



**AMANDA CAROLINA SOUZA ANDRADA ANCONI**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS  
EM NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM  
ÓXIDOS DE GRAFENO**

**LAVRAS - MG**

**2018**

**AMANDA CAROLINA SOUZA ANDRADA ANCONI**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM  
NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM ÓXIDOS DE GRAFENO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica para obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

**LAVRAS - MG**

**2018**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Anconi, Amanda Carolina Souza Andrada.

Síntese e aplicação de catalisadores baseados em nanopartículas de ouro suportadas em óxidos de grafeno / Amanda Carolina Souza Andrada Anconi. - 2018.

87 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

.  
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Nanotecnologia em catálise. 2. Óxidos de Grafeno. 3. Catálise. I. Guerreiro, Mário César. II. Título.

**AMANDA CAROLINA SOUZA ANDRADA ANCONI**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM  
NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPOSTADAS EM ÓXIDOS DE GRAFENO**

**SYNTHESIS AND APPLICATION OF CATALYSTS BASED ON GOLD  
NANOPARTICLES SUPPORTED ON GRAPHENE OXIDES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 09 de julho de 2018.

Dr. Jonas Leal Neto – UFLA

Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira – UFSCar

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Orientador

**LAVRAS - MG**

**2018**

*Ao meu amado esposo Cleber, pelo amor e cumplicidade  
À minha mãe Catarina, pelo exemplo de bondade e dignidade.*

*Dedico*

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Departamento de Química (DQI) e à Central e Prospecção em Química (CAPQ) por fornecerem as condições necessárias à realização deste trabalho.

Ao professor e orientador Mário César Guerreiro, por me aceitar no grupo, pela paciência, por todos os ensinamentos e pela amizade.

Aos professores Eduardo Alves (LME - UFLA), Jenaína Soares (DFI - UFLA), Alexandre Cuin (UFJF) e Francisco Nogueira (UFSCar), pelo imprescindível apoio na realização das análises.

Ao meu esposo, amigo e companheiro, Cleber Anconi, pelo incentivo, por todo o carinho, compreensão e amor.

À minha família, Catarina, Aline e Tatiane por todo amor e incentivo.

Aos colegas e técnicos do laboratório, por toda ajuda, e a todos os professores pela nobre ação de compartilhar o conhecimento.

À CAPES, pela concessão da bolsa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela oportunidade de aperfeiçoamento acadêmico.

Muito obrigada.

## RESUMO

Nanopartículas de ouro tem sido amplamente empregadas como catalisadores em reações de oxidação. Sua atividade é fortemente influenciada pelo tamanho das partículas e pela interação destas com o suporte. O óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido são materiais que podem ser utilizados como suporte. Desta forma, o objetivo desse trabalho foi sintetizar e suportar nanopartículas de ouro em óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, em diferentes proporções, e avaliar o potencial catalítico dos materiais. Os suportes foram sintetizados a partir da oxidação e esfoliação do grafite, adotando-se uma modificação do método de Hummers, e as nanopartículas foram sintetizadas pelo método sol-gel. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Microanálise de Dispersão de Raios X (EDS), Espectroscopia UV-vis e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) confirmaram que os processos de oxidação, esfoliação e redução foram bem-sucedidos, bem como a deposição das nanopartículas. O potencial catalítico dos materiais foi avaliado em reações de decomposição do peróxido de hidrogênio e oxidação dos álcoois benzílico e butílico. Os resultados indicaram que os materiais mais ativos na oxidação dos álcoois foram aqueles que apresentavam menor carregamento de ouro e nos quais o óxido de grafeno reduzido foi empregado como suporte.

**Palavras-chave:** Nanotecnologia em catálise, Óxido de grafeno, Catálise

## ABSTRACT

Gold nanoparticles have been widely used as catalysts in oxidation reaction. Their gold nanoparticle activity strongly depends on their size and interaction with support. Graphene oxide and reduced graphene oxide are materials that can be used as support for nanoparticles. In this context, the main goal of the present work was related to the synthesis of gold nanoparticles followed by their accommodation on the surfaces of graphene oxide and reduced graphene oxide. The materials obtained with distinct gold proportions were tested as a catalysts. The supports were synthesized from exfoliation and oxidation of graphite according to modified Hummers method. Gold nanoparticles were obtained through sol-gel method. Exfoliation, oxidation, and nanoparticle deposition was supported by Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared Spectroscopy (IR), X-ray Diffraction (XDR), Raman Spectroscopy, Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Ultraviolet-visible spectroscopy and Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM). The catalyst potential of the materials was investigated for hydrogen peroxide decomposition reactions and for the oxidation of benzyl and butyl alcohol. The experimental information indicates that reduced graphene oxide with lower gold nanoparticle content is more active in the alcohols oxidation.

**Keywords:** Nanotechnology in catalysis, Graphene oxide, Catalysis

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>  | <b>10</b> |
| <b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b>   | <b>11</b> |
| 2.1 Nanotecnologia   | 11        |
| 2.2 Catálise por nanopartículas  | 13        |
| 2.3 Catálise por nanopartículas de ouro  | 17        |
| 2.4 Grafeno  | 19        |
| 2.5 Grafite  | 22        |
| 2.6 Óxidos de grafeno  | 24        |
| 2.6.1 Breve Histórico e Síntese  | 24        |
| 2.6.2 Estrutura e Fórmula Química do OG  | 27        |
| 2.7 Óxido de Grafeno Reduzido  | 29        |
| <b>3 OBJETIVOS</b>   | <b>31</b> |
| <b>4 METODOLOGIA</b>   | <b>31</b> |
| 4.1 Síntese dos materiais  | 31        |
| 4.1.1 Síntese de óxido de grafeno  | 31        |
| 4.1.2 Redução do Óxido de Grafeno  | 32        |
| 4.1.3 Síntese das nanopartículas de ouro suportadas em OG e OGr  | 32        |
| 4.2 Caracterização dos materiais   | 33        |
| 4.2.1 Análise Elementar  | 33        |
| 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)  | 33        |
| 4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (IV)   | 34        |
| 4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)  | 34        |
| 4.2.5 Difração de Raios X (DRX)  | 34        |
| 4.2.6 Espectroscopia Raman   | 34        |
| 4.2.7 Espectroscopia UV-Vis  | 35        |
| 4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) acoplada à Microanálise de dispersão de energia de raios -X (EDS) | 35        |
| 4.3 Testes catalíticos   | 35        |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| 4.3.1      | Decomposição de peróxido de hidrogênio                                  | 35        |
| 4.3.2      | Oxidação do álcool benzílico  | 36        |
| <b>5</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>   | <b>37</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Caracterização dos suportes</b>                                      | <b>37</b> |
| 5.1.1      | Análise Elementar (CHNS)  | 39        |
| 5.1.2      | Microscopia Eletrônica de Varredura                                     | 40        |
| 5.1.3      | Microanálise de dispersão de energia de raios -X (EDS)                  | 42        |
| 5.1.4      | Espectroscopia Vibracional de Infravermelho                             | 43        |
| 5.1.5      | Análise Termogravimétrica – TGA   | 45        |
| 5.1.6      | Difração de Raios X (DRX)   | 49        |
| 5.1.7      | Espectroscopia Raman  | 52        |
| <b>5.2</b> | <b>Caracterização das nanopartículas de ouro suportadas em OG e OGr</b> | <b>58</b> |
| 5.2.1      | Espectroscopia UV-vis   | 59        |
| 5.2.2      | Difração de Raios X (DRX)   | 60        |
| 5.2.3      | Espectroscopia Raman  | 62        |
| 5.2.4      | MEV-FEG/EDS   | 64        |
| <b>5.3</b> | <b>Testes dos materiais em reações de oxidação</b>                      | <b>68</b> |
| 5.3.1      | Decomposição do peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) | 68        |
| 5.3.2      | Oxidações do Álcoois Benzílico e Butílico                               | 72        |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÃO</b>  | <b>75</b> |
| <b>7</b>   | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                                       | <b>76</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a nanotecnologia é uma das áreas científicas que desperta maior interesse de pesquisadores e setores industriais. Neste contexto, as nanopartículas metálicas encontram-se no topo das pesquisas. Isso deve-se, principalmente, às propriedades únicas encontradas em alguns metais levados à nanoescala, o que torna possível sua aplicação em biotecnologia, desenvolvimento de materiais e sensores, entre outros. Na química, o principal emprego da nanotecnologia tem sido a catálise.

Em catálise heterogênea, nanopartículas metálicas apresentam-se como uma das mais promissoras soluções para tornar as reações químicas mais eficientes sob condições brandas, visando a praticidade dos processos, além da redução dos impactos ambientais.

Dentre os metais mais utilizados em catálise, o ouro, um metal nobre e aparentemente pouco reativo, se destaca. Uma consulta à bibliografia mostrou que, nos últimos anos, nanopartículas de ouro foram amplamente empregadas como catalisadores em diversas reações químicas, apresentando elevada atividade e seletividade. A maioria das aplicações destes nanocatalisadores envolve reações de oxidação de compostos orgânicos, que se dá pela formação de radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio. O principal desafio para o sucesso deste tipo de material em catálise consiste na síntese de nanopartículas suficientemente pequenas e na interação favorável destas com o suporte. É desejável, portanto, que o suporte seja capaz de acomodar e imobilizar as nanopartículas evitando assim sua aglomeração.

Nos últimos anos, diversos pesquisadores têm se empenhado em encontrar o suporte ideal, sendo os melhores resultados descritos para materiais nanométricos e ricos em grupos funcionais oxigenados, em especial, hidroxilas. Esta observação torna os óxidos de grafeno excelentes alternativas para a deposição de nanopartículas de ouro, uma vez que se encontram na escala de tamanho requerida e sua superfície é rica em grupos oxigenados, em sua maioria, hidroxilas.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho centrou-se na síntese de catalisadores baseados em nanopartículas de ouro suportadas em óxidos de grafeno. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas e seu desempenho frente a reações de oxidação foi avaliado.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia tem sido aplicada às diversas áreas da ciência desde os tempos mais remotos, ainda que não fosse conhecida com tal denominação. Dados históricos revelam que desde 4000 a.C. os egípcios já produziam nanopartículas de ouro em busca do elixir da juventude. Por volta de 2000 a.C., os chineses utilizavam nanopartículas de carvão na produção do nanquim, uma tinta utilizada na escrita e em desenhos. Vários séculos mais tarde, na era medieval, as nanopartículas de ouro foram amplamente empregadas na decoração de vitrais das catedrais europeias, dando a estes materiais uma coloração levemente rosada (Klabunde e Richards, 2009; Ferreira e Rangel, 2009)

Um exemplo clássico do fascínio provocado pelas nanopartículas de ouro na antiguidade é o famoso cálice de Lycurgus (Figura 1), um artefato produzido pelos gregos no século IV d.C., impregnado com nanopartículas de ouro e prata embebidas em vidro. Esses metais em nanoescala dão ao objeto uma interessante característica óptica, ocasionada pela interação das nanopartículas com a luz. Tal fenômeno, conhecido como ressonância de plasmons de superfície é responsável pela mudança de coloração do objeto dependendo da forma como a luz é direcionada a ele (Freestone, et al., 2007).

Figura 1: Cálice de Lycurgus – à esquerda, a luz é refletida; à direita a luz é transmitida.



Fonte: *British Museum collection collection.*

Apesar do extenso uso das nanopartículas, o assunto despertou pouco ou nenhum interesse dos estudiosos. Somente em 1857 o cientista britânico Michael Faraday interessou-se pelos materiais em nanoescala, sendo o primeiro a desenvolver um método de síntese de nanopartículas para posterior observação de suas propriedades ópticas (Faraday, 1857).

Um século mais tarde, em 1959, falou-se em nanotecnologia pela primeira vez, quando o físico norte-americano Richard Feynman, em sua palestra "*There's plenty of room at the bottom*" no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech), instigou os espectadores com a ideia de escrever toda a enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete. Para isso, a matéria deveria ser manipulada na escala de átomos e moléculas individuais. As previsões de Feynman nesta palestra incluíram a miniaturização de dispositivos de armazenamento de informação e o desenvolvimento de microscópios com poder de resolução ao nível atômico (Feynman, 1959). Contudo, o termo "Nanotecnologia" só foi concebido, de fato, em 1974, pelo pesquisador japonês Norio Taniguchi, da universidade de Tóquio, sendo usado para descrever um novo tipo de tecnologia constituída de sistemas físicos que produziam informação científica em escala nanométrica ( $10^{-9}$ m), com comprimentos que não excediam 100 nm (Taniguchi, 1974). Anos mais tarde, em 1981, Gerd Bering e Heinrich Rohrer, dois cientistas do Laboratório da IBM, em Zurique, criaram o microscópio de tunelamento com o objetivo de incentivar e promover a nanotecnologia. Este microscópio era avançadíssimo para a época, uma vez que permitia a visualização de átomos e moléculas individuais (Klabunde e Richards, 2009, Martins e Trindade, 2012). Desde então, os estudos nesta área têm avançado de maneira extraordinária, buscando-se o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas e aplicações que envolvem todas as áreas da ciência, desde a engenharia genética até o desenvolvimento de nanoprocessadores.

Observando-se as dimensões (até 100 nm), a catálise pode ser vista como a área mais antiga da nanotecnologia, se considerarmos que a escala nanométrica representa, por exemplo, o tamanho de um cristal de metal nobre disperso, a dimensão da cavidade de uma zeólita e do sítio ativo de uma enzima (Ferreira e Rangel, 2009). Entretanto, somente nas últimas décadas materiais nanoestruturados têm sido sintetizados visando explorar suas propriedades para uso como catalisadores. Dentre estes materiais destacam-se as nanopartículas de metais nobres, que desempenham um importante papel como catalisadores em reações químicas de interesse

industrial e ambiental. Sua atividade se deve à elevada área superficial, o que permite maior contato com os reagentes; e à facilidade de separação do meio reacional (Ribeiro e Souza, 2011).

## **2.2 Catálise por nanopartículas**

Atualmente, a catálise é um dos pilares de sustentação da vida moderna envolvendo um grande número de processos químicos essenciais à manutenção do estilo de vida adotado pela sociedade. Dos variados campos da indústria química que empregam catalisadores em seus principais processos, merecem destaque a produção de combustíveis e biocombustíveis, fertilizantes, fibras, polímeros e fármacos. No setor ambiental, os catalisadores são comumente empregados no controle de emissões poluentes e na degradação resíduos contaminantes.

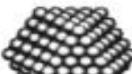
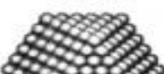
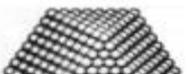
Tradicionalmente, existem dois tipos de catálise: a homogênea, na qual os reagentes e o catalisador estão dispersos em uma única fase; e a heterogênea, na qual os reagentes e o catalisador estão em fases diferentes, sendo o catalisador geralmente sólido e os reagentes e produtos líquidos ou gasosos. A catálise homogênea apresenta elevada seletividade e atividade. Isso é justificado pela disponibilidade de todos os sítios catalíticos, que estão em sua totalidade acessíveis aos reagentes, uma vez que o catalisador está solubilizado no meio reacional. No entanto, a dificuldade de separação do catalisador do produto final constitui-se como uma limitação ao processo. Por sua vez, os catalisadores heterogêneos exibem, em geral, menor atividade, uma vez que essencialmente os sítios presentes na superfície do sólido estão acessíveis aos reagentes. Entretanto, a grande vantagem deste tipo de processo consiste na facilidade de separação do meio reacional (Ribeiro e Souza, 2011).

A catálise por nanopartículas estabelece uma ponte entre a catálise homogênea e a heterogênea, permitindo combinar as vantagens de ambas. Por apresentarem elevada área superficial, os nanocatalisadores permitem o maior contato entre os reagentes e a superfície do sólido, ocasionando um aumento significativo da atividade catalítica. Além disso, podem ser facilmente removidos do meio reacional devido à sua insolubilidade (Ferreira e Rangel, 2009; Ribeiro e Souza, 2011).

O termo nanocatalisador não se aplica simplesmente ao fenômeno da catálise, que intrinsecamente ocorre em nanoescala. Ele se refere às alterações nas propriedades dos catalisadores, que variam em função do tamanho. Tipicamente, os nanocatalisadores possuem pelo menos uma dimensão em nanoescala, e sua atuação na reação depende criticamente deste fator. Desta forma, a catálise por nanopartículas envolve o desenvolvimento de catalisadores com propriedades únicas, distintas daquelas observadas para *bulk* dos metais correspondentes. Tais propriedades só existem quando o material se encontra em escala nanométrica e estão associadas à efeitos de superfície e efeitos eletrônicos (Freakley, 2015).

O efeito de superfície está relacionado ao fato de que a diminuição do tamanho das partículas leva ao aumento da fração de átomos situados na superfície da mesma, resultando no aumento de sua área (Ribeiro e Souza, 2011; Martins e Trindade, 2012). Na Tabela 1 é apresentada a porcentagem de átomos na superfície em relação ao número total de átomos e, portanto, ao tamanho das nanopartículas. A variação no tamanho da partícula, promove, ainda, mudanças na proporção de átomos situados nas faces e arestas, o que pode provocar alterações na estrutura cristalina e, conseqüentemente, na atividade do catalisador (Ferreira e Rangel, 2009; Brodersen, et al, 2011).

Tabela 1: Relação entre o número total de átomos e o percentual de átomos na Superfície das nanopartículas.

|   | Número total de átomos | % de átomos na superfície |
|---|------------------------|---------------------------|
|  | 13                     | 92                        |
|  | 55                     | 76                        |
|  | 147                    | 63                        |
|  | 309                    | 52                        |
|  | 561                    | 45                        |
|  | 1415                   | 35                        |

Fonte: Adaptada de Klabunde e Richards (2009).

De acordo com Brodersen e colaboradores (2011), nanopartículas menores apresentam proporcionalmente mais átomos em cantos, com baixo número de coordenação. No caso de metais nobres em nanoescala, estes átomos são responsáveis pela reatividade. À medida que o tamanho das partículas é aumentado, estes átomos de baixa coordenação aparecem em menor proporção, o que torna o metal inativo (Brodersen, et al., 2011).

O efeito eletrônico refere-se às variações na estrutura eletrônica dos materiais em função do tamanho das partículas. Um átomo possui níveis energéticos discretos, e como consequência disso, a energia dos elétrons é quantizada. Nos sólidos macrométricos, os átomos estão próximos uns aos outros e os elétrons de um átomo são influenciados pelos núcleos e elétrons dos átomos adjacentes. Devido a esta influência, cada estado atômico distinto pode se dividir em uma série de estados eletrônicos que se encontram próximos uns aos outros, formando as bandas de condução e de valência. Para materiais de dimensões nanométricas, à medida que o

tamanho da partícula é reduzido, a estrutura de bandas desaparece, dando aos materiais propriedades únicas, que podem ser ajustadas de acordo com o tamanho das partículas (Ribeiro e Souza, 2011; Ferreira e Rangel, 2009, Martins e Trindade, 2012). Ambos os efeitos acima descritos fazem do tamanho e da forma fatores que influenciam diretamente a atividade dos nanocatalisadores.

É importante ressaltar que existem reações sensíveis e insensíveis à estrutura do catalisador. As reações sensíveis são aquelas nas quais a taxa de reação por sítio ativo (TOF, frequência de ciclos ou *Turnover Frequency*) varia com o tamanho da partícula. Essa variação pode ser direta, ou seja, a TOF diminui com a redução do tamanho das partículas, sendo então as partículas maiores mais ativas; ou indiretas, que ocorre quando a TOF aumenta com o decréscimo do tamanho das partículas, sendo as partículas menores mais ativas. As reações cuja variação é direta requerem sítios adjacentes ou situados em faces planas. Já as reações em que a variação é indireta os sítios ativos são de baixa coordenação e estão presentes nas extremidades (bordas) das nanopartículas, sendo mais significativos em nanopartículas menores. As reações de maior interesse em catálise por nanopartículas são aquelas que apresentam uma relação indireta da TOF com o tamanho (Panigrahi, et al.;2007; Ribeiro e Souza, 2011, Stratakis e Garcia 2012).

Os nanocatalisadores mais estudados atualmente são aqueles constituídos de metais nobres, com destaque para o ouro, um metal aparentemente pouco reativo. Quando levado à escala nanométrica, o ouro apresenta elevada atividade, estabilidade e alto potencial de oxidação, o que torna possível sua atuação sob condições brandas, aumentando a praticidade e reduzindo os impactos ambientais. As nanopartículas de ouro têm sido consideradas umas das mais promissoras aplicações da nanotecnologia em catálise, sendo empregadas em reações de adição, alquilação, oxidação, ciclização, rearranjos, síntese de hidrogênio e produção de sensores (Thompson, 2007; Corma e Garcia, 2008; Zang, et al., 2012; Stratakis e Garcia 2012; Priyadarshini e Pradhan, 2017).

### 2.3 Catálise por nanopartículas de ouro

Símbolo de poder e riqueza desde a era dos antigos impérios egípcios, o ouro foi considerado cataliticamente inerte até o final da década de 1980, quando Haruta e colaboradores (1989), demonstraram que nanopartículas de ouro com diâmetros menores que 10nm, dispersas sobre um suporte óxido, apresentavam atividade em reações de oxidação (Haruta, et al., 1989). Com o aperfeiçoamento das técnicas de síntese tornou-se possível a produção de nanopartículas com diâmetro médio variando entre 1 e 10nm, o que proporcionou avanços significativos em termos atividade e seletividade (Freakley, et al., 2015).

Em geral, um catalisador de ouro é constituído de nanopartículas de variadas formas e tamanhos, dispersas sobre o suporte. De fato, a atividade catalítica destes materiais relaciona-se inversamente com o tamanho da partícula, no entanto, muitos estudos atribuem o aumento da atividade à presença de diferentes espécies, tais como agregados aniônicos, catiônicos ou metálicos do elemento; conjunto de sítios metálicos parcialmente oxidados; átomos de ouro na interface com o suporte; átomos de ouro na superfície da nanopartícula e átomos metálicos de baixa coordenação (Ferreira e Rangel, 2009; Brodersen, et al, 2011).

Já está bem estabelecido que método de obtenção das nanopartículas, bem como a natureza do material utilizado como suporte e as propriedades da interface metal-suporte, apresentam considerável influência no tamanho das partículas geradas. Dessa forma, a escolha do método de preparação deve ser criteriosa, sendo necessário considerar o tipo de suporte utilizado e a finalidade do catalisador.

A preparação de nanopartículas de ouro pode ser realizada por numerosos métodos físicos e químicos. Em geral, os procedimentos químicos começam com uma reação de redução, que fornece átomos do metal em uma suspensão coloidal, seguida da agregação controlada desses átomos em partículas (Corma e Garcia, 2008, Polte, 2015). O sol-gel é um dos métodos mais conhecidos, e consiste no preparo de soluções aquosas de um sal precursor do metal, que é então reduzido pela adição de um agente redutor como boroidreto de sódio, ácido ascórbico, ou citrato trissódico, formando um colóide. Esse procedimento é realizado na presença de um agente estabilizante (polímeros como: álcool polivinílico (PVA) ou polivinil pirrolidona (PVP)), que é adsorvido na superfície das nanopartículas fornecendo uma estabilização estereo espacial.

