



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



OTIMIZAÇÃO DOS MÉTODOS DE SÍNTESE DO GRAFENO COMO CATALISADOR PARA APLICAÇÕES NA ÁREA AEROESPACIAL

Matheus de Moura Nunes

Relatório final de projeto de iniciação
científica do PIBIC, orientado pela Dr.
Adriana Maria da Silva

INPE

Cachoeira Paulista

2020

Matheus de Moura Nunes

**OTIMIZAÇÃO DOS MÉTODOS DE SÍNTESE DO GRAFENO COMO
CATALISADOR PARA APLICAÇÕES NA ÁREA AEROESPACIAL**

Relatório final de projeto de iniciação
científica do PIBIC, orientado pela
Dra. Adriana Maria da Silva

INPE

Cachoeira Paulista

2020

Agradecimentos:

Agradeço à Dra. Adriana Maria da Silva pelos ensinamentos com muita paciência.

Ao programa PCI/CNPq/INPE, PIBIC/CNPq e à Fapesp.

À CBMM pela doação do precursor de Nb.

RESUMO

Este estudo avaliou o desenvolvimento de catalisadores com estrutura M/grafeno-D, o qual M é um metal de transição, no caso do estudo Cu, e D é um dopante (Al, Zr, Nb) através da síntese hidrotérmica e via impregnação seca. O metal de transição possui extrema importância para a hidrogenação e formação do metanol com DME como intermediário, e o dopante confere sítios ácidos ao suporte, o que assegura a desidratação do metanol. Para analisar as amostras obtidas utilizou-se de Difração de Raios-X, Análise Termogravimétrica acoplada a um Espectrômetro de massas, Espectroscopia Raman e Microscopia eletrônica de varredura. Através da Difração de Raios-X confirmou-se a formação do grafeno e do óxido de grafeno; com a análise termogravimétrica percebeu-se que a estabilidade térmica dos materiais se deram entre 300 e 500°C, sendo que a presença de cobre diminuiu significativamente esta propriedade; e com a espectroscopia Raman notou-se a alta presença de defeitos nas estruturas, propriedade muito importante sob aplicações catalíticas, já que torna possível a interação com a molécula reagente. Também verificou-se que o Cu e ficou bem disperso em todos os catalisadores devido à ausência de bandas relativas a óxidos de Cu, bem como do Al e o Si, diferentemente do Zr.

Palavras-chave: grafeno, suporte catalítico, Espectroscopia Raman, rGO, Difratomia de Raios-X, defeitos químicos, estabilidade térmica

.....**LISTA DE FIGURAS**

| | |
|---|-----------|
| <i>Figura 1. Mudanças físicas obtidas durante a síntese do óxido de grafeno.....</i> | <i>8</i> |
| <i>Figura 2. Produto final - óxido de grafeno (gel).....</i> | <i>8</i> |
| <i>Figura 3. Tarugo de rGO.....</i> | <i>9</i> |
| <i>Figura 4. Padrão de difração obtido para Óxido de Grafeno (GO), após secagem sob o fluxo de He por duas horas</i> | <i>15</i> |
| <i>Figura 5. Padrão de difração obtido para Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)</i> | <i>15</i> |
| <i>Figura 6. Análise de estabilidade dos materiais 10Cu@D-rGO através do perfil de perda de massa</i> | <i>16</i> |
| <i>Figura 7. Análise de estabilidade dos materiais 10@Cu/D-rGO através da primeira derivada do perfil de perda de massa.....</i> | <i>16</i> |
| <i>Figura 8. Avaliação do efeito da estabilidade térmica sobre a estabilidade dos catalisadores promovidos 10Cu@Al-rGO, 10Cu/Al-rGO e Al-rGO pelo perfil de perda de massa</i> | <i>18</i> |
| <i>Figura 9. Avaliação do efeito da estabilidade térmica sobre a estabilidade dos catalisadores promovidos 10Cu@Al-rGO, 10Cu/Al-rGO e Al-rGO pela primeira derivada do perfil de perda de massa.....</i> | <i>18</i> |
| <i>Figura 10. Avaliação do efeito da estabilidade térmica sobre a estabilidade dos catalisadores promovidos 10Cu@Zr-rGO, 10Cu/Zr-rGO e Zr-rGO pelo perfil de perda de massas.....</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 11. Avaliação do efeito da estabilidade térmica sobre a estabilidade dos catalisadores promovidos 10Cu@Zr-rGO, 10Cu/Zr-rGO e Zr-rGO pela primeira derivada do perfil de perda de massa.....</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 12. Imagem obtida por MEV-FEG para o rGO; amostra analisada sem metalização</i> | <i>20</i> |
| <i>Figura 13. Espectros Raman obtidos para as amostras Al-rGO, Cu/Al-rGO, Cu@Al-rGO e Cu@rGO</i> | <i>21</i> |
| <i>Figura 14. Espectros Raman obtidos para as amostras Cu/Zr-rGO, Cu@Zr-rGO e Zr-rGO</i> | <i>21</i> |

..... **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Valores das intensidades das bandas D e G 22

Sumário

| | |
|---|----|
| Capítulo 1: Introdução e Motivação | 1 |
| 1.1. Introdução | 1 |
| 1.2. Motivação | 3 |
| Capítulo 2: Histórico, objetivos, resumos da etapa anterior e da presente etapa e cronograma para as etapas seguintes | 4 |
| 2.1. Histórico | 4 |
| 2.2. Objetivos..... | 4 |
| 2.3. Resumo do plano inicial e das etapas já descritas em relatórios anteriores | 4 |
| 2.4. Resumo do que foi realizado no período a que se refere o relatório | 5 |
| 2.5. Cronograma para as etapas seguintes | 5 |
| Capítulo 3: Procedimento Experimental | 6 |
| 3.1. Equipamentos Utilizados..... | 6 |
| 3.2. Reagentes Utilizados | 6 |
| 3.3. Procedimento Experimental | 7 |
| 3.3.1. Síntese de Óxido de grafeno (GO) | 7 |
| 3.3.2. Redução do GO pelo método hidrotérmico/solvotérmico..... | 9 |
| 3.3.3. Síntese dos catalisadores pela rota hidrotérmica | 10 |
| 3.3.4. Síntese dos suportes..... | 10 |
| 3.3.5. Síntese dos catalisadores via Impregnação Seca | 11 |
| 3.3.6. Espectroscopia de Difração de Raios-X..... | 12 |
| 3.3.7. Análise Termogravimétrica acoplada ao massas | 12 |
| 3.3.8 Espectroscopia Raman..... | 12 |
| 3.3.9. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG).... | 13 |
| Capítulo 4: Resultados e discussões | 14 |
| 4.1. Difração de Raios-X..... | 14 |
| 4.2. Análise Termogravimétrica Seguida por Espectroscopia de Massas – (TG/MS)..... | 15 |
| 4.3. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)..... | 20 |
| 4.4. Espectroscopia Raman..... | 20 |
| Capítulo 5: Conclusão e sugestões para o prosseguimento deste trabalho..... | 23 |
| 5.1. Conclusão | 23 |
| 5.2. Sugestões | 23 |

