



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

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

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/INPE/CNPq)

Matheus de Moura Nunes (Universidade de São Paulo, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: matheus.mn@usp.br

Adriana Maria da Silva (COCTE/LABPC, Orientador)

E-mail: adriana.silva@inpe.br

Márcio Steinmetz Soares (LABCP, Co orientador)

E-mail: marcio.soares@lcp.inpe.br

JULHO 2019

Agradecimentos:

Agradeço à Dra. Adriana Maria da Silva e ao Dr. Márcio Steinmetz Soares pelos ensinamentos com muita paciência.

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

RESUMO

Este estudo avaliou o efeito da temperatura, tempo de reação e concentração de óxido de grafeno (GO), como parâmetros da síntese de redução hidrotérmica/solvotérmica do GO em Óxido de grafeno reduzido (rGO). O objetivo foi determinar as condições ótimas de reação de modo a se ter um material estável térmica e estruturalmente a fim de se obter o melhor material para ser usado como suporte catalítico. O óxido de grafeno quando reduzido em temperaturas muito altas, tende a apresentar uma estrutura mais organizada resultante da agregação das camadas e, conseqüentemente, com menor área superficial. Deste modo, temperaturas intermediárias (140°C) se mostraram mais efetivas. Para um teor constante de etanol (63%), a difratometria de raios-X (DRX) indicou um decréscimo nos valores de largura à meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) do pico principal de rGO de acordo com que o tempo de reação diminuía, indicando que as camadas coalesceram. A espectroscopia Raman mostrou que o teor de etanol não modificou de forma significativa a quantidade de defeitos estruturais. Com relação à concentração de GO, a maior concentração de GO levou a maiores valores da razão I_D/I_G e do FWHM relativo à banda G. Tal comportamento é um indicativo da maior quantidade de grupos oxigenados, os quais exercem um papel benéfico para reações catalíticas.

Palavras-chave: grafeno, suporte catalítico, Espectroscopia Raman, rGO, Difratometria de Raios-X, área superficial, estabilidade térmica

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

Figura 1. Mistura reacional de óxido de Grafeno (GO) após adicionar H₂O₂ 13
Figura 2. Gel de óxido de Grafeno (GO) 14
Figura 3. Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) 15
Figura 4. Difratoogramas de raios-X do rGO reduzido em 18h a 120, 140, 160 e 180°C 17
Figura 5. Comparação da largura a meia altura e área superficial das amostras em diferentes temperaturas 19
Figura 6. Estabilidade térmica das amostras de rGO reduzidas em 18h, avaliadas sob fluxo de ar (25-1200°C, 5°C/min) 19
Figura 7. Curvas de massas de H₂O, SO₂ e CO₂ analisadas pelo TG/MS para rGO 120°C 20
Figura 8. Curvas de massas de H₂O, SO₂ e CO₂ analisadas pelo TG/MS para rGO 140°C 20
Figura 9. Curvas de massas de H₂O, SO₂ e CO₂ analisadas pelo TG/MS para rGO 160°C 21
Figura 10. Curvas de massas de H₂O, SO₂ e CO₂ analisadas pelo TGMS para rGO 140°C 21
Figura 11. Difratoogramas de raios-X do rGO reduzido a partir de GO a 3,84 g/L e 4,2151g/L 22
Figura 12. Espectroscopia Raman do rGO reduzido a partir de GO a 3,84 g/L e 4,2151g/L 23
Figura 13. Difratoogramas de raios-X do rGO em Etanol variando o tempo de reação 24
Figura 14. Espectroscopia Raman do rGO reduzido a partir de GO em Etanol, variando o tempo de reação 24
Figura 15. Difratoogramas de raios-X do rGO variando a natureza do solvente 25
Figura 16. Espectroscopia Raman do rGO variando a natureza do solvente 26

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

Tabela 1. Valores comparativos de volume do microporo, área do microporo e área superficial externa das amostras reduzidas em 18h a 120, 140, 160 e 180°C 18
Tabela 2. Correlação dos parâmetros Raman com a variação de concentração 23
Tabela 3. Correlação dos parâmetros Raman com a variação de tempo de reação 25
Tabela 5. Correlação dos parâmetros Raman com a variação da natureza do solvente 26