Isso influencia o comportamento de agregação dos *clusters* tornando possível o controle de seu tamanho (Park, et. al., 2007, Panigrahi et al., 2007). Após redução, o suporte é adicionado ao colóide, que sofre agitação até a completa adsorção das partículas.

Nanopartículas de ouro são frequentemente empregadas como catalisadores em reações de oxidação. Nestes casos, os suportes mais utilizados são formados por óxidos que apresentam mobilidade do oxigênio, como CeO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>. Esses, em geral, proporcionam melhores resultados do que óxidos irredutíveis (como SiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), uma vez que o oxigênio do suporte pode participar da reação (Corma e Garcia, 2008; Mokhtary, 2016).

Uma das reações de oxidação de compostos orgânicos mais conhecidas é o processo Fenton, que recebe este nome em homenagem ao químico britânico Henry John Horstman Fenton que, em 1894, observou a oxidação do ácido tartárico em presença de íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) e peróxido de hidrogênio (Fenton, 1984). A descoberta foi ao acaso e o mecanismo da reação era desconhecido por Fenton. Somente na década de 1930 os químicos Fritz Haber e Joseph Weiss discutiram a formação de radicais hidroxila a partir da reação, que seriam, então, responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos (Haber e Weiss, 1934). Atualmente, sabe-se que o mecanismo geral do processo envolve duas etapas. Na primeira, um conjunto de reações cíclicas, que utilizam íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> como catalisadores, promovem a formação de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Na segunda etapa, esses radicais atacam as moléculas orgânicas levando à sua degradação parcial ou completa (mineralização) (Kremer, 1999; Navalon et al., 2011).

Recentemente, Navalon e colaboradores (2010), estudaram a oxidação do fenol por nanopartículas de ouro (~10 nm), suportadas em nanopartículas de diamante funcionalizadas com hidroxilas, no que é descrito pelos autores como “um novo tipo de catalisador Fenton”. Estudos realizados por Dominguez e colaboradores (2014) propõem para a reação, o mecanismo mostrado nas Equações 1 e 2.



O processo consiste nas seguintes etapas: (i) adsorção de ambos, fenol e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na interface suporte/ouro; (ii) produção de radicais  $\cdot\text{OH}$  e  $\cdot\text{OOH}$  na superfície do ouro, o que também pode ocorrer na superfície do suporte e (iii) reações entre fenol e  $\cdot\text{OH}$  na superfície do ouro. Além disso, radicais  $\cdot\text{OH}$  são liberados na fase líquida onde reagem com fenol em solução. A recombinação de espécies radicalares pode ocorrer, produzindo  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Domínguez, et al, 2014; Quintanilla, et al., 2012). O tamanho reduzido do suporte e a presença das hidroxilas foi um ponto crucial para a elevada atividade do material (99% de conversão). De acordo com os autores, as nanopartículas de ouro são ancoradas às hidroxilas, o que melhora sua dispersão e dificulta a aglomeração (Navalon, et al., 2010).

O grafeno oxidado ou óxido de grafeno (OG), um dos materiais mais interessantes e mais estudado nos últimos anos, pode ser empregado como suporte para nanopartículas de ouro. Isso porque este material atende aos requisitos de tamanho e funcionalização, uma vez que sua superfície é, em sua maioria, recoberta por grupos hidroxila.

## 2.4 Grafeno

Materiais baseados em carbono são conhecidos pela humanidade desde a Pré-História, quando o homem já utilizava o carvão para desenhar em cavernas. No entanto, estudos científicos envolvendo estruturas baseadas neste elemento só tiveram início no século XIX.

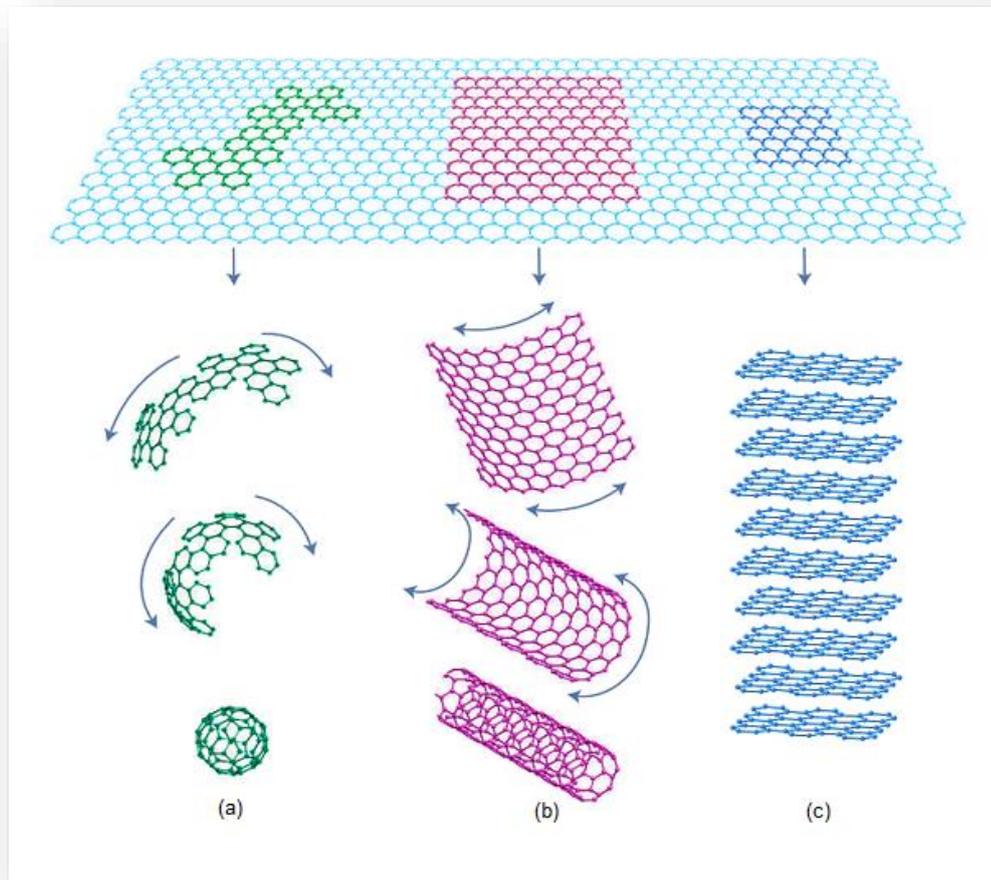
Em 1895, o químico estadunidense Edward Goodrich Acheson descobriu, acidentalmente, uma forma de se obter grafite sintético (Acheson, 1896), voltando os olhares da comunidade científica para o estudo deste tipo de material. Um século mais tarde, a descoberta dos fulerenos (Kroto et al., 1985) e dos nanotubos (Iijima, 1991) alavancaram os estudos na área, dando a Richard Smalley, Rice Robert Curl e Harold Walter Kroto o Prêmio Nobel de Química de 1996 (Shenderova et al, 2002).

Atualmente, grande parte da discussão sobre as perspectivas da nanotecnologia ainda está centrada nas estruturas de carbono. Inegavelmente, essa popularidade deve-se às descobertas acima citadas, entretanto, são outros membros da família desses materiais que têm atraído atenção. Para entender este panorama é importante ressaltar que, ainda que grafite, fulerenos e nanotubos tenham a mesma composição química, a diferença na organização de

seus átomos, sua distribuição eletrônica e dimensionalidade das estruturas, conferem a estes materiais diferentes propriedades. De todas essas características, a dimensionalidade pode ser considerada uma das mais importantes, uma vez que pode mudar drasticamente as propriedades dos materiais (Dresselhaus et al., 1996; Dresselhaus et al., 2007). Embora estruturas em 1D e 3D sejam comumente documentadas, a dimensionalidade 2D é dificilmente encontrada entre os cristais conhecidos.

O grafeno, um exemplo de material 2D, é uma forma alotrópica cristalina do carbono composta por uma monocamada plana com cerca de 0,4 nm de espessura. Os átomos de carbono, hibridizados em  $sp^2$ , estão organizados em uma rede hexagonal, cujo comprimento da ligação é de 0,142 nm (RAO et al., 2009; Dresselhaus et al., 2010). Este é o primeiro material 2D verdadeiramente cristalino e é o bloco de construção para alótropos de carbono de outras dimensionalidades, conforme ilustrado na Figura 2 (Geim e Novoselov, 2007; Novoselov, et al., 2005).

Figura 2: (a) Grafeno embrulhado formando fulerenos (0D); (b) enrolado em nanotubos (1D); (c) empilhado para formar grafite (3D).



Fonte: Adaptado de Novoselov e Geim (2007).

O grafeno começou a ser estudado teoricamente no final da década de 1930 (Peierls, 1935; Landau, 1937; Wallace, 1947). Desde então, sua estrutura foi amplamente usada para investigar as propriedades de materiais baseados em carbono.

Durante décadas houve um consenso de que o grafeno isolado era termodinamicamente instável quando comparado a estruturas enroladas. Aliada a isso, a enorme dificuldade experimental no isolamento de camadas suficientemente grandes, que permitissem identificar, caracterizar e verificar suas propriedades, levou os cientistas a afirmarem que o grafeno não existia na forma isolada, e a obtenção de camadas únicas chegou a ser considerada impossível (Peierls, 1935; Landau, 1937).

Entretanto, a comunidade científica foi surpreendida pelos trabalhos desenvolvidos por um grupo de pesquisadores da Universidade de Manchester, publicado entre 2004 e 2007 (Novoselov, et al., 2004; Novoselov, et al., 2005; Geim e Novoselov, 2007). Os autores tiveram sucesso em produzir, isolar, identificar e caracterizar o grafeno, utilizando um método de esfoliação mecânica simples para extrair finas camadas de um cristal de grafite. Estes trabalhos renderam a Andre Geim e Konstantin Novoselov o Prêmio Nobel de Física de 2010.

Após sua descoberta, em 2004, a “corrida de ouro” do grafeno começou, e uma nova era de pesquisas para o desenvolvimento de materiais teve início. Nos estudos mais recentes o grafeno tem recebido enorme atenção da comunidade científica, devido a suas excepcionais propriedades eletrônicas, térmicas, mecânicas e ópticas. É o material mais leve que se tem conhecimento e substancialmente mais forte que o aço, porém muito elástico. Apresenta elevadas condutividade térmica, devido à forte ligação covalente C-C; e elétrica, devido ao *gap* nulo. É quase transparente, absorvendo apenas 2,3% da intensidade da luz, independente do comprimento de onda no domínio óptico, portanto, sua suspensão é incolor (Graphene, 2010; ZHU et al., 2010).

Existem diversos métodos para a obtenção de grafeno, sendo os mais utilizados atualmente, a deposição química em fase vapor, a esfoliação micromecânica e a esfoliação química em fase líquida (ZHU et al., 2010). Recentemente, após o isolamento do grafeno e a descoberta de suas extraordinárias propriedades, a oxidação e esfoliação química chegou a ser considerada uma alternativa razoável para a obtenção de grafeno em grande escala a um baixo custo (Ruoff, 2008). Contudo, como demonstrado por estudos teóricos e conforme observações experimentais, a redução completa para gerar grafeno parece não ser termodinamicamente favorável. Devido a este fato os derivados de grafeno têm sido amplamente estudados. Dentre eles, destaca-se o óxido de grafeno, obtido por meio da esfoliação química do grafite.

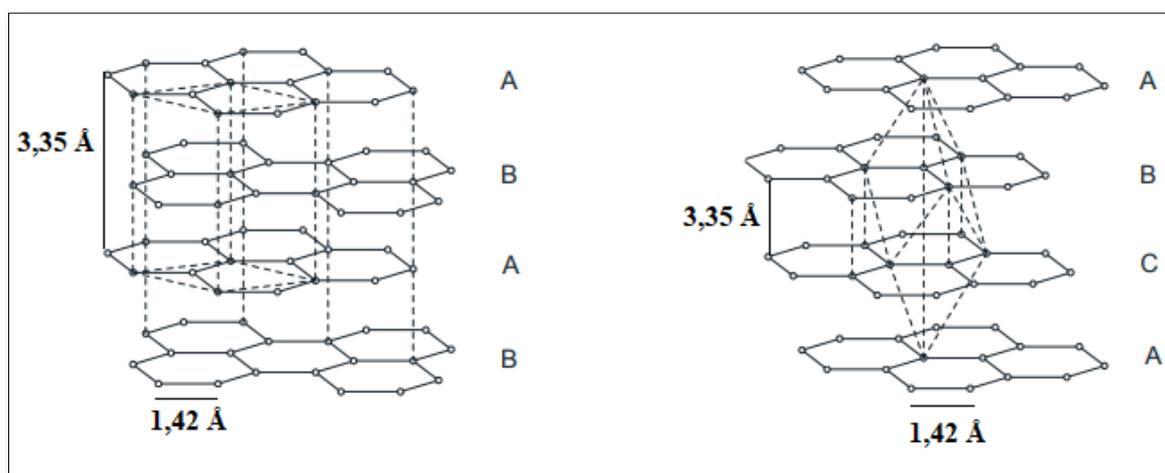
## 2.5 Grafite

O grafite é o alótropo do carbono mais comum. Sua estrutura é do tipo lamelar, com camadas de grafeno que formam ligações fortes no plano, e são empilhadas formando as fases

hexagonal e romboédrica. Tais configurações são mantidas por interações do tipo Van der Waals, produzidas por elétrons  $\pi$  deslocalizados (Dresselhaus e Dresselhaus, 2002; Chung, 2002).

Em geral, ambas as fases romboédrica e hexagonal coexistem no sólido, e se diferenciam na sequência de empilhamento dos planos basais. A fase hexagonal apresenta a sequência ABAB..., enquanto a romboédrica apresenta a sequência do tipo ABCABC..., conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Estrutura cristalina do grafite. À esquerda hexagonal e à direita romboédrica.



Fonte: Adaptado de Zhang e Wang (2017)

Devido à sua natureza anisotrópica, o grafite pode sofrer reações químicas permitindo que átomos ou moléculas sejam inseridos entre suas camadas, formando Compostos de Intercalação de Grafite (*Graphite Intercalation Compounds* GICs) (Chung, 2002). Durante a formação dos GICs a estrutura do grafite é mantida, mas as camadas de grafeno são afastadas de forma que o espaçamento entre as lamelas passa a ser maior. A remoção dos intercalantes, é chamada de esfoliação (Dresselhaus e Dresselhaus, 2002; Vicilius, 2003).

A esfoliação do grafite torna possível a extração de folhas de grafeno deste material. Este processo pode ser realizado por via química e mecânica. No processo químico, o grafite é oxidado a óxido de grafite pela inserção de grupos oxigenados entre suas camadas. Os grupos oxigenados inseridos na estrutura do grafite permitem a separação das camadas por simples

agitação ou sonicação (Dreyer, et al., 2010; Dimiev e Tour, 2014). Se a esfoliação produz estruturas com poucas camadas (1 a 4), essas folhas são chamadas óxido de grafeno (OG) (Garg, et al., 2015). Os grupos oxigenados podem ser parcialmente removidos por um processo de redução e o material passa a ser chamado óxido de grafeno reduzido (OGr) (Pei e Cheng, 2012; Chua e Pumera, 2014; Gao, et al., 2015).

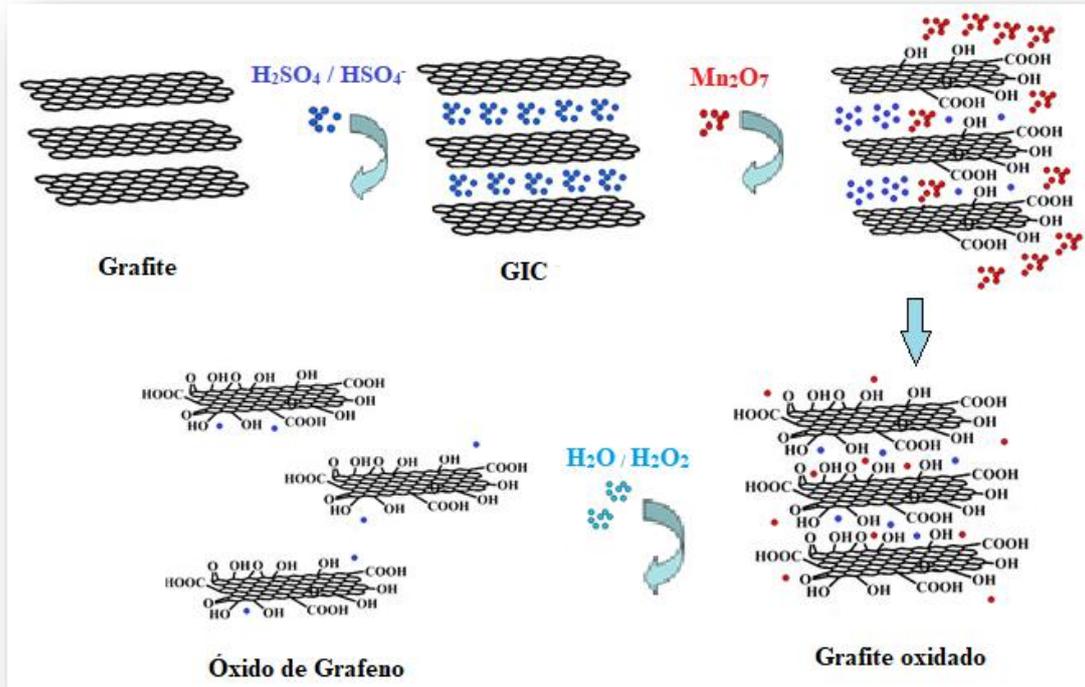
## **2.6 Óxidos de grafeno**

### **2.6.1 Breve Histórico e Síntese**

Embora o óxido de grafite seja conhecido há mais de 150 anos, somente nos últimos anos suas camadas individuais, os óxidos de grafeno (OGs), têm sido investigadas.

O óxido de grafite, ou grafite ácido, como era conhecido na época, foi obtido pela primeira vez em 1860, por meio da reação do grafite com clorato de potássio e ácido nítrico concentrado (Brodie, 1860). Em 1958 William Hummers e Richard Offeman demonstraram que o óxido poderia ser obtido a partir da reação com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ), reduzindo assim o tempo de preparo de dias para menos de duas horas (Hummers e Offman, 1958). Desde de sua publicação, a metodologia apresentou inúmeras modificações, mas pode ser compreendida, de forma genérica, a partir das três etapas principais que descrevem o processo esquematizado na Figura 4.

Figura 4: Esquema ilustrando a formação do OG a partir do grafite.



Fonte: Do autor (2018).

A primeira etapa envolve a formação do GIC, pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e  $\text{KNO}_3$  ao grafite puro (Dimiev e Tour, 2014; Gao, et al., 2015). Neste estágio, as galerias interlamelares do grafite são intimamente embaladas com moléculas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e íons  $\text{HSO}_4^-$ , que são responsáveis pelo aumento da distância interlamelar (Dimiev et al., 2013). O papel de sais de nitrato é questionável. Acredita-se que estes facilitam a expansão do grafite e a inserção dos reagentes responsáveis pela oxidação (Pastor et al., 2015; Chowdhury et al., 2014). Porém, estudos recentes comprovam que a ausência do sal não interfere significativamente na formação do produto (Morimoto, et al., 2017).

Em seguida, ocorre a conversão do GIC em grafite oxidado pela adição de  $\text{KMnO}_4$ . Durante esta etapa ocorre a formação da espécie responsável pela oxidação, o heptóxido de dimanganês ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), conforme as Equações 3 e 4 (Dreyer, et al., 2010; Morimoto, et al., 2017).



Para se difundir entre as camadas de grafeno, o agente oxidante precisa substituir as moléculas intercalantes existentes ou se inserir entre elas. Desta forma, a conversão do GIC em óxido de grafite é um processo lento e determinante para o sucesso da oxidação (Dimiev e Tour, 2014). Inicialmente, a espécie oxidantes ataca as extremidades do grafite expandido, formando os grupos fenólicos e rompendo as duplas ligações. Juntos, estes processos levarão à formação grupos carboxílicos (Abd-Elhamid, et al., 2018). Assim que o agente oxidante se difunde entre as camadas de grafeno, reage rapidamente com os átomos de carbono próximos formando os grupos hidroxilas e epóxido (Dimiev e Tour, 2014; Abd-Elhamid, et al., 2018) e a estrutura do grafite torna-se completamente desordenada, uma vez que ligações  $\text{sp}^2$  são rompidas, formando carbonos tetraédricos ( $\text{sp}^3$ ) para a inserção dos grupos oxigenados (Morimoto, et al., 2017).

A presença dos grupos oxigenados faz com que o grafite apresente um caráter hidrofílico o que torna possível sua esfoliação para obtenção de camadas isoladas. Desta forma, a terceira etapa da reação baseia-se na conversão do óxido de grafite em óxido de grafeno pela adição de água, promovendo a separação das camadas para formar as folhas de OG (Dreyer, et al., 2010; Dimiev e Tour, 2014). A água também é responsável por terminar a reação de oxidação, graças à degradação da espécie oxidante (Morimoto, et al., 2017), e por facilitar a remoção dos intercalantes (Dimiev e Tour, 2014). Após essa etapa, ocorre a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que reage com o excesso de permanganato remanescente na solução (Equação 5) (Dreyer, et al., 2010; Dimiev e Tour, 2014).



Durante o processo de esfoliação, as monocamadas se separam umas das outras, no entanto, algumas folhas de grafeno tendem a formar aglomerados irreversíveis, e alguns dos sedimentos obtidos consistem em folhas multicamadas enroladas como nanopergaminhos (Shioyama, 2001, Vicilius, 2003; Li, et al., 2008), conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Intercalação e exfoliação química do grafite.

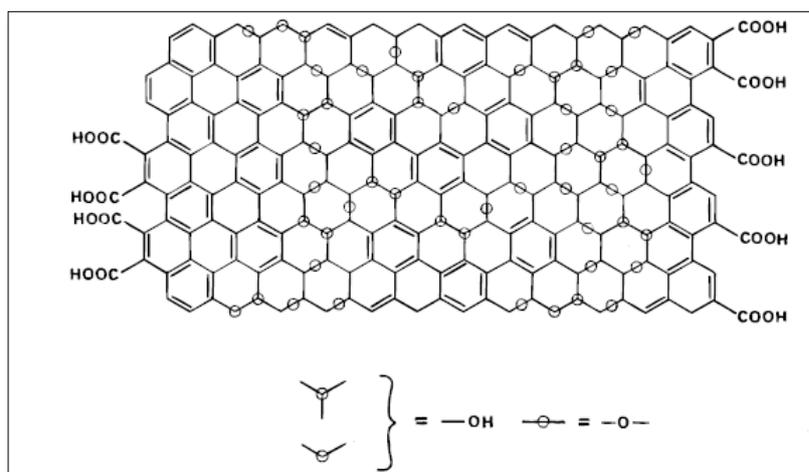


Fonte: Adaptado de Vicilius (2003)

### 2.6.2 Estrutura e Fórmula Química do OG

Atualmente, já está bem estabelecido que os OGs são constituídos de grupos funcionais oxigenados, tais como hidroxilas, epóxidos e ácidos carboxílicos, entretanto, sua estrutura ainda não é completamente conhecida. A dificuldade em sua determinação exata consiste no fato de que, além de ser um material amorfo, as variações nas rotas de síntese resultam em amostras com diferentes estruturas (Dreyer, et al., 2009; Chua e Pumera, 2014; Gao, et al., 2015). Ao longo dos anos, vários modelos estruturais foram propostos para descrever a estrutura do OG. Atualmente, o modelo mais aceito é o de Lerf-Klinowski (Figura 6). Neste modelo, a folha de OG possui grupos hidroxila e epóxido perpendiculares ao plano de carbono e grupos carbonila, majoritariamente na forma de ácidos carboxílicos, nas extremidades (Lerf, et al., 1998).