Capítulo 1: Introdução e Motivação

1.1. Introdução

O grafeno vem sendo anunciado como um material revolucionário já que apresenta inúmeras propriedades excepcionais e desejadas reunidas em um material. São características importantes do grafeno a alta condutividade (térmica e elétrica), alta resistência mecânica, estabilidade química, flexibilidade, transparência ótica, alta área superficial ($\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$), espessura no nível atômico, leveza, transparência, dentre outros. Nenhum material conhecido até então reúne sozinho todas essas propriedades.

O grafeno foi isolado somente no ano de 2004 pelos pesquisadores Geim e Novoselov, empregando um método muito simples, a exfoliação mecânica do grafite, usando uma fita adesiva, ou seja, o grafite foi colocado na fita e esfoliado inúmeras vezes até que não houvesse mais vestígios de grafite na fita. Apesar da técnica ser muito simples e limitada a ínfimas quantidades, foi a primeira vez que o grafeno foi isolado e, suas propriedades, puderam ser realmente estudadas. Por tal experiência, os pesquisadores receberam o prêmio Nobel da Física em 2010. [4]

Os métodos para a síntese do grafeno são classificados em duas categorias *bottom-up* e *Top-down*. No caso do *Bottom-up*, o grafeno obtido não é oriundo do grafite e sim a partir de moléculas menores, os quais incluem o método de Decomposição Química a Vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) e o crescimento epitaxial. Em ambos os métodos, o grafeno cresce sobre um filme, com o intuito de se produzir materiais para aplicação em eletrônica já que são caracterizados por ser compatíveis com a tecnologia do silício. Ambos os métodos são caros, requerendo altas temperaturas e necessitando que o material não possua defeitos. Em ambos os casos, o grafeno cresce sobre um substrato, formando um filme, e a remoção deste filme do substrato é muito complexa, gerando por si só outra linha de pesquisa. Com relação aos métodos *Top-down*, o material de partida para a síntese é o grafite, e as rotas para sua síntese estão baseadas na exfoliação, com destaque para a exfoliação química do óxido de grafeno. Esta rota é bastante simples e barata, porém

o material não é de alta qualidade, além de ser restrito a produções pequenas quantidades. Além disso, com relação aos métodos *Top-down*, como a obtenção do grafeno é obtida a partir do óxido de grafeno a estrutura do Óxido de grafeno se assemelha à do grafite, com a diferença de que o óxido possui maior espaço entre as camadas [4,5,8]

Apesar de os métodos mais estudados para a síntese do grafeno serem a Deposição Química a Vapor (CVD), o Crescimento Epitaxial e a Exfoliação Química e/ou Mecânica; outra rota menos empregada que se mostra promissora, despertando interesses de estudo, é a redução hidrotérmica e/ou solvotérmica. que é obtida a partir da redução do óxido de grafeno (GO), sob condições críticas de temperatura e pressão, com a grande vantagem de produzir maiores quantidades de material. A redução solvotérmica possui ainda a vantagem de poder ser feita em menores temperaturas e pressões, além de formar produtos com mais afinidade aniônica. [3,6,7]

À semelhança do que ocorre na exfoliação química, a redução do GO via síntese hidrotérmica/solvotérmica, não elimina totalmente os grupos oxigenados e, por esse motivo, o material obtido é geralmente chamado de óxido de grafeno reduzido (rGO). Tais defeitos não são adequados para algumas aplicações como, por exemplo, em eletrônica. Entretanto do ponto de vista catalítico, estes grupos funcionais têm um papel promotor pois tornam a superfície do sólido instável, facilitando a sua interação com a molécula reagente, atuando como sítios ativos [1].

A síntese do óxido de grafeno é complexa visto que há necessidade de vencer as forças de *Van der Waals* que mantêm as camadas unidas. Convencionalmente, o GO tem sido obtido a partir da oxidação do grafite, empregando agentes oxidantes fortes como o H_2SO_4 , com a exfoliação das camadas de grafite, denominado método Hummers. Existem muitas variações do método, mas o princípio é o mesmo para todas elas [9,10].

Na catálise, o rGO desperta grande interesse para ser usado como suporte catalítico devido ao seu alto poder de dissipação de calor, à presença de defeitos químicos intrínsecos e a alta área superficial. Os defeitos químicos, caracterizados por grupos oxigenados, propiciam uma melhor interação metal-suporte, conferindo melhor estabilidade térmica ao catalisador, e também podem atuar como sítios ativos. [1,2]

Para se impregnar materiais metálicos em um suporte catalítico existem varias metodologias, dentre elas a impregnação à seco, que a maneira mais simples e barata de se preparar um catalisador de metal suportado. Neste método basicamente utiliza-se uma solução do precursor que é adicionado ao suporte de maneira que o volume seja o suficiente para preencher o volume dos poros do suporte. Este método não possui filtração, perda de metal e possui uma maneira precisa de se ter a concentração desejada, sendo, portanto, muito utilizado.[12]

Também existe a impregnação via síntese hidrotérmica, que consiste na adição do sal precursor do metal no gel de síntese com conseqüente redução hidrotérmica. Este método consiste em apenas uma etapa, evitando problemas relacionados à múltiplas sínteses e etapas de calcinação, tendo uma dispersão de metal muito boa e não possuindo bloqueio dos poros, sendo, portanto, uma metodologia muito utilizada.[13]