Sumário

Capítulo 1: Introdução e Motivação	7
1.1. Introdução	7
1.2. Motivação	9
Capítulo 2: Histórico, objetivos, resumos da etapa anterior e da presente etapa e cronograma para as etapas seguintes	10
2.1. Histórico	10
2.2. Objetivos.....	10
2.3. Resumo do plano inicial e das etapas já descritas em relatórios anteriores	10
2.4. Resumo do que foi realizado no período a que se refere o relatório	10
2.5. Cronograma para as etapas seguintes	11
Capítulo 3: Procedimento Experimental	12
3.1. Equipamentos Utilizados.....	12
3.2. Reagentes Utilizados	12
3.3. Procedimento Experimental	12
3.3.1. Síntese de Óxido de grafeno (GO)	12
3.3.2. Redução do GO pelo método hidrotérmico/solvotérmico	14
3.3.3. Espectroscopia de Difração de Raios-X	15
3.3.4. Análise Termogravimétrica acoplada ao massas	15
3.3.5. Análise de área superficial e volume de poros	16
3.3.6. Espectroscopia Raman.....	16
Capítulo 4: Resultados e discussões	17
4.1. Investigação da temperatura como parâmetro de reação da redução hidrotérmica ..	17
4.1.1. Difração de Raios-X	17
4.1.2. Medidas da área superficial pelo método T-Plot	18
4.1.3. Termogravimetria acoplada a um espectrômetro de massas TG/MS	19
4.2. Investigação da concentração como parâmetro de reação.....	22
4.2.1. Difração de Raios-X	22
4.2.2. Espectroscopia Raman.....	23
4.3. Investigação do tempo como parâmetro de reação.....	23
4.3.1. Difração de raios-X	24
4.3.2. Espectroscopia Raman.....	24
4.4. Estudo da natureza do solvente como parâmetro de reação	25
4.4.1. Difração de Raios-X	25

4.4.2. Espectroscopia Raman.....	26
Capítulo 5: Conclusão e sugestões para o prosseguimento deste trabalho.....	27
5.1. Conclusão	27
5.2. Sugestões	27
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

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]

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) e óxido de grafeno bem como a familiarização com as técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Termogravimetria acoplada ao massas e foi realizada a comparação inicial de variações de temperatura como parâmetro da reação de redução do óxido de grafeno à partir de óxido de grafeno comercial.

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; investigação de parâmetros da reação como a temperatura, tempo, natureza do solvente, e concentração de óxido de grafeno;

caracterização dos materiais produzidos através de: verificação da área superficial pelo método t-plot, difração de raios-x e termogravimetria acoplada a um espectrômetro de massas (TG/MS); montagem, calibração e identificação de picos na unidade de testes catalíticos; escrita de relatórios e trabalhos científicos; e a submissão do trabalho ao XIII Encontro Regional de Catálise, na cidade de São Carlos.

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), a síntese e caracterização de catalisadores suportados em óxido de grafeno reduzido 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 Científica. 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: Analisador de área de superficial e volume de poros Nova 2200e da Quantachrome; 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)

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, H₂SO₄ (pureza entre 95-97%) fornecido pela Merck, NaNO₃ (99,5%) fornecido pela VETEC, KMnO₄ (acima de 97%) fornecido pela VETEC, H₂O₂ (30%) da Perox e HCl P.A fornecido pela IMPEX, H₃PO₄ 85% fornecido pela MERCK, Etanol P.A. fornecido pela MERCK, e como referência foi usado um óxido de grafeno comercial fornecido pela Sigma Aldrich.

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Síntese de Óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno foi sintetizado por dois métodos diferentes, sendo o primeiro empregado para a investigação da temperatura como parâmetro de reação. Posteriormente, decidiu-se mudar o protocolo de síntese por haver um maior rendimento na segunda metodologia e também para evitar o uso de NaNO₃, que pode formar gases tóxicos como o N₂O₄.

3.3.1.1. Síntese de GO para investigação da temperatura como parâmetro de reação

O óxido de grafeno foi sintetizado de acordo com Xu *et al* [11].

