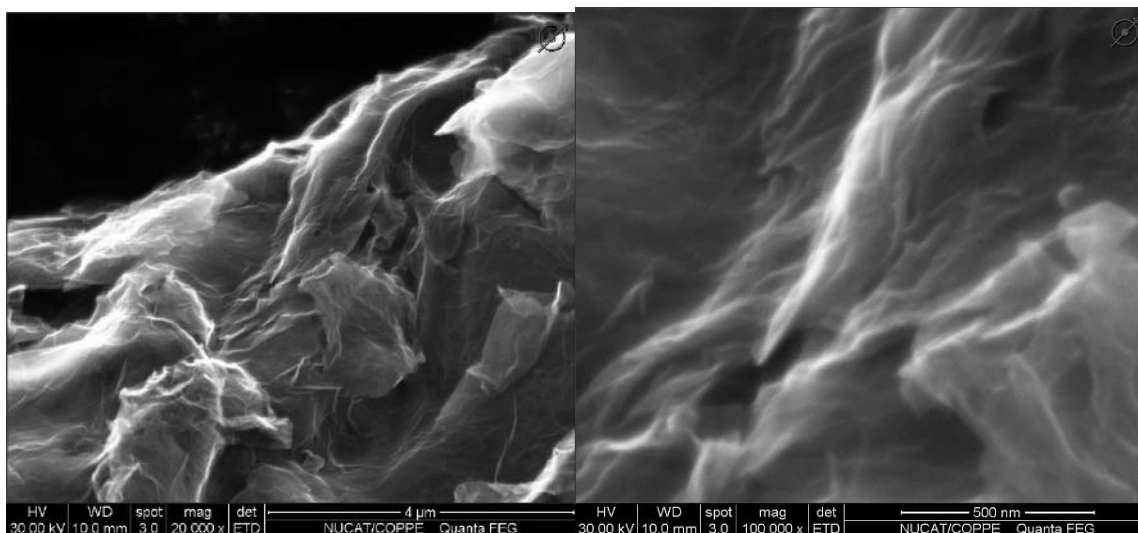


Figura 4.20: Micrografias do Cu/OGR.

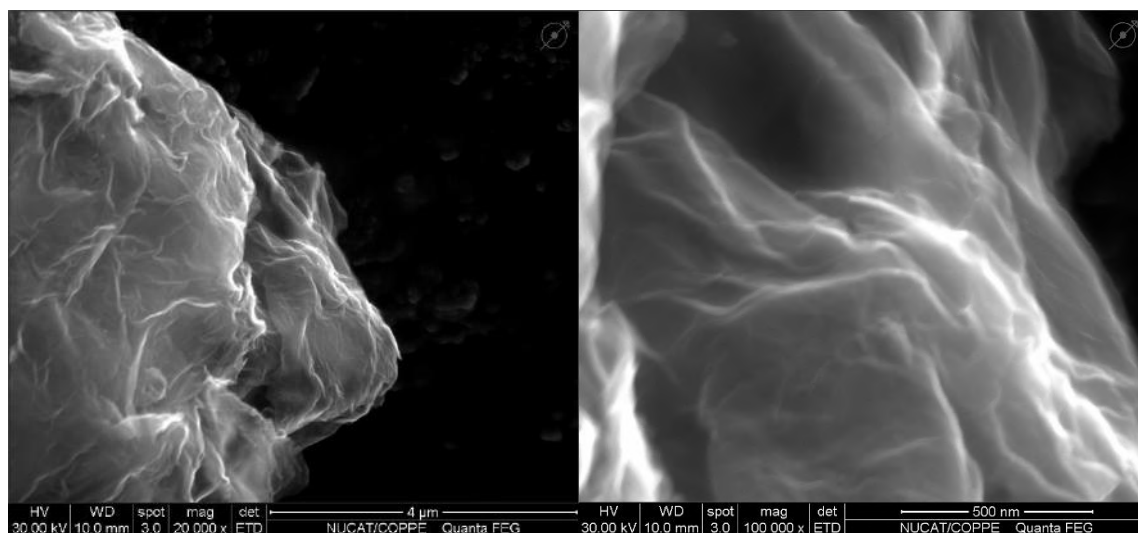


Figura 4.21: Micrografias do CuPd/OGR.

Não foram evidenciadas a presença de NPs metálicas na superfície do OGR nas Figuras 4.20 e 4.21. Desta forma, os metais da superfície foram identificados por EDS. As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam a micrografia com mapeamento elementar do Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente.

No mapeamento do Cu/OGR, foram identificados o carbono e o cobre, além do mais, o cobre distribuiu-se de forma homogênea na superfície do OGR sem a formação de aglomerados. Desta forma, este resultado indicou que as NPs de cobre estavam distribuídas uniformemente.

No mapeamento do CuPd/OGR, foram identificados o carbono, o cobre e o paládio. No CuPd/OGR, o cobre e paládio também distribuíram-se de forma homogênea na superfície do OGR.

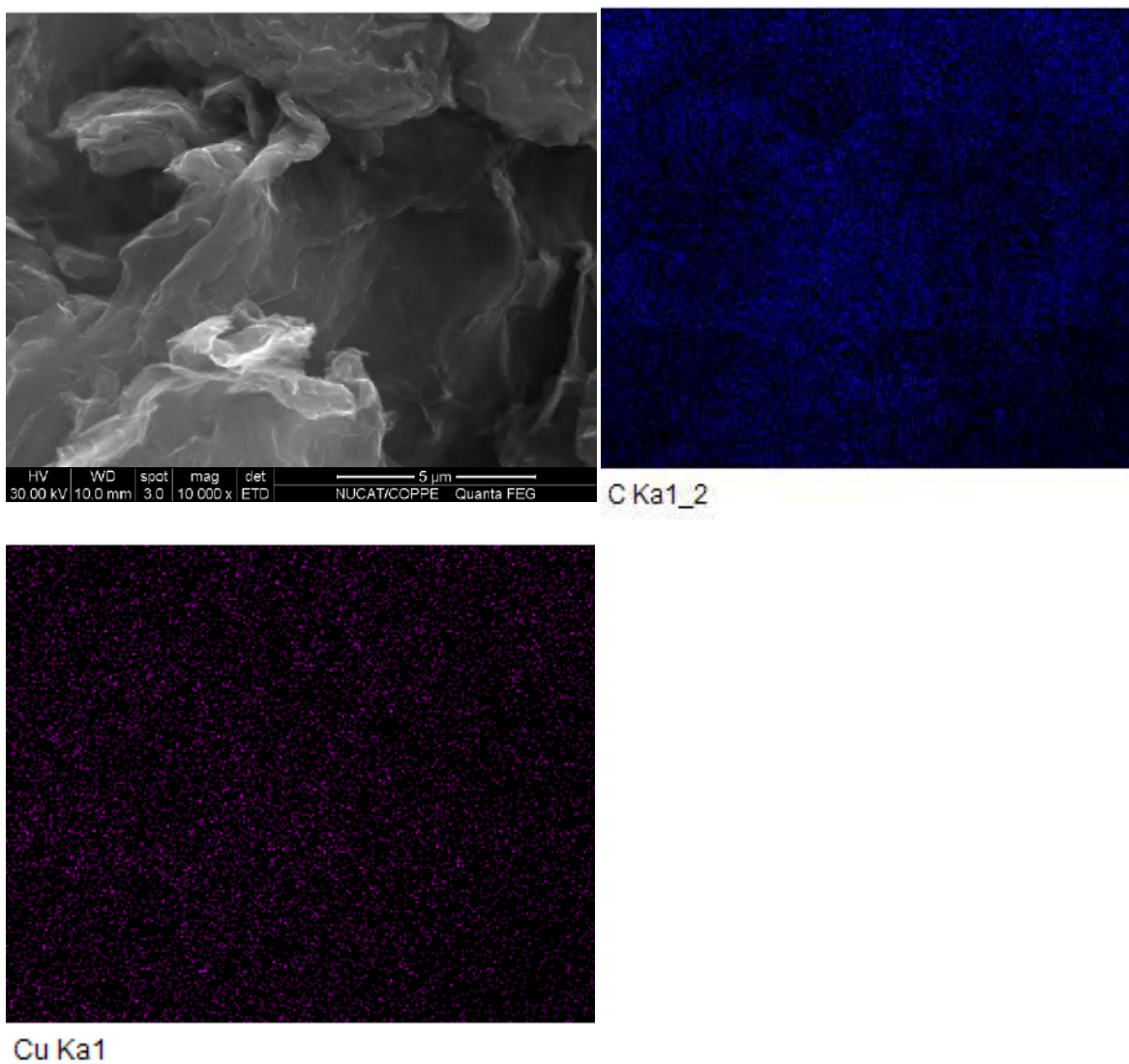


Figura 4.22: Micrografia e mapeamento elementar do Cu/OGR.

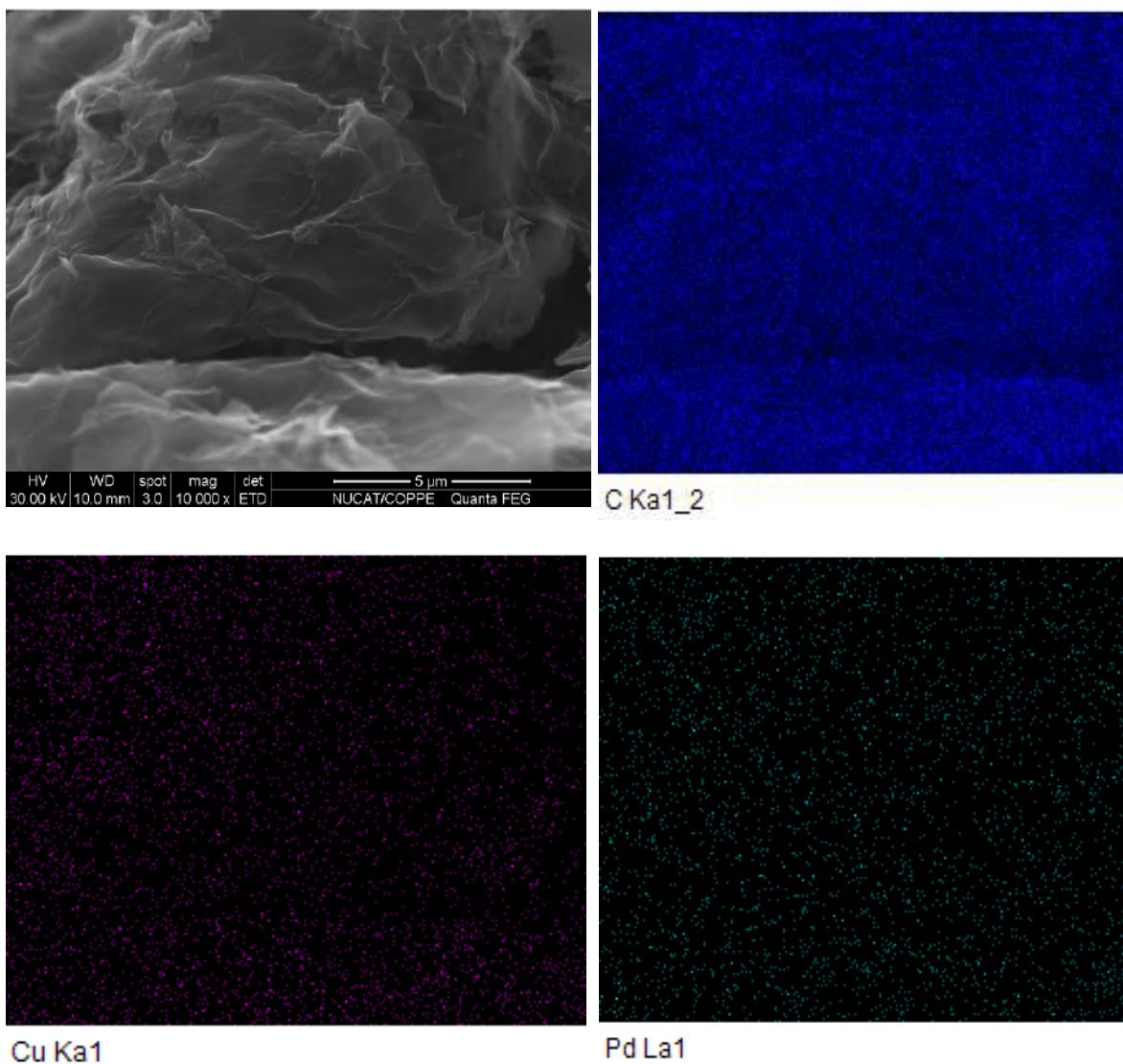


Figura 4.23: Micrografia e mapeamento elemental do CuPd/OGR.

4.4.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

O perfil de perda de massa dos catalisadores Cu/OGR e CuPd/OGR em atmosfera de ar é apresentado na Figura 4.24.