Uma das maiores preocupações quanto à síntese de catalisadores é quanto à dispersão dos metais no suporte e a organização do material. Estes dados podem ser obtidos através da espectroscopia Raman, a qual pode-se observar se existem bandas atribuíveis aos óxidos dos metais e dos dopantes; caso não haja, é um indício de que os metais foram reduzidos à sua forma metálica, que não tem modos Raman ativos e estão altamente dispersos nos catalisadores. [14,15]

1.2. Motivação

De acordo com tudo que foi dito, percebe-se que o rGO é um material pouco conhecido e muito promissor para aplicações tecnológicas principalmente na área catalítica. Portanto este material deve ser estudado a fim de identificar todas suas propriedades, vantagens e desvantagens de utiliza-lo como suporte de catalisador, em especial na reação de hidrogenação do CO₂, que é objeto de interesse do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

Capítulo 2: Histórico, objetivos, resumos da etapa anterior e da presente etapa e cronograma para as etapas seguintes

2.1. Histórico

Em março de 2018, o aluno Matheus de Moura Nunes iniciou seus estudos sobre grafeno, com o projeto intitulado “Otimização de métodos de síntese de grafeno para aplicações na área aeroespacial”, e procedeu conforme os objetivos citados a seguir.

2.2. Objetivos

O objetivo deste projeto é a otimização do protocolo de síntese do rGO, empregando o método hidrotérmico/solvotérmico, de modo a se obter um material com baixa concentração de defeitos e em quantidades apreciáveis. Especificamente, serão investigados os efeitos dos parâmetros de reação como temperatura, natureza e concentração do solvente sobre as propriedades físico-químicas do material.

Como aplicação, o material produzido será testado como suporte de catalisador para a hidrogenação do CO₂ ao éter dimetílico.

2.3. Resumo do plano inicial e das etapas já descritas em relatórios anteriores

Em relatórios anteriores foram descritas as etapas realizadas de introdução à literatura de síntese e caracterização do óxido de grafeno reduzido (rGO), além da investigação de parâmetros de reação como a temperatura, natureza do solvente, e concentração do óxido de grafeno, bem como a familiarização com as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria acoplada ao massas, verificação da área superficial pelo método t-plot.

2.4. Resumo do que foi realizado no período a que se refere o relatório

No período a que se refere o relatório foi realizada a síntese do óxido de grafeno através do método Hummers modificado; síntese dos catalisadores pela rota hidrotérmica e a síntese dos catalisadores impregnados via impregnação seca, bem como as caracterizações dos materiais obtidos.

2.5. Cronograma para as etapas seguintes

Para as etapas seguintes pretende-se realizar a continuação dos estudos relativos aos parâmetros de reação, além da determinação da área superficial do material obtido, através da adsorção de azul de metileno (UVVis) e início dos testes catalíticos através da cromatografia gasosa.

Capítulo 3: Procedimento Experimental

3.1. Equipamentos Utilizados

Para a síntese do óxido de grafeno foi utilizado agitador magnético com aquecimento ARE, da VELP Scientifica. Para o processo de purificação foi utilizada uma centrífuga 80-2B 15 mL, da marca Centribio. Para a secagem da amostra a fim de verificar o teor de água, bem como para a redução hidrotérmica foi utilizada uma estufa 400/2ND-0620/02, da Nova Ética. As caracterizações foram realizadas nos seguintes equipamentos: Difrator de Raios-x X'PERT PRO da Panalytical. A termogravimetria acoplada ao espectrômetro de massas foi realizada em um TG (STA 449 FR Jupiter)/MS (QMS 403 D Aëlos), ambos da marca NETZSCH. Espectroscopia Raman, usando um espectro Horiba Científica (Laboram HR Evolution mode; laser com comprimento de onda de 514 nm). As Microscopias Eletrônicas de Varredura foram realizadas empregando um microscópio eletrônico equipado com um canhão de emissão de Campo (FEG), operando a 5,0 kV.

3.2. Reagentes Utilizados

Os precursores empregados para a síntese do GO e rGO foram:

Grafite EXP. (97,16%) fornecido pela Nacional de Grafite LTDA, H_2SO_4 (pureza entre 95-97%) fornecido pela Merck, $KMnO_4$ (acima de 97%) fornecido pela VETEC, H_2O_2 (30%) da Perox e HCl P.A fornecido pela IMPEX, H_3PO_4 85% fornecido pela MERCK, Etanol P.A. fornecido pela MERCK, Nitrato de Cobre(II) Trihidratado 99,0-104% fornecido pela Sigma-Aldrich, Nitrato de Zirconila Hidratada 99% fornecido pela Sigma-Aldrich, Nitrato de Alumínio nonahidratado 98% fornecido pela Sigma-Aldrich, Tetraetil ortosilicato 99% e o precursor de Nb doado pela CBMM.

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Síntese de Óxido de grafeno (GO)

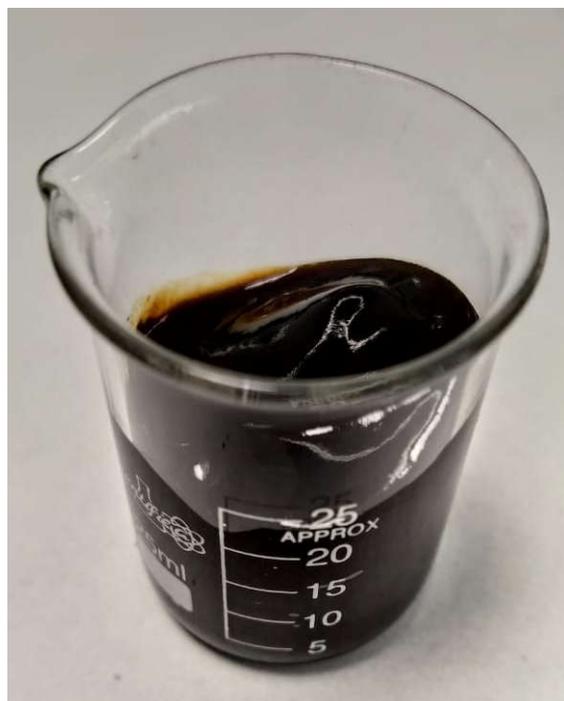
O óxido de grafeno foi sintetizado baseado no método Hummers, modificando os estudos preliminares por Xu *et al*[11] e Marcano *et al*[9].