Figura 6: Modelo proposto por Lerf-Klinowski para estrutura de OG.

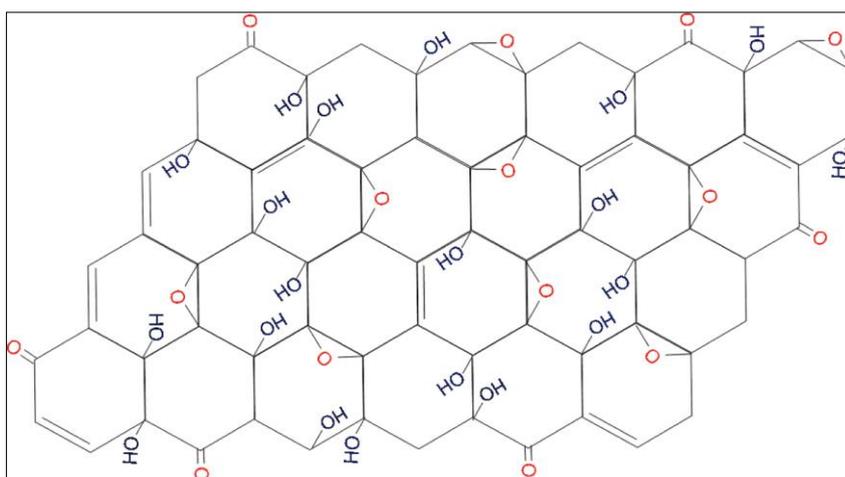


Fonte: Lerf, et al. (1998).

De acordo com os autores, o OG é constituído por "ilhas" aromáticas de tamanho variável que não foram oxidadas, separadas umas das outras por anéis alifáticos de seis membros contendo ligações duplas e os grupos oxigenados. Os grupos funcionais encontram-se acima e abaixo da grade de carbono, formando camadas de átomos de oxigênio de concentração variável, cuja estequiometria varia com o tipo de grafite utilizado e com a metodologia empregada na oxidação (He, et al., 1998). A estrutura deve ser levemente distorcida pelos carbonos tetragonais ligados aos grupos OH (Lerf, et al, 1998; He, et al., 1998).

Estudos recentes questionam este modelo, sugerindo que o OG é formado por regiões amorfas e cristalina (Dave, et al., 2016), com hidroxila e epóxidos, porém as extremidades são decoradas por cetonas, e não grupos carboxílicos (Lee, et al., 2010). Este modelo é apresentado na Figura 7.

Figura 7: Modelo proposto por Lee onde grupos carboxílicos são substituídos por cetonas.



Fonte: Lee, et al. (2010)

Assim como a estrutura, a fórmula química do OG também é afetada pelo método de síntese, sendo também difícil de ser determinada. Estudos realizados por Boukhvalov e Katsnelson (2008) mostram que durante a funcionalização do grafeno com grupos hidroxila e epóxidos, o comprimento das ligações entre os átomos de carbono cresce a partir do valor padrão do grafeno (0,142 nm) para o valor padrão para o diamante (0,154 nm) que corresponde

à transição da hibridização  $sp^2$  para  $sp^3$ , à medida que ocorre um aumento de 25% para 75% de recobrimento. Para um recobrimento de 100% a distância de ligação torna-se maior do que aquela encontrada para ligações  $sp^3$ , o que indica uma situação próxima a um rompimento da ligação, levando à quebra da folha de grafeno (Boukhvalov e Katsnelson, 2008). Isso indica que o recobrimento de 100% não é uma situação favorável. Os autores também estudaram a energia de formação das ligações, e mostraram que esta é mínima quando 75% da superfície é recoberta, que deve corresponder, portanto, à configuração mais ideal. Com base nesses resultados as fórmulas mínimas para o GO com 25%, 50% e 75% de recobrimento foram  $C_8(OH)_2$ ,  $C_8(OH)_2O$  e  $C_8(OH)_4O$ , respectivamente (Boukhvalov e Katsnelson, 2008).

As fórmulas mínimas descritas acima sugerem que pelo menos  $\frac{1}{4}$  das ligações carbono-carbono são duplas, com hibridização  $sp^2$ , enquanto as demais são ligações simples, com carbonos hibridizados em  $sp^3$ . A formação do OGr, por meio da redução do OG, pode restaurar as ligações  $sp^2$  e a estrutura conjugada das folhas de grafeno (Pei, et al., 2012).

## 2.7 Óxido de Grafeno Reduzido

Uma das características que tornam o OG um material versátil é a possibilidade de redução para formar o OGr. Durante este processo, os grupos oxigenados são removidos, restaurando as ligações  $sp^2$  (Pei, et al., 2012).

Inicialmente, o principal objetivo na redução do OG centrou-se na obtenção de grafeno em larga escala (Rouff, 2008; Chua e Pumera, 2013). No entanto, estudos recentes mostram que, apesar de ser relativamente fácil a redução do OG de 75% para 6,25%, uma redução maior é termodinamicamente desfavorável, tornando o processo praticamente impossível (Boukhvalov e Katsnelson, 2008).

Em geral, o OGr é muito semelhante ao grafeno, diferenciando-se apenas pela presença de alguns grupos oxigenados remanescentes na estrutura. No que concerne ao número de camadas, determinou-se que estruturas com poucas camadas ( $<10$ ) são consideradas cristais 2D, ou simplesmente grafenos, enquanto estruturas contendo entre 10 e 100 camadas devem ser consideradas filmes finos de grafite, um material 3D (Geim e Novoselov, 2007; Partoens e Peeters, 2006). Durante o processo de redução, alterações físicas podem ser observadas no OG,

que passa de um filme marrom para um pó preto finamente dividido. Além disso, o material, inicialmente hidrofílico, passa a assumir um caráter hidrofóbico, devido a remoção dos grupos oxigenados (Chua e Pumera, 2014).

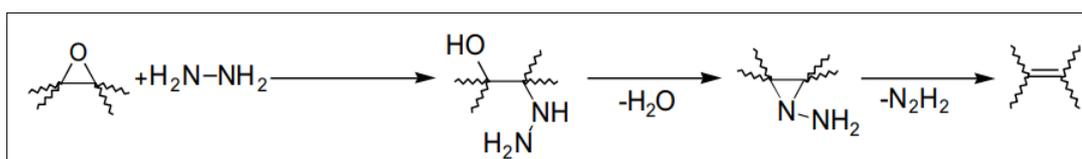
Diversos métodos de redução do OG têm sido estudados, sendo os mais utilizados aqueles que envolvem tratamento térmico (redução térmica) ou agentes químicos redutores (redução química) (Singh, et al., 2011).

Na redução térmica, o OG é submetido a uma rápida variação de temperatura - até cerca de 1000°C - que decompõe os grupos funcionais. Os gases desta decomposição (CO e CO<sub>2</sub>) criam uma elevada pressão nos espaços interlamelares, levando à separação das camadas de grafeno. Todos os grupos funcionais presentes na estrutura do OG são afetados, no entanto, alguns grupos permanecem na estrutura, fazendo com que a redução não seja completa (Singh, et al., 2011; Pei, et al., 2012).

Em 1963 Brauer observou a redução do óxido de grafite com os reagentes químicos hidrazina, hidroxilamina, ácido iodídrico, íons ferro (II) e estanho (II) (Brauer, 1963). Esse conhecimento foi facilmente transferido para a redução do OG, uma vez que ambos se diferenciam apenas pelo número de camadas empilhadas. Atualmente mais de 50 tipos de agentes redutores já foram descritos para essa finalidade. (Chua e Pumera, 2014).

Como a redução química pode ocorrer a partir de diferentes agentes redutores, a composição dos produtos formados pode ser bastante variada. Os processos mais usuais atualmente, empregam hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) e borohidretos (BH<sub>4</sub><sup>-</sup>) como agentes redutores. Na redução com hidrazina, a reação é iniciada pelo ataque nucleofílico no grupo epóxido do OG, causando a ruptura do anel e formação de hidroxila e diazeno (NHNH<sub>2</sub>). Em seguida, um tratamento térmico moderado promove a desidroxilação da molécula (Pei, et al., 2012) e a eliminação do grupo diazeno, ocasionando a formação da ligação sp<sup>2</sup> (Stankovich, et al., 2007; Dreyer, et al., 2010). O mecanismo da reação é ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Mecanismo de redução do OG por hidrazina.



Fonte: Stankovich et. al. (2007).

Apesar de eficiente para a redução do OG, a hidrazina é um composto altamente tóxico. Além disso, durante o processo, a estrutura do OG pode ser funcionalizada com heteroátomos de nitrogênio que permanecem ligados (Dreyer, et al., 2010)

O borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) é frequentemente empregado para a redução do OG. Além de ser mais efetivo que a que a hidrazina (Shin, et al., 2009), este reagente é atóxico, não corrosivo e de baixo custo. Durante a redução com  $\text{NaBH}_4$  os grupos carbonílicos são facilmente removidos, porém, o reagente dificilmente reduz hidroxilas. Além disso, a formação de hidroxilas residuais é observada durante o processo (Dreyer, 2010; Yang, et al., 2015).

### **3 OBJETIVOS**

Diante do contexto apresentado, este estudo teve como objetivo: a síntese de óxido de grafeno a partir do grafite, e sua esfoliação e redução para obtenção do óxido de grafeno reduzido; a síntese de nanopartículas de ouro suportadas em óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido; a investigação da composição química, organização estrutural e eletrônica, morfologia e tamanho dos materiais obtidos; a avaliação do potencial catalítico dos materiais em reações de decomposição do peróxido de hidrogênio e oxidação dos álcoois benzílico e butílico.

### **4 METODOLOGIA**

#### **4.1 Síntese dos materiais**

##### **4.1.1 Síntese de óxido de grafeno**

A síntese do OG foi realizada com base no método de Hummers modificado descrito em trabalhos anteriores (Cote et al., 2009; Abdolhosseinzadeh, et al., 2015; Morimoto et al., 2017).

Em um frasco erlenmeyer foram adicionados 5g de grafite (Micrograf HC 11), 5g de  $\text{KNO}_3$  e 230 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. A mistura foi colocada em banho de gelo sob agitação vigorosa por 4 h. Em seguida, 30g de  $\text{KMnO}_4$  foram gradualmente adicionados e a mistura foi aquecida em banho-maria à 35 °C e mantida sob agitação por 2 horas. Neste ponto, ocorreu a formação de uma suspensão de coloração verde-musgo, que caracteriza a formação da espécie oxidante. Decorrido o tempo acima descrito, 400 mL de água deionizada foram adicionados, e a temperatura aumentada para 95 °C. Manteve-se a agitação por 1 h. O aquecedor foi desligado e 1L de água deionizada foram adicionados à suspensão mantida sob agitação. Ao atingir a temperatura ambiente, foram adicionados 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% e agitou-se por 1 h. Neste ponto, a suspensão tornou-se castanha. A fim de purificar o OG, o sólido obtido foi lavado com HCl 5% por 5 vezes e água destilada até pH 5. O sobrenadante foi descartado a cada lavagem. Por fim, o produto foi colocado em estufa a 40 °C por 48 h para secagem, formando um filme de OG.

#### **4.1.2 Redução do Óxido de Grafeno**

A redução química do OG foi realizada com o objetivo de remover os grupos carboxílicos e epóxidos, mantendo-se somente as hidroxilas. Para isso, o boroidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) foi empregado como agente redutor. Sumariamente, 1 g OG, 0,4 g de  $\text{NaBH}_4$  e 0,1 g de citrato de sódio foram adicionados a 100 mL de água deionizada. A dispersão foi colocada em banho de ultrassom por 30 min, seguida de 1 h de agitação à 95 °C. A formação de OGr foi caracterizada pelo aparecimento de um precipitado preto. O OGr foi lavado com água deionizada por 5 vezes e seco em estufa a 40°C por 48 h.

#### **4.1.3 Síntese das nanopartículas de ouro suportadas em OG e OGr**

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas utilizando-se o método sol-gel. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (50,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ). A esta solução, foi adicionado PVA (solução aquosa 1,0% m/v) em quantidade suficiente para se ter a razão molar de 2:1 em relação ao ouro. A redução do metal se deu pela adição de  $\text{NaBH}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

em quantidade suficiente para se ter razão molar 4:1. Neste ponto, a solução apresentou uma coloração levemente rosada. O OG (ou OGr) foi adicionado sobre a suspensão de nanopartículas em quantidade suficiente para se ter 1,0%, 0,5% e 0,1% (m/m) de ouro em relação ao suporte. A agitação foi mantida durante todo o procedimento e por 2 h após a adição do suporte. Decorrido este tempo, os materiais obtidos foram filtrados e lavados com água destilada até a completa remoção dos íons  $\text{Cl}^-$  (teste com  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Finalmente, os materiais foram secos em estufa à 80°C por 24 h.

## **4.2 Caracterização dos materiais**

Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, a fim de investigar sua estrutura, morfologia, dimensões, composição química e distribuição.

### **4.2.1 Análise Elementar**

Por meio da análise elementar foram determinados os teores de carbono, hidrogênio e, por diferença, oxigênio dos suportes. A análise foi realizada em um equipamento Analisador Elementar CHNS da marca Elementar, modelo Vario Micro Cube, equipado com detector de condutividade térmica. Para a realização da análise, foram pesados aproximadamente 2 mg de amostra em um porta amostras de estanho. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste e o oxigênio como gás de ignição. A temperatura do forno foi de 1.150°C.

### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi empregada para estudo da morfologia do suporte e para evidenciar a separação das folhas de grafeno durante o processo de esfoliação. As amostras foram analisadas no equipamento LEO EVO 40 XVP.

#### **4.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)**

A evidência da oxidação do grafite e redução do óxido de grafeno, bem como a identificação dos grupos funcionais foram dadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, utilizando um Espectrômetro de Infravermelho Varian 660 equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR) da Pike Technologies modelo Gladi. As amostras foram analisadas na faixa espectral de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi empregada com o intuito de estudar a estabilidade térmica dos materiais, confirmando, ainda, sua composição química. Utilizou-se o equipamento DTG-60AH, da Shimadzu, sendo as amostras submetidas a taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $900^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de ar e  $\text{N}_2$  ( $50\text{ mLmin}^{-1}$ ).

#### **4.2.5 Difração de Raios X (DRX)**

As alterações estruturais e a cristalinidade dos materiais foram investigadas por difração de raios X. As medidas foram realizadas com auxílio do equipamento Bruker D8 Advance da Vinci, com fenda fixa  $0.06\text{ mm}$ , utilizando-se radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ) e ângulo de difração ( $2\theta$ ) na faixa de  $6$  a  $80^{\circ}$ , em passo de  $0,02^{\circ}$ , com o tempo de  $2\text{ s}$ .

#### **4.2.6 Espectroscopia Raman**

As alterações na estrutura eletrônica e a inserção de defeitos no suporte foram investigados por espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas no equipamento Horiba, modelo LabRAM HR Evolution. Os espectros foram obtidos utilizando-se um laser de excitação de  $532\text{ nm}$ , na faixa espectral de  $800$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Lentes objetivas com aumento de  $50\times$  foram utilizadas para centrar o feixe sobre a amostra, e a potência utilizada correspondeu a  $1\%$  da potência nominal do laser.

#### **4.2.7 Espectroscopia UV-Vis**

A Espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para estimar o tamanho médio das nanopartículas de ouro. As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu - Uv-1601 PC, na faixa espectral de 800 nm a 400 nm.

#### **4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) acoplada à Microanálise de dispersão de energia de raios -X (EDS)**

A evidência da deposição, bem como a morfologia, as dimensões e a distribuição das nanopartículas nos suportes foram investigadas por MEV-FEG/EDS com sinal de elétrons retroespalhados. As micrografias foram geradas no equipamento Philips XL-30 FEG. As imagens foram tratadas com auxílio do *software* Image J.

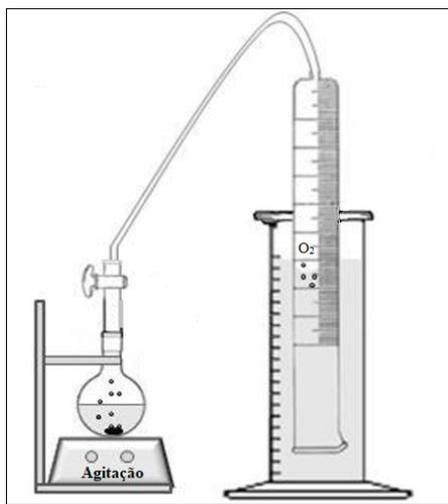
### **4.3 Testes catalíticos**

A avaliação do potencial catalítico dos materiais foi realizada por meio de testes de decomposição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e oxidação de álcoois.

#### **4.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio**

O teste de decomposição de  $H_2O_2$  foi empregado como um teste preliminar para verificar a eficiência dos catalisadores. Para isso, 5 mL de água destilada, 2 mL de  $H_2O_2$  (35% v/v), 30 mg do catalisador e NaOH (até pH 12), foram adicionados em um balão de fundo redondo. A mistura foi mantida sob agitação durante 30 min, enquanto o balão esteve conectado a um sistema de medição de evolução de gás com equalizador de pressão, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Sistema de equalização de pressão para evolução de gases



Para a realização do teste de lixiviação, os materiais foram removidos do meio por filtração com membrana porosa de 0,5  $\mu\text{m}$ , sendo o filtrado submetido a novo teste de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A fim de determinar o mecanismo da reação, a primeira parte do procedimento foi repetida na presença de uma solução aquosa do composto orgânico azul de metileno de concentração equivalente a 100  $\text{mg L}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Oxidação dos álcoois benzílico e butílico

A oxidação dos álcoois benzílico e butílico foi analisada na presença dos catalisadores e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para o álcool benzílico, as condições da reação foram variadas visando encontrar os melhores resultados. As reações foram realizadas na presença de 30 mg de catalisador, 10 ml de solvente, 200  $\mu\text{L}$  de álcool e 300  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para o teste com o álcool butílico, o catalisador empregado foi aquele que apresentou a maior atividade frente à oxidação do álcool benzílico.

A análise quantitativa dos produtos foi realizada por cromatografia gasosa, em equipamento Shimadzu modelo CG-2010 Plus com detector BID (*Barrier Ionization Discharge*). Para a análise do álcool benzílico utilizou-se a coluna HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,33  $\mu\text{m}$ ). Para a análise do álcool butílico essa coluna foi substituída pela BP-21 (30 m x 0,32

mm x 0,33  $\mu\text{m}$ ). Ambas foram realizadas sob o fluxo de gás He ( $2,48 \text{ mLmin}^{-1}$ ). A programação utilizada no equipamento é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2: Programação CG-BID para análise dos álcoois benzílico e butílico.

|                               | Álcool benzílico | Álcool butílico |
|-------------------------------|------------------|-----------------|
| Temperatura inicial da coluna | 100°C            | 40°C            |
| 10°C min <sup>-1</sup>        | Até 180°C        | Por 7 min       |
| 20°C min <sup>-1</sup>        | Até 250°C        | -               |
| Temperatura de Injeção        | 250°C            | 150°C           |
| Temperatura do Detector       | 280°C            | 200°C           |

Posteriormente, os produtos foram identificados por Cromatografia Gasosa associada a Espectrometria de Massas (CG/MS).

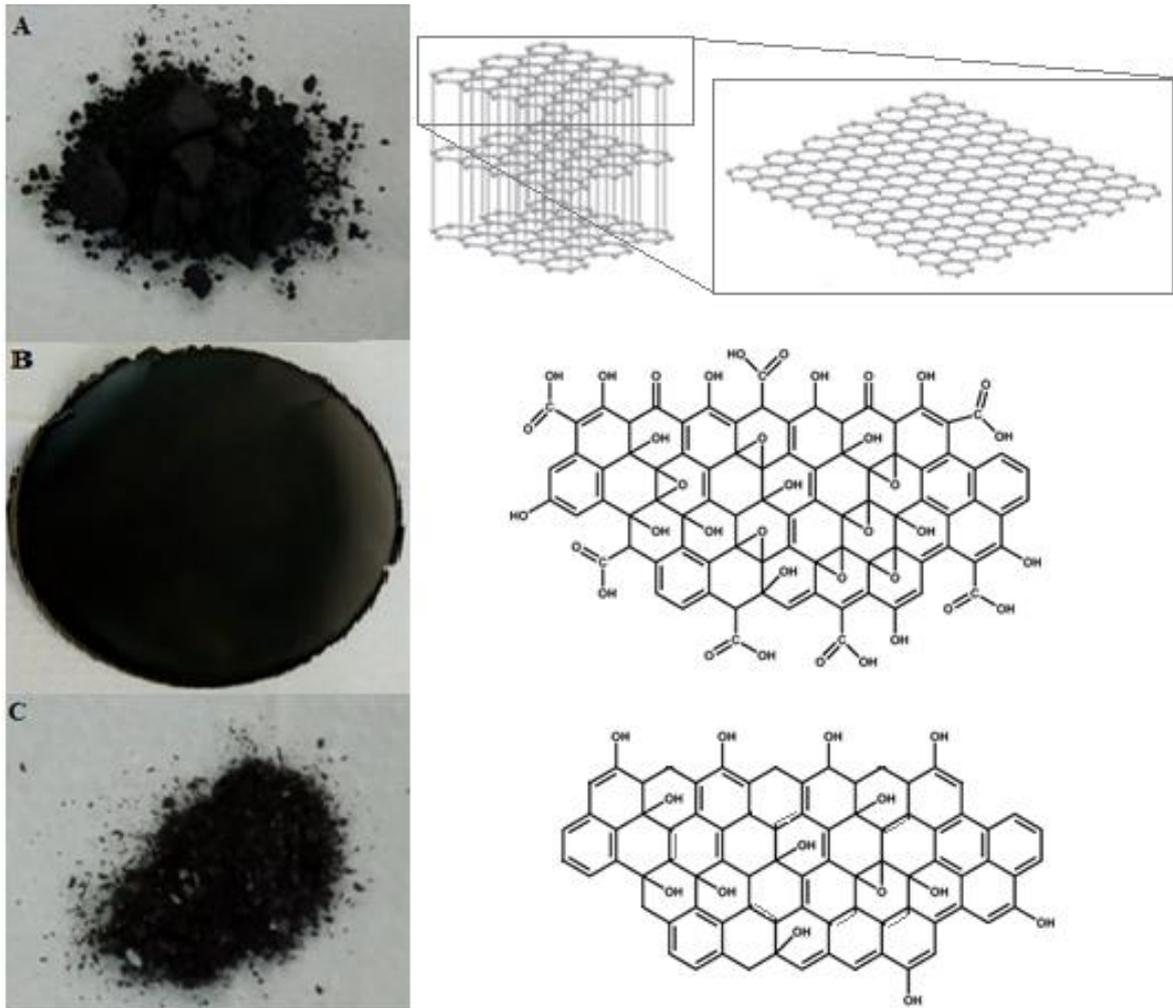
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está subdividida em três partes. No primeiro momento, são apresentados e discutidos os resultados da síntese e caracterizações dos suportes. Em seguida, o mesmo é feito para as nanopartículas suportadas em OG e OGr. Na terceira parte, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes catalíticos.