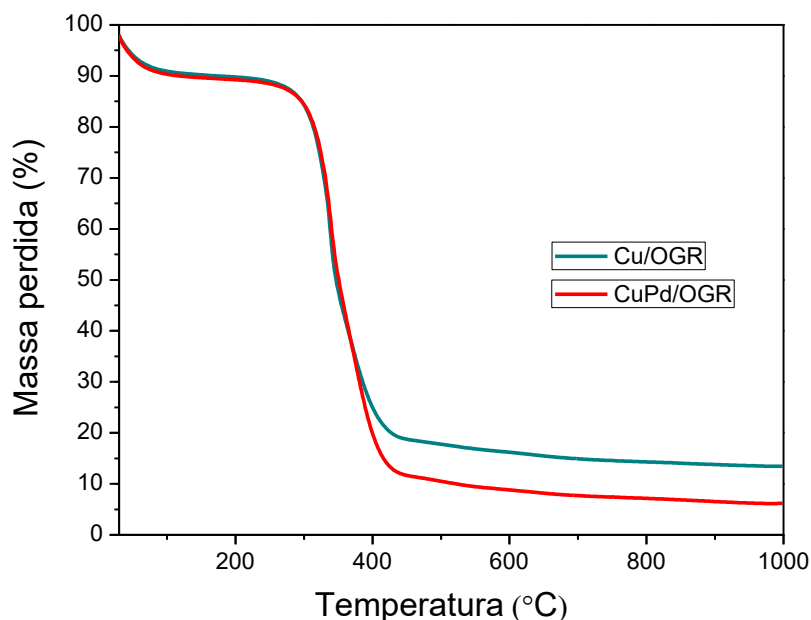


Figura 4.24: ATG do Cu/OGR e CuPd/OGR em atmosfera de ar.

O perfil de perda de massa dos catalisadores Cu/OGR e CuPd/OGR foram muito semelhantes em atmosfera de ar. Os catalisadores apresentaram uma perda de massa inicial em temperaturas inferiores a 100 °C, em decorrência da eliminação de água fisissorvida. Entre 100 e 270 °C, a perda de massa se manteve estável. No entanto, após 270 °C, a decomposição do OGR nos catalisadores ocorreu rapidamente.

Conforme mostrado na Figura 4.14, na presença de O₂, a decomposição do OGR iniciou-se a 450 °C e ocorreu a total decomposição do carbono do OGR a 600 °C. Entretanto, após a incorporação dos metais, houve uma redução significativa na temperatura de início da decomposição do OGR nos catalisadores. Uma vez que a decomposição dos catalisadores se iniciou em 270 °C e ocorreu praticamente toda a decomposição do carbono do OGR a 450 °C, resultando em uma massa restante a 450 °C de 18,7 % e 11,6 % para o Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. Portanto, a presença dos metais favoreceu a decomposição do OGR nos catalisadores. Esse efeito da redução da

temperatura de decomposição do OGR, após a adição do cobre também foi observado por ZHAO *et al.* (2012).

ZHAO *et al.* (2012) sintetizaram OGR pelo método de Hummers com posterior redução química por hidrato de hidrazina. Os autores avaliaram o perfil da perda de massa do OGR e CuO/OGR por ATG, e observaram que o CuO/OGR apresentou total decomposição do carbono do OGR em torno de 450 °C, enquanto para o OGR a total decomposição ocorreu em torno de 650 °C. Os autores atribuíram a redução da estabilidade térmica do OGR após a incorporação do cobre, à atividade catalítica de NPs de CuO.

O perfil de perda de massa dos catalisadores Cu/OGR e CuPd/OGR em atmosfera de N₂ é apresentado na Figura 4.25.

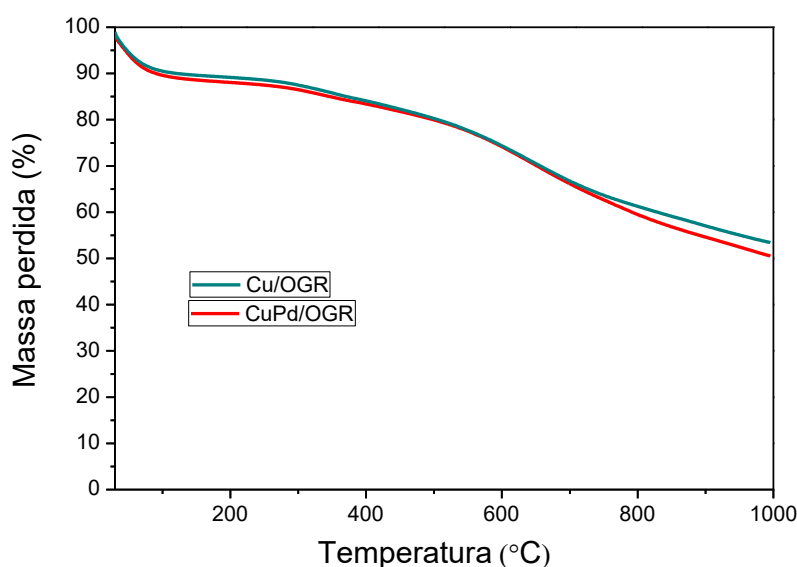


Figura 4.25: ATG do Cu/OGR e CuPd/OGR em atmosfera de N₂.

O perfil de perda de massa dos catalisadores Cu/OGR e CuPd/OGR foram muito semelhantes em atmosfera de N₂. Os catalisadores apresentaram uma perda de massa inicial em temperaturas inferiores a 100 °C, em decorrência da eliminação de água fisissorvida. Entre 100 e 1000 °C, os catalisadores exibiram uma perda gradual. A perda total de massa foi de 53,5 % e 50,5 % para Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. Essa perda pode ser atribuída a decomposição de complexos na superfície e não de decomposição de carbono, propriamente dita.

4.4.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Os espectros de XPS para o catalisador de Cu/OGR e CuPd/OGR são apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27, respectivamente.

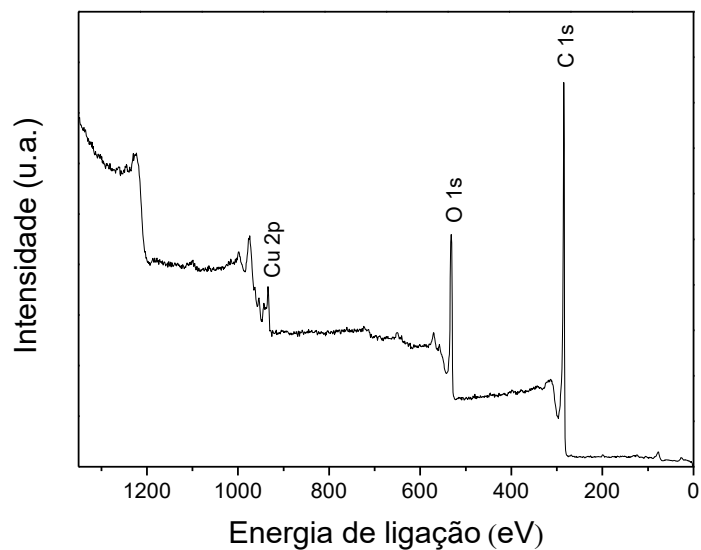


Figura 4.26: Espectro de XPS para o catalisador Cu/OGR.

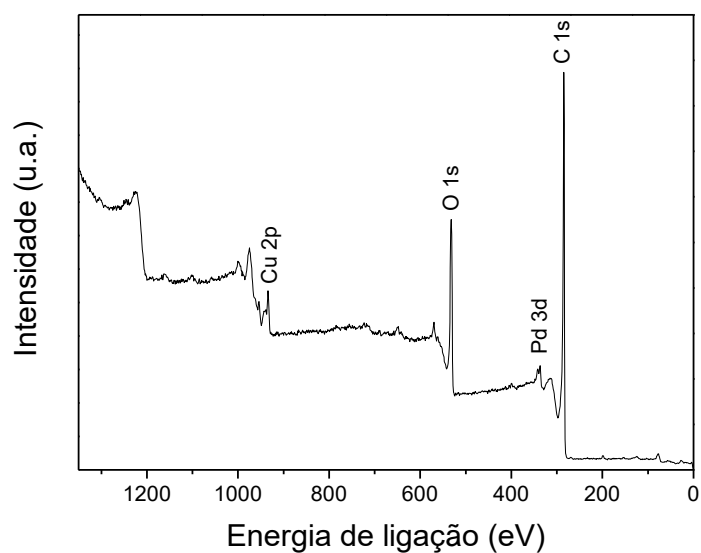


Figura 4.27: Espectro de XPS para o catalisador CuPd/OGR.

A composição química de superfície dos catalisadores foi avaliada por XPS. No espectro do Cu/OGR foram identificados a presença de carbono, oxigênio e cobre na superfície. No espectro do CuPd/OGR foram identificados a presença de carbono, oxigênio, cobre e paládio na superfície. A Tabela 4.5 mostra a porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície dos catalisadores.

Tabela 4.5: Porcentagens atômicas calculadas a partir dos espectros do XPS dos catalisadores.

<i>Amostra</i>	<i>Elemento</i>	<i>Pico (eV)</i>	<i>Atômica (%)</i>
<i>Cu/OGR</i>	C 1s	284,92	80,91
	O 1s	532,03	17,28
	Cu 2p _{3/2}	933,94	1,81
<i>CuPd/OGR</i>	C 1s	284,88	79,91
	O 1s	532,04	17,90
	Cu 2p _{3/2}	934,01	1,66
	Pd 3d	336,93	0,53

Através da Tabela 4.5, foi observado que o elemento majoritário nos catalisadores é o carbono, uma vez que o suporte é formado por átomos de carbono que compõe uma rede hexagonal regular. O oxigênio também foi identificado, pois o processo de redução não foi capaz de remover todos os grupos oxigenados na estrutura do OGR, e ocorreu a formação de óxido de cobre e de paládio.

As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam os espectros de XPS na região do C 1s obtidos para o Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. Os espectros na região do C 1s dos catalisadores apresentaram quatro picos de deconvolução. O principal pico em 284,6 eV foi atribuído à presença de C=C/C-C nos anéis aromáticos da estrutura do OGR (XU *et al.*, 2015). Os picos em 286,1 e 288,1 eV foram atribuídos aos grupos C-O e COOH, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2014). O pico em 291,0 eV foi atribuído a um pico satélite ($\pi \rightarrow \pi^*$) característico de estruturas de carbono aromáticas (ARAUJO *et al.*, 2014).

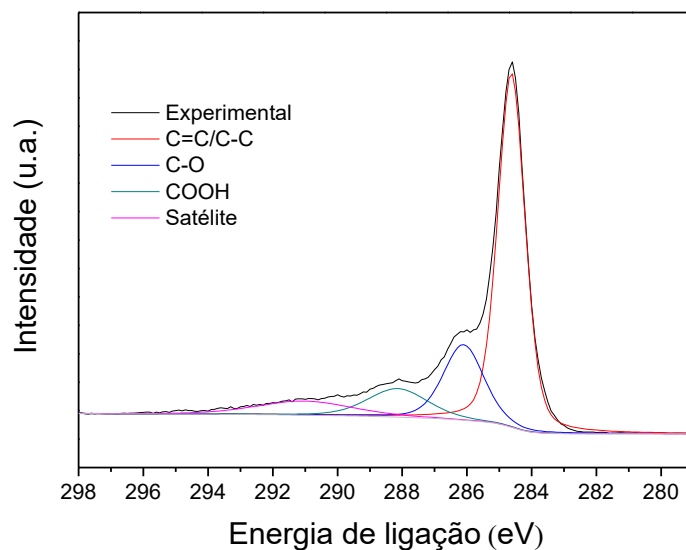


Figura 4.28: Espectro na região do C 1s para o catalisador Cu/OGR.

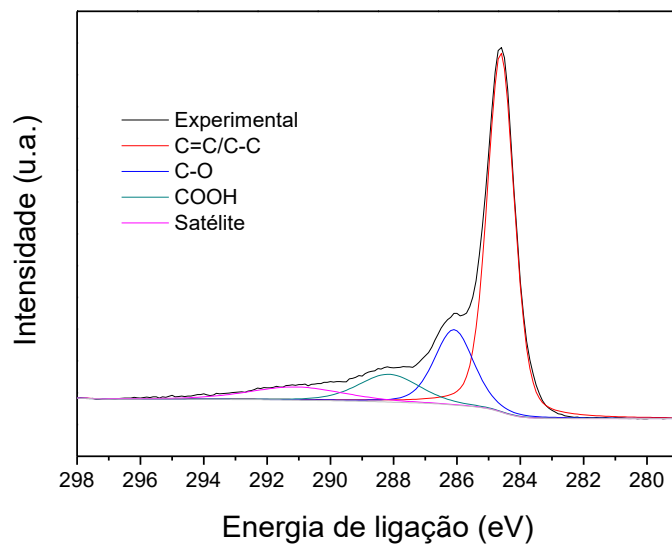


Figura 4.29: Espectro na região do C 1s para o catalisador CuPd/OGR.

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam os espectros de XPS na região do O 1s obtidos para o Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. Os espectros na região do O 1s dos catalisadores apresentaram três picos de deconvolução. Os picos em 531,1 e 533,3 eV

foram atribuídos aos grupos C-O e COOH, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2011). Além disso, o pico em 536,2 eV foi atribuído a um pico satélite.