Adicionou-se KMnO_4 lentamente à mistura de ácidos concentrados $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4$ e grafite em flocos, na temperatura ambiente e sob agitação, sendo esta mantida por 24 horas a fim de completar a reação de esfoliação, observando uma mudança da cor verde para um vinho escuro (Figura 1). Posteriormente a temperatura foi aumentada para 50°C sob agitação e mantida por 4 horas. Resfriou-se o sistema até atingir temperatura ambiente e adicionou-se gelo e H_2O_2 , sendo observada uma mudança da coloração de vinho escuro para amarelo (Figura 1). Filtrou-se a mistura e lavou-se o sólido com HCl para a remoção de íons metálicos. Em seguida lavou-se o sólido com água deionizada e recolheu-se o sólido (Figura 1) que foi lavado e centrifugado até atingir o pH 5,5, observando a formação de um gel marrom escuro, o qual consiste no óxido de grafeno (GO) (Figura 2).

Figura 1. Mudanças físicas obtidas durante a síntese do óxido de grafeno



Figura 2. Produto final - óxido de grafeno (gel)



3.3.2. Redução do GO pelo método hidrotérmico/solvotérmico

A obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO) é realizada para retirar alguns grupos oxigenados, todavia alguns ficam remanescentes após o processo. O rGO foi preparado por meio da síntese hidrotérmica do GO, misturando-se o óxido de grafeno com água deionizada e agita-se no ultrassom por 2 horas. Posteriormente colocou-se a mistura em um reator de teflon, fechando-o e inserindo-o em um reator autoclave, vedando-se todo o conjunto. Coloca-se o sistema em uma estufa com recirculação forçada e mantém-se por tempo o suficiente para que a redução seja realizada. Ao fim do processo esfria-se a autoclave naturalmente até temperatura ambiente. Recupera-se o sólido, que consiste em um tarugo (Figura 3) imiscível em água, que evidencia a formação da estrutura de rGO. Desfez-se então o tarugo e o imergiu em álcool etílico por três dias seguidos trocando o solvente diariamente, a fim de evitar a remoção abrupta de água. Após este período filtrou-se e secou-se o material a temperatura ambiente.

Figura 3. Tarugo de rGO



3.3.3. Síntese dos catalisadores pela rota hidrotérmica

Os catalisadores preparados pela rota hidrotérmica foram identificados pela notação Cu@D-rGO, sendo D Al, Nb, Zr e Si.

O procedimento realizado foi dado de maneira similar ao descrito no item anterior, porem com a adição de Cu. Os catalisadores foram preparados de modo a se ter 10% de Cu e 10% do dopante D, ambos em peso, no catalisador final.

Dissolveu-se o sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e o sal do respectivo dopante em água deionizada, e adicionou-se esta mistura em solução aquosa do GO que foi previamente homogeneizada e deixada em banho ultrassom por duas horas. Verteu-se a mistura reacional no reator de teflon, fechou-o e o inseriu no reator autoclave. Manteve-se o sistema em uma estufa com circulação forçada de ar nas condições ótimas. Ao fim do período esfriou-se a autoclave a temperatura ambiente e filtrou-se e lavou-se o sólido com álcool etílico como descrito no processo anterior.

Os catalisadores preparados foram o 10Cu@Al-rGO, 10Cu@Zr-rGO, 10Cu@Si-rGO e 10Cu@Nb-rGO.

3.3.4. Síntese dos suportes

Os suportes dopados, denominados híbridos foram identificados pela notação D-rGO, sendo D Al e Nb.

O procedimento se deu pela rota hidrotérmica, bem como as sínteses citadas anteriormente, porem adicionando o precursor do dopante com quantidades calculadas de modo a se obter um teor de 10% em peso no material final.

Dissolveu-se o sal precursor em água deionizada e adicionou-se essa solução à solução aquosa de GO, misturando-os até completa homogeneização e mantendo-o em banho ultrassom por 2 horas. Após este período a mistura foi vertida no reator de teflon,

que foi fechado, inserido na autoclave e vedado. Aqueceu-se o conjunto em uma estufa com circulação nas condições ótimas definidas previamente. Após a reação hidrotérmica, a autoclave foi resfriada em temperatura ambiente, o sólido filtrado e lavado com álcool etílico como os processos anteriores.

3.3.5. Síntese dos catalisadores via Impregnação Seca

Os catalisadores sintetizados via impregnação seca foram denominados Cu/D-rGO, sendo D-rGO os suportes citados anteriormente.

O procedimento se deu pela rota de impregnação seca nos híbridos Al-rGO e Zr-rGO preparados anteriormente. A quantidade de precursor metálico foi calculada de modo a se ter 10% de Cu, em peso, no catalisador final.

Inicialmente separou-se a massa necessária de rGO e o secou em estufa por 30 minutos. Após o tempo de secagem retirou-se a amostra e esfriou-se em um dessecador contendo sílica gel. Após o resfriamento a temperatura ambiente adicionou-se lentamente gotas de água deionizada com auxílio de uma bureta volumétrica graduada. Após cada gota homogeneizou-se o material de forma que o material deixava de ter aspecto de lama e voltava ao aspecto de pó. Este processo se deu até que o material não voltou mais a se tornar pó. O volume da solução corresponde ao volume utilizado até a última gota em que o sólido ainda se apresentou na forma de pó; este volume é chamado de ponto úmido.

Preparou-se então a solução aquosa contendo o precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com o volume correspondente ao volume de ponto úmido e realizou-se a impregnação da mesma maneira que a determinação do ponto úmido, gotejando a solução e homogeneizando com o suporte. Após a etapa de impregnação, a amostra foi seca em estufa.