### 5.1 Caracterização dos suportes

A síntese do OG a partir do grafite, realizada por uma modificação do método de Hummers, forneceu um filme fino de coloração marrom que corresponde ao OG. Após o processo de redução, este filme foi convertido em um pó preto, finamente dividido, correspondente ao OGr. Na Figura 10 são apresentadas imagens do grafite em pó, utilizado com precursor, do OG e OGr obtidos no processo.

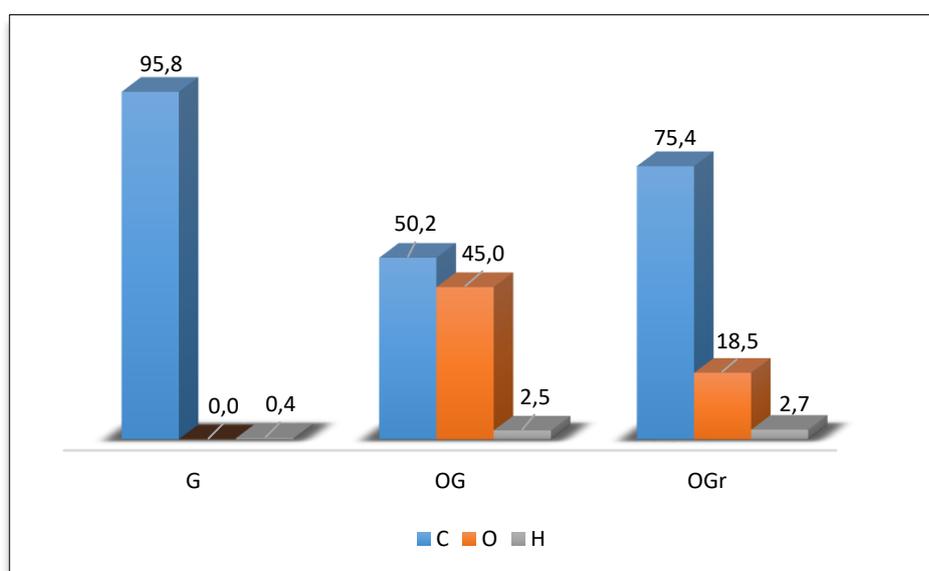
Figura 10: Imagens do material de partida (A) Grafite; e dos materiais obtidos (B) OG e (C) OGr.



### 5.1.1 Análise Elementar (CHNS)

A análise elementar dos materiais é apresentada no Gráfico 1. Os valores referentes a nitrogênio (N) e enxofre (S) foram inferiores ao limite de detecção do equipamento e por isso não foram apresentados.

Gráfico 1: Distribuição percentual em massa dos elementos C, H e O em Grafite, OG e OGr.



O material de partida (grafite) é composto por carbono e não contém oxigênio em sua composição, respeitada a sensibilidade do equipamento, apresentando elevado grau de pureza.

Os dados obtidos para o OG mostraram que o processo de oxidação foi bem sucedido, uma vez que uma quantidade significativa de oxigênio foi inserida no material. A eficácia do método de oxidação, no entanto, deve ser avaliada pela razão atômica carbono/oxigênio. Para o método de Hummers, processos bem sucedidos apresentam razão C/O entre 2,1 e 2,9 (Hummers e Offman, 1958). Como as modificações no método visam aumentar a eficácia do processo, espera-se uma taxa C/O inferior a 2,1. Em uma estimativa da razão atômica C/O para o OG sintetizado neste trabalho, o valor encontrado foi 1,49. De acordo com Boukhvalov e Katsnelson (2008), o estado mais favorável de oxidação do grafite com grupos hidroxila e epóxido varia de 25% a 75% de recobrimento, o que corresponde uma razão atômica de na faixa

de 2,6 a 1,6, respectivamente. Desta forma, o recobrimento obtido para o OG sintetizado está próximo ao máximo de oxidação que garante maior estabilidade. Para o OGr, a razão atômica C/O aumentou para 5,44 devido à remoção de grupos oxigenados durante o processo de redução.

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de avaliar as alterações morfológicas dos materiais, o grafite, OG e OGr foram analisados por MEV. Nas Figuras 11, 12 e 13 são apresentadas as micrografias obtidas.

Figura 11: Micrografia do Grafite

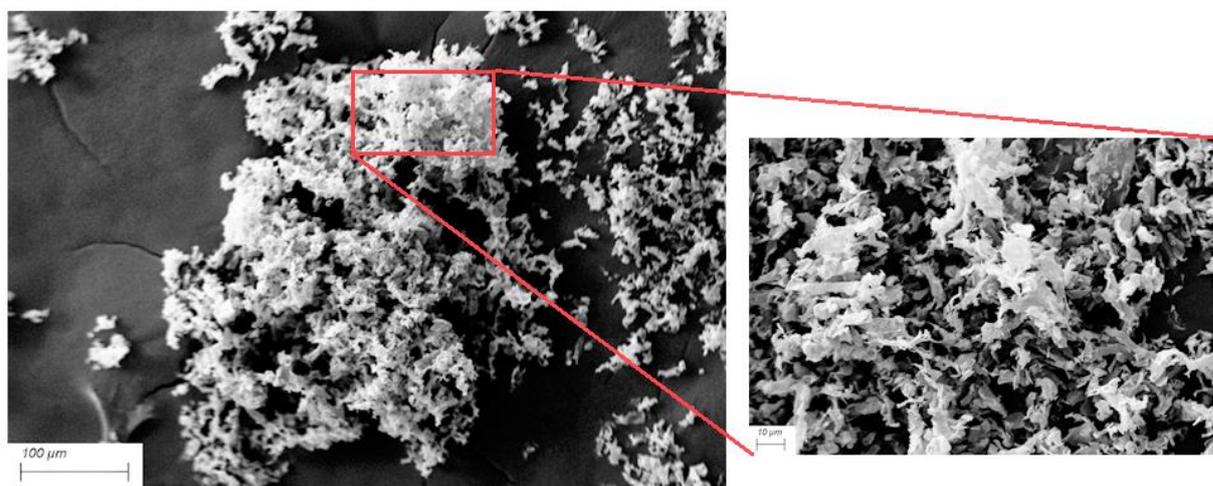


Figura 12: Micrografia do OG.

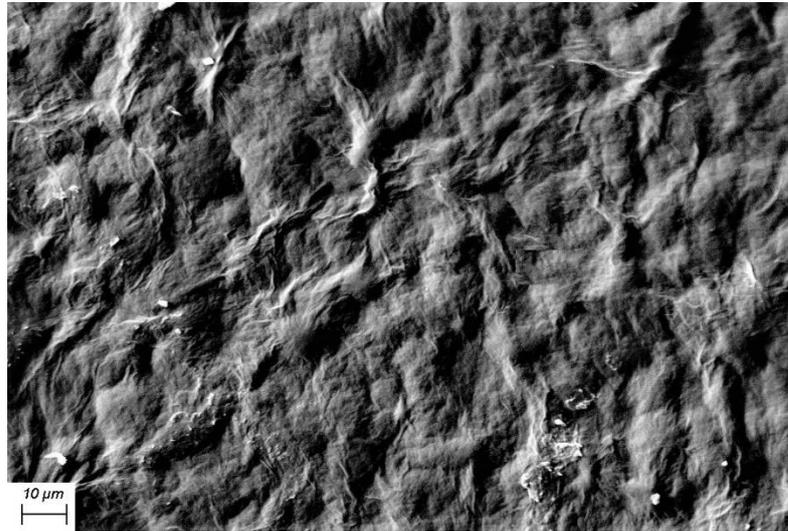
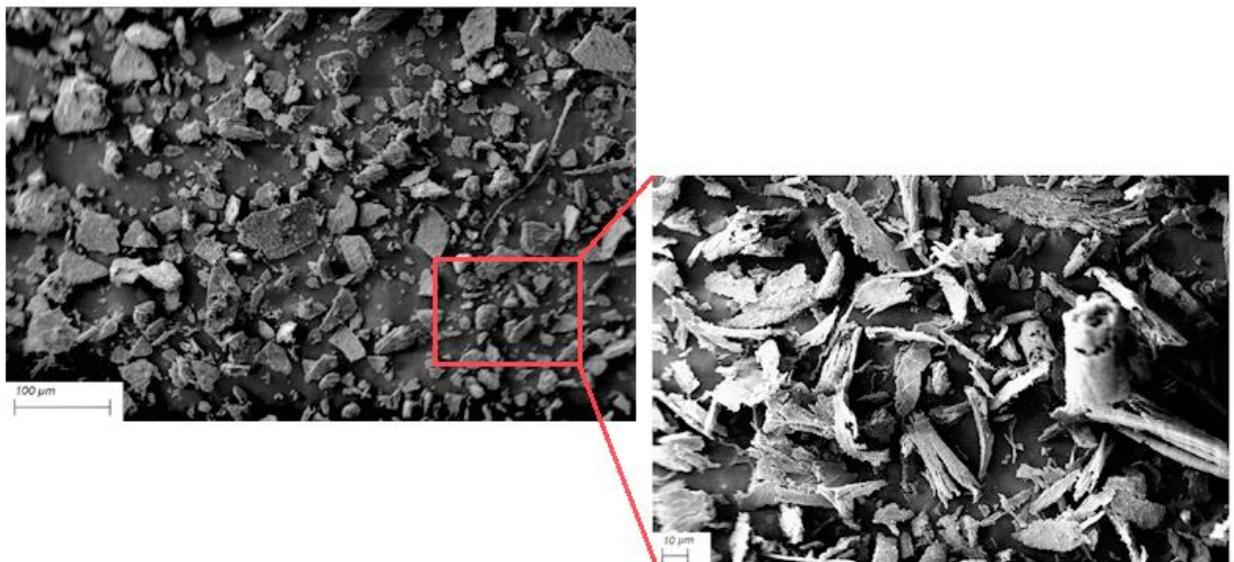


Figura 13: Micrografia do OGr

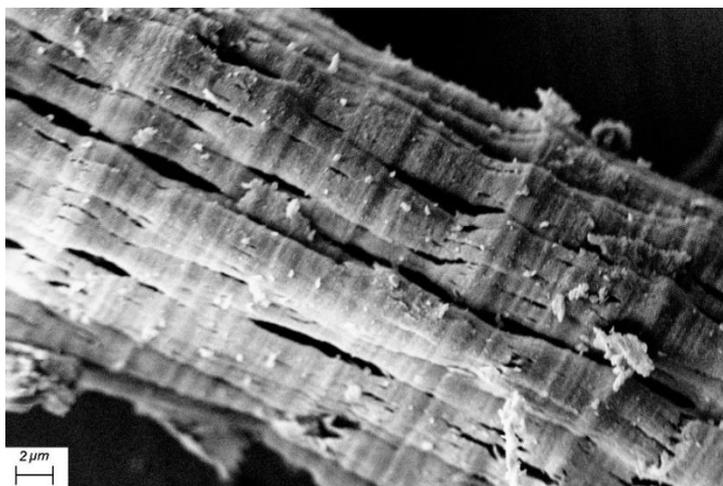


Nota-se que o grafite (Figura 11) apresenta folhas fortemente compactadas e com bordas regulares. O filme de OG apresenta uma superfície ondulada e enrugada em alguns pontos, resultante da desordem provocada pelo processo de esfoliação. Uma comparação entre as micrografias do grafite (Figura 11) e as micrografias obtidas para o OGr (Figura 13) mostra que

as folhas de grafeno foram, em sua maioria, separadas, gerando fragmentos de diferentes formas e tamanhos, com bordas irregulares.

De acordo com as observações feitas por Shioyama (2001), as folhas de grafeno formadas durante a síntese do grafeno a partir da clivagem do grafite, são flexíveis, e por isso se enrolam em torno de si mesmas e de outra folhas, visando diminuir a energia da superfície. As estruturas, conhecidas como nanopergaminhos, são mantidas por interações do tipo van der Waals. Desta forma, a identificação de tais estruturas podem servir como um indício de que o processo de esfoliação foi bem sucedido (Shioyama, 2001). Tais estruturas foram observados nas micrografias do OGr, conforme mostrado nas Figuras 13 e 14, o que confirma a formação de grafeno de poucas camadas.

Figura 14: Micrografia do OGr – folha de OGr enrolada

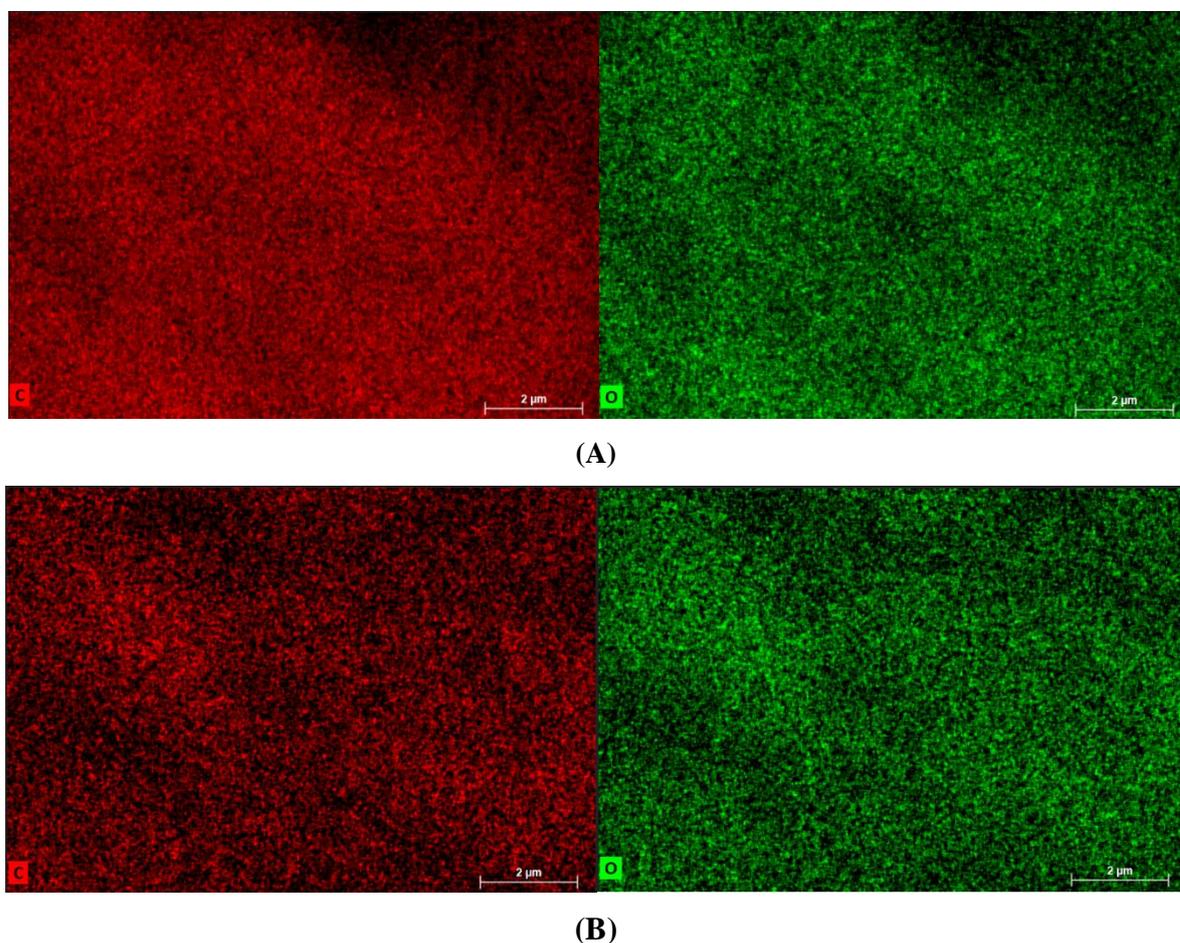


### 5.1.3 Microanálise de dispersão de energia de raios -X (EDS)

A distribuição de átomos de oxigênio nos materiais foi investigada por EDS. Na Figura 15 é apresentado o mapeamento dos átomos, indicando o elevado teor de oxigênio em ambos os materiais, OG e OGr.

Essa análise indica ainda que o processo de redução foi brando, removendo, provavelmente, os grupos mais susceptíveis ao método de redução utilizado.

Figura 15: Mapeamento por EDS para (A) OG; (B) OGr

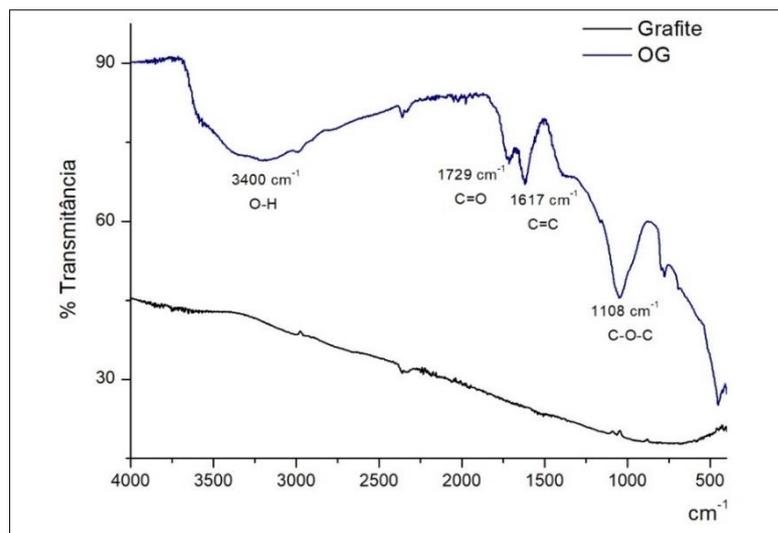


Essa análise indica ainda que o processo de redução foi brando, removendo, provavelmente, os grupos mais susceptíveis ao método de redução utilizado.

#### 5.1.4 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os grupos funcionais inseridos no material foram investigados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Na Figura 16 é apresentado um comparativo entre os espectros obtidos na análise do grafite e do OG.

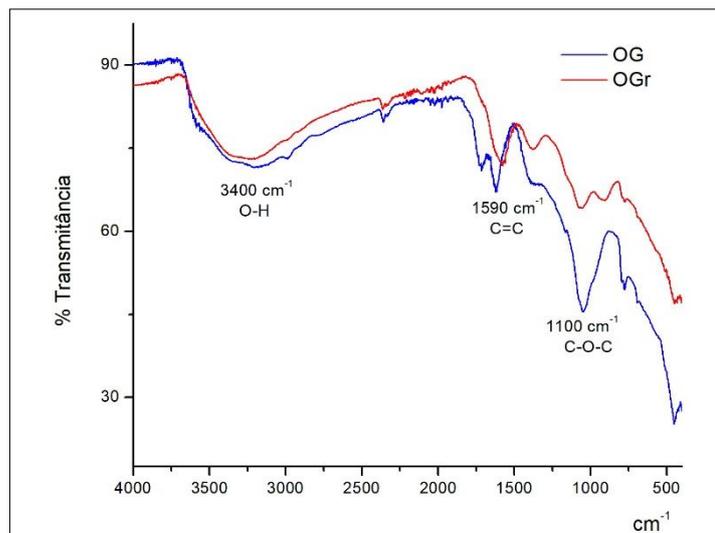
Figura 16: Espectro de Infravermelho comparativo entre grafite e OG.



A análise dos espectros confirma a ausência de grupos oxigenados no grafite. Por outro lado, o perfil do espectro do OG apresenta uma banda larga e intensa próxima a  $3400\text{cm}^{-1}$  que se refere ao estiramento assimétrico O-H, indicando a introdução de grupos hidroxila na estrutura, que possivelmente constituem álcoois e/ou ácidos carboxílicos. Essa banda pode, ainda, contemplar as moléculas de água presente entre as camadas de grafeno. A presença do estiramento simétrico C=O ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ) indica que grupos carbonila foram inseridos no material, provavelmente gerando ácidos carboxílicos ou cetonas. O estiramento assimétrico C-O-C ( $1108\text{ cm}^{-1}$ ) deve-se à presença de epóxidos. O espectro apresenta uma banda em  $1617\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento assimétrico das duplas ligações C=C remanescentes na estrutura do OG. Desta forma, fica evidente que o material sintetizado apresenta estrutura rica em grupos funcionais oxigenados, sendo eles, hidroxilas, epóxidos, e ácidos carboxílicos ou cetonas.

Na Figura 17 é apresentada uma comparação entre os espectros do OG e OGr, obtido após o processo de redução.

Figura 17: Comparação entre os espectros de Infravermelho do OG e OGr.

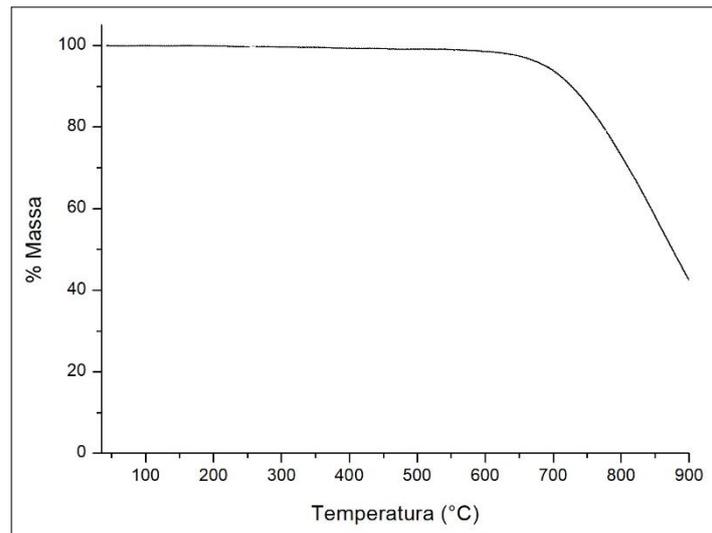


Nota-se no espectro do OGr a ausência do estiramento C=O ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ) indicando que o processo de redução foi capaz de remover os grupos carbonílicos do OG. Além disso, a notável diminuição do estiramento C-O-C ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) mostra que os epóxidos foram parcialmente removidos da estrutura. Finalmente, a estrutura do OGr é, em sua maioria, decorada com grupos hidroxila.