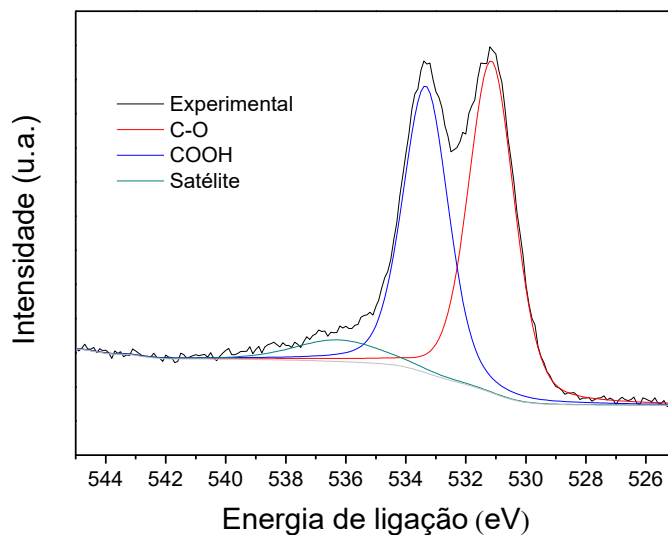


Figura 4.30: Espectro na região do O 1s para o catalisador Cu/OGR.

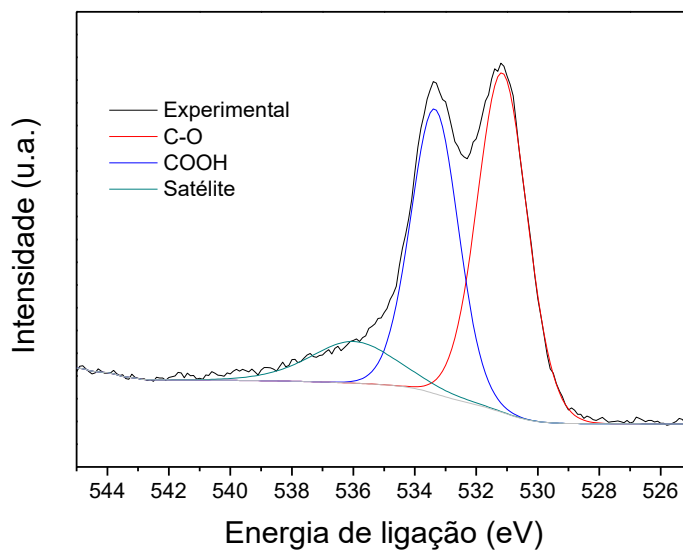


Figura 4.31: Espectro na região do O 1s para o catalisador CuPd/OGR.

As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam os espectros de XPS na região do Cu 2p obtidos para o Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. Os espectros na região do Cu 2p dos catalisadores apresentaram quatro picos de deconvolução, nos quais dois picos foram

relacionados ao Cu 2p_{1/2} e os outros dois foram relacionados ao Cu 2p_{3/2}. As energias de ligação dos picos de Cu 2p_{1/2} em 951,9 e 954,0 eV foram relacionadas ao Cu₂O e CuO, respectivamente. Assim como, as energias de ligação dos picos de Cu 2p_{3/2} em 932,4 e 934,2 eV foram relacionadas ao Cu₂O e CuO, respectivamente (ZHAO *et al.*, 2014).

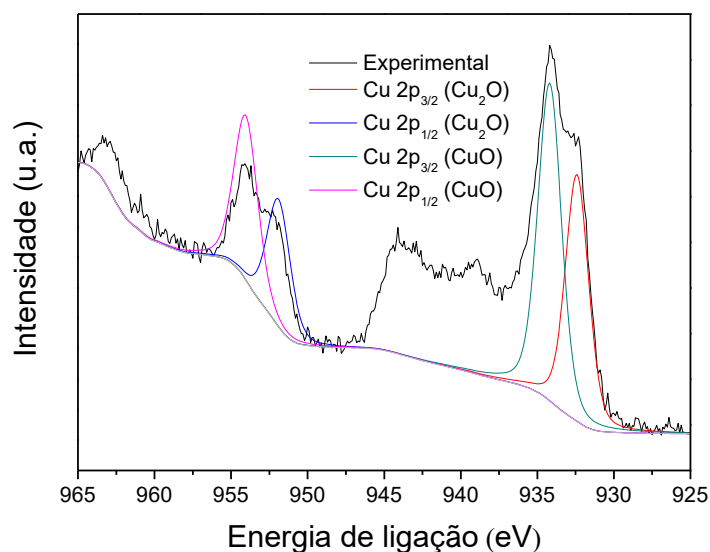


Figura 4.32: Espectro na região do Cu 2p para o catalisador Cu/OGR.

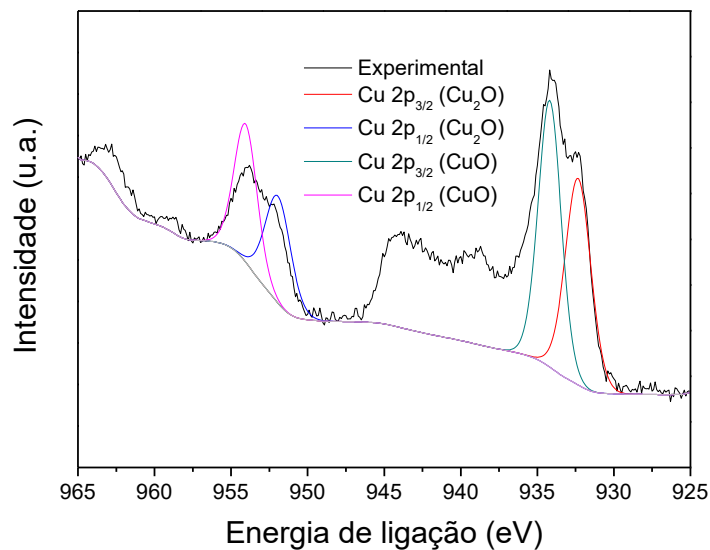


Figura 4.33: Espectro na região do Cu 2p para o catalisador CuPd/OGR.

A Figura 4.34 apresenta o espectro de XPS na região do Pd 3d obtido para o CuPd/OGR. Os picos do Pd 3d_{5/2} em 335,4; 336,1; 337,2 e 338,2 eV foram atribuídos ao Pd metálico, PdO_{x<1}, PdO e PdO₂, respectivamente. Os picos do Pd 3d_{3/2} em 340,5; 341,4; 342,5 e 343,8 eV foram atribuídos ao Pd metálico, PdO_{x<1}, PdO e PdO₂, respectivamente (RAHUL *et al.*, 2015, HOLADE *et al.*, 2016).

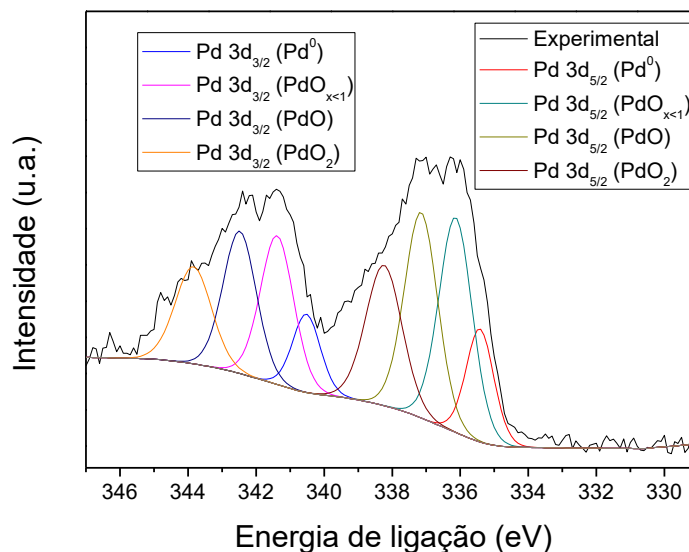


Figura 4.34: Espectro na região do Pd 3d para o catalisador CuPd/OGR.

A Tabela 4.6 mostra a porcentagem atômica das espécies de cobre e paládio presentes na superfície dos catalisadores. Os percentuais das espécies de cobre e paládio foram calculados através do espectro Cu 2p_{3/2} e Pd 3d_{5/2}, respectivamente.

Tabela 4.6: Porcentagens atômicas das espécies de cobre e paládio calculadas a partir dos espectros de XPS dos catalisadores.

<i>Amostra</i>	<i>Espécies</i>	<i>Pico (eV)</i>	<i>Atômica (%)</i>
<i>Cu/OGR</i>	Cu ₂ O	932,40	43,16
	CuO	934,19	56,84
<i>CuPd/OGR</i>	Cu ₂ O	932,33	46,34
	CuO	934,19	53,66
<i>CuPd/OGR</i>	Pd ⁰	335,42	14,11
	PdO _{x<1}	336,14	32,17
	PdO	337,15	30,78
	PdO ₂	338,24	22,94

A razão Cu₂O/CuO calculada foi de 0,76 e 0,86 para o Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. Portanto, na superfície dos catalisadores coexistiam as espécies Cu₂O e CuO, de modo que o CuO estava em maior quantidade. Além do mais, no catalisador CuPd/OGR, foi observado a presença de paládio metálico e óxidos de paládio, predominando a presença de PdO_{x<1} e PdO.

4.4.6 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 4.35 apresenta os perfis de consumo de hidrogênio (H₂) das amostras CuO mássico que foi utilizado como padrão para comparar com os catalisadores, Cu/OGR e CuPd/OGR.

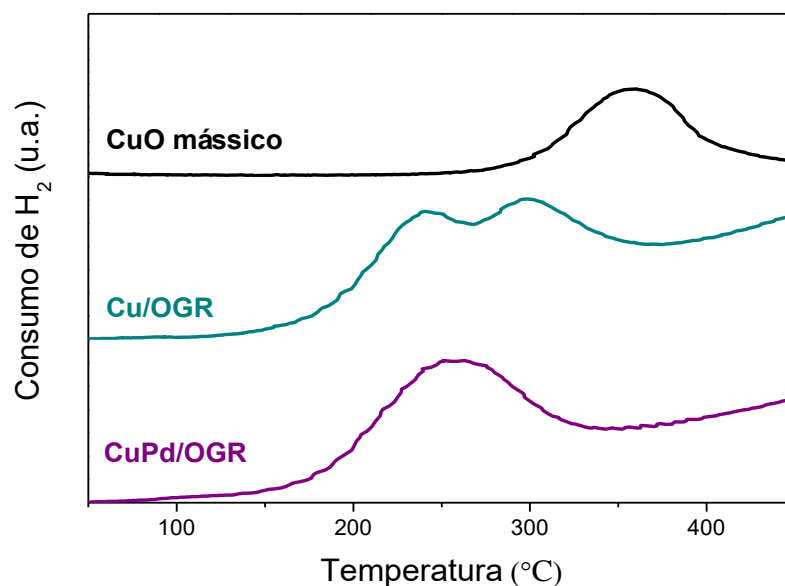


Figura 4.35: Perfis de consumo de H₂ durante o TPR das amostras CuO mássico, Cu/OGR e CuPd/OGR.

Ao acompanhar o sinal do H₂, foi notado a formação de apenas um pico de consumo de H₂ para o CuO mássico e CuPd/OGR, no entanto foram observados dois picos para o Cu/OGR. Além disso, os picos de redução do cobre para os catalisadores surgiram em temperaturas inferiores ao CuO mássico, portanto este resultado sugere que o cobre está bem disperso no grafeno.

DOW *et al.* (2000) estudaram a redução a temperatura programada de catalisadores CuO/ γ -Al₂O₃ com diferentes teores de cobre sob corrente de 30 mL/min de 10% H₂/N₂. Dois picos de redução, nomeados de β (primeiro pico) e γ (segundo pico), foram observados para catalisadores com percentual de cobre acima de 10. O pico β apareceu em torno de 200 °C e foi associado à redução das espécies altamente dispersas de óxido de cobre, incluindo íons de cobre isolados, associados magnéticos fracos e pequenos aglomerados bi e tridimensionais. Por outro lado, o pico γ apareceu em torno de 260 °C e foi associado à redução de grandes fases e aglomerados de CuO.

Para a amostra Cu/OGR, a redução do cobre ocorreu em duas etapas, o primeiro e segundo pico apareceram em 243 e 295 °C, respectivamente. Através do XPS foi observado que na superfície do OGR estavam presentes as espécies CuO e Cu₂O. Portanto, o primeiro

pico foi associado à redução de Cu^{+2} para Cu^{+1} e o segundo foi associado à redução de Cu^{+1} para Cu^0 . Além do mais, os dois picos surgiram em temperaturas inferiores ao CuO mássico e não foram identificados grandes aglomerados de cobre por DRX, logo o segundo pico não foi associado à redução de grandes fases e aglomerados de cobre.

Para a amostra CuPd/OGR, a redução do cobre ocorreu em uma etapa, apenas um pico foi identificado em 260 °C. Portanto, a presença do paládio favoreceu a redução direta de Cu^{+2} para Cu^0 .

4.4.7 DRX *in situ* da redução do catalisador Cu/OGR sob corrente de H_2

A Figura 4.36 apresenta o difratograma do Cu/OGR a temperatura ambiente (T_{amb}) sem corrente de H_2 e os difratogramas do Cu/OGR obtidos em três diferentes temperaturas (250, 300 e 350 °C) por DRX *in situ* da redução do catalisador Cu/OGR sob corrente de H_2 .