3.3.6. Espectroscopia de Difração de Raios-X

A caracterização por difração de raios X foi feita empregando uma fonte de radiação de Cu ($\text{CuK}\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$) a fim de confirmar a formação de rGO, já que o seu DRX apresenta dois picos de difração, um intenso e bastante alargado com 2θ entre 10 e 38°C, com máximo ao redor de $2\theta = 26^\circ$, correspondente à distância interplanar de 0,36 nm.

Além disso, a partir dos gráficos obtidos pode-se calcular a largura a meia altura, que apresenta perfis comparativos quanto à cristalinidade das amostras.

3.3.7. Análise Termogravimétrica acoplada ao massas

Na análise termogravimétrica a amostra é aquecida, e durante o aquecimento observa-se a perda de massa, o que implica dados importantes como o estudo de decomposição de diferentes amostras submetidas ao mesmo perfil de temperatura. Além disso, ao acoplar o massas, pode-se observar o perfil de componentes específicos como por exemplo água, enxofre, dentre outros componentes que podem ser objeto de interesse na amostra. As amostras foram avaliadas sob fluxo de ar (25-1200°C, 5°C/min).

3.3.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectro Horiba Científica (Laboram HR Evolution mode; laser com comprimento de onda de 514 nm), a fim de caracterizar o material e obter informações estruturais, bem como a presença de defeitos e a desordem do material.

3.3.9. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A análise morfológica dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com um canhão de campo (FEG) operando a 5,0kV.

Capítulo 4: Resultados e discussões

4.1. Difração de Raios-X

A formação do GO e do rGO de todas as sínteses foram confirmadas por Difração de Raios-X, como mostrado nas figuras 4 e 5. O padrão de difração adquirido para o GO é observado na figura 4 e percebe-se o pico em θ igual a $12,2^\circ$ e um menor em 10° , com base bastante alargada; estes picos são atribuíveis ao óxido de grafeno, indicando que a oxidação do grafite a GO ocorreu de forma efetiva pela introdução dos grupos oxigenados entre as lamelas de grafite. A forma do pico, com intensidade baixa e com a base bastante alargada é característico de uma estrutura sem ordem de empilhamento e com poucas camadas, como desejado. A presença de dois picos é apenas resultado de regiões com diferenças de hidratação.

Com relação ao padrão de difração do rGO mostrado na figura 5, observa-se a presença de dois picos bastante alargados, com máximos em 2θ igual a $24,4^\circ$ e $43,4^\circ$, indicando a transformação de GO para rGO devido à remoção da maioria dos grupos oxigenados da estrutura do GO. O pico em $24,4^\circ$ corresponde ao plano basal do grafite com um acentuado alargamento, característico de uma estrutura desordenada estruturalmente e, com falhas no empilhamento das camadas do rGO.

Figura 4. Padrão de difração obtido para Óxido de Grafeno (GO), após secagem sob o fluxo de He por duas horas

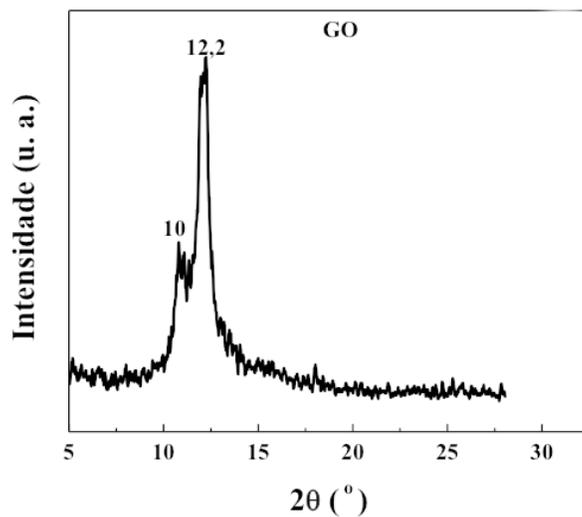
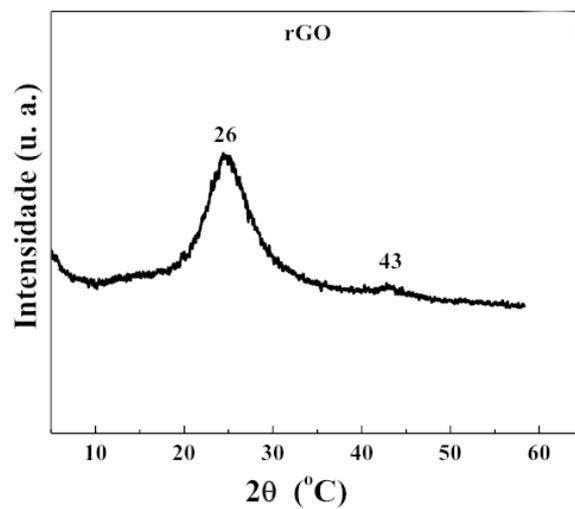


Figura 5. Padrão de difração obtido para Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)



4.2. Análise Termogravimétrica Seguida por Espectroscopia de Massas – (TG/MS)

Os resultados de TG-MS obtidos para os catalisadores 10Cu@D-rGO estão evidenciados nas figuras 6 e 7. Percebe-se que a estabilidade dos catalisadores não é tão

grande, devido à presença de Cu, com menor temperatura de degradação exibida pelo sistema catalítico 10Cu@Al-rGO, com máximo em 280 °C. Os demais catalisadores exibiram os seus máximos acima de 300°C, e dentre os dopantes, a amostra dopada com 10Cu@Si-rGO foi a mais estável, com máximo em 333 °C. Todos os espectros de massas (não mostrados) indicaram apenas a liberação de H₂O e CO₂, referentes à degradação da estrutura carbônica.