Adicionou-se 3g de grafite a 70 mL de H_2SO_4 concentrado sob agitação e, então foram colocados 1,5g de $NaNO_3$. Então, a mistura reacional foi resfriada com um banho de gelo. Sob agitação vigorosa, foram adicionados, lentamente, 9g de $KMnO_4$, com o intuito de manter a temperatura abaixo de $20^\circ C$. Posteriormente, o sistema foi aquecido, mantendo a temperatura entre 35 e $40^\circ C$ em banho-maria, por 30 minutos. Decorrido este tempo, foram adicionados 140 mL de água a mistura reacional, a qual foi mantida sob agitação por 15 minutos. À mistura reacional foi adicionado um volume de 500 mL de água, seguidos por 20 mL de H_2O_2 (30%). Nesta etapa, a solução mudou de cor para amarelo como mostrado na Figura 1. A mistura foi filtrada e lavada com solução 1:10 de HCl (250 mL) seguida de repetidas lavagens com água até atingir o pH 4, que foi o mais neutro o possível. O material obtido foi um gel de óxido de grafeno como mostrado na Figura 2.



Figura 1. Mistura reacional de óxido de Grafeno (GO) após adicionar H_2O_2



Figura 2. Gel de óxido de Grafeno (GO)

3.3.1.2. Síntese de GO utilizada para o restante do trabalho

O óxido de grafeno foi sintetizado de acordo com Marcano *et al* [9].

Adiciona-se uma mistura concentrada de H_2SO_4/H_3PO_4 (120:13,3 mL) a mistura de grafite flakes (1g) e $KMnO_4$ (6g), produzindo uma reação exotérmica a 35-40°C. A mistura é então aquecida a 50°C e agitada por 12h. Depois é resfriada à temperatura ambiente e derramada sob o gelo (aproximadamente 140 mL) com 3 mL de H_2O_2 30%. A mistura é então filtrada e centrifugada. O material sólido restante é lavado com uma sucessão de 200 mL de água, 200 mL de HCl 30% e 200 mL de etanol, por duas vezes. O material é então filtrado e centrifugado, obtendo-se o gel de óxido de grafeno.

3.3.2. Redução do GO pelo método hidrotérmico/solvotérmico

As reações hidrotérmicas foram realizadas em estufa, sob diferentes temperaturas: 120,140,160 e 180°C por 2, 10 e 7 horas, variando a concentração de GO :4,2151, 3,84 e 2,03g/L, e com diferentes solventes: água e etanol; obtendo-se o rGO, mostrado na Figura 3.



Figura 3. Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)

3.3.3. 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°, 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.

3.3.4. 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).

3.3.5. Análise de área superficial e volume de poros

A análise de área superficial e volume de poros foi realizada por fisissorção de nitrogênio aplicando o método T-Plot, já que é mais adequado do que o BET para se tratar de microporos, que é o caso do grafeno. Esta caracterização foi feita a fim de se obter um perfil do material e observar se seria viável utilizar como um suporte catalítico.

3.3.6. 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.

Capítulo 4: Resultados e discussões

4.1. Investigação da temperatura como parâmetro de reação da redução hidrotérmica

As reações de redução foram realizadas em 18h na autoclave, e as temperaturas foram variadas em 120, 140, 160 e 180°C e foram caracterizadas através de Medidas de área superficial pelo método T-Plot, Difração de Raios-X e Termogravimetria acoplada a um espectrômetro de massas (TG/MS);