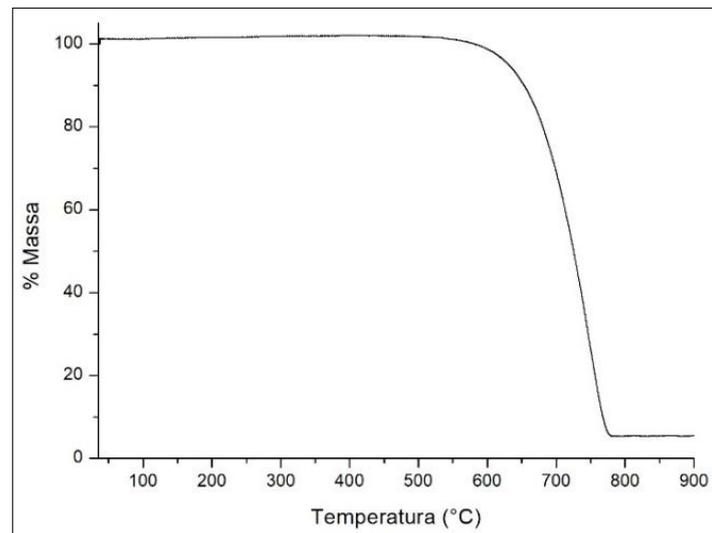
### 5.1.5 Análise Termogravimétrica – TGA

A TGA é uma técnica utilizada para investigar a estabilidade térmica dos materiais, fornecendo ainda informações sobre sua composição química.

As curvas TG obtidas para o grafite são apresentadas na Figura 18, onde nota-se a elevada estabilidade térmica deste material em ambas as atmosferas. Uma única perda de massa é observada em  $650^{\circ}\text{C}$  para atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) e em  $580^{\circ}\text{C}$  para atmosfera oxidante (ar), temperaturas nas quais ocorre a completa decomposição térmica do esqueleto de carbono. A curva mostrada na Figura 17(b) evidencia o baixo teor de cinzas do material, confirmando sua pureza. As condições empregadas para a construção da curva (a) impossibilitaram a observação de seu ponto final.

Figura 18: Curvas Termogravimétricas do Grafite em atmosferas de (a)  $N_2$  e (b) em ar.

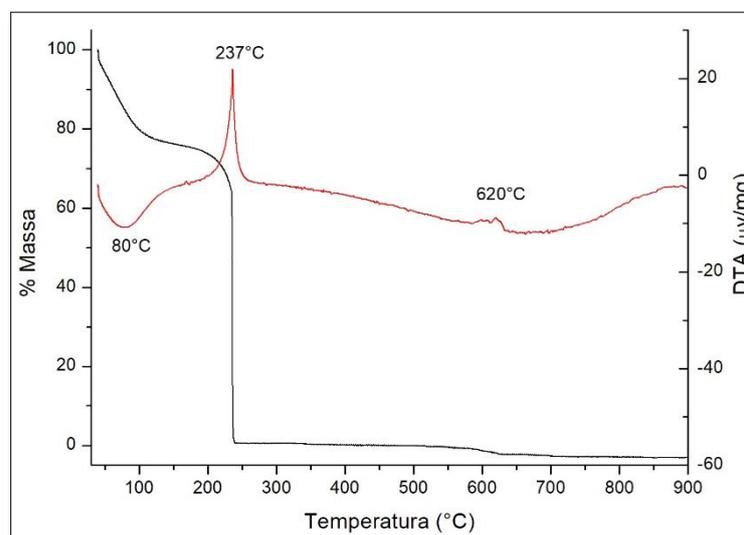
(a)



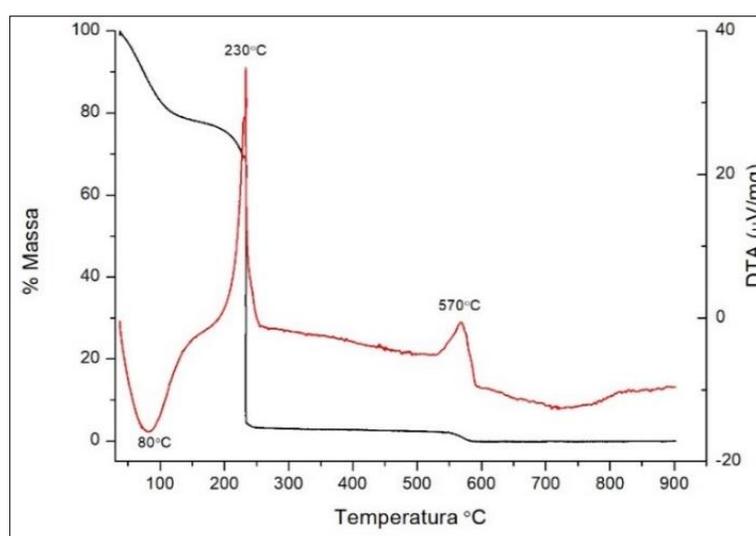
(b)

A curva TG do OG (Figura 19), ilustra claramente a perda da estabilidade térmica do material após o processo de oxidação e esfoliação. Em ambas as atmosferas, notam-se três regiões de perda de massa em diferentes temperaturas.

Figura 19: Curvas Termogravimétricas do OG em atmosferas de (a) N<sub>2</sub> e (b) em ar.



(a)

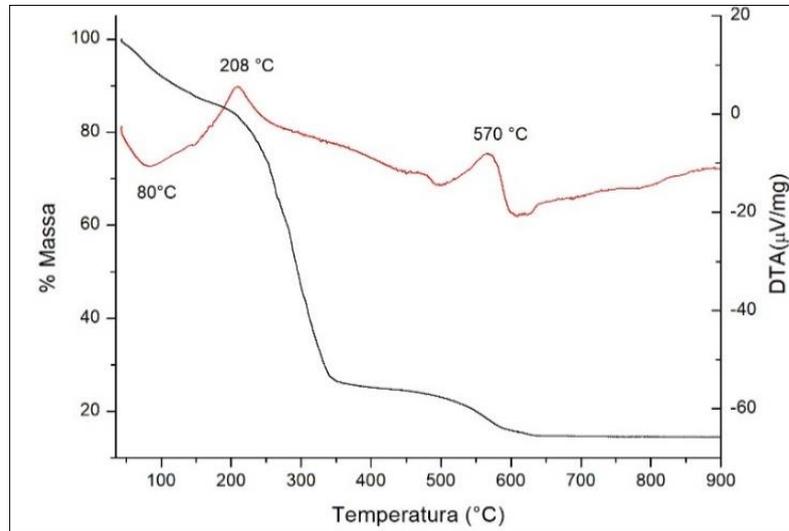


(b)

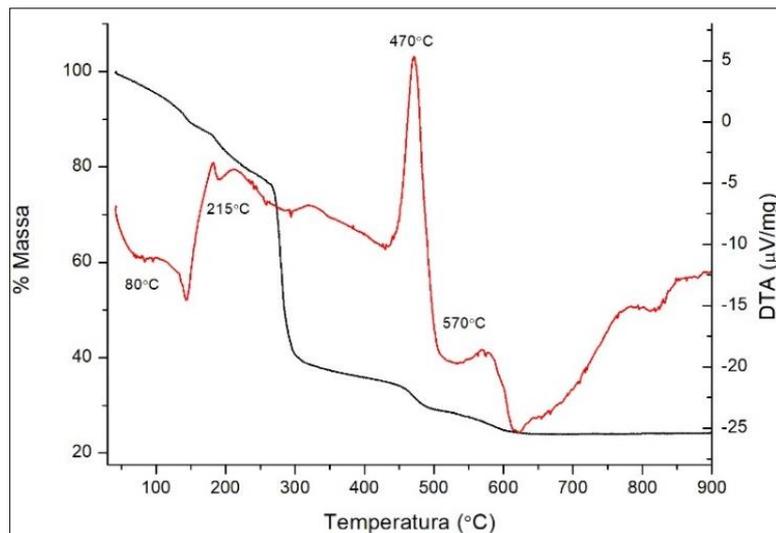
O primeiro evento endotérmico, em 80°C, está associado à remoção de água adsorvida na superfície e entre as camadas do OG, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 20%. Em 230°C ocorre a segunda e mais pronunciada perda de massa (cerca de 80%), caracterizada por um evento exotérmico, relacionado à remoção dos grupos funcionais oxigenados (hidroxilas, carboxilas e epóxidos). A terceira perda de massa ocorre em aproximadamente 600°C, e é atribuída a combustão do esqueleto carbônico.

Na curva TG do OGr (Figura 20) também se observam os três picos característicos de óxidos de grafeno.

Figura 20: Curvas Termogravimétricas do OGr em atmosferas de (a)  $N_2$  e (b) em ar.



(a)



(b)

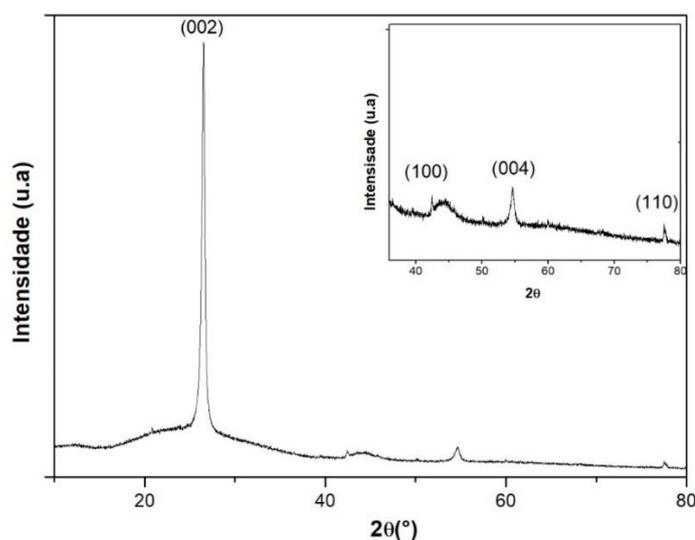
Neste caso, a perda de massa em aproximadamente  $230^{\circ}C$  acontece em menor proporção uma vez que o material apresenta uma quantidade menor de grupos oxigenados. Nesta temperatura, observa-se uma perda de massa correspondente a cerca de 45% da massa total. O pico exotérmico em  $470^{\circ}C$  (Figura 19 (b)) corresponde à decomposição térmica dos nanopergaminhos (vide discussão MEV) que constituem, de acordo com a curva TG, cerca de

8% da massa total. Essas estruturas se decompõem a uma temperatura aproximadamente 150 °C mais baixa que o grafite puro, que é estável em ar até aproximadamente 600 °C. Isso acontece porque a interação de van der Waals em nanopergaminhos são muito reduzidas, o que causa uma redução de sua estabilidade térmica (Vicilius, 2003). A massa residual no OGr (cerca de 20%) foi notavelmente maior do que aquelas observadas para o grafite e o OG (próximas a 0%), o que pode indicar a presença de resíduos de síntese nestas amostras.

### 5.1.6 Difração de Raios X (DRX)

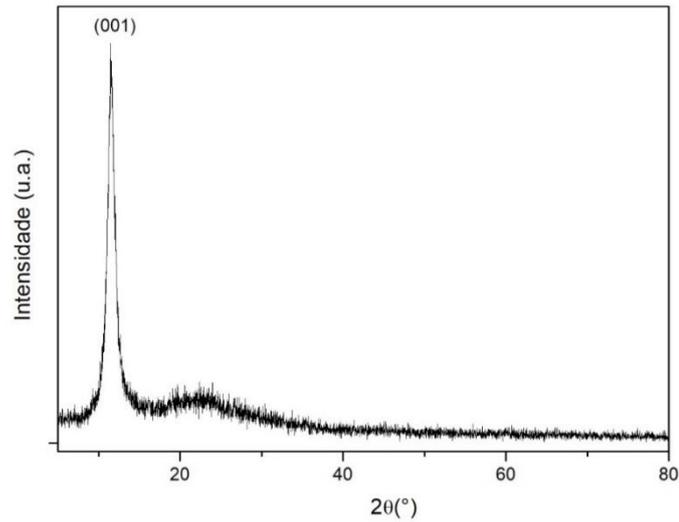
Por meio da análise de DRX foi possível investigar as diferenças estruturais entre o grafite, o OG e o OGr. O difratograma do grafite pode ser visualizado na Figura 21.

Figura 21: Difratoograma do Grafite



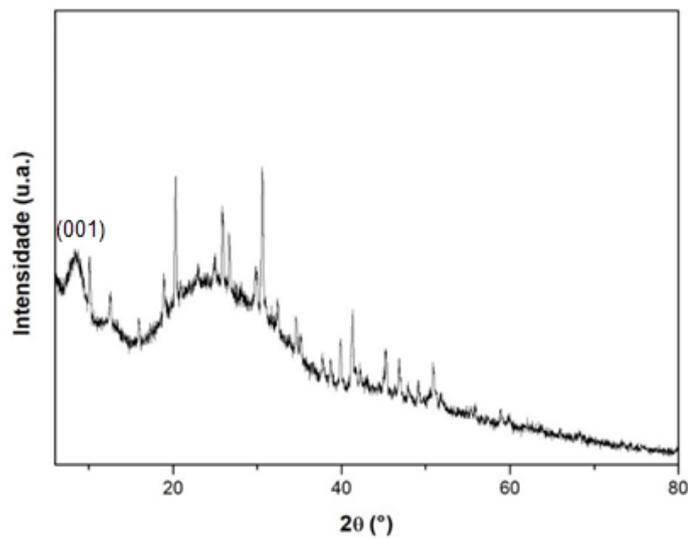
O difratograma apresenta picos característico do grafite puro em  $2\theta = 26,52^\circ$ ,  $42,45^\circ$ ,  $54,54^\circ$  e  $77,52^\circ$ , que correspondem às reflexões (002), (100), (004) e (110) da fase cristalina hexagonal (PDF25-284).

Figura 22: Difratoograma do OG.



No difratograma do OG, apresentado na Figura 22, é possível ver claramente que o pico de difração do grafite em  $2\theta = 26,5^\circ$  se deslocou para a esquerda, indicando um aumento no espaçamento interlamelar. Tal observação confirma a presença abundante de grupos funcionais responsáveis por aumentar o espaçamento entre camadas de grafeno. O novo pico (001), característico do OG aparece em  $2\theta = 11,4^\circ$ . A banda larga presente entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$  sinaliza uma região de baixa cristalinidade.

Figura 23: Difratoograma do OGr.



No difratograma do OGr (Figura 23) nota-se a difração de diversos planos em diferentes direções. É possível observar claramente o deslocamento do pico de difração do plano (001) do OG de 11,44° para 8,5°, bem como a drástica redução de sua intensidade. Isso pode ser devido a formação das pequenas ilhas de grafeno completamente ou quase completamente reduzido. Os picos adicionais surgem devido à deformação estrutural que ocorre pela decomposição dos grupos oxigenados, o que leva a um aumento na fase amorfa do GO (Lee et al, 2010), como evidenciado pelo halo de difração entre 20° e 40°. Estes picos podem, ainda, estar relacionados a resíduos de síntese, dado o elevado teor de cinzas evidenciado na análise termogravimétrica do OGr (Figura 20).

A determinação da distância entre os planos de átomos que compõem os materiais foi dada pela equação de Bragg (Equação 5).

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}\theta \quad (5)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  é a ordem de difração,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de incidência dos raios X. No caso do grafite e do OG, o valor de  $d$  fornece a distância entre as camadas de grafeno que compõem a estrutura.

O tamanho médio dos cristalitos ( $L_c$ ) foi obtido, empregando-se a equação de Scherrer (Equação 6).

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (6)$$

Sendo:  $L_c$  o diâmetro médio das partículas;  $K$  o fator de forma (0,89 para estruturas grafíticas);  $\lambda$  o comprimento de onda da fonte;  $\beta$  a largura à meia altura (FWHM) (em radianos);  $\theta$  o ângulo de reflexão do pico mais intenso (Cowley, 1995).

Na Tabela 3 encontram-se os valores determinados de  $d$  e  $L_c$  para grafite, OG e OGr.

Tabela 3: Comparativo entre os valores de d e Lc para grafite, OG e OGr

|   | <b>Grafite (002)</b> | <b>Grafite (004)</b> | <b>OG (001)</b> | <b>OGr (001)</b> |
|---|----------------------|----------------------|-----------------|------------------|
| <b>2<math>\theta</math>/<math>^{\circ}</math></b> | 26,52                | 54,54                | 11,44           | 8,43             |
| <b>FWHM/rad</b>                                   | 0,00846              |                      | 0,01731         | 0,02946          |
| <b>d/nm</b>                                       | 0,34*                | 0,17**               | 0,774           | 1,04             |
| <b>Lc/nm</b>                                      | 16,6                 |                      | 7,9             | 4,6              |

Legenda: \* Ligações fracas entre planos  $d_{002}$  \*\* Ligações fortes no plano  $d_{c-c}$

Os resultados indicaram que houve uma diminuição no tamanho do cristalito do grafite de 17 nm para 8 nm após a esfoliação e este foi reduzido para 5 nm após a redução. Isso pode ser devido à quebra dos cristalitos com a oxidação, que resultam na formação de defeitos, desordem, hibridização  $sp^3$  e redução do número de camadas. A formação de ilhas de grafeno total ou parcialmente reduzidas após o processo de redução química justifica os valores encontrados para o tamanho dos cristalitos no OGr.

De acordo com Schniepp e colaboradores (2006), a distância entre as camadas varia de 0,34 nm (grafite) para aproximadamente 0,7 nm (OG) (Schniepp, et al., 2006). Os resultados encontrados concordam com os valores descritos pelos autores.

### 5.1.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de materiais a base de grafeno são caracterizados pela presença de três bandas principais, descritas como Banda D, localizada entre 1330-1340  $cm^{-1}$ ; Banda G, próxima a 1580  $cm^{-1}$ ; e Banda 2D cujo deslocamento encontra-se próximo à 2700  $cm^{-1}$ .

A banda D corresponde aos modos respiratórios coletivos dos anéis de seis membros, e requer um defeito para sua ativação. Esta banda pode representar tanto os desarranjos nas ligações  $sp^2$  de bordas como os defeitos relacionados à presença de ligações  $sp^3$  (configuração tetragonal).

A banda G, que corresponde a fônons de simetria  $E_{2g}$  no centro da zona de Brillouin, é conhecida como a banda do grafeno e refere-se às ligações  $sp^2$  entre os carbonos na configuração plana. No entanto, para materiais carbonáceos contendo uma mistura de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ , essa banda se desloca de sua posição típica, podendo chegar a  $1690\text{cm}^{-1}$ . Outro aspecto a ser considerado é a largura à meia altura (FWHM) da banda G, que sempre aumenta com a desordem, tornando-se muito grande com a inserção de ligações  $sp^3$  (Caçado et al., 2007; Casiraghi, et al., 2005; Ferreira, et al., 2010).

A banda 2D corresponde a um pico de segunda ordem do pico D, e resulta do espalhamento de um elétron por dois fônons. Apresenta-se como um pico único em monocamadas de grafeno, mas pode se dividir em quatro em grafenos de poucas camadas. Quando defeitos  $sp^3$  são inseridos no material, essa banda perde a definição tornando-se a junção de picos modulados por  $G'$ ,  $D+D'$  e 2D, que se estendem de  $\sim 2300$  a  $3200\text{cm}^{-1}$ . É utilizada na caracterização do grafeno, sendo importante para identificar o número de camadas (Pimenta, et al., 2007).

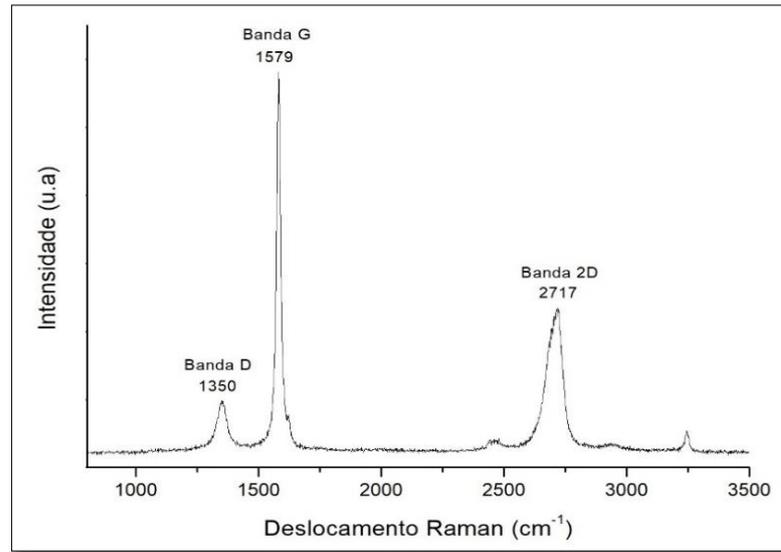
Comumente, uma banda  $D'$  ( $\sim 1620\text{cm}^{-1}$ ) aparece no espectro. Essa banda também está relacionada à desordem ou defeitos na estrutura, mas pode ser encontrada se a região analisada pelo laser incluir as bordas do material (Ferrari, 2007; Caçado, et al., 2011).

Alterações na forma, posição e intensidades das bandas acima descritas refletem mudanças na estrutura e/ou nas propriedades eletrônicas do material (Hao, et al., 2010; Caridad, et al., 2011; Ferrari e Basko, 2013; Ferrari, 2007; Ferrari, et al., 2006; Caçado, et al., 2011).

Com posse destas informações, a análise de espectroscopia Raman foi realizada com o intuito de estudar as características estruturais e eletrônicas dos materiais, tais como os defeitos (banda D), vibração no plano de átomos de carbonos  $sp^2$  (banda G) e a ordem de empilhamento (banda 2D).

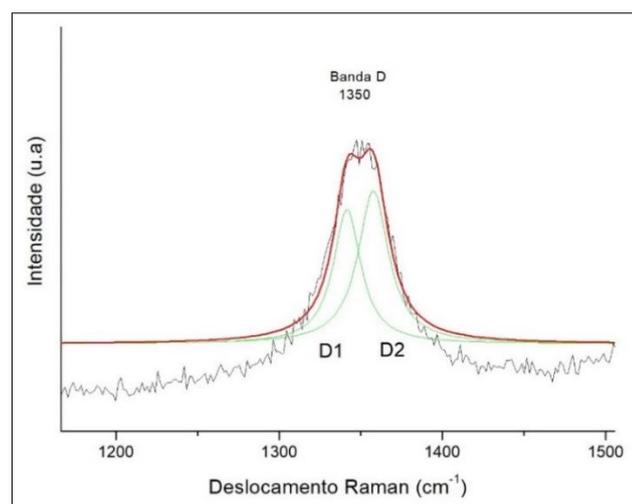
O espectro Raman do grafite, apresentado na Figura 24, mostra claramente a presença das bandas D, G e 2D. A banda  $D'$  aparece sobreposta à banda G em grafites nanocristalinos (Ferrari, 2007), e também pode ser observada no espectro. A intensidade da banda G mostra que o material é composto majoritariamente por carbonos cuja hibridização é  $sp^2$ . Além disso, a baixa intensidade da banda D, indica um arranjo estrutural com poucos defeitos cristalinos.

Figura 24: Espectro Raman do Grafite



As bordas das amostras podem ser entendidas como defeitos em espectroscopia Raman. Desta forma, mesmo que a amostra seja perfeita, quando o ponto do laser inclui bordas que não estejam em zigue zague perfeito, a banda D estará presente no espectro. A banda D das bordas de grafite é composta por dois picos, D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> que podem ser facilmente visualizados por meio de um ajuste Lorentziano (Ferrari, 2007). Este ajuste foi aplicado à banda D a fim de confirmar sua natureza. O resultado é apresentado na Figura 25.