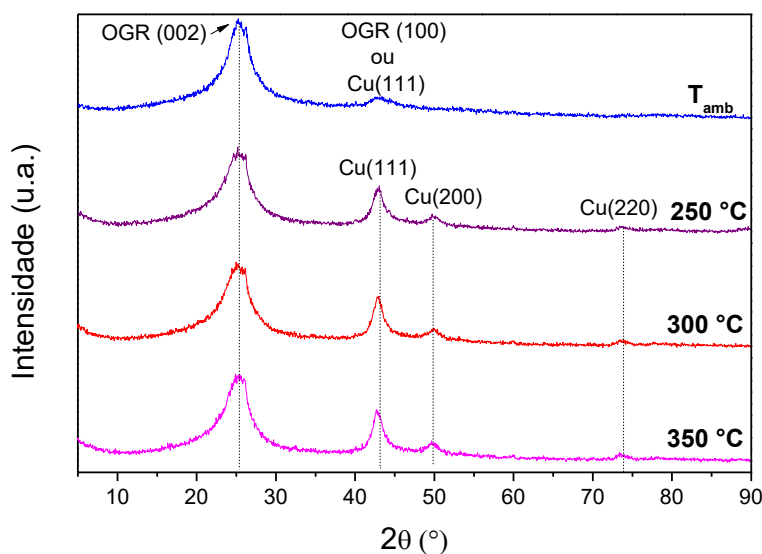


Figura 4.36: Difratograma do Cu/OGR a temperatura ambiente (T_{amb}) sem corrente de H_2 e os difratogramas do Cu/OGR obtidos em três diferentes temperaturas (250, 300 e 350 °C) por DRX *in situ* da redução do catalisador Cu/OGR sob corrente de H_2 .

O DRX *in situ* foi empregado a fim de avaliar as mudanças na estrutura cristalina do cobre no catalisador Cu/OGR durante o processo de redução sob corrente de H_2 . No difratograma do Cu/OGR a T_{amb} sem corrente de H_2 , dois picos foram identificados, o pico

em 25,45° foi associado ao plano do grafeno (002). No entanto, o pico em 43,1° apresentou ângulo de difração coincidentes com o plano de cobre (111) e grafeno (100), então não foi possível determinar a qual plano cristalino se refere o pico 43,1°.

Contudo, nos difratogramas do Cu/OGR sob corrente de H₂ a 250, 300 e 350 °C, quatro picos foram identificados em 25,45; 43,0; 50,0 e 73,5° referentes aos planos do grafeno (002) e do cobre (111), (200) e (220), respectivamente. Portanto, após o tratamento de redução, a estrutura cristalina do cobre foi modificada, uma vez que novos planos cristalinos referentes ao cobre metálico surgiram.

O pico referente ao cobre (111) tornou-se mais intenso e estreito durante o processo de redução, indicando o aumento do tamanho das NPs de cobre. A Tabela 4.7 apresenta o tamanho das NPs de cobre medidos através do DRX *in situ*.

Tabela 4.7: Tamanho das NPs de cobre medidos através do DRX *in situ* do catalisador Cu/OGR.

<i>Amostra</i>	<i>Tratamento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tamanho das NPs (nm)</i>
<i>Cu/OGR</i>	Sob corrente de 50 mL/min da mistura de 1,53%(v/v) H ₂ /He	250 °C	5,1
<i>Cu/OGR</i>	Sob corrente de 50 mL/min da mistura de 1,53%(v/v) H ₂ /He	300 °C	6,0
<i>Cu/OGR</i>	Sob corrente de 50 mL/min da mistura de 1,53%(v/v) H ₂ /He	350 °C	6,0

4.4.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de transmissão de varredura (STEM)

As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam as micrografias de STEM e a distribuição do tamanho das nanopartículas do Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam as micrografias de MET e de MET de alta resolução do Cu/OGR, respectivamente. As Figuras 4.41 e 4.42 apresentam as micrografias de MET e de MET de alta resolução do CuPd/OGR, respectivamente. Através das micrografias de STEM e MET dos catalisadores, foi observado que as nanopartículas dos metais suportadas no OGR estavam bem dispersas. O tamanho médio das nanopartículas foi de 20,7 e 3,8 nm para o Cu/OGR e CuPd/OGR, respectivamente. A análise de MET de alta resolução revelou a presença de nanopartículas de cobre e paládio metálico. Os espaçamentos (d) da estrutura das nanopartículas com o valor de 0,20 nm e 0,21 nm foram atribuídos aos planos (111) do cobre e (111) do paládio, respectivamente (CHENG e HIGHT WALKER, 2010, NAZIR *et al.*, 2017).

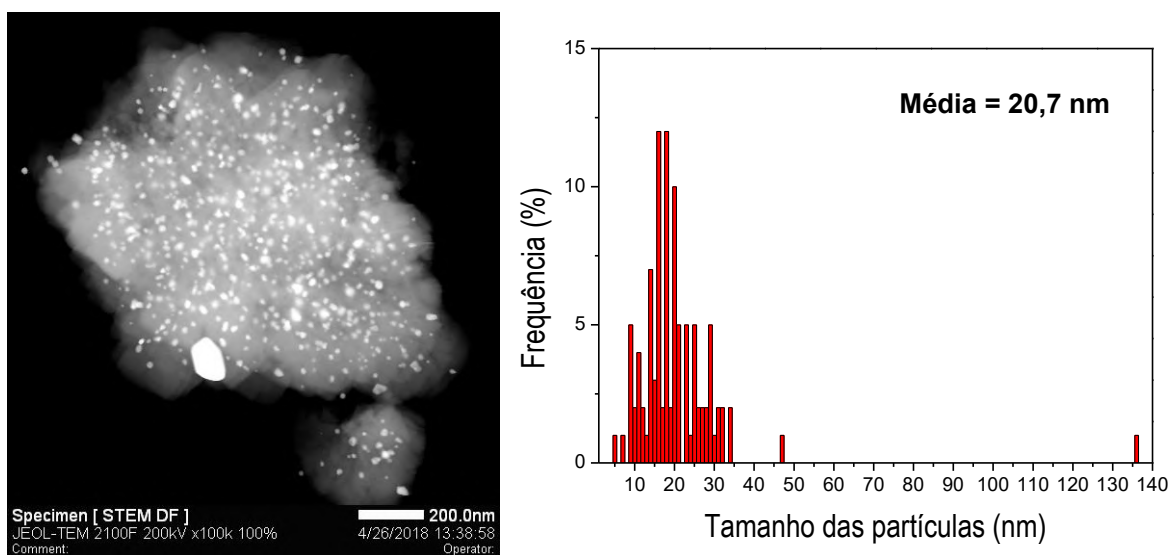


Figura 4.37: Micrografia de STEM do Cu/OGR e distribuição do tamanho da nanopartículas.

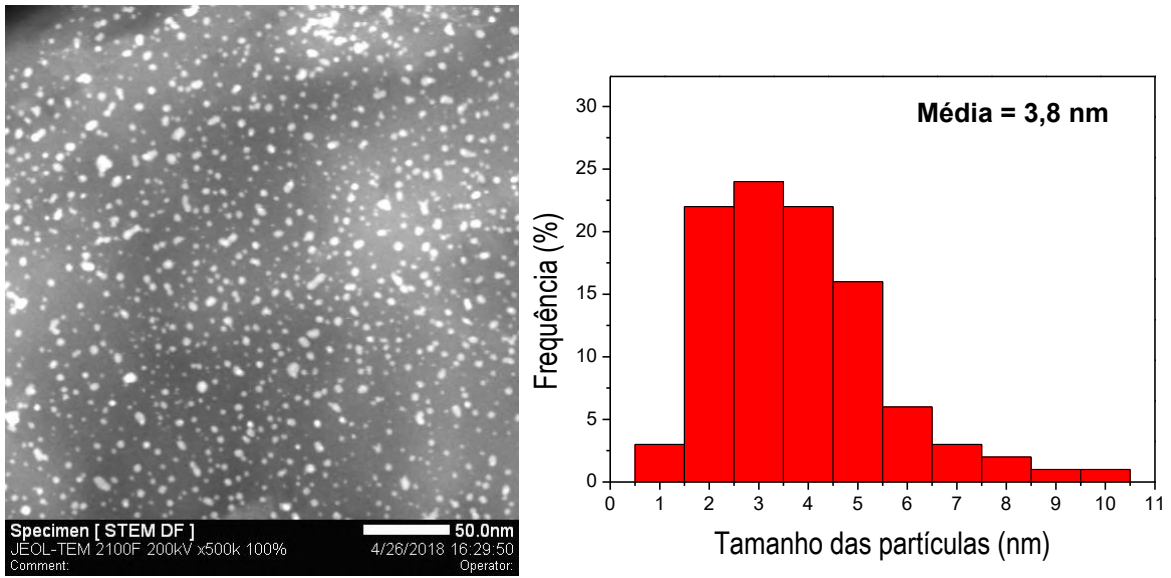


Figura 4.38: Micrografia de STEM do CuPd/OGR e distribuição do tamanho da nanopartículas.

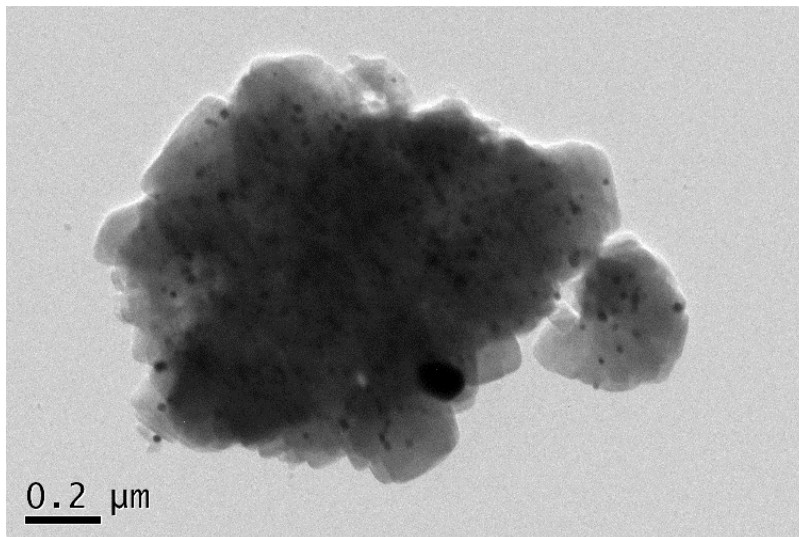


Figura 4.39: Micrografia de MET do Cu/OGR.

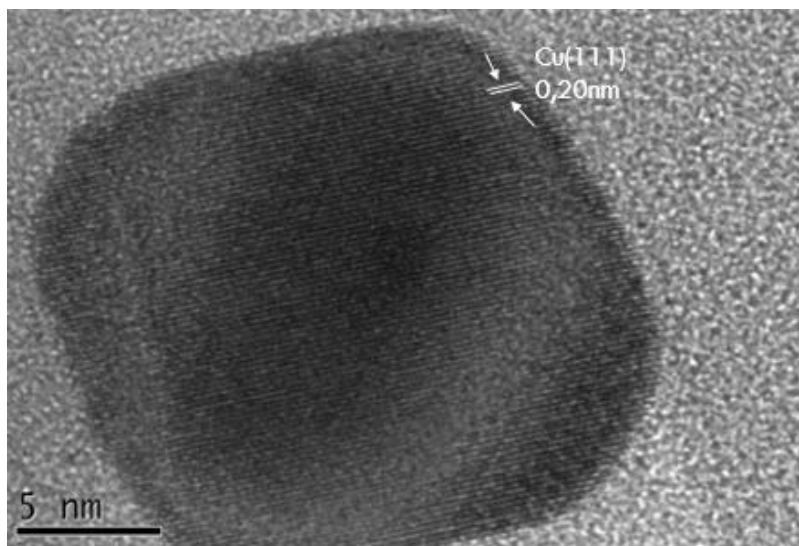


Figura 4.40: Micrografia de MET de alta resolução do Cu/OGR.

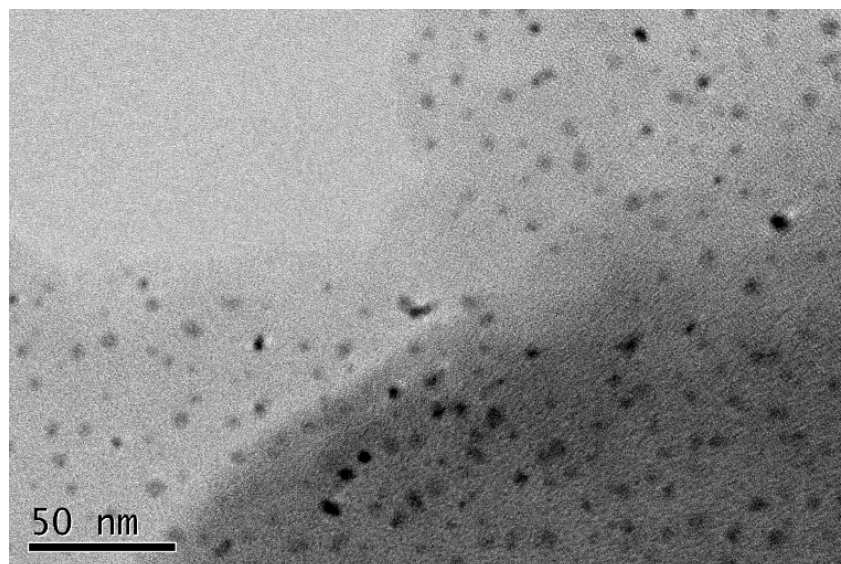


Figura 4.41: Micrografia de MET do CuPd/OGR.