Figura 6. Análise de estabilidade dos materiais 10Cu@D-rGO através do perfil de perda de massa

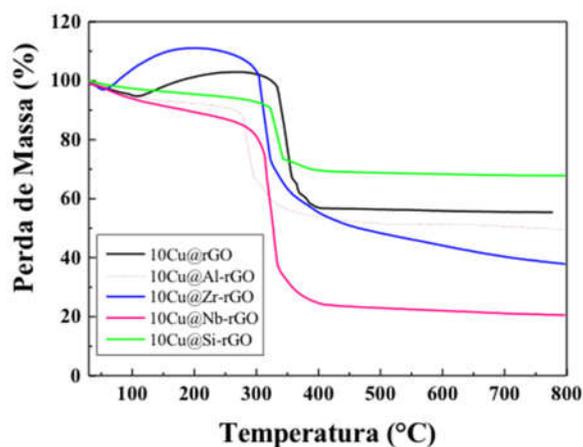
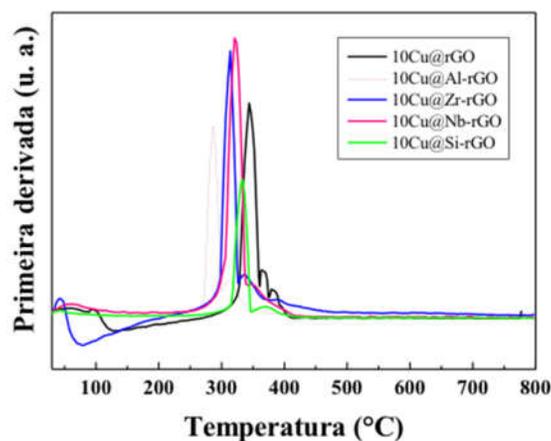


Figura 7. Análise de estabilidade dos materiais 10@Cu/D-rGO através da primeira derivada do perfil de perda de massa



As curvas de perda de massa dos catalisadores 10Cu@GO e 10Cu@Zr-rGO apontam para um ganho de massa nos estágios iniciais da análise. Tal comportamento pode

ser explicado em termos da oxidação de parte do Cu^0 com o contato com a corrente gasosa contendo O_2 . Com efeito, a literatura mostra que o metal quando suportado em carbono com a superfície rica em grupos oxigenados, pode estar em seu estado reduzido imediatamente após a síntese, sem a necessidade do tratamento de redução. Este comportamento tem sido explicado em termos de uma interação química entre o precursor metálico e as funcionalidades oxigenadas ricas em elétrons. Logo, o ganho de massa evidenciado nos perfis de TG pode ser um indício de que parte do Cu estaria em seu estado reduzido e, portanto, poderia ter sido oxidada nos estágios iniciais da análise de TG.

Os resultados obtidos relativos à avaliação da estabilidade térmica dos catalisadores preparados pela metodologia de impregnação seca, 10Cu/Al-rGO e 10Cu/Zr-Al, comparativamente com a síntese hidrotérmica e apenas o suporte dopado são mostrados nas figuras 8 e 9, respectivamente. Percebe-se a partir delas que o catalisador preparado por impregnação obteve um aumento significativo da estabilidade térmica, tendo seu máximo em 382°C .

Figura 8. Avaliação do efeito da estabilidade térmica sobre a estabilidade dos catalisadores promovidos 10Cu@Al-rGO, 10Cu/Al-rGO e Al-rGO pelo perfil de perda de massa

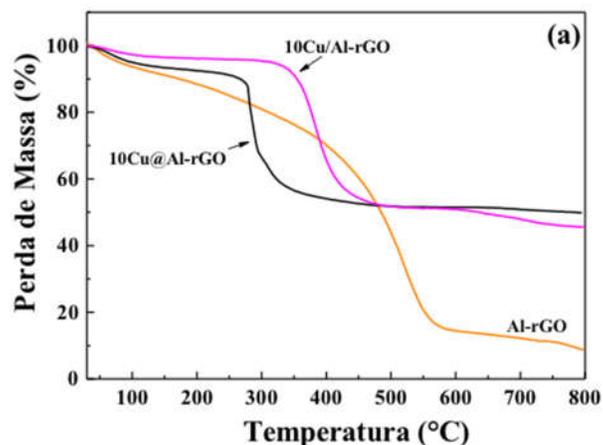
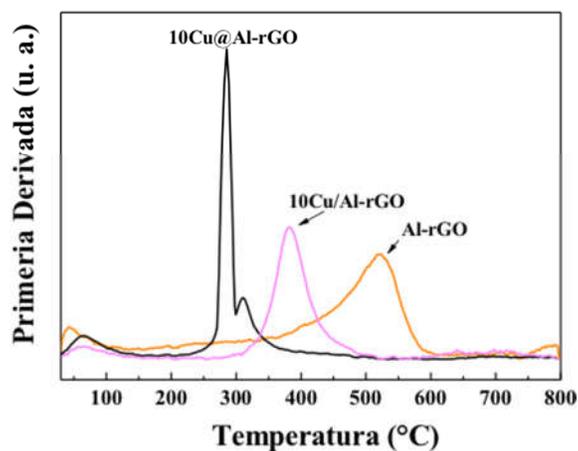


Figura 9. Avaliação do efeito da estabilidade térmica sobre a estabilidade dos catalisadores promovidos 10Cu@Al-rGO, 10Cu/Al-rGO e Al-rGO pela primeira derivada do perfil de perda de massa



A mesma comparação foi realizada com os catalisadores dopados com Zr. As figuras 10 e 11 mostram que não se observou diferenças significativas de estabilidade com relação ao método de preparo embora a rota de impregnação tenha exibido estabilidade ligeiramente superior, com o máximo de degradação ao redor de 335 °C enquanto que para a amostra de 10Cu@Zr-rGO este valor foi de aproximadamente 315°C. Observa-se também que a amostra 10Cu/Zr-rGO não apresentou o ganho de massa na curva de TG, como observado para a amostra Cu@Zr-rGO, sugerindo um papel predominante do método de preparo hidrotérmico sobre a formação de Cu⁰ na amostra Cu@Zr-rGO, possivelmente

devido às condições severas da síntese hidrotérmica, que pode favorecer a redução do óxido de Cu.