Figura 25: Ajuste Lorentziano evidenciando a presença das bandas D1 e D2 para o grafite.



O ajuste mostra claramente a presença dos picos D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> indicando que a banda D presente no espectro corresponde a desarranjos em carbonos sp<sup>2</sup> das bordas do material, sendo este livre de imperfeições oriundas de carbonos tetraédricos (sp<sup>3</sup>).

É esperado que um rigoroso processo de oxidação química resulte em mudanças estruturais na rede do grafite, devido à formação de diferentes grupos funcionais oxigenados no plano basal e nas bordas. Uma observação geral é que um elevado grau de desordem no grafite leva ao alargamento das bandas G e 2D, bem como um aumento na intensidade da banda D, que pode chegar a ser mais intensa que a banda G. De fato, as bandas D, G e 2D sofreram mudanças significativas no processo de esfoliação do grafite e redução do OG, como pode ser verificado nos espectros apresentados na Figura 26 e na Tabela 4.

Figura 26: Espectros obtidos para OG e OGr, em um comparativo com o espectro do grafite.

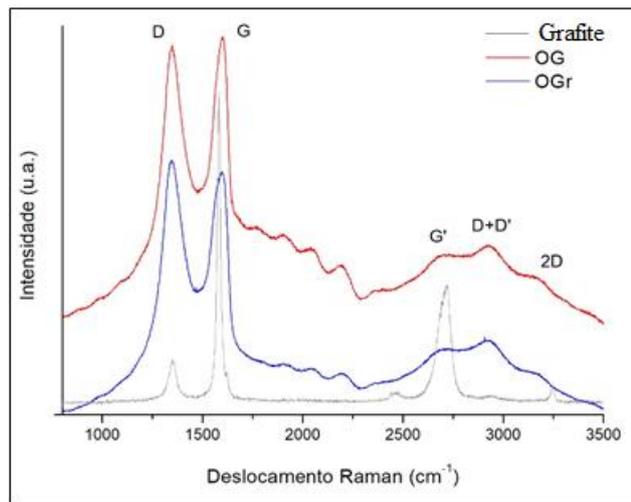


Tabela 4: Comparativo entre os parâmetros a serem avaliados para grafite, OG e OGr.

|                | ID/IG | FWHM G/cm <sup>-1</sup> | Posição G/cm <sup>-1</sup> |
|----------------|-------|-------------------------|----------------------------|
| <b>Grafite</b> | 0,16  | 23                      | 1579                       |
| <b>OG</b>      | 0,98  | 76                      | 1603                       |
| <b>OGr</b>     | 1,03  | 83                      | 1598                       |

Nota-se, no espectro da Figura 26, um aumento significativo da intensidade da banda D após a esfoliação do grafite, simultaneamente à diminuição da intensidade da banda G. Desta forma, a relação de intensidade das bandas D e G (ID/IG) permite fazer uma estimativa da desordem ou defeitos da estrutura. De acordo com os dados da Tabela 4, ocorre um aumento da relação ID/IG após a oxidação do grafite, o que pode ser atribuído à formação de defeitos, tais como a presença de heteroátomos no plano e a formação de cadeias alifáticas provenientes do rompimento de ligações  $sp^2$  e formação de ligações  $sp^3$  na rede do grafite. De acordo com Ferrari e Robertson (2000), o aumento da relação ID/IG não indica que existem mais ligações  $sp^3$  do que  $sp^2$  nas amostras, uma vez que essa banda pode aparecer por diferentes motivos, conforme discutido anteriormente. Desta forma, a única conclusão plausível é de que existem mais ligações  $sp^3$  e, portanto, mais defeitos, no OGr do que no grafite (Ferrari e Robertson, 2000).

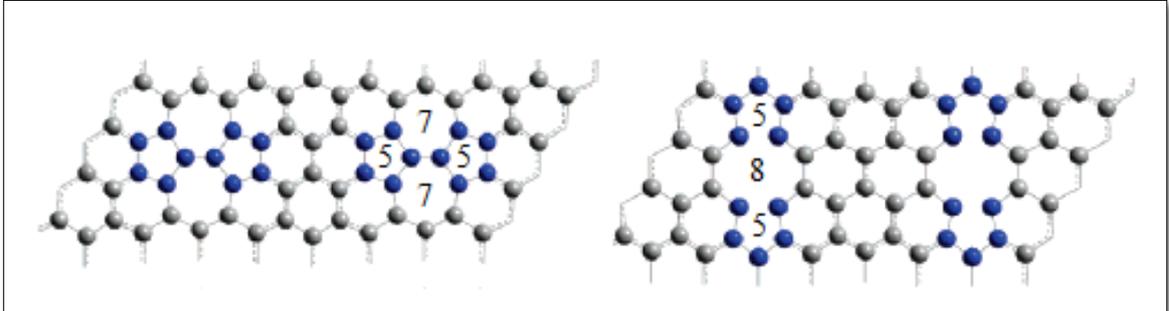
Uma comparação entre os espectros do OG e do OGr, mostra um aumento na intensidade da banda D em relação à banda G após a redução. Este fato, bem conhecido na literatura, e considerado uma evidência da redução do OG, ocorre devido à formação de regiões contendo defeitos do tipo *Stone-Wales* (5-7-7-5) (Figura 27) em meio à estrutura hexagonal do OGr, bem como devido à presença de ligações incompletas no interior da folha, levando à formação de ilhas de grafeno (Kudin et al., 2008).

A FWHM da banda G é uma medida da desordem estrutural. De acordo com Cañado e colaboradores (2011), a perda da característica afinada da banda G indica que a distância entre os defeitos está próxima a 2 nm (Cañado, et al., 2011), o que pode ser verificado para OG e OGr.

A análise da Figura 26 dos dados da Tabela 4, mostra um deslocamento da banda G para um número de onda maior em relação ao grafite. Kudin e colaboradores (2008) investigaram este deslocamento no OG e sugeriram que o padrão alternado de ligações duplas e simples na estrutura, bem como defeitos do tipo 5-7-7-5 e 5-8-5 (Figura 27) produzem bandas de alta intensidade que são deslocadas para o azul, em comparação com a banda G de grafite. Ligações duplas isoladas também podem levar ao deslocamento da banda G, diminuindo sua intensidade. A transformação do OG para OGr promove a reconstituição das duplas ligações, diminuindo a

quantidade de defeitos, um dos motivos pelos quais a banda G do OGr retorna para posições mais próximas à posição original do grafite (Kudin, et al., 2008).

Figura 27: Defeitos na estrutura do OG.



Fonte: Adaptado de Kudin et. al. (2008)

Krishnamoorthy e colaboradores (2013) observaram que a intensidade da banda 2D diminui e se alarga em elevados níveis de oxidação, o que explica o formato dessa banda nos espectros do OG e OGr (Figura 26). Como a banda 2D é sensível à estrutura, sua distorção ilustra claramente a transição da fase cristalina para uma fase amorfa após o processo de oxidação. A presença das bandas 2D, D+D' e G' representam a ruptura da ordem de empilhamento das folhas do grafite (AB), indicando a formação de lâminas de grafeno com pouca organização estrutural (Krishnamoorthy et al, 2013).

Por fim, o tamanho dos aglomerados de grafeno ( $L_a$ ) e a densidade de defeitos ( $N_D$ ) podem ser calculados pelas Equações 7.1 e 7.2, respectivamente (Cançado, et al., 2011).

$$L_a(nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (7.1)$$

$$n_D(cm^{-2}) = \frac{(1,8 \pm 0,5) \times 10^{22}}{\lambda_l^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right) \quad (7.2)$$

Onde  $\lambda_l$  corresponde ao comprimento de onda do laser, 532nm para este trabalho; e  $I_D/I_G$  corresponde à razão entre as intensidades das bandas D e G. Os valores calculados para  $L_a$  e  $N_D$  podem ser encontrados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de  $L_a$  e  $N_D$  calculados a partir das Equações 7.1 e 7.2, para grafite, OG e OGr

|                   | Grafite | OG                   | OGr                  |
|-------------------|---------|----------------------|----------------------|
| $L_a/\text{nm}$   | 120,1   | 19,6                 | 18,6                 |
| $N_D/\text{nm}^2$ |         | $2,2 \times 10^{-3}$ | $2,3 \times 10^{-3}$ |

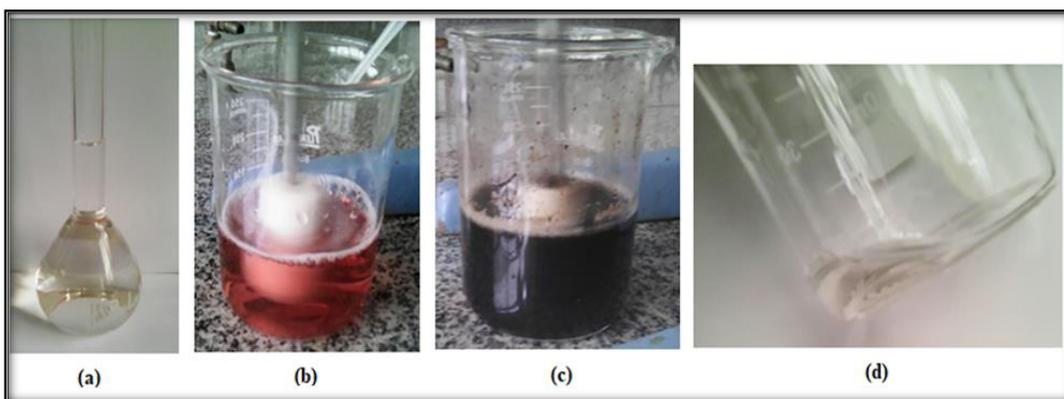
Os dados da Tabela 5 confirmam a redução do tamanho dos aglomerados decorrente dos processos de oxidação e redução. A densidade de defeitos não foi calculada para o grafite, uma vez que as caracterizações anteriores atestaram a ausência destes na estrutura do material. Os valores de  $N_D$  encontrados para OG e OGr indicam que ambas as amostras são ricas em defeitos estruturais.

## 5.2 Caracterização das nanopartículas de ouro suportadas em OG e OGr

As nanopartículas de ouro suportadas em OG e OGr foram caracterizadas, quando possível, pelas mesmas técnicas empregadas para a caracterização dos suportes, além de técnicas específicas para seu estudo.

O primeiro indício da formação das nanopartículas se deu pela observação da coloração levemente rosada, após a adição do agente redutor à solução do sal de ouro. Por outro lado, a deposição pôde ser inicialmente confirmada pelo desaparecimento da coloração rósea no filtrado após reação com os suportes, conforme ilustrado na Figura 28.

Figura 28: Síntese das nanopartículas de ouro suportadas em OG e OGr.



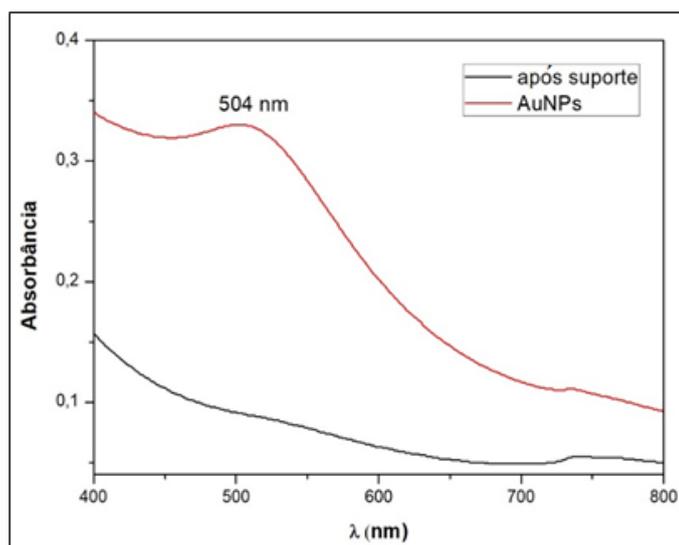
Legenda: (a) Solução de  $\text{HAuCl}_4$  (b) após adição de  $\text{NaBH}_4$  (c) após a adição do suporte (d) alíquota filtrada 30 min após adição do suporte.

### 5.2.1 Espectroscopia UV-vis

Nanopartículas de ouro exibem uma interessante característica óptica conhecida como Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (LSPR), que consiste na oscilação coletiva de elétrons da banda de condução, em ressonância com um comprimento de onda específico da luz incidente. Este fenômeno resulta em uma banda de absorbância na região visível, entre 500 nm e 600 nm, que pode ser medida por espectroscopia UV-Vis.

A posição da banda de absorção no espectro de uma suspensão de nanopartículas de ouro depende do tamanho e da forma das partículas. Deste modo é possível fazer uma estimativa do tamanho médio das nanopartículas presentes na amostra (Cao, et al, 2014). Na Figura 29 é apresentado o espectro gerado para a suspensão utilizada na preparação dos catalisadores com 1% de ouro.

Figura 29: Espectro UV-vis da suspensão de nanopartículas de ouro antes e após reação com o suporte.

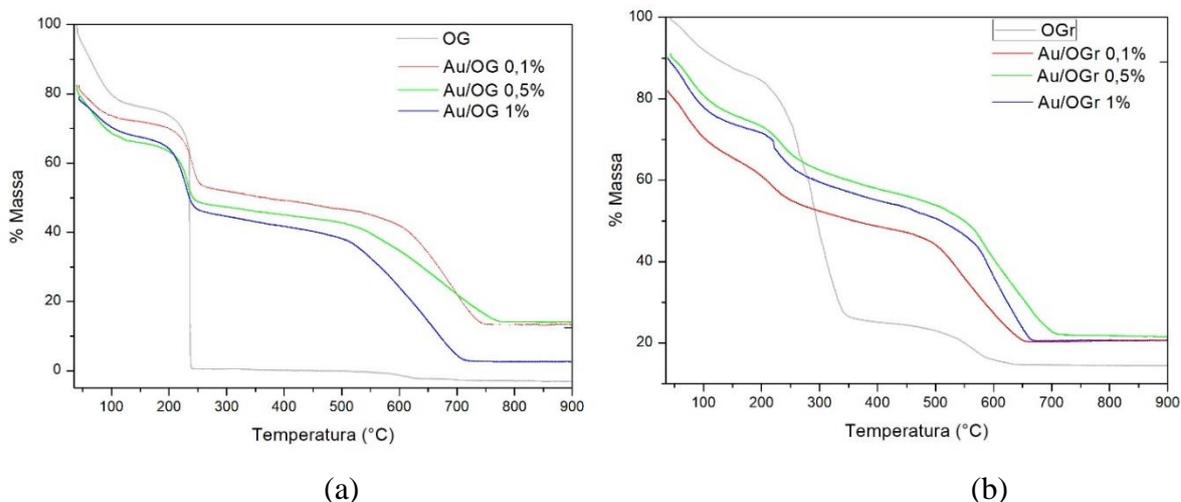


O espectro mostra o comprimento de onda máximo em 504 nm, o que indica a formação de nanopartículas com diâmetros inferiores a 10 nm. No espectro obtido para a filtrado após a reação com o suporte essa banda está ausente, podendo ser um indício da completa deposição das nanopartículas.

### 5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA para as nanopartículas suportadas em OG e OGr tornou possível o estudo da influência do ouro sobre os suportes. As curvas TG obtidas em atmosfera inerte ( $N_2$ ) para as nanopartículas suportadas em OG e OGr são apresentadas na Figura 30 (a) e 30 (b), respectivamente.

Figura 30: Curvas TG para as nanopartículas suportadas em (a) OG e (b) OGr.

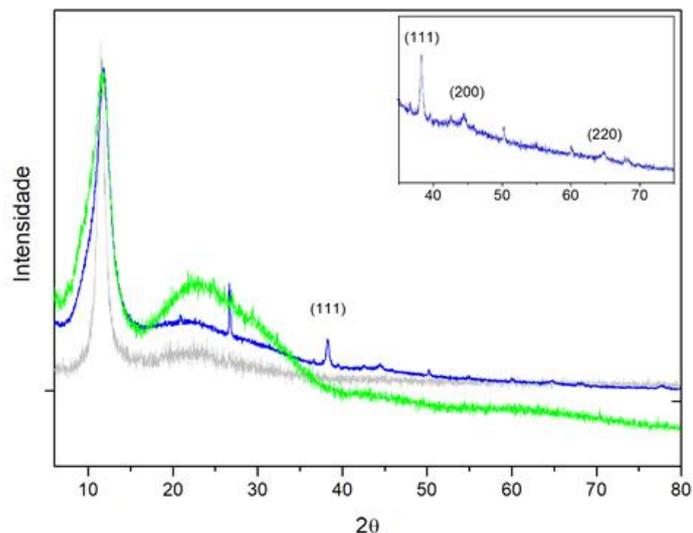


Nota-se que, para ambos os suportes, a perda de massa relacionada à decomposição dos grupos oxigenados foi menor, o que indica que estes grupos foram estabilizados pela deposição das nanopartículas. Essa estabilização ocorreu praticamente na mesma proporção para todos os carregamentos de ouro estudados (0,1%, 0,5% e 1%).

### 5.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX dos materiais permitiu a constatação da deposição das nanopartículas sobre os suportes. Na Figura 31 são apresentados os difratogramas obtidos para as nanopartículas suportadas em OG.

Figura 31: Difratomogramas dos catalisadores com suporte OG

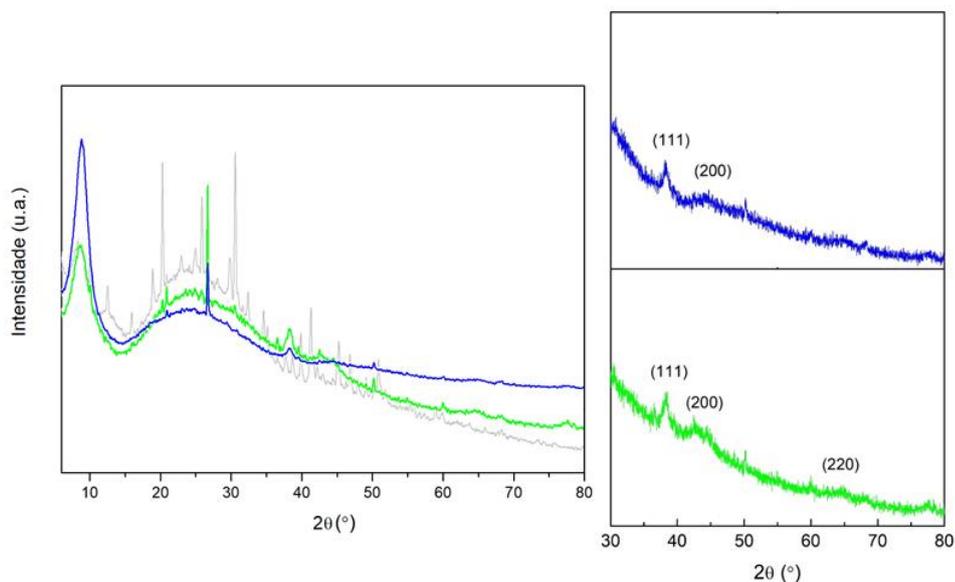


Legenda: Au/OG 1% (azul) e Au/OG 0,5% (verde) OG (cinza).

No difratograma gerado na análise do Au/OG 1% (azul), é possível observar o aparecimento das difrações  $2\theta = 38^\circ$ ,  $44^\circ$  e  $64^\circ$ , que correspondem às reflexões (111), (200) e (220), respectivamente, relacionadas à fase cúbica de face centrada do Au<sup>0</sup> (JCPDS N° 04-0784). Estes resultados confirmam a deposição das nanopartículas na superfície do OG. Por outro lado, o difratograma gerado para Au/OG 0,5% não mostra as difrações correspondente ao ouro. Em ambos os casos se nota o alargamento do pico correspondente ao OG ( $11,45^\circ$ ), indicando que houve diminuição do tamanho dos cristalitos durante o processo de deposição.

Os difratogramas obtidos para catalisadores cujo suporte foi OGr são mostrados na Figura 32.

Figura 32: Difratomogramas dos catalisadores com suporte OGr.



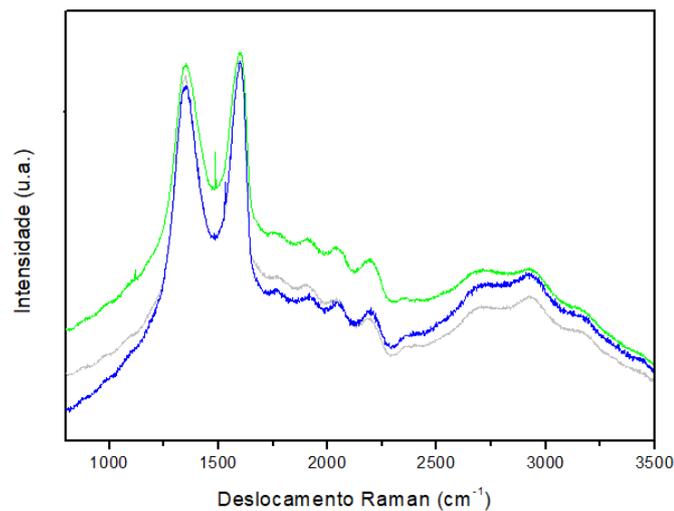
Legenda: Au/OGr 1,0% (azul) Au/OGr 0,5% (verde) OGr (cinza)

Uma comparação entre os difratogramas do OGr (cinza) e das nanopartículas suportadas em OGr mostra que as difrações correspondentes às reflexões dos planos (111), (200) e (220) do  $\text{Au}^0$  (JCPDS N° 04-0784) surgem após a reação com o ouro, confirmando a deposição das nanopartículas neste suporte. A FWHM da banda do OGr permaneceu praticamente inalterada, o que indica que o processo não modificou o tamanho dos cristalitos, que já se encontravam suficientemente pequenos após a redução do OG para formação do OGr.

#### 5.2.4 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi empregada para analisar o efeito das nanopartículas de ouro na estrutura eletrônica e na organização dos suportes. Os espectros obtidos para as nanopartículas suportadas em OG podem ser visualizados na Figura 33.

Figura 33: Espectro Raman dos catalisadores com suporte OG.

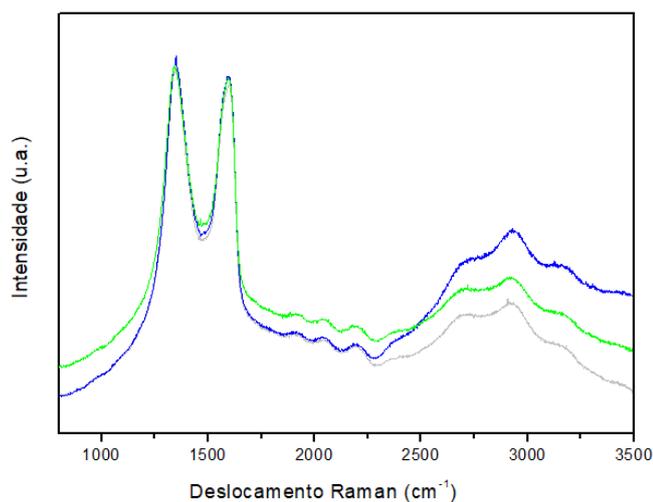


Legenda: Au/OG 1% (azul) e Au/OG 0,5% (verde) OG (cinza)

Os valores encontrados para as razões ID/IG para Au/OG 1% e Au/OG 0,5% correspondem a 0,96 e 0,97, respectivamente, sofrendo pouca variação em relação ao valor encontrado para o OG (0,98). Isso sugere que a distribuição das ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  não foi modificada pela deposição das nanopartículas.