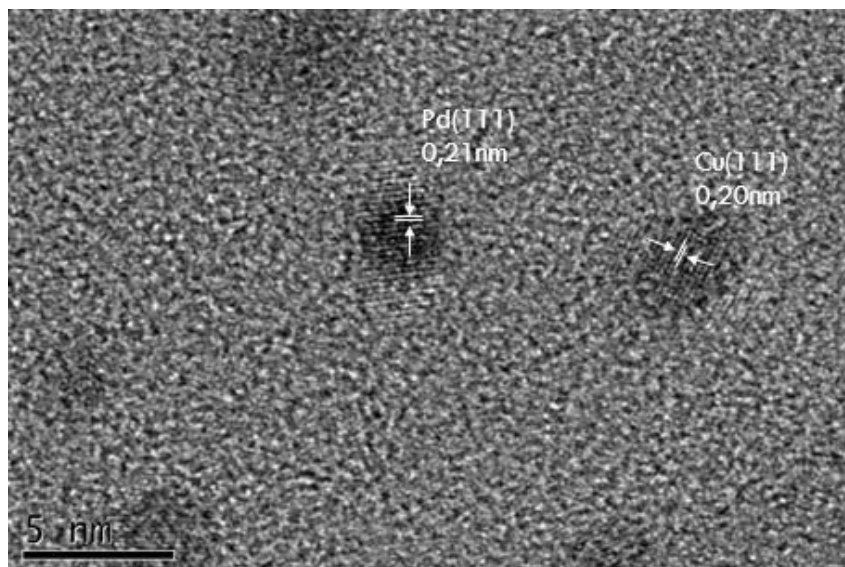


Figura 4.42: Micrografia de MET de alta resolução do CuPd/OGR.

4.5 Teste catalítico

Os desempenhos dos catalisadores não reduzidos e reduzidos foram avaliados na reação de redução seletiva de NO empregando CO como agente redutor em diferentes temperaturas (150, 250 e 350 °C) e à pressão atmosférica. Os testes catalíticos foram realizados a fim de verificar o efeito da temperatura e da redução na conversão e na seletividade dos catalisadores.

4.5.1 Redução de NO por CO sob os catalisadores não reduzidos

A Figura 4.43 apresenta a conversão de NO e de CO para o catalisador Cu/OGR sem redução.

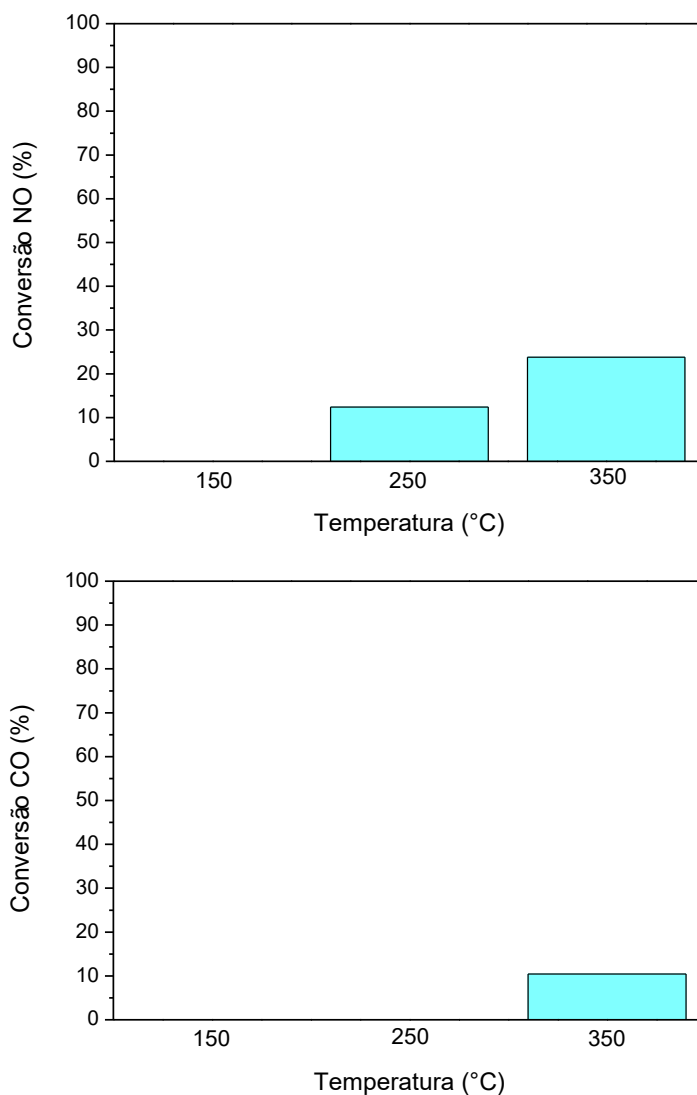


Figura 4.43: Conversão de NO e CO para o catalisador Cu/OGR sem redução.

Através da Figura 4.43, foi observada a influência da temperatura na atividade do catalisador, a qual o aumento da temperatura aumentou as conversões de NO e CO. Contudo, o Cu/OGR não apresentou atividade catalítica a 150 °C, visto que não houve conversão de NO e CO.

Os produtos formados durante os testes catalíticos foram N_2 e N_2O . Contudo, a conversão de NO a N_2O não era desejada, visto que N_2O também é um poluente. A Figura 4.44 apresenta a seletividade a N_2 do Cu/OGR.

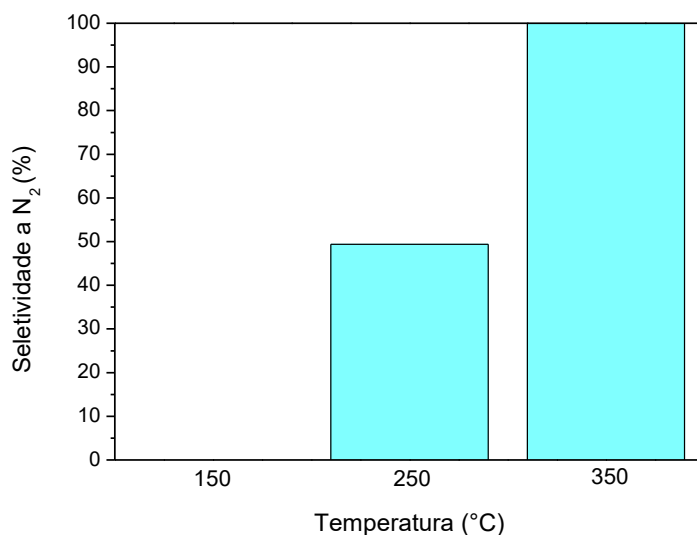
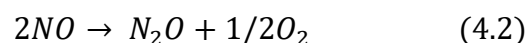
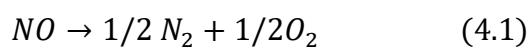


Figura 4.44: Seletividade a N₂ para o catalisador Cu/OGR sem redução.

A 250 °C, houve conversão de NO (12,4 %), entretanto não houve conversão de CO. Este resultado indicou que ocorreu a reação de decomposição de NO, ao invés da reação de redução de NO por CO. A seletividade a N₂ foi de 49,4 %, como nesta temperatura ocorreu a decomposição de NO, ocorreram as reações 4.1 e 4.2, visto que foram formados N₂ e N₂O.



IWAMOTO *et al.* (1991) sintetizaram catalisadores de cobre em zeólitas (Cu-ZSM5) para aplicação na reação de decomposição de NO. Os testes catalíticos foram realizados entre 100 e 700 °C. Abaixo de 300 °C, o Cu-ZSM5 apresentou baixa conversão de NO, além do mais ocorreu a formação de N₂O em temperaturas inferiores a 350 °C. Entretanto, entre 300 °C e 500 °C, o catalisador apresentou alta atividade na reação de decomposição NO. Contudo, acima de 500 °C, ocorreu um decréscimo na conversão de NO. Esse decréscimo não foi associado a desativação dos catalisadores. Os autores sugeriram que a diminuição da conversão de NO ocorreu devido à mudança reversível da estrutura do sítio ativo e do adsorvente do NO.

HANEDA e HAMADA (2016) relataram que o Cu-ZSM5 ainda é o catalisador mais ativo, alguns óxidos compostos apresentam atividade comparável ao Cu-ZSM-5, no entanto em região de alta temperatura.

A 350 °C, houve conversão de NO (23,8 %) e de CO (10,4 %), portanto nesta temperatura ocorreu a reação de redução de NO por CO. Além do mais, o Cu/OGR foi 100 % seletivo a N₂ a 350 °C.

A Figura 4.45 apresenta a conversão de NO e de CO para o catalisador CuPd/OGR sem redução.

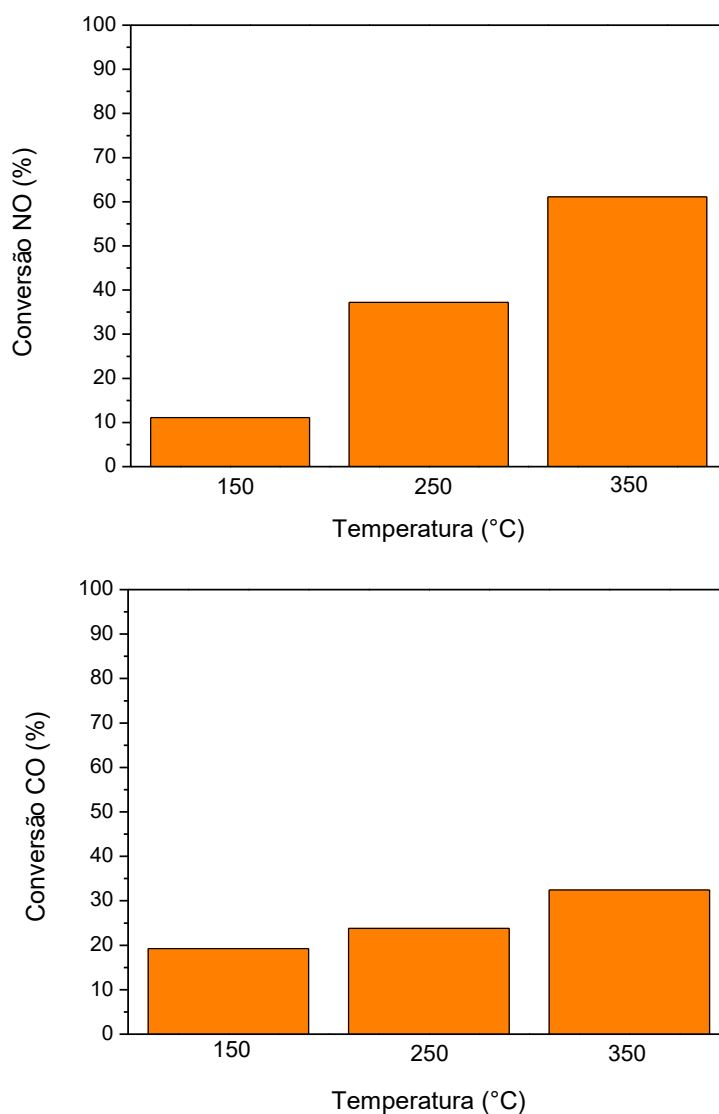


Figura 4.45: Conversão de NO e CO para o catalisador CuPd/OGR sem redução.

A Figura 4.46 apresenta a seletividade a N₂ do CuPd/OGR.

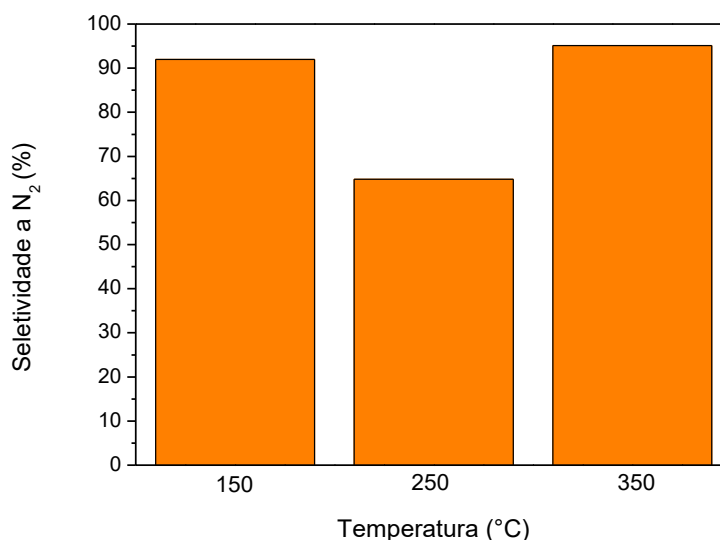
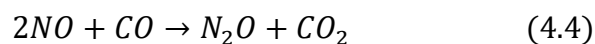
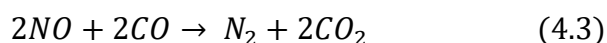


Figura 4.46: Seletividade a N₂ para o catalisador CuPd/OGR sem redução.

Através da Figura 4.45, foi observado que para o CuPd/OGR, ocorreu a reação de redução de NO por CO em todas as temperaturas, visto que ocorreram tanto a conversão de NO quanto a de CO.

A reação de redução de NO por CO pode formar N₂ e N₂O, conforme mostrado na reação 4.3 e 4.4.