Figura 10. Avaliação do efeito da estabilidade térmica sobre a estabilidade dos catalisadores promovidos 10Cu@Zr-rGO, 10Cu/Zr-rGO e Zr-rGO pelo perfil de perda de massas

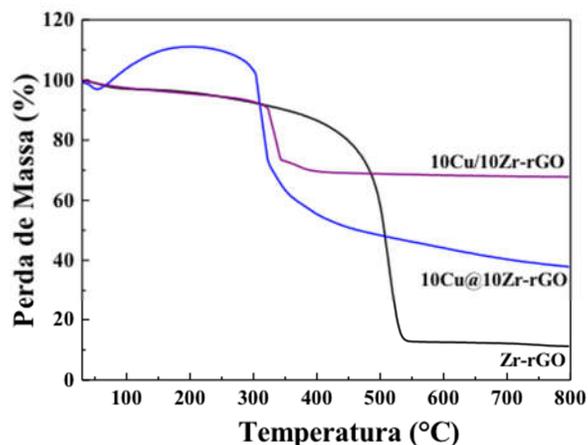
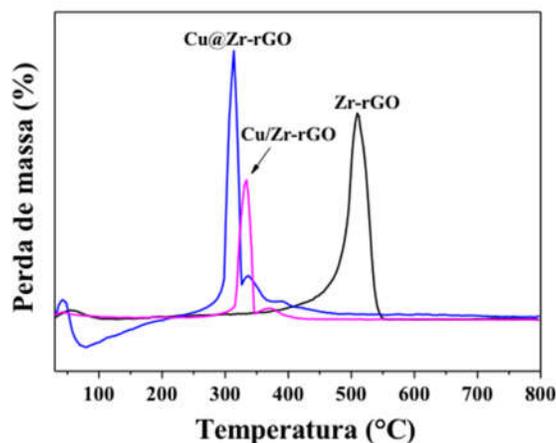


Figura 11. Avaliação do efeito da estabilidade térmica sobre a estabilidade dos catalisadores promovidos 10Cu@Zr-rGO, 10Cu/Zr-rGO e Zr-rGO pela primeira derivada do perfil de perda de massa

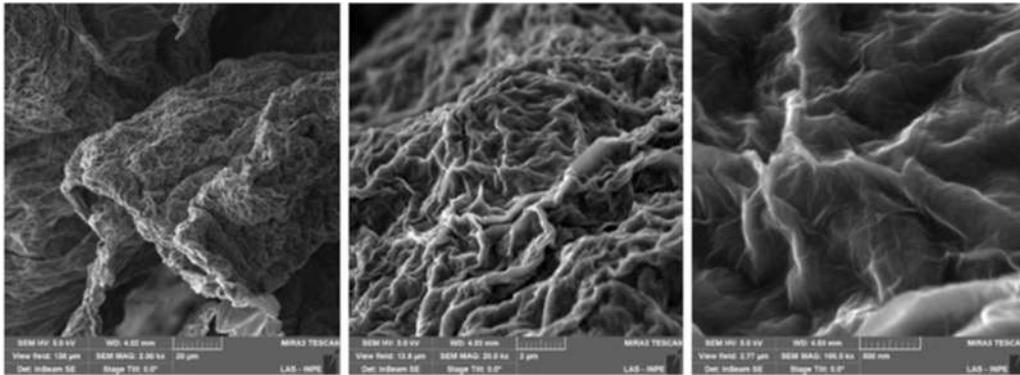


Portanto pode-se concluir através das análises de estabilidade térmica que com exceção do catalisador 10Cu@Al-rGO, os demais exibiram estabilidade térmica adequada para se testar na reação de hidrogenação do CO₂. Porém também se percebeu que a concentração de Cu pode interferir negativamente, sendo necessário diminuir o teor para futuros testes.

4.3. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

Através das microscopias eletrônicas de varredura mostradas na figura 12 não se observou diferenças significativas entre os suportes, mas foi possível confirmar a estrutura em camadas do rGO e percebeu-se um certo grau da homogeneidade da amostra, não sendo observadas diferenças morfológicas em diferentes regiões da mesma amostra.

Figura 12. Imagem obtida por MEV-FEG para o rGO; amostra analisada sem metalização



4.4. Espectroscopia Raman

As figuras 13 e 14 apresentam os espectros Raman normalizados obtidos para as amostras sinterizadas. A análise desses espectros indica que todas as amostras apresentam bandas ao redor de 1360 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , atribuídas às bandas D e G, respectivamente, sendo estas bandas responsáveis pela avaliação estrutural do material, sendo observada a presença de defeitos químicos e físicos. A banda G é característica de materiais altamente organizados e possui seu máximo quando há ausência de defeitos em torno de 1580 cm^{-1} . Já a banda D aparece em materiais mais defectivos, e quando aparece desloca a banda G para valores próximos a 1600 cm^{-1} como consequência da sobreposição com a banda D', que aparece com o aumento da concentração de defeitos no material. Para se observar

numericamente a quantidade de defeitos no material avalia-se a razão das intensidades das bandas D e G (I_D e I_G) em combinação com a largura espectral τ_G (medida à largura a meia altura da banda G).

Figura 13. Espectros Raman obtidos para as amostras Al-rGO, Cu/Al-rGO, Cu@Al-rGO e Cu@rGO

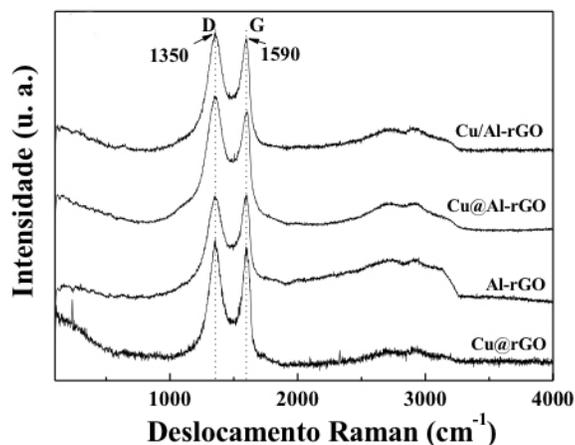
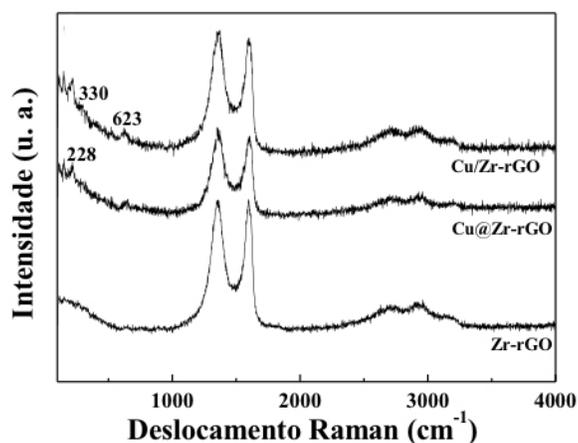


Figura 14. Espectros Raman obtidos para as amostras Cu/Zr-rGO, Cu@Zr-rGO e Zr-rGO



A tabela 1 contém os valores de I_D/I_G e de τ_G calculados para os espectros apresentados nas Figuras 13 e 14.