4.1.1. Difração de Raios-X

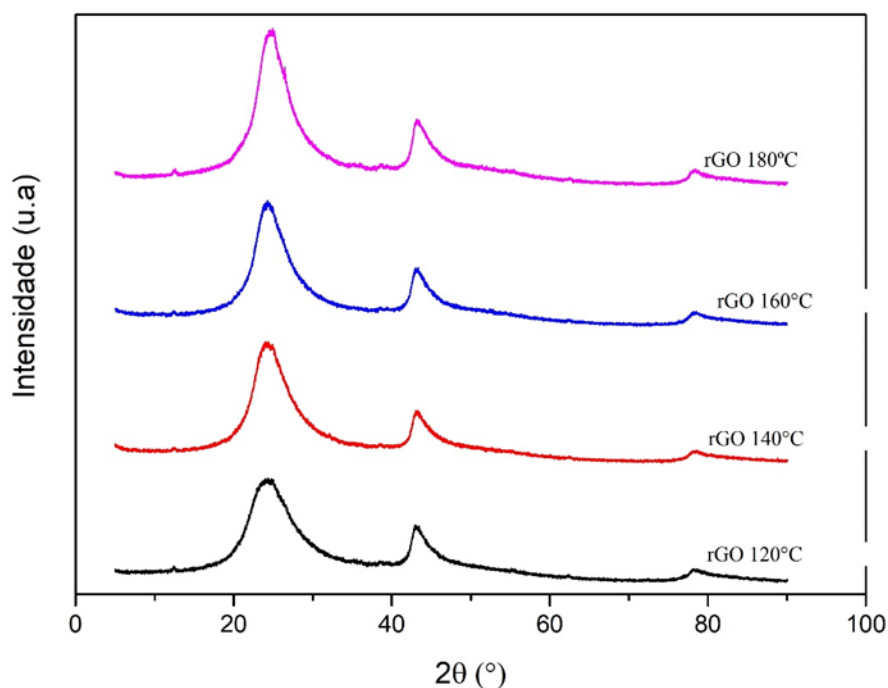


Figura 4. Difratomogramas de raios-X do rGO reduzido em 18h a 120, 140, 160 e 180°C

O difratograma obtido para a amostra após a oxidação do grafite, indicou a presença de um pico alargado ao redor de 2θ igual a 10° , indicando a oxidação do grafite a GO devido à intercalação de grupos oxigenados (epóxi, hidroxilas, carboxilas, dentre outros) entre as camadas de grafite. A literatura reporta uma ampla variação para a posição deste pico ($7-13^\circ$), o que está intrinsecamente relacionado aos diferentes teores de água intercalada na estrutura do material. A forma alargada do pico confirma que houve a

formação do óxido de grafeno, indicando também uma estrutura com poucas camadas, como esperado. Os padrões de difração obtidos para o rGO, sintetizados em diferentes temperaturas, confirmaram a formação do rGO pela presença do pico principal bastante alargado, em 2θ igual a 25° e um pico de menor intensidade em $43,5^\circ$, cuja posições não variaram com a temperatura de síntese hidrotérmica. Com o intuito de verificar possíveis efeitos da temperatura sobre a estrutura do rGO, a largura à meia altura FWHM (do inglês full width at half maximum) foi calculada para cada amostra, visto que este parâmetro é sensível à microestrutura do material. Os valores calculados para o rGO-120, rGO-140, rGO-160 e rGO-180 foram 5,6; 4,7; 4,8 e 4,2, respectivamente. Este decréscimo no valor de FWHM com o aumento da temperatura reflete um reordenamento no empilhamento da estrutura do rGO, concomitantemente a um aumento no tamanho de cristalito.

4.1.2. Medidas da área superficial pelo método T-Plot

	Volume do microporo	Área do microporo	Área superficial externa
rGo 120°C	0,065 cc/g	127,734 m²/g	72,912 m²/g
rGo 140°C	0,049 cc/g	97,397 m²/g	96,272 m²/g
rGo 160°C	0,046 cc/g	98,855 m²/g	62,908 m²/g
rGo 180°C	0,018 cc/g	38,694 m²/g	19,323 m²/g

Tabela 1. Valores comparativos de volume do microporo, área do microporo e área superficial externa das amostras reduzidas em 18h a 120, 140, 160 e 180°C

Como o material possui microporos, seguindo a literatura foi utilizado o método T-Plot, já que o BET não é eficiente para esse tipo de tamanho de poros.

Os dados de área superficial medidos mostram que ela decresceu com o aumento de temperatura de síntese, devido à coalescência de algumas camadas de grafeno, embora a estrutura ainda tenha sido preservada. Este resultado é coerente com os valores obtidos de FWHM, podendo relacionar ambos em um gráfico:

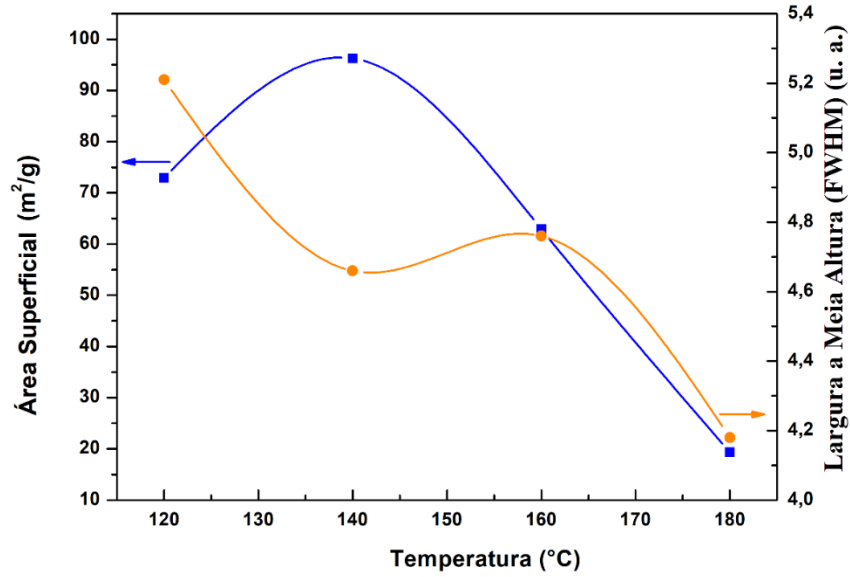


Figura 5. Comparação da largura a meia altura e área superficial das amostras em diferentes temperaturas