O CO pode atuar de duas maneiras durante a reação de NO e CO, tanto como agente redutor na redução catalítica do NO quanto na redução do catalisador (PANAYOTOV *et al.*, 1995). A conversão de CO (19,2 %) foi superior a conversão de NO (11,1 %) a 150 °C, possivelmente o excesso de CO foi consumido para redução do paládio.

Ao aumentar a temperatura, as conversões de NO e CO aumentaram, a conversão de NO foi de 37,2 e 61,1 % a 250 e 350 °C, respectivamente. Além disso, a conversão de CO foi de 23,8 e 32,4 % a 250 e 350 °C, respectivamente.

O CuPd/OGR apresentou a menor seletividade a N_2 (64,8 %) a 250 °C. A seletividade a N_2 foi superior a 90 % a 150 e 350 °C.

FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.* (2000) avaliaram o desempenho de catalisadores de paládio e paládio/cobre suportados em ceria/alumina na reação entre NO e CO na presença de O_2 . Os autores verificaram que o que a adição do cobre ao catalisador aumentou a conversão de NO e CO, portanto a combinação entre paládio e cobre resultou em um melhor desempenho.

Ao comparar os catalisadores Cu/OGR e CuPd/OGR não reduzidos, foi observado que o CuPd/OGR apresentou maiores conversões de NO e CO do que o Cu/OGR. Além do mais, o Cu/OGR não apresentou atividade catalítica a 150 °C, já o CuPd/OGR apresentou atividade catalítica a 150 °C. Portanto, a adição do paládio mudou significativamente o desempenho do catalisador, visto que as conversões de NO e CO aumentaram consideravelmente e tornou o catalisador ativo a 150 °C.

4.5.2 Redução de NO por CO sob os catalisadores reduzidos

A Figura 4.47 apresenta a conversão de NO e de CO para o catalisador Cu/OGR reduzido a 350 °C sob vazão de 50 mL/min de 10% H_2 /He.

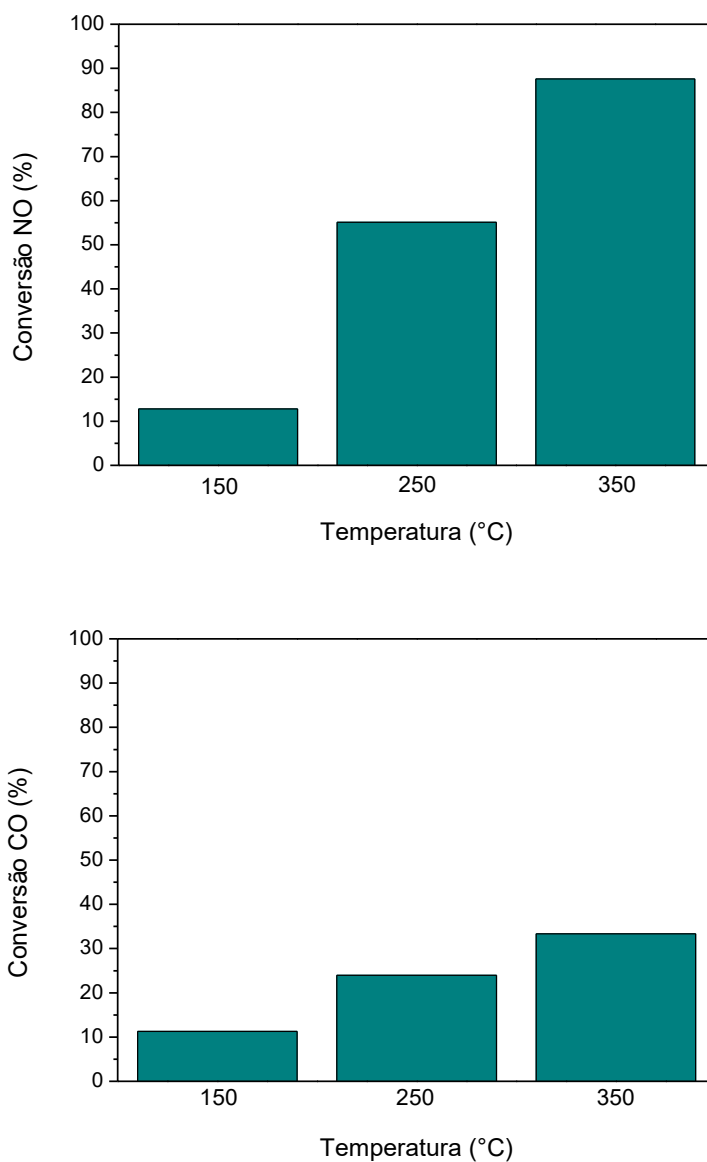


Figura 4.47: Conversão de NO e CO para o catalisador Cu/OGR reduzido.

Através da Figura 4.47, foi observado que o aumento da temperatura aumentou as conversões de NO e CO. As conversões de NO foram de 12,8 % a 150 °C, 55,1 % a 250 °C e 87,6% a 350 °C. As conversões de CO foram de 11,3 % a 150 °C, 24,0 % a 250 °C e 33,3% a 350 °C.

A Figura 4.48 apresenta a seletividade a N₂ do Cu/OGR reduzido.

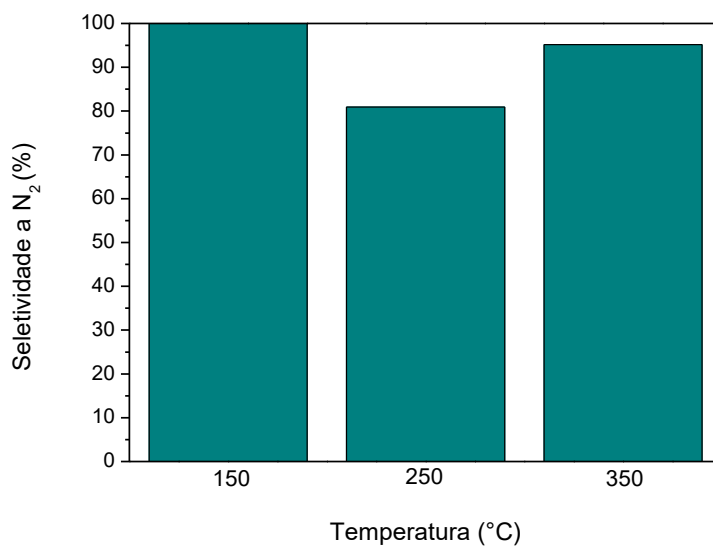


Figura 4.48: Seletividade a N₂ para o catalisador Cu/OGR reduzido.

O Cu/OGR reduzido apresentou seletividade a N₂ de 100 % a 150 °C, 80,9 % a 250 °C e 95,2 % a 350 °C.

A Figura 4.49 apresenta a conversão de NO e de CO para o catalisador CuPd/OGR reduzido a 350 °C sob vazão de 50 mL/min de 10% H₂/He.

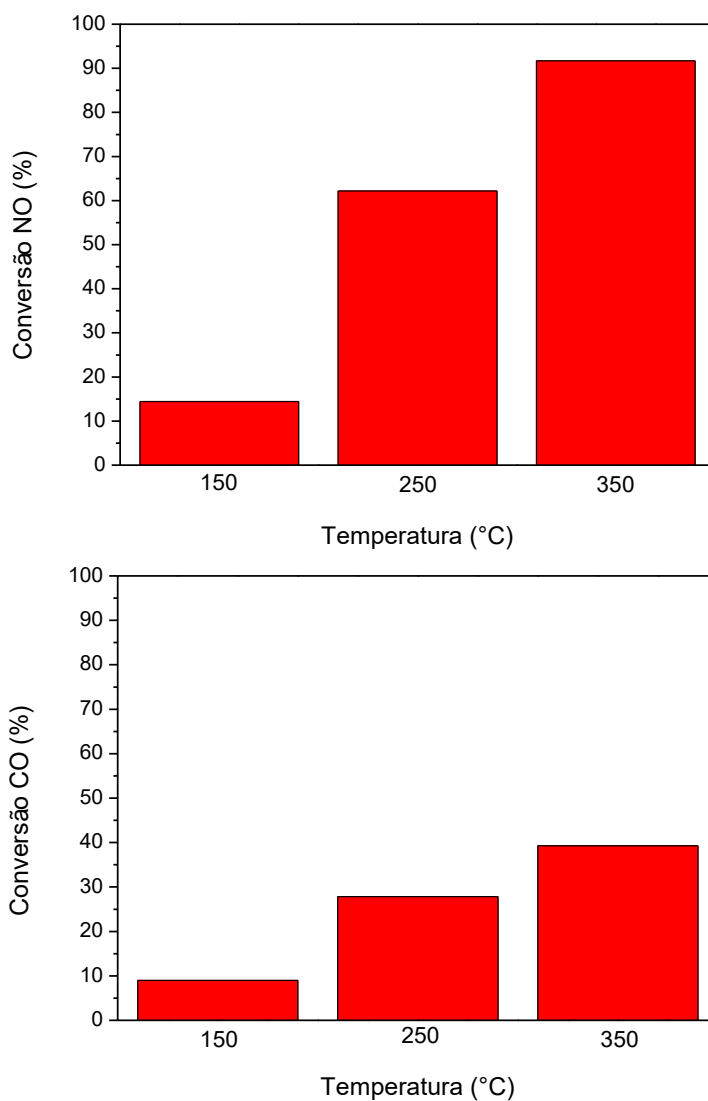


Figura 4.49: Conversão de NO e CO para o catalisador CuPd/OGR reduzido.

Para o CuPd/OGR reduzido, as conversões de NO foram de 14,4 % a 150 °C, 62,2 % a 250 °C e 91,7 % a 350 °C. As conversões de CO foram de 9,0 % a 150 °C, 27,8 % a 250 °C e 39,3% a 350 °C. Portanto, o aumento da temperatura aumentou as conversões de NO e CO.

A Figura 4.50 apresenta a seletividade a N₂ do CuPd/OGR reduzido.

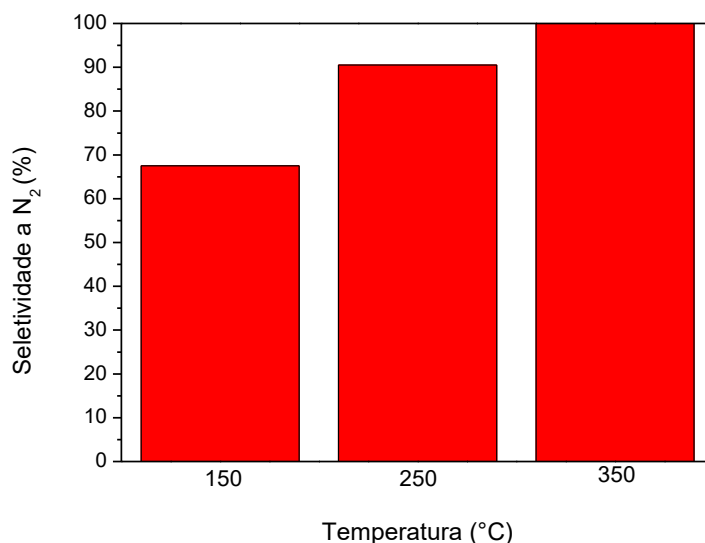


Figura 4.50: Seletividade a N₂ para o catalisador CuPd/OGR reduzido.

Assim como as conversões, a seletividade a N₂ para o catalisador CuPd/OGR reduzido aumentou com o aumento da temperatura. A seletividade a N₂ foi de 67,5 % a 150 °C, 90,5 % a 250 °C e 100 % a 350 °C.

Ao comparar os catalisadores reduzidos, foi observado que as conversões de NO e CO foram ligeiramente maiores para o catalisador CuPd/OGR reduzido. Portanto, a adição do paládio mudou de forma sutil as conversões, indicando a importância da presença da espécie Cu⁰ na redução de NO por CO.

4.5.3 Comparação entre os catalisadores não reduzidos e reduzidos

A Tabela 4.8 resume os resultados de desempenho catalítico dos catalisadores em função da temperatura e dois tipos de pré-tratamento.

Tabela 4.8: Conversão de NO, CO e seletividade a N₂ nas diferentes temperaturas utilizadas para os catalisadores não reduzidos e reduzidos.

<i>Amostra</i>	<i>Pré- Tratamento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Conversão NO (%)</i>	<i>Conversão CO (%)</i>	<i>Seletividade N₂ (%)</i>
<i>Cu/OGR</i>	Secagem a	150	0	0,0	-
	350 °C	250	12,4	0,0	49,4
		350	23,8	10,4	100
<i>CuPd/OGR</i>	Secagem a	150	11,1	19,2	92
	350 °C	250	37,2	23,8	64,8
		350	61,1	32,4	95,1
<i>Cu/OGR</i>	Redução	150	12,8	11,3	100
	com	250	55,1	24,0	80,9
	10%H ₂ /He a 350 °C	350	87,6	33,3	95,2
<i>CuPd/OGR</i>	Redução	150	14,4	9,0	67,5
	com	250	62,2	27,8	90,5
	10%H ₂ /He a 350 °C	350	91,7	39,3	100

Apenas para o catalisador Cu/OGR não reduzido a 250 °C, ocorreu a reação de decomposição de NO, ao invés da reação de redução de NO por CO. Portanto, ocorreu a reação de redução de NO por CO para o Cu/OGR não reduzido a 350 °C e para os demais catalisadores.