Tabela 1. Valores das intensidades das bandas D e G

| Amostra | Intensidade | | I_D/I_G | τ_G (cm ⁻¹) |
|--------------------|-------------|------|-----------|------------------------------|
| | D | G | | |
| Cu@rGO | 0,54 | 0,52 | 1,03 | 72 |
| Al-rGO | 0,63 | 0,63 | 1,0 | 54 |
| Cu@Al-rGO | 0,67 | 0,59 | 1,13 | 66 |
| Cu/Al-rGO | 0,61 | 0,57 | 1,07 | 65 |
| Amostra | Intensidade | | I_D/I_G | τ_G (cm ⁻¹) |
| | D | G | | |
| Zr-rGO | 0,61 | 0,63 | 0,99 | 59 |
| 10Cu@Zr-rGO | 0,29 | 0,26 | 1,11 | 54 |
| Amostra | Intensidade | | I_D/I_G | τ_G (cm ⁻¹) |
| | D | G | | |
| 10Cu@Nb-rGO | 0,60 | 0,59 | 1,02 | 67 |
| Amostra | Intensidade | | I_D/I_G | τ_G (cm ⁻¹) |
| | D | G | | |
| Cu@Si-rGO | 0,73 | 0,74 | 0,99 | 64 |

Através dos parâmetros medidos percebe-se que a razão I_D/I_G se mantiveram constantes e ao redor de 1 para todas as amostras dopadas, sendo ligeiramente maior para a amostra 10Cu@Zr-rGO. Tais resultados sugerem que a concentração de defeitos nestes catalisadores é muito alta. Os valores de τ_G indicam a alta desordem estrutural dos materiais, que podem ser associados a falhas no empilhamento das camadas ou à presença de grupos oxigenados remanescentes da síntese do GO.

Também se percebeu a ausência de bandas atribuíveis aos óxidos de Cu, CuO (290, 340 e 630 cm⁻¹) e Cu₂O (218/523/623 cm⁻¹), uma evidência de que o Cu se encontra

altamente disperso nestas amostras. Quanto aos dopantes percebeu-se que os catalisadores dopados com Al e Si não exibiram bandas atribuíveis ao Al_2O_3 ($144, 417 \text{ cm}^{-1}$) e ao SiO_2 (440 cm^{-1}), mostrando uma maior dispersão dos elementos na estrutura carbônica do rGO, diferentemente dos catalisadores suportados nas amostras dopadas com Zr, os quais se percebeu bandas em $228, 330$ e 623 cm^{-1} , atribuíveis a ZrO_2 com estrutura cristalina tetragonal.

Com todos estes dados citados notou-se que todas as amostras exibiram estruturas ricas em defeitos, o que é muito vantajoso sob a perspectiva da catálise, já que torna possível a promoção de interação com a molécula reagente.

Capítulo 5: Conclusão e sugestões para o prosseguimento deste trabalho

5.1. Conclusão

Com o presente trabalho é possível concluir que tanto a síntese dos suportes dopados pela rota hidrotérmica como por impregnação via seca foram eficientes. Observou-se também os diferentes graus de interação entre o dopante e o rGO através dos resultados obtidos por TG-MS corroborados com a espectroscopia Raman. Também foi possível perceber a alta estabilidade térmica dos catalisadores bem como sua alta atividade catalítica.

5.2. Sugestões

Com base em tudo que foi estudado até o presente, seria importante dar continuidade aos estudos, preparando os catalisadores suportados a fim de realizar os testes catalíticos com os materiais obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. R. Siamaki, A. E. R. S. Khder, V. Abdelsayed, M. S. El-Shall, B. F. Gupton, *J. Catal.* 2011, 279, 1
- [2] C. A. Franchini, A. Kuznetsov, A. M. Silva, *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono*, volume 1, pag. 393, Campos do Jordão – SP, 2017
- [3] K. E. Whitener, P. E. Sheehan, *Diamond & Related Materials*, 2014, 2014, 25.
- [4] K. Spyrou, P. Rudolf, *An Introduction to Graphene*, 2014;
- [5] F. C. Fim. Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ. Porto Alegre, 2012.
- [6] J. Li, J. Wu, *Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods*, 2006;
- [7] C. Huang, C. Li, G. Shi, *Graphene based catalysts*, 2012
- [8] M. D. P. Lavin-Lopez, A. Romero, J. Garrido, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, *Influence of Different Improved Hummers Method Modifications on the Characteristics of Graphite Oxide in Order to Make a More Easily Scalable Method*, 2016;
- [9] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *Acsnano* VOL. 4 ▪ NO.8 ▪ Marcano et al;
- [10] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, M. Antonietti, H. Garcia, *Active sites on graphene-based materials as metal-free catalysts*, 2017
- [11] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, *Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process*;
- [12] Z. Xiaoru et al. Charge-enhanced dry impregnation: A simple way to improve the preparation of supported metal catalysts. *Acs Catalysis*, v. 3, n. 4, p. 625-630, 2013.
- [13] R. Farhad; H. Mohammad. C₂H₆/CO₂ oxidative dehydrogenation (ODH) reaction on nanostructured CrAPSO-34 catalyst: One-pot hydrothermal vs. conventional

hydrothermal/impregnation catalyst synthesis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 33, n. 9, p. 2555-2566, 2016.

[14] M. E. Mendoza, E. H. M. Ferreira, A. Kuznetsov, C. A. Achete, J. Aumanen, P. Myllyperkio, A. Johansson, M. Pettersson, B. S. Archanjo, *Carbon* 2019, 143, 720-727.

[15] H. Li, L. Ban, Z. Wang, P. Meng, Y. Zhang, R. Wu, Y. Zhao, *Nanomaterials* 9, 2019, 842-16p.