4.1.3. Termogravimetria acoplada a um espectrômetro de massas TG/MS

As estabilidades térmicas obtidas foram:

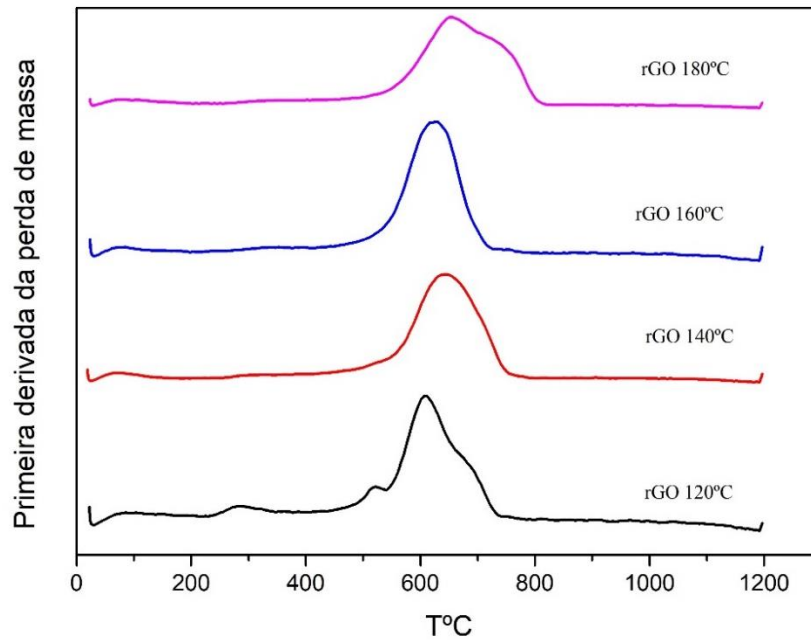


Figura 6. Estabilidade térmica das amostras de rGO reduzidas em 18h, avaliadas sob fluxo de ar (25-1200°C, 5°C/min)

Com relação ao rGO, verifica-se que independentemente da temperatura, a estabilidade térmica do material foi excelente, superior a 500°C, com exceção do rGO que exibiu um pico adicional de perda de massa ao redor de 250°C, tendo sido verificado que os materiais produzidos a 140 °C e 180 °C, foram ligeiramente mais estáveis em termos de degradação da estrutura.

As massas analisadas foram as de 18, 44 e 64, correspondentes a H₂O, CO₂ e SO₄ respectivamente, para todas as temperaturas:

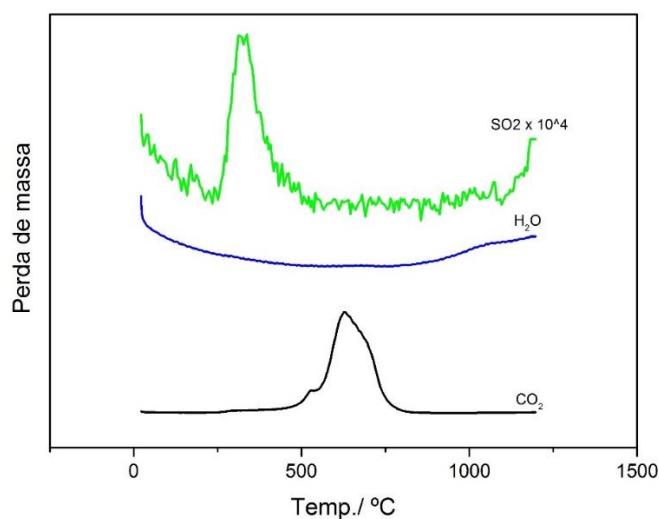


Figura 7. Curvas de massas de H₂O, SO₂ e CO₂ analisadas pelo TG/MS para rGO 120°C