Os espectros Raman das nanopartículas suportadas em OGr podem ser visualizados na Figura 34.

Figura 34: Espectro Raman dos catalisadores com suporte OGr.



Legenda: Au/OGr 1% (azul) e Au/OGr 0,5% (verde) OGr (cinza).

De forma semelhante ao suporte anterior, a razão ID/IG (1,04 para Au/OGr 1% e 1,03 Au/OGr 0,5%) praticamente não foi alterada pela deposição das nanopartículas. Por outro lado, as o metal parece exercer maior influência na banda 2D, sendo essa mais intensa quando o carregamento de ouro é maior. Conforme discussão anterior, a intensidade da banda 2D diminui em elevados níveis de oxidação. O aumento na intensidade desta banda em relação ao OG pode estar relacionado à menor influência dos oxigênios sobre os átomos da camada vizinha, o que pode indicar a ligação das nanopartículas de ouro ao suporte a partir destes grupos.

### **5.2.5 MEV-FEG/EDS**

A detecção de elétrons retroespalhados pela técnica MEV-FEG pode fornecer informações importantes relacionadas à forma e ao diâmetro da nanopartículas. Deste modo, essa técnica foi empregada a fim de confirmar o diâmetro médio encontrado na análise UV-vis, bem como para investigar a forma e distribuição das nanopartículas. Nas Figuras 35 e 36 são apresentadas as micrografias obtidas por sinais de elétrons secundários (à esquerda) e retroespalhados (à direita) para as nanopartículas suportadas em OG e OGr, respectivamente.

Figura 35: Micrografias obtidas por MEV-FEG para (a) Au/OG 0,5% e (b) Au/OG 1,0%.

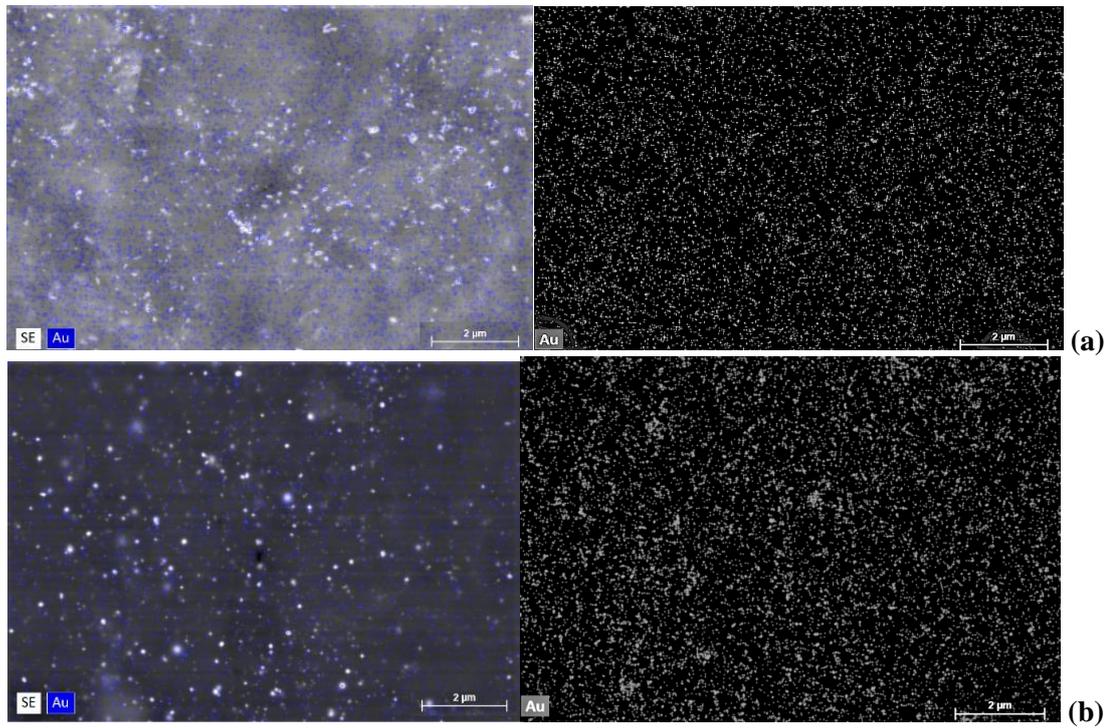
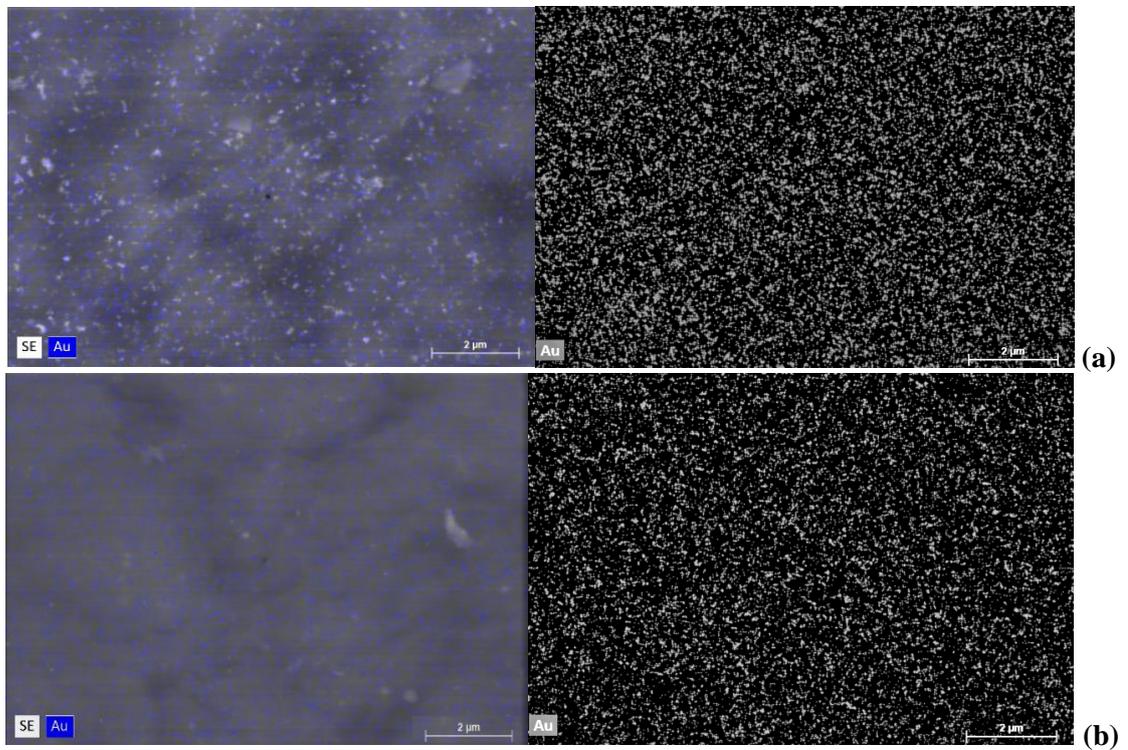


Figura 36: Micrografias obtidas por MEV-FEG para (a) Au/OGr 0,5%; (b) Au/OGr 1,0%.



Por meio dessa técnica foi possível a identificação da forma esférica das nanopartículas. O diâmetro médio, determinado com mais acurácia, e a densidade de nanopartículas nos materiais são expressos na Tabela 5. O diâmetro (D) das nanopartículas e o formato esférico encontrados foram utilizados para calcular o número de átomos que as compõem. O volume da esfera foi dado por  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ , sendo  $r = D/2$ . Com o valor do raio atômico do ouro ( $R = 0,1442$  nm) foi possível calcular o volume da célula unitária pela fórmula  $V_c = 16\sqrt{2}R^3$ . O número de células unitárias foi obtido dividindo-se o volume da nanopartícula pelo volume da célula. O ouro assume o sistema de empacotamento Cúbico de Face Centrada (CFC), cuja célula comporta quatro átomos. Assim, o número de total de átomos nas nanopartículas foi dado por 4 x número de células.

O número de átomos superficiais e o número de átomos no interior das nanopartículas foram determinados pela resolução das Equações 8 e 9.

$$N_t = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1 \quad (8)$$

$$N_s = 10n^2 + 2 \quad (9)$$

Onde  $N_t$  é o número total de átomos (calculado anteriormente) e  $N_s$  é o número de átomos na superfície. Por meio da Equação (8) encontrou-se o valor de  $n$ , que foi substituído na Equação (9) (Cabrera-Trujillo, et al., 2010; Dressick, et al., 2011; Feldheim e Colby, 2002). A resolução numérica da Equação 8 foi determinada para cada valor específico de  $N_t$ . Estes valores podem ser encontrados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores encontrados para os principais parâmetros de interesse em nanopartículas.

|                                    | <b>Au/OG 0,5%</b>      | <b>Au/OG 1%</b>        | <b>Au/OGr 0,5%</b>     | <b>Au/OGr 1%</b>       |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Diâm. médio (nm)</b>            | 10,89                  | 10,87                  | 10,92                  | 10,98                  |
| <b>Densidade (cm<sup>-2</sup>)</b> | 4,00 x 10 <sup>7</sup> | 4,96 x 10 <sup>7</sup> | 8,54 x 10 <sup>7</sup> | 9,58 x 10 <sup>7</sup> |
| <b>Núm. total de átomos</b>        | 39.863                 | 39.644                 | 40.193                 | 40.859                 |
| <b>Núm. átomos superfície</b>      | 5.003                  | 4.984                  | 5.031                  | 5.088                  |
| <b>Núm. átomos internos</b>        | 34.860                 | 34.659                 | 35.162                 | 35.771                 |
| <b>% átomos na superfície</b>      | 12,55                  | 12,57                  | 12,52                  | 12,45                  |

Com base nestes resultados, nota-se que o diâmetro médio das nanopartículas foi de aproximadamente 10 nm, em todos os materiais. Acredita-se que nanopartículas menores estejam presentes, porém encontram-se abaixo do limite de resolução do equipamento.

A densidade de nanopartículas em OGr foi consideravelmente maior do que em OG e os valores relacionados ao número total de átomos, e percentual de átomos na superfície foram condizentes com as observações feitas por Klabunde e Richards (2009), que afirmam que quanto menor o diâmetro nas nanopartículas, menor a quantidade total de átomos e menor a proporção de átomos na superfície (Klabunde e Richards, 2009). Como a diferença na proporção de átomos superficiais é pequena, acredita-se que as nanopartículas apresentem o potencial semelhante para atuar como catalisadores e reações de oxidação, desconsiderando-se a influência do suporte.

### 5.3 Testes dos materiais em reações de oxidação

A fim de avaliar o potencial catalítico das nanopartículas de ouro suportadas em OG e OGr, estes materiais foram empregados como catalisadores em reações de oxidação.

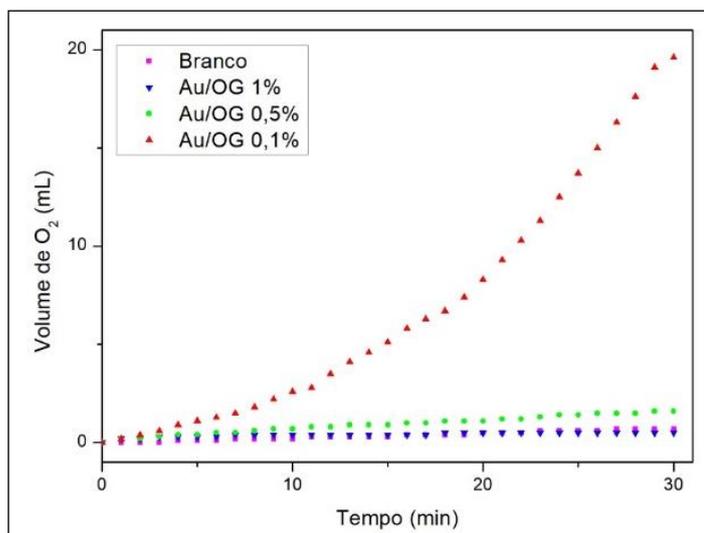
#### 5.3.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

O potencial catalítico dos materiais foi primeiramente analisado por meio da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Essa reação ocorre com liberação de O<sub>2</sub>, conforme a Equação 10, que pode ter seu volume evoluído acompanhado pelo deslocamento da água em uma coluna.



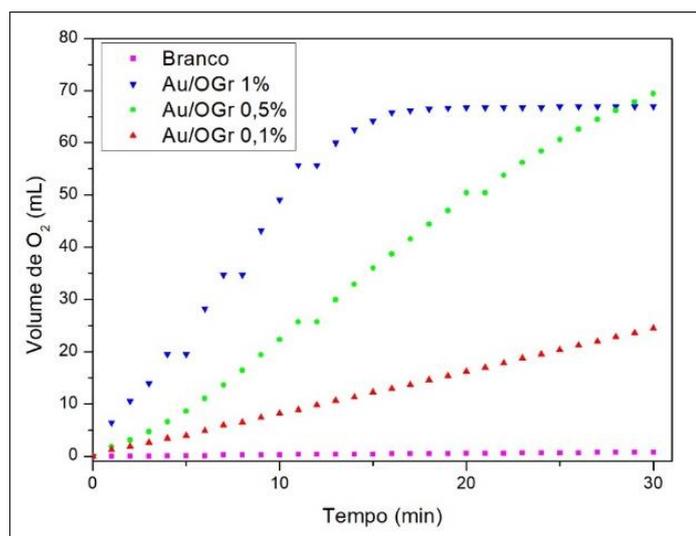
Nos Gráficos 2 e 3 encontram-se os volumes de O<sub>2</sub> evoluídos para os testes realizados com Au/OG e Au/OGr, respectivamente, nos carregamentos de ouro de 1%, 0,5% e 0,1%.

Gráfico 2: Reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de Au/OG 1%, 0,5% e 0,1%.



Nota-se que apenas o Au/OG 0,1% apresentou atividade na decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , evoluindo 19,6 mL de  $\text{O}_2$ . Os materiais com proporções de ouro correspondentes a 1% e 0,5% apresentaram comportamento similar ao branco da reação, indicando sua inatividade para reação em questão.

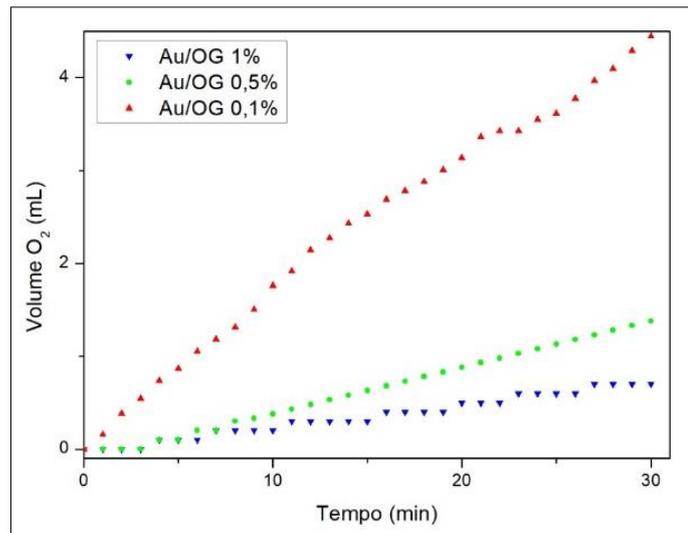
Gráfico 3: Reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de Au/OGr 1%, 0,5% e 0,1%.



A troca do OG para OGr promoveu um aumento considerável na atividade dos das nanopartículas de ouro, evidenciando a influência do suporte. Os volumes de  $\text{O}_2$  evoluídos foram 24,5 mL, 69,4 mL e 69,9 mL para Au/OGr 0,1%, 0,5% e 1% respectivamente, o que sinaliza que o desempenho do catalisador foi melhorado com o aumento da concentração de ouro nos materiais. Para Au/OGr 0,1% e 0,5% o comportamento da curva é quase linear, enquanto para o Au/OGr 1% o material parece atingir o máximo de sua atividade em aproximadamente 15 min de reação, sendo essa interrompida após este intervalo. Quando as curvas correspondentes ao Au/OGr 1% e Au/OGr 0,5% são comparadas, nota-se que o segundo evolui um menor volume de  $\text{O}_2$  ao longo do tempo de reação estudado, mas iguala-se ao primeiro em 29 min, ultrapassando, a partir deste momento, sua capacidade de decomposição do peróxido.

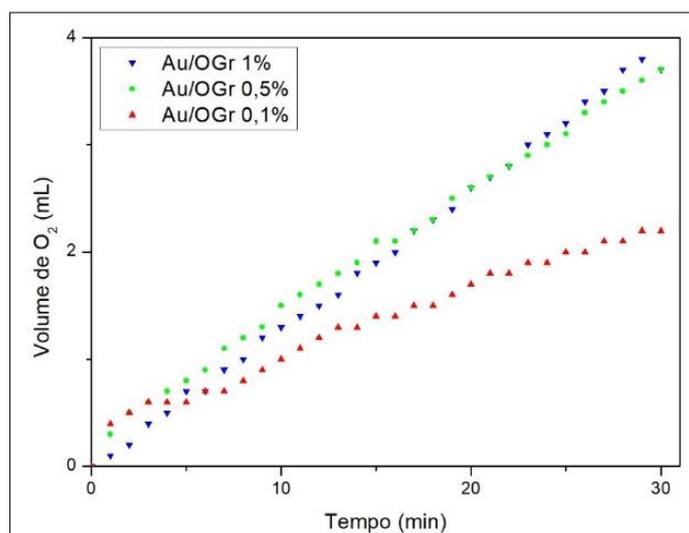
A lixiviação de todos os materiais foi estudada, e os resultados são apresentados nos Gráficos 4 e 5.

Gráfico 4: Teste de lixiviação de Au/OG 1%, 0,5% e 0,1%.



Os volumes de  $O_2$  evoluídos nos testes de lixiviação realizados com Au/OG 1%, 0,5% e 0,1% foram 0,7 mL, 1,4 mL e 4,4 mL, respectivamente, mostrando que a lixiviação é baixa, para todos os materiais, sendo mais representativa para o Au/OG 0,1% cujo volume evoluído foi de 19,6 mL na presença do catalisador (vide Gráfico 2). Nota-se que a lixiviação é menor quanto maior for a concentração de ouro nos suportes.

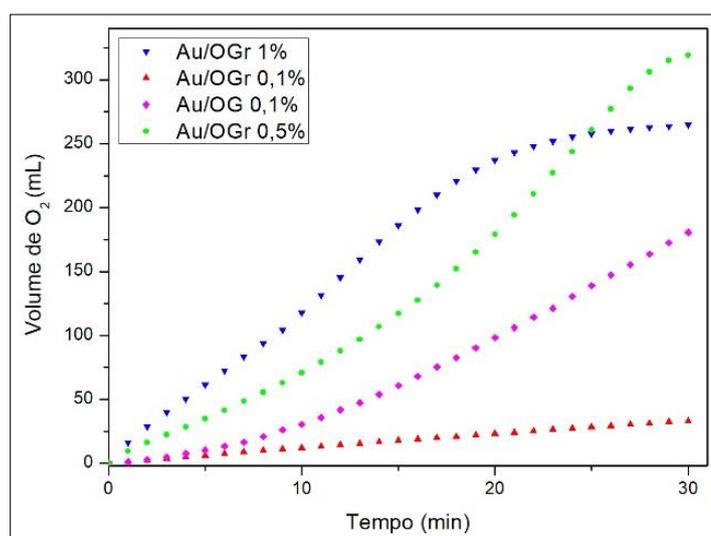
Gráfico 5: Teste de lixiviação de Au/OGr 1%, 0,5% e 0,1%.



Para os catalisadores Au/OGr 1%, 0,5% e 0,1%, os volumes de O<sub>2</sub> evoluídos no teste de lixiviação foram 3,7 mL, 3,7 mL e 2,2 mL, respectivamente. Novamente, a lixiviação, apesar de presente, é baixa, sendo mais representativa para o Au/OGr 0,1%, que apresentou a menor volume evoluído na presença do catalisador (24,5 mL – Gráfico 3). Para a utilização do OGr como suporte houve uma inversão na ordem de lixiviação, em comparação com o OG. Neste caso, os materiais que apresentam carregamentos de ouro iguais a 1% e 0,5% apresentaram maior lixiviação do que aquele cuja carregamento foi de 0,1%.

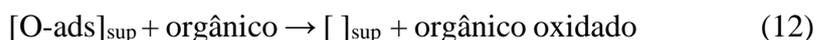
A fim de determinar o mecanismo de oxidação, a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi acompanhada na presença do composto orgânico azul de metileno. Foram testados somente os materiais que apresentaram atividade no teste anterior. Os resultados são apresentados no Gráfico 6.

Gráfico 6: Reação de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de azul de metileno.



Os resultados indicaram que volume de O<sub>2</sub> evoluído foi maior para todos os materiais testados, o que sugere que a reação ocorre pelo mecanismo de vacância, no qual a oxidação do composto orgânico se dá na superfície do catalisador. O esquema descrito para este mecanismo sugere que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> interage com a superfície do material deixando um oxigênio adsorvido na vacância e liberando uma molécula de H<sub>2</sub>O, conforme mostrado na Equação 11. Esse oxigênio adsorvido é altamente reativo, sendo capaz de oxidar a molécula orgânica presente no meio (Equação 12). Em elevadas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o oxigênio presente na vacância pode interagir com outro

oxigênio que esteja adsorvido ou com uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , levando à formação de  $\text{O}_{2(g)}$ , conforme mostrado nas Equações 12 e 14 (Costa, et al., 2003; Lee, et al., 2001).



Após a reação as soluções foram filtradas e observou-se que estas sofreram completa descoloração, conforme mostrado na Figura 37, indicando a oxidação do composto azul de metileno.

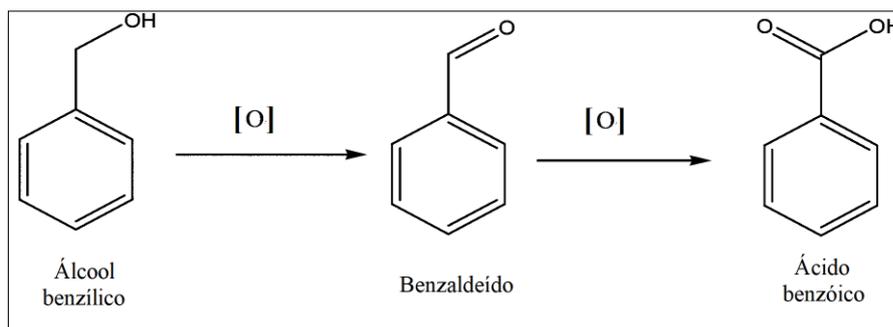
Figura 37: Descoloração da solução de azul de metileno após os testes com os catalisadores.