As conversões de CO foram inferiores a NO, uma vez que o NO foi utilizado nos testes catalíticos em razões subestequiométricas. Conforme pode ser observado na equação 4.3 e 4.4, a razão NO/CO é de 1 para a formação de N₂ e de 2 para a formação de N₂O, entretanto neste trabalho foi utilizada a razão de 1/2.

Foi observado que a seletividade a N₂ estava relacionada com o consumo de CO, uma vez que quando a razão entre as conversões de CO e NO eram próximas ou superiores

a 1, a formação de N_2 foi favorecida. Conforme relatado por ROY *et al.* (2009), a reação de redução de NO por CO é uma reação sítio-específica em que o CO deve ser adsorvido molecularmente e o NO deve ser adsorvido de maneira dissociativa. O CO pode atuar na remoção dos átomos de oxigênio deixados pela dissociação do NO, para que haja a continuação do processo de formação do N_2 .

Ao comparar as amostras reduzidas e não reduzidas, foi observado que as amostras reduzidas apresentaram maiores conversões de NO e CO nas temperaturas de 250 e 350 °C, portanto este resultado evidenciou a importância da presença da espécie Cu^0 na atividade dos catalisadores. Na temperatura de 150 °C, a amostra CuPd/OGR não reduzida apresentou maior conversão de CO em relação às amostras reduzidas, uma vez que o CO também foi utilizado para a redução das espécies de paládio. Conforme relatado por HU *et al.* (2001), em temperaturas de reação inferiores a 200°C, a atividade de catalisadores à base de óxido de cobre apresenta uma forte relação com os suportes, indicando que uma maior redutibilidade de espécies de óxido de cobre dispersas no suporte contribui para uma melhor atividade. Por outro lado, acima desta temperatura, a temperatura influencia fortemente a reação.

Ao comparar a adição do paládio para os catalisadores CuPd/OGR sem e com redução, foi observado que a adição do paládio aumentou as conversões de NO e CO no catalisador sem redução, no entanto a adição de paládio mudou de maneira sutil as conversões de NO e CO para o catalisador reduzido. Portanto, o paládio influenciou significativamente o desempenho do catalisador quando o catalisador não foi reduzido. Contudo, quando o catalisador foi reduzido, a presença de Cu^0 aumentou as conversões de maneira que a presença paládio influenciou sutilmente o desempenho do catalisador.

Para todos os catalisadores, o aumento da temperatura resultou no aumento das conversões de NO e CO. O aumento da temperatura de 250 para 350 °C também aumentou a seletividade a N_2 , para todos os catalisadores.

O catalisador CuPd/OGR reduzido apresentou o melhor desempenho, visto que apresentou a maior conversão de NO (91,7 %) e seletividade a N_2 (100 %) a 350 °C. Contudo, o catalisador Cu/OGR reduzido apresentou desempenho similar ao CuPd/OGR,

visto que foi observada uma conversão de NO de 87,6 % e seletividade a N₂ de 95,2 % a 350 °C.

O catalisador Cu/OGR não reduzido apresentou as mais baixas conversões de NO e de CO, visto que não houve conversão de NO a 150 °C, e nem de CO a 150 e 250 °C. Além do mais, a conversão de NO foi inferior a 25% em todas as temperaturas.

4.5.4 Investigação do desempenho dos catalisadores

PANAYOTOV *et al.* (1995) avaliaram a interação do NO com CO na superfície dos catalisadores de cobre suportados em aluminafosfatos (AlPO), silicoaluminassulfatos (SAPO) e zeólita (ZSM-5). Os catalisadores utilizados foram Cu-AlPO, Cu-AlPO-5, Cu-MnAlPO-5, Cu-SAPO-5, Cu-CoAPSO-11, Cu-ZSM-5 e CuO/ γ -Al₂O₃, os teores de cobre medidos por absorção atômica foram 6,2; 6,6; 6,1; 5,3; 6,4; 6,3 e 4,4 %, respectivamente. Contudo, ao comparar os catalisadores suportados em AlPO e SAPO, apenas o Cu-AlPO-5 e Cu-SAPO-5 apresentaram atividade para a conversão de NO em N₂ (acima de 100 °C), esses dois catalisadores exibiram comportamento semelhante ao CuO/ γ -Al₂O₃. O Cu-ZSM-5 apresentou atividade na reação de NO e CO, no entanto foi observado um efeito competitivo entre NO + CO e CO + O_(superfície), ocorrendo a formação de N₂O e N₂. Os autores sugeriram que a atividade de um catalisador para a decomposição de NO e para a reação de redução de NO por CO dependia da sua capacidade de estabilizar vários intermediários na sua superfície durante a adsorção de NO, além do mais a reação de redução de NO por CO também dependia da interação do CO com esses intermediários.

Neste trabalho, o Cu/OGR não reduzido não apresentou atividade a 150°C. No entanto, ocorreu apenas a conversão de NO a 250 °C, indicando que ocorreu a reação de decomposição de NO, ao invés da reação de redução de NO por CO. Portanto, o CO não foi capaz de adsorver na superfície e remover o oxigênio na superfície do cobre. Logo, ocorreu a formação tanto de N₂ quanto N₂O. Por outro lado, ocorreu a conversão de NO e CO a 350 °C, e o produto de reação foi apenas N₂. Então, o efeito competitivo entre NO + CO e CO + O_(superfície) relatado por PANAYOTOV *et al.* (1995), não ocorreu no catalisador Cu/OGR não reduzido.

O CuPd/OGR não reduzido apresentou atividade catalítica a 150, 250 e 350 °C, ocorrendo a reação de redução de NO por CO. Portanto, a presença do paládio aumentou significativamente a conversão de NO e CO para o catalisador não reduzido. Conforme relatado por SCHMAL *et al.* (1999), as espécies em torno das partículas de Pd⁰ são facilmente reduzíveis por H₂ ou CO, e além disso as moléculas de CO são quimissorvidas na superfície do Pd⁰. Além do mais, o desempenho dos catalisadores composto por paládio e cobre, são fortemente influenciados pela redutibilidade a baixa temperatura das espécies de Cu⁺² (SHEN *et al.*, 2011). Logo, possivelmente, o CO foi adsorvido na superfície do paládio e o NO foi adsorvido na superfície do cobre, de modo que o paládio favoreceu a redução do cobre.

Já os catalisadores reduzidos, Cu/OGR e CuPd/OGR apresentaram conversões de NO e CO muito parecidas. Portanto, a presença de Pd⁰ no catalisador reduzido não influenciou de maneira significativa, indicando que o Cu⁰ apresentou um papel fundamental na reação de redução de NO por CO. Possivelmente, o NO foi adsorvido na superfície do Cu⁰, e o CO removeu os átomos de oxigênio deixados pela dissociação do NO.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Com base nos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior foi possível concluir que:

- Em relação ao óxido de grafeno reduzido (OGR):
 - ✓ A partir da oxidação do grafite pelo método de Hummers melhorado sem o uso do NaNO_3 com posterior expansão e redução simultâneas pelo método térmico foi possível obter o OGR.
 - ✓ O óxido de grafite (OG) obtido neste trabalho pelo método de Hummers melhorado apresentou distância interlamelar de 0,804 nm, assemelhando-se a valores obtidos por diversos métodos relatados na literatura. Também foram identificados diversos grupos oxigenados na estrutura do OG.
 - ✓ A etapa de oxidação do grafite foi crucial para a obtenção do OGR, uma vez que a separação das folhas bidimensionais ocorreu pela rápida remoção dos diversos grupos oxigenados do OG.
 - ✓ O OGR obtido neste trabalho apresentou alta área específica (439 m^2/g), poucos grupos oxigenados em sua estrutura, e camada única ou poucas camadas.
 - ✓ O OGR apresentou alta estabilidade térmica em atmosfera inerte (N_2). Por outro lado, após 450 °C, a decomposição do OGR ocorreu rapidamente em atmosfera de ar. Portanto a calcinação do catalisador foi realizada sob corrente de N_2 .
- Em relação ao cobre e cobre-paládio suportados em OGR:
 - ✓ A impregnação ao ponto úmido mostrou ser um método rápido, fácil e eficiente para a preparação de cobre e cobre-paládio suportados em OGR.
 - ✓ O cobre e paládio distribuíram-se homogeneamente na superfície do OGR.
 - ✓ Na superfície dos catalisadores, foram identificadas as espécies CuO e Cu_2O . Além do mais, paládio metálico e óxidos de paládio foram identificados no CuPd/OGR .

- ✓ Ocorreu uma redução significativa da área específica após a incorporação do cobre e do paládio. Mesmo assim, os catalisadores Cu/OGR e CuPd/OGR apresentaram alta área específica, 183 e 188 m²/g, respectivamente.
 - ✓ A presença dos metais na estrutura do OGR diminuiu significativamente a estabilidade térmica do material na presença de O₂. Contudo, em atmosfera de N₂, a incorporação dos metais a estrutura do OGR, diminuiu sutilmente a estabilidade térmica do material.
 - ✓ O tratamento de redução sob corrente de H₂ alterou a estrutura cristalina do Cu/OGR, visto que surgiram novos planos cristalinos referente ao cobre metálico. Além disso, a redução aumentou o tamanho da NPs de cobre, resultando em um tamanho de 6,0 nm a 350 °C.
 - ✓ As nanopartículas de cobre metálico estavam bem dispersas e homogêneas com tamanho médio de 20,7 nm.
 - ✓ Com a adição do paládio obteve se alta dispersão das nanopartículas com tamanho médio de 3,8 nm.
- Em relação à atividade catalítica:
 - ✓ O aumento da temperatura resultou no aumento das conversões de NO e CO. O aumento da temperatura de 250 para 350 °C também resultou no aumento da seletividade a N₂.
 - ✓ A adição do paládio ao catalisador de cobre não reduzido aumentou significativamente as conversões de NO e CO. No entanto, a adição do paládio ao catalisador de cobre reduzido influenciou sutilmente as conversões de NO e CO. Portanto, quando espécie Cu⁰ não estavam presentes na superfície do catalisador, a presença do paládio aumentou as conversões. Por outro lado, quando espécie Cu⁰ estavam presentes na superfície do catalisador, a presença de Pd⁰ não alterou de maneira significativa as conversões. Logo, a presença da espécie Cu⁰ na superfície do catalisador apresenta alta atividade catalítica na redução de NO e CO.
 - ✓ A seletividade a N₂ aumentou com o aumento da conversão CO acima da estequiometria da reação entre NO e CO.

5.2 Sugestões

- ✓ Medir o teor real dos metais por Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP).
- ✓ Realizar a análise de DRX *in situ* da redução do catalisador CuPd/OGR sob corrente de H₂.
- ✓ Identificar as espécies adsorvidas na superfície dos catalisadores durante as reações através da espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).
- ✓ Avaliar o desempenho dos catalisadores Cu/OGR e Cu-Pd/OGr na reação de redução do NO por CO na presença de impurezas tais como SO_x e vapor de água.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, D. C. B. et al. “Copper nanoparticles stabilized by reduced graphene oxide for CO₂ reduction reaction”, **Materials for Renewable and Sustainable Energy** v. 4, pp. 1–7, 2015.
- AN, K.; SOMORJAI, G. A. “Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies”, **Catalysis Letters** v. 145, n. 1, pp. 233–248, 2015.
- ARAÚJO, J. R. et al. “Selective extraction of humic acids from an anthropogenic Amazonian dark earth and from a chemically oxidized charcoal”, **Biology and Fertility of Soils** v. 50, n. 8, pp. 1223–1232, 2014.
- ATKINSON, R. “Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x”, **Atmospheric Environment** v. 34, n. 12–14, pp. 2063–2101, 2000.
- BAI, H.; LI, C.; SHI, G. “Functional composite materials based on chemically converted graphene”, **Advanced Materials** v. 23, n. 9, pp. 1089–1115, 2011.
- BALADIN, A. A. et al. "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", **Nano Letters** v. 8, n.3, pp. 902-907, 2008.
- BASFAR, A. A. et al. “Electron beam flue gas treatment (EBFGT) technology for simultaneous removal of SO₂ and NO_x from combustion of liquid fuels”, **Fuel** v. 87, n. 8–9, pp. 1446–1452, 2008.
- BOSCH, H.; JANSSEN, F. “Formation and control of nitrogen oxides”, **Catalysis Today** v. 2, n. 4, pp. 369–379, 1988.
- BRODIE, B. C. “On the Atomic Weight of Graphite”, **Philosophical Transactions of the Royal Society of London** v. 149, pp. 249–259, 1859.