### 5.3.2 Oxidação dos Álcoois Benzílico e Butílico

O álcool benzílico é comumente empregado como composto modelo para a oxidação de álcoois primários. Sua oxidação pode transformá-lo em derivados carbonílicos (benzaldeído), que podem ser oxidados levando à formação de derivados carboxílicos (ácido benzóico), conforme ilustrado na Figura 38.

Figura 38: Esquema da reação de oxidação do álcool benzílico.



Desta forma, um dos maiores desafios neste tipo de processo consiste em terminar a reação sem a formação de ácidos carboxílicos, objetivando-se o aumento da seletividade aos aldeídos.

A reação do álcool benzílico foi realizada em diferentes condições, e os resultados são expostos na Tabela 6.

Tabela 6: Condições e resultados da reação de oxidação do álcool benzílico.

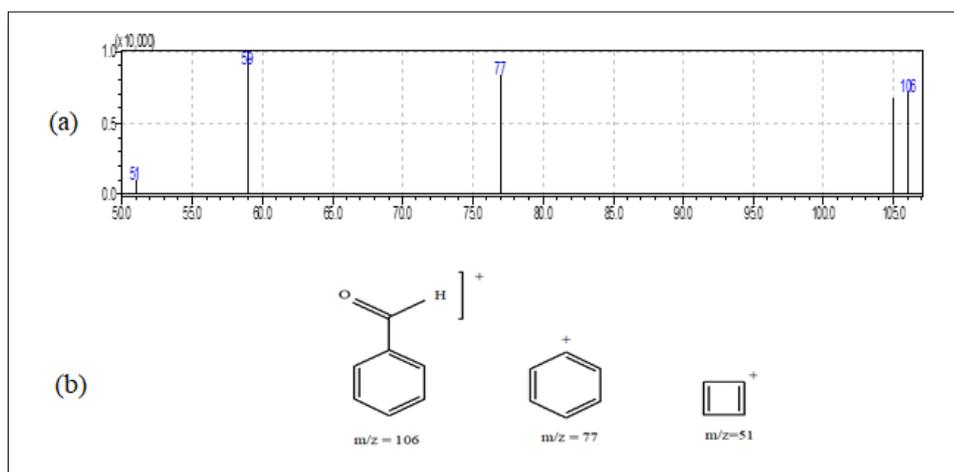
| Catalisador        | Solvente     | T (°C) | % Conversão | % Benzaldeído |
|--------------------|--------------|--------|-------------|---------------|
| <b>Branco</b>      | água         | 70     | 0,5         | 0             |
| <b>Branco</b>      | acetonitrila | 70     | 0           | 0             |
| <b>Au/OGr 0,5%</b> | água         | 50     | 7,9         | 23            |
| <b>Au/OGr 0,5%</b> | água         | 70     | 3,2         | 98            |
| <b>Au/OGr 0,5%</b> | água         | 90     | 3,1         | 94            |
| <b>Au/OGr 0,5%</b> | acetonitrila | 70     | 1,2         | 100           |
| <b>Au/OGr 1%</b>   | acetonitrila | 70     | 1,0         | 100           |
| <b>Au/OGr 0,1%</b> | acetonitrila | 70     | 2,6         | 100           |
| <b>Au/OG 0,1%</b>  | acetonitrila | 70     | 2,5         | 100           |
| <b>Au/OGr 0,5%</b> | acet + água  | 70     | 2,2         | 82            |

De acordo com os resultados apresentados, todos os catalisadores testados foram capazes de aumentar a conversão do álcool benzílico. Em meio aquoso, os melhores resultados em seletividade foram obtidos quando temperaturas mais elevadas foram empregadas (70 e 90°C).

Para as reações em meio orgânico, a seletividade foi máxima, porém, os percentuais de conversão foram menores. Isso pode ser devido a insolubilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  neste solvente, o que pode prejudicar o mecanismo da reação. Nota-se uma inversão da atividade dos materiais, quando comparado ao teste de evolução de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo mais ativos os materiais com menor carregamento de ouro.

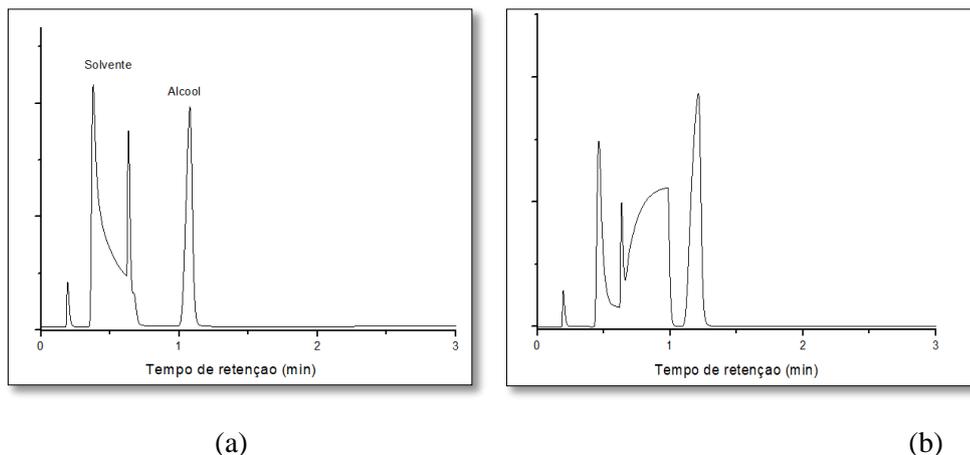
Na Figura 39 é apresentado o espectro de massas que identifica o benzaldeído, bem como os fragmentos identificados.

Figura 39: (a) Espectro de massas obtido após as reações; (b) fragmentos identificados.



O catalisador que apresentou o melhor desempenho na oxidação do álcool benzílico (Au/OGr 0,1%) foi empregado na oxidação do álcool butílico. A reação foi realizada em acetonitrila, a  $70^\circ\text{C}$ . Os cromatogramas obtidos para o álcool no solvente e após a reação são mostrados na Figura 40.

Figura 40: (a) Cromatograma do álcool no solvente; (b) Cromatograma obtido após a reação.



A análise dos cromatogramas permite concluir que o álcool foi completamente oxidado, gerando dois produtos. Estes, no entanto, não puderam ser identificados por GC/MS em função da metodologia empregada para a reação.

## 6 CONCLUSÃO

Finalmente, os resultados apresentados na seção de caracterizações dos suportes permitem inferir que esfoliação do grafite para obtenção do OG foi um processo bem-sucedido, bem como a esfoliação e redução do OG para obtenção do OGr.

As análises de UV-vis, DRX e MEV-FEG confirmaram que as nanopartículas de ouro foram sintetizadas e suportadas com sucesso no OG e no OGr. A influência das nanopartículas na estrutura dos suportes foi analisada pelas técnicas TGA e Espectroscopia Raman, evidenciando que os grupos oxigenados parecem ser estabilizados pela presença do ouro e, por outro lado, a estrutura eletrônica dos átomos de carbono parece não sofrer alterações.

Os testes para a avaliação do potencial catalítico dos materiais mostraram que os catalisadores mais ativos na decomposição do  $H_2O_2$  foram aqueles cujo carregamento de ouro foi maior, e para os quais o OGr foi empregado como suporte. Já para a oxidação do álcool benzílico, catalisadores com menor percentual de ouro foram mais ativos. Os materiais apresentaram baixa conversão, porém alta seletividade ao aldeído.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD-ELHAMID, A.I., ALY, H.F., SOLIMAN, H. A. M., EL-SHANSHORY, A. A. Graphene oxide: Follow the oxidation mechanism and its application in water treatment. *Journal of Molecular Liquids* v. 265, p. 266-237, 2018.

ABDOLHOSSEINZADEH, S., ASGHARZADEH, H., KIM, H. S. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Nature, Scientific Reports* , v.5, n. 10160, p. 1-7 ,2015.

ACHESON, E. G.. Manufacture of graphite. U.S. Patent No. 568,323. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1896.

ALBONETTI, S.; MAZZONI, R.; CAVANI, F. *Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation*; Publisher: Royal Society of Chemistry; GLD edition, 2014.

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Modeling of Graphite Oxide. *Journal of American Chemical Society*, v. 130, p.10697–10701, 2008.

BRAUER, G. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press, 1963.

BRODERSEN, S.; GRONBJERG, U.; HVOLBAK, B.; SCHIOTZ, J. Understanding the catalytic activity of gold nanoparticles through multi-scale simulations. *Journal of Catalysis*, v. 284, p. 34-41, 2011

BRODIE, B. C., “Sur le poids atomique du graphite,” *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 59, pp. 466–472, 1860

CABRERA-TRUJILLO, J. M., MONTEJANO-CARRIZALES, J. M., RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J. L. ZHANG, W., VELÁZQUEZ-SALAZAR, J. J., JOSÉ-YACAMÁN, M. Nucleation and

Growth of Stellated Gold Clusters: Experimental Synthesis and Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry C*, v.114, 21051–21060, 2010.

CANÇADO, L. G., JORIO, A., FERREIRA E. H. M., STAVALE, F., ACHETE, C. A., CAPAZ, R. B., MOUTINHO, M. V. O., LOMBARDO, A., KULMALA, T. S., FERRARI, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters*, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.

CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A. Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. *Physical Review B*, v. 76, n 064304, p. 1-10, 2007.

CANÇADO, L. G., TAKAI, K., ENOKI, T., Endo, M., Kim, Y. A, Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L. N., Magalhães-Paniago, R., Pimenta, M. A. General Equation for the Determination of the Crystallite Size  $L_a$  of Nanographite by Raman Spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 88 (163106), p. 1-3, 2006.

CAO, J., SUN, T., GRATTAN, K. T. V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. *Sensors and Actuators B*, v. 195, pp. 332-351, 2014.

CARIDAD, J. M., Rossella, F., Bellani, V., Grandi, M. S., Diez, E. Automated detection and characterization of graphene and few-layer graphite via Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 42, n.3, p. 286-293, 2011.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon. *Physical Review B*, v.72, n. 085401, p. 1-14, 2005.

CHOWDHURY, D. R.; SINGH, C.; PAUL, A. Role of Graphite Precursor and Sodium Nitrate in Graphite Oxide Synthesis. *RSC Adv.*, v. 4, p. 15138–15145, 2014.

CHUA, C. K., PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 291, 2014.

CHUNG, D. D. L. Review Graphite. *Journal of Materials Science*, v. 37, p. 1475–1489, 2002.

CORMA A.; GARCIA H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chemical Reviews*, v. 37, p. 2096–2126, 2008.

COSTA, R. C. C., LELIS, M. F. F., OLIVEIRA, L. C. A., FRABRIS, J. D., ARDISSON, J. D., RIOS, R. R. V. A., SILVA, C. N., LAGO, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe<sub>3</sub> xMxO<sub>4</sub> promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*, v. 4 p. 525–529, 2003.

COTE, L. J., KIM, F., HUANG, J. Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide SingleLayers. *Journal of American Chemical Society*, v. 131, p. 1043-1049, 2009.

DAVE, S. H, GONG, C. ROBERTSON, A. W., WARNER, J. H., GROSSMAN, J. C. Chemistry and Structure of Graphene Oxide via Direct Imaging. *ACS Nano*, v. 10, p. 7515-7522, 2016.

DIMIEV, A. M.; CIEROTTI, G.; BEHABTU, N.; ZAKHIDOV, D.; PASQUALI, M.; SAITO, R.; TOUR, J. M. Direct Real Time Monitoring of Stage Transitions in Graphite Intercalation Compounds. *ACS Nano* v. 7, p. 2773–2780, 2013.

DIMIEV, A. M., TOUR, J.M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano*, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014.

DOMÍNGUEZ, C. M., QUINTANILLA, A, CASAS, J.A, RODRIGUEZ, J.J. Kinetics of wet peroxide oxidation of phenol with a gold/activated carbon catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 253, p. 486–492, 1 out. 2014.

DRESSELHAUS, M. S., CHEN, G., TANG, M. Y., YANG, R., LEE, H., WANG, D., ZHIFENG, R., FLEURIAL, J-P., GOGNA, P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, v. 19, p. 1043–1053, 2007.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, v. 51, p. 1–186, 2002.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*. Academic Press, USA: New York, 1996.

DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., HOFMANN, M., DRESSELHAUS, G., SAITO, R. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, v. 10, n. 3, p. 751-758, 2010.

DRESSICK, W.J.; KOSTELANSKY C. N.; SCHULL, T.L. CATALYST NANPARTICLES. U.S. Patent Documents. Patent No.:US 8.022.006 B2 , 2011.

DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, C. W., RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, v. 39, p. 228–240, 2010.

FARADAY, M. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v.. 147, p. 145-181, 1857.

FENTON H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society Transactions*, v. 65, p. 899-910, 1894.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, v. 143, p. 47-57, 2007.

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 8, p. 235-246, 2013.

FERRARI, A. C., MEYER, J. C. , SCARDACI, V., CASIRAGHI, C., LAZZERI, M., MAURI, F., PISCANEC, S., JIANG, D., NOVOSELOV, K. S., ROTH, S, GEIM, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 18, p. 1-4, 2006.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, v.61, n.14, p. 95-107, 2000.

FERREIRA, E. H. M; MOUTINHO, M. V. O.; STAVALE, F.; LUCCHESI, M. M.; CAPAZ, R. B.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Physical Review B*, v. 82, p. 125429–125437, 2010.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. DO C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, p. 1860–1870, 2009.

FEYNMAN R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. Annual Meeting of the American Physical Society, California Institute of Technology (Pasadena, California, December 29, 1959). *Caltech Engineering and Science*, v. 23, n. 5, p. 22-36, 1960.

FREAKLEY, S. J. et al. Gold Catalysis: A Reflection on Where We are Now. *Catalysis Letters*, v. 145, n. 1, p. 71–79, 2015.

FREESTONE, I., MEEKS, N., SAX, M, HIGGITT, C. The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology. *Gold Bulletin*, v. 40, n. 4, p 270 -277, 2007.

GAO, W. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy and Applications*. Switzerland: Springer, 2015.

GARG, B.; BISHT, T.; LING, Y. Graphene-Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts: A Comprehensive Perspective. *Molecules*, v.19, p. 14582-14614, 2014.

GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p.183–191, 2007.

GRAPHENE, Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010. Compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences Revised Nov. 29, 2010. Disponívelem [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/advancedphysicsprize2010.pdf](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advancedphysicsprize2010.pdf).

HABER, F.; WEISS, J. J. The catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by iron salts. *Proceedings of the Royal Society London A*, v. 147, n. 861, p.332-351, 1934.

HAO, Y., WANG, Y., WANG, L., NI, Z., WANG, Z., WANG, R., KOO, C. K., SHEN., THONG, J. T. L. Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Micro Small*, v. 6, n. 2, p. 195-200, 2010.

HARUTA M., YAMADA N., KOBAYASHI T., IJIMA S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, v. 115, p. 301-309, 1989.

HE, H., KLINOWSKI J., FORSTER, M., LERF, A. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, v. 287, p. 53–56, 1998.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of American Chemical Society*, v. 80, p. 1339, 1958.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56-58 1991.

COWLEY, J. M. Diffraction Physics 3<sup>rd</sup>ed, North-Holland Personal Library, USA: Arizona, 1995

LANDAU, L. D. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. Phys. Z. Sowjetunion, v.11, p 26–35 1937.

LEE, D. W., DE LOS SANTOS, L. V., SEO, J. W., FELIX, L. L., BUSTAMANTE, A. D., COLE, J. M., BARNES, C. H. W. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. Journal of Physical Chemistry B, v. 114, p.5723–5728, 2010.

LEE, N. Y., LARGO, R. M., FIERRO, J. L. G, GONZÁLEZ, J. Hydrogen peroxide decomposition over  $\text{Ln}_{1-x}\text{AxMnO}_3$  (Ln = La or Nd and A = K or Sr) perovskites. Applied Catalysis A: General, v. 215, p.245–256, 2001.

LI, D., MULLER, M. B., GILJE, S., KANER, R. B., WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. Nature Nanotechnology, v. 3, p. 101–105, 2008.

KLABUNDE, K. J., RICHARDS R.M. Nanoscale Materials in Chemistry; 2ed. Wiley: New York, 2009.

KREMER, M. L. Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 1, p. 3595-3605, 1999.

KRISHNAMOORTHY, K., VEERAPANDIAN, M. YUN, K., KIM, S.-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. Carbon, v. 53, p. 38–49, 2013.

KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C. R., CURL, F., SMALLEY, R. E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. Nature, v. 318, p. 162-163, 1985.

KUDIN, K. N., OZBAS, B., SCHNIEPP, H. C., PRUD'HOMME, R. K., AKSAY, I. A., CAR, R., Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets Nano Letters, v. 8, n. 1, p. 36-41, 2008.

MACEDO, N. G. Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti-chama para PVC. Ribeirão Preto, 2011.

MARTINS, M. A., TRINDADE, T. Os Nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na Bancada do Químico Quimica Nova, v. 35, n. 7, p.1434-1446, 2012.

MOKHTARY, M. Recent advances in catalysts immobilized on magnetic nanoparticles. Journal of the Iranian Chemical Society, v. 13, n. 10 p. 1827–1845, 2016.

MORIMOTO, N., HIDEYUKI, S., TAKEUCHI, Y., KAWAGUCHI, S., KUNISU, M., BIELAWSKI, C. W., NISHINA, Y. Real-Time, in Situ Monitoring of the Oxidation of Graphite: Lessons Learned. Chemistry of Materials, n. 29, p. 2150-2156, 2017.

NAVALON, S., MARTIN, R., ALVARO, M., GARCIA, H. Gold on Diamond Nanoparticles as a Highly Efficient Fenton Catalyst. Angewandte Chemie, v. 122, n. 45, p. 8581–8585, 2010.

NAVALON, S., DHAKSHINAMOORTHY, A., ALVARO, M., GARCIA, H. Heterogeneous Fenton Catalysts Based on Activated Carbon and Related Materials, ChemSusChem, v. 4, p. 1712-1730, 2011.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V. GRIGORIEVA, I. V. FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, v. 306, n.5696, p. 666-669, 2004.

NOVOSELOV, K. S., JIANG, D., SCHEDIN, F., BOOTH, T. J., KHOTKEVICH, V. V., MOROZOV, S. V., GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* v. 102, n. 30, p. 10451 -10453, 2005.

OLIVEIRA, A. E. F. Desenvolvimento E Aplicação de um Sensor Eletroquímico à Base de Óxido de Grafeno Reduzido E B-Ciclodextrina para a Determinação de Inseticidas Neonicotinóides. São João Del-Rei – MG Março de 2017.

PANIGRAHI, S.; BASU, S.; PRAHARAJ, S.; PANDE, S; JANA, S.; PAL, A.. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. *Chemical Reviews*, v. 111, n. 12, p. 4596–4605, 2007.

PARK, J., JOO, J., KWON, S. G., JANG, Y., HYEON, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angewandte Chemie Int. Ed.* v. 46, p4630–4660, 2007.

PASTOR, I. R.; FERNANDEZ, G. R.; RIZO, H. V.; TERRONES, M.; MARTIN-GULLON, I. Towards the Understanding of the Graphene Oxide Structure: How to Control the Formation of Humic- and Fulvic-Like Oxidized Debris. *Carbon*, v. 84, p. 229–309, 2015.

PARTOENS, B., PEETERS, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the *K* point. *Physical Reviews B* , v.74, n. 075404 p. 1- 11, 2006.

PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.

PEIERLS, R. E. Quelques proprietes typiques des corpses solides. *Annales de L’Institut H. Poincaré* ,v.5, p. 177–222, 1935.

PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., CANÇADO, L. G., JORIO, A., SAITO, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 11, p. 1276–1291, 2007.

PRIYADARSHINI, E., PRADHAN, N. Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review. *Sensors and Actuators B*, v. 238, p. 888–902, 2017.

QUINTANILLA, A., GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., DOMÍNGUEZ, C. M., BLASCO, S., CASAS, J. A. Supported gold nanoparticle catalysts for wet peroxide oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, p. 81–89, 2012.

RAO, C. N. R., SOOD, A. K., SUBRAHMANYAM, K. S., GOVINDARAJ, A. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie*, v. 48, p. 7752-7777, 2009.

RIBEIRO, N. F. P., SOUZA, M. V. M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. *ComCiência*, 130, 2011.

RUOFF, R. Graphene Calling all chemists *Nature Nanotechnology*, n. 3, p. 10-11, 2008.

SCHNIEPP, H. C.; LI, J.-L.; MCALLISTER, M. J.; SAI, H.; HERRERA-ALONSO, M.; ADAMSON, D. H.; PRUD'HOMME, R. K.; CAR, R.; SAVILLE, D. A.; AKSAY, I. A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 17, p. 8535 - 8539, 2006.

SHARON, M; SHARON, M. *Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*. Canada: Scrivener Publishing, 2015.

SHENDEROVA, O. A., ZHIRNOV, V. V., BRENNER D. W. *Carbon Nanostructures Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 27, n. 3-4, p. 227–356, 2002.

SHIN H. J., KIM K.K., BENAYAD A., YOON S. M., PARK, H.K., JUNG I. S., JIN, M. H., JEONG, H. K., KIM, J. M., CHOI, J. Y. LEE, Y. H. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*,

v. 19, n.12, p. 1987–92, 2009.

SHIOYAMA, H. Cleavage of graphite to graphene. *Journal of Materials Science Letters*, v. 20, n.6, p. 499–500, 2001.

SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Progress in Materials Science Graphene based materials : Past, present and future. *Progress in Materials Science*, v. 56, n. 8, p. 1178–1271, 2011.

STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., PINER, R. D., KOHLHAAS, K. A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y. NGUYEN, S. T., RUOF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, n.45, p. 1558–1565, 2007.

STRATAKIS, M.; GARCIA, H. Catalysis by supported gold nanoparticles: Beyond aerobic oxidative processes. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 8, p. 4469–4506, 2012.

TANIGUCHI, N. On the Basic Concept of Nanotechnology. *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, Tokyo, 18-23. 1974.

THOMPSON, D. T. Using gold nanoparticles for catalysis. *Nano Today*, v. 2, n. 4, p. 40–43, 2007.

VICULIS, L. M., MACK, J. J., KANER, R. B. A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. *Science*, v. 299, p. 1361, 2003.

WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Reviews*. v. 71, n 9, p. 622–634, 1947

ZHANG, Y., CUI, X., SHI, F., DENG, Y. Nano-Gold Catalysis in Fine Chemical Synthesis. *Chemical Reviews*, v.112, p. 2467–2505, 2012.

ZHU, Y.; MURA LI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.*, v. 22, p. 3906-3924, 2010.

YANG, Z.; ZHENG, Q.; QIU, H.; LI, J.; YANG, J. A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with  $\text{CaCl}_2$  as a catalyst. *New Carbon Materials*, v. 30, p. 41–47, 2015.

ZHANG, Z., WANG, Q. The New Method of XRD Measurement of the Degree of Disorder for Anode Coke Material. *Crystals*, v.7,n. 5, p. 1-10, 2017.