- BRYNOLF, S. et al. “Compliance possibilities for the future ECA regulations through the use of abatement technologies or change of fuels”, **Transportation Research Part D: Transport and Environment** v. 28, pp. 6–18, 2014.
- BUNCH, J. S. et al. “Impermeable atomic membranes from graphene sheets”, **Nano Letters** v. 8, n. 8, pp. 2458–2462, 2008.
- CHEN, J. et al. “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide”, **Carbon** v. 64, pp. 225–229, 2013.
- CHENG, G.; HIGHT WALKER, A. R. “Transmission electron microscopy characterization of colloidal copper nanoparticles and their chemical reactivity”, **Analytical and Bioanalytical Chemistry** v. 396, n. 3, pp. 1057–1069, 2010.
- CHUA, C. K.; PUMERA, M. “Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint”, **Chemical Society Reviews** v. 43, n. 1, pp. 291–312, 2014.
- CONAMA. “Resolução CONAMA nº 003/1990”, v. 1, pp. 15937–15939, 1990.
- DENG, D. et al. “Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures”, **Nature Nanotechnology** v. 11, pp. 218–230, 2016.
- DÍAZ CÓN SUL, J. M. et al. “Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio”, **Química Nova** v. 27, n. 3, pp. 432–440, 2004.
- DIETZ, W. A. “Response factors for gas chromatographic analyses”, **Journal of Chromatographic Science**, v. 5, n. 2, pp. 68–71, 1967.
- DOW, W.-P.; WANG, Y.-P.; HUANG, T.-J. “TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ γ -alumina-supported copper oxide catalyst”, **Applied Catalysis A: General** v. 190, n. 1–2, pp. 25–34, 2000.
- DREYER, D. R. et al. “The chemistry of graphene oxide”, **Chemical Society Reviews** v. 39, n. 1, pp. 228–240, 2010.

- EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. “Graphene synthesis: relationship to applications”, **Nanoscale** v. 5, n. 1, pp. 38–51, 2013.
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. et al. “Behavior of palladium-copper catalysts for CO and NO elimination”, **Journal of Catalysis** v. 190, n. 2, pp. 387–395, 2000.
- FLORES-SANCHEZ, L. A. et al. “Reduction of nitric oxide by carbon monoxide over NiO, CuO, and ZnO catalysts”, **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** v. 114, n. 2, pp. 597–609, 2015.
- FRANCO, A. et al. “Mechanochemical synthesis of graphene oxide-supported transition metal catalysts for the oxidation of isoeugenol to vanillin”, **Beilstein Journal of Organic Chemistry** v. 13, pp. 1439–1445, 2017.
- GANDHI, H. S.; GRAHAM, G. W.; MCCABE, R. W. “Automotive exhaust catalysis”, **Journal of Catalysis** v. 216, n. 1–2, pp. 433–442, 2003.
- 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, n. 6, pp. 1162–1169, 2004.
- HANEDA, M.; HAMADA, H. “Recent progress in catalytic NO decomposition”, **Comptes Rendus Chimie** v. 19, n. 10, pp. 1254–1265, 2016.
- HIRATA, M. et al. “Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles”, **Carbon** v. 42, n. 14, pp. 2929–2937, 2004.
- HOAN, N. T. V. et al. “Fe₃O₄/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite: Synthesis and Its Application for Toxic Metal Ion Removal”, **Journal of Chemistry** v. 2016, pp. 1–10, 2016.

- HOLADE, Y. et al. “High impact of the reducing agent on palladium nanomaterials: new insights from X-ray photoelectron spectroscopy and oxygen reduction reaction”, **RSC Advances** v. 6, n. 15, pp. 12627–12637, 2016.
- HU, M.; YAO, Z.; WANG, X. “Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis”, **Industrial and Engineering Chemistry Research** v. 56, n. 13, pp. 3477–3502, 2017.
- HU, Y. et al. “Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO + CO reaction”, **Applied Catalysis B: Environmental** v. 31, n. 1, pp. 61–69, 2001.
- HUANG, C.; LI, C.; SHI, G. "Graphene based catalysts", **Energy & Environmental Science** v. 5, n. 10, pp. 8848-8868, 2012.
- HUANG, Q. et al. “Synthesis of copper graphene materials functionalized by amino acids and their catalytic applications”, **ACS Applied Materials and Interfaces** v. 6, n. 16, pp. 13502–13509, 2014.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. “Preparation of Graphitic Oxide”, **Journal of the American Chemical Society** v. 80, n. 6, pp. 1339, 1958.
- IGLESIAS-JUEZ, A. et al. “Pd-based (Ce,Zr)O_x-supported catalysts: Promoting effect of base metals (Cr, Cu, Ni) in CO and NO elimination”, **Catalysis Today** v. 143, n. 3–4, pp. 195–202, 2009.
- IWAMOTO, M. et al. “Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolites”, **The Journal of Physical Chemistry** v. 95, n. 9, pp. 3727–3730, 1991.
- JULKAPLI, N. M.; BAGHERI, S. “Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview”, **International Journal of Hydrogen Energy** v. 40, n. 2, pp. 948–979, 2015.

- KACIMI, M.; ZIYAD, M.; LIOTTA, L. F. “Cu on amorphous AlPO₄: Preparation, characterization and catalytic activity in NO reduction by CO in presence of oxygen”, **Catalysis Today** v. 241, pp. 151–158, 2015.
- KHAN, M. et al. “Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications”, **Journal of Materials Chemistry A** v. 3, n. 37, pp. 18753–18808, 2015.
- KONDURU, M. V.; CHUANG, S. S. C. “Investigation of Adsorbate Reactivity during NO Decomposition over Different Levels of Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Using in Situ IR Technique”, **The Journal of Physical Chemistry B** v. 103, n. 28, pp. 5802–5813, 1999.
- KRASHENINNIKOV, A. V. et al. “Embedding transition-metal atoms in graphene: Structure, bonding, and magnetism”, **Physical Review Letters** v. 102, n. 12, pp. 126807, 2009.
- LEE, C. et al. "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", **Science** v. 321, n.5887, pp. 385–388, 2008.
- LI, X. et al. “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils” **Science** v. 324, n. 5932, pp. 1312–1314, 2009.
- LI, Z. Q. et al. “X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon”, **Carbon** v. 45, n. 8, pp. 1686–1695, 2007.
- LIN, L. C.; GROSSMAN, J. C. “Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations”, **Nature Communications**, v. 6, n. 8335, pp. 1–7, 2015.
- LIU, G.; GAO, P.-X. “A review of NO_x storage/reduction catalysts: mechanism, materials and degradation studies”, **Catalysis Science & Technology** v. 1, n. 4, pp. 552-568, 2011.

- LIU, X. et al. "Catalysis performance comparison for electrochemical reduction of CO₂ on Pd–Cu/graphene catalyst", **RSC Advances** v. 6, n. 44, pp. 38380–38387, 2016.
- LV, W. et al. "Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage", **ACS Nano** v. 3, n. 11, pp. 3730–3736, 2009.
- MACHADO, B. F.; SERP, P. "Graphene-based materials for catalysis", **Catalysis Science & Technology** v. 2, n. 1, pp. 54–75, 2012.
- MANUEL, I. et al. "A new approach in the kinetic modelling of three-way catalytic reactions", **Topics in Catalysis** v. 30, n. 1–4, pp. 311–317, 2004.
- MARCANO, D. C. et al. "Improved Synthesis of Graphene Oxide", **ACS Nano** v. 4, n. 8, pp. 4806–4814, 2010.
- MARINHO, B. et al. "Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder", **Powder Technology** v. 221, pp. 351–358, 2012.
- MOK, Y. S.; LEE, H.-J. "Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption–reduction technique", **Fuel Processing Technology** v. 87, n. 7, pp. 591–597, 2006.
- MONTICELLI, O. et al. "NO_x removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals", **Applied Catalysis B: Environmental** v. 21, n. 3, pp. 215–220, 1999.
- NA, H. et al. "A two step method to synthesize palladium-copper nanoparticles on reduced graphene oxide and their extremely high electrocatalytic activity for the electrooxidation of methanol and ethanol", **Journal of Power Sources** v. 288, pp. 160–167, 2015.

- NAZIR, R. et al. “Decoration of Pd and Pt nanoparticles on a carbon nitride (C₃N₄) surface for nitro-compounds reduction and hydrogen evolution reaction”, **New Journal of Chemistry** v. 41, n. 18, pp. 9658–9667, 2017.
- NOVOSELOV, K. S. et al. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, **Science** v. 306, n. 5696, pp. 666–669, 2004.
- PANAYOTOV, D. et al. “Reduction of nitric oxide with carbon monoxide on the surface of copper-containing catalysts based on aluminophosphates, silicoaluminosulphates and ZSM-5 zeolite”, **Applied Catalysis B, Environmental** v. 6, n. 1, pp. 61–78, 1995.
- PARK, O. K. et al. “Defect healing of reduced graphene oxide via intramolecular cross-dehydrogenative coupling”, **Nanotechnology** v. 24, n. 18, pp. 1–7, 2013.
- PENG, L. et al. “An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide”, **Nature Communications** v. 6, n. 5716, pp. 1–9, 2015.
- POH, H. L. et al. “Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties”, **Nanoscale** v. 4, n. 11, pp. 3515–3522, 2012.
- RAHUL, R. et al. “The role of surface oxygenated-species and adsorbed hydrogen in the oxygen reduction reaction (ORR) mechanism and product selectivity on Pd-based catalysts in acid media”, **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 17, n. 23, pp. 15146–15155, 2015.
- RAJAGOPALAN, B.; CHUNG, J. S. “Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode”, **Nanoscale Research Letters** v. 9, n. 1, pp. 535, 2014.
- RANA, S. et al. “Organo functionalized graphene with Pd nanoparticles and its excellent catalytic activity for Suzuki coupling reaction”, **Applied Catalysis A: General** v. 505, pp. 539–547, 2015.

- ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. "Catalysis for NO_x abatement", **Applied Energy** v. 86, n. 11, pp. 2283–2297, 2009.
- SCHMAL, M., BALDANZA, M. A. S., VANNICE, M. A., "Pd-xMo/Al₂O₃ Catalysts for NO Reduction by CO", **Journal of Catalysis** v. 185, pp. 138-151, 1999.
- SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. "Modifications in development of graphene oxide synthetic routes", **Chemical Engineering Journal** v. 294, pp. 458–477, 2016.
- SHARMA, S.; POLLET, B. G. "Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review", **Journal of Power Sources** v. 208, pp. 96–119, 2012.
- SHEARER, C. J. et al. "Accurate thickness measurement of graphene", **Nanotechnology** v. 27, n. 12, pp. 125704, 2016.
- SHEN, Y. et al. "Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst", **Catalysis Today** v. 175, n. 1, pp. 558–567, 2011.
- SHORNIKOVA, O. N. et al. "The specific surface area and porous structure of graphite materials", **Russian Journal of Physical Chemistry A** v. 83, n. 6, pp. 1022–1025, 2009.
- SIERRA-PEREIRA, C. A.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. "Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam", **FUEL** v. 118, pp. 137–147, 2014.
- SKALSKA, K.; MILLER, J. S.; LEDAKOWICZ, S. "Trends in NO_x abatement: A review", **Science of the Total Environment** v. 408, n. 19, pp. 3976–3989, 2010.
- SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. "Production, properties and potential of graphene", **Carbon** v. 48, n. 8, pp. 2127–2150, 2010.

- SOROKINA, N. E. et al. "Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO_4 ", **Russian Journal of General Chemistry** v. 75, n. 2, pp. 162–168, 2005.
- STANKOVICH, S. et al. "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", **Carbon** v. 45, n. 7, pp. 1558–1565, 2007.
- STAUDENMAIER, L. "Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure", **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft** v. 31, n. 2, pp. 1481–1487, 1898.
- SZABÓ, T. et al. "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides", **Chemistry of Materials** v. 18, n. 11, pp. 2740–2749, 2006.
- ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study", **Critical Reviews in Analytical Chemistry** v. 46, n. 6, pp. 502–520, 2016.
- WANG, J. et al. "Denitrification removal of nitric oxide in a rotating drum biofilter", **Chemical Engineering Journal** v. 121, n. 1, pp. 45–49, 2006.
- WANG, X.; CHEN, W.; YAN, L. "Three-dimensional reduced graphene oxide architecture embedded palladium nanoparticles as highly active catalyst for the Suzuki-Miyaura coupling reaction", **Materials Chemistry and Physics** v. 148, n. 1–2, pp. 103–109, 2014.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. "Public Health, Environmental and Social Determinants of Health (PHE)", n. 63, 2014.
- XU, C. et al. "Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants", **PLoS ONE** v. 10, n. 12, pp. 1–15, 2015.
- XU, X.; CHEN, P.; GOODMAN, D. W. "A Comparative Study of the Coadsorption of CO and NO on Pd(100), Pd(111), and Silica-Supported Palladium Particles with Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy", **The Journal of Physical Chemistry** v. 98, n. 37, pp. 9242–9246, 1994.

- YU, H. et al. "High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method", **Scientific Reports** v. 6, n. 36143, pp. 1–7, 2016.
- ZHANG, L. et al. "Electrocatalytic Oxidation of NADH on Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Modified Screen-Printed Electrode", **International Journal of Electrochemical Science** v. 6, pp. 819–829, 2011.
- ZHANG, Q. L. et al. "Simple one-pot preparation of Pd-on-Cu nanocrystals supported on reduced graphene oxide for enhanced ethanol electrooxidation", **Electrochimica Acta** v. 132, pp. 551–560, 2014.
- ZHAO, M. et al. "Effect of solution concentration on surface morphology, chemical composition and photoresponse of CuO/Cu₂O composite thin films grown by hydrothermal synthesis", **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** v. 25, n. 11, pp. 4877–4882, 2014.
- 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, n. 20, pp. 6710–6719, 2012.
- ZHU, Y. et al. "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications", **Advanced Materials** v. 22, n. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- ZHU, Y. et al. "Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors", **Carbon** v. 48, n. 7, pp. 2118–2122, 2010.