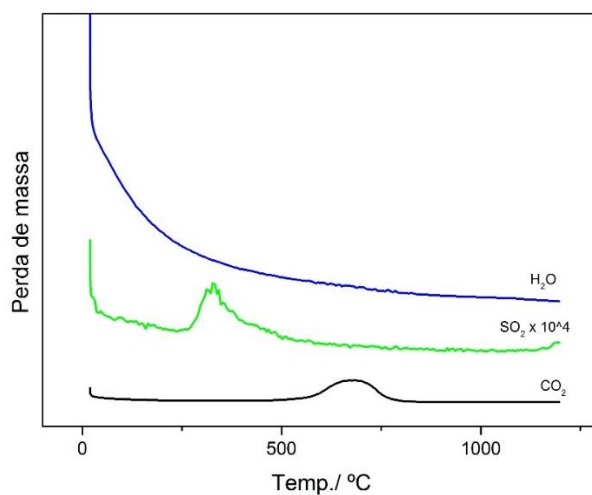


Figura 8. Curvas de massas de H₂O, SO₂ e CO₂ analisadas pelo TG/MS para rGO 140°C

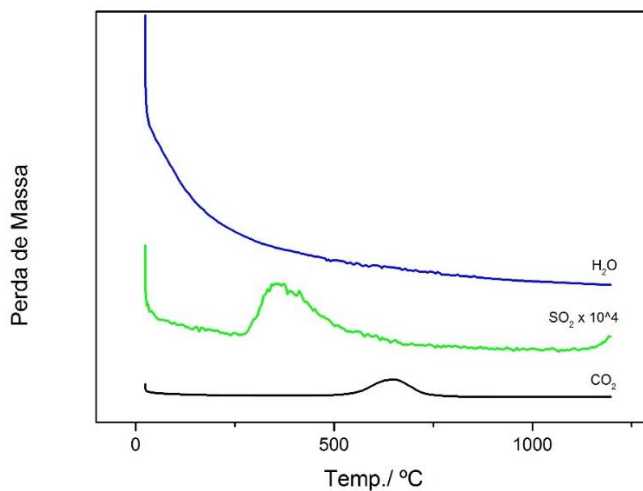


Figura 9. Curvas de massas de H₂O, SO₂ e CO₂ analisadas pelo TG/MS para rGO 160°C

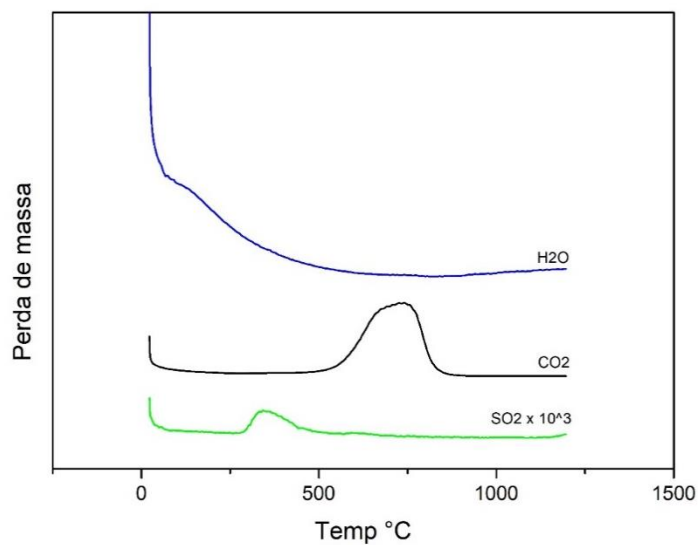


Figura 10. Curvas de massas de H₂O, SO₂ e CO₂ analisadas pelo TGMS para rGO 140°C

A presença de enxofre residual do processo de síntese do óxido de grafeno pelo método Hummers, bem como presente na matéria prima (grafite) poderia, em princípio, levar os catalisadores metálicos à desativação. Entretanto, a presença de S sob interação com o grafeno poderia conferir sítios ácidos ao catalisador os quais são requeridos para

reações como a isomerização de alcanos, esterificação e desidratação, podendo ser usado para a síntese do éter dimetílico através da desidratação do metanol.

4.2. Investigação da concentração como parâmetro de reação

As reações de redução hidrotérmica foram realizadas a 180°C e 10h na autoclave, a concentrações de GO foram de 4,2151g/L e 3,84 g/L. As amostras foram caracterizadas através de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman.

4.2.1. Difração de Raios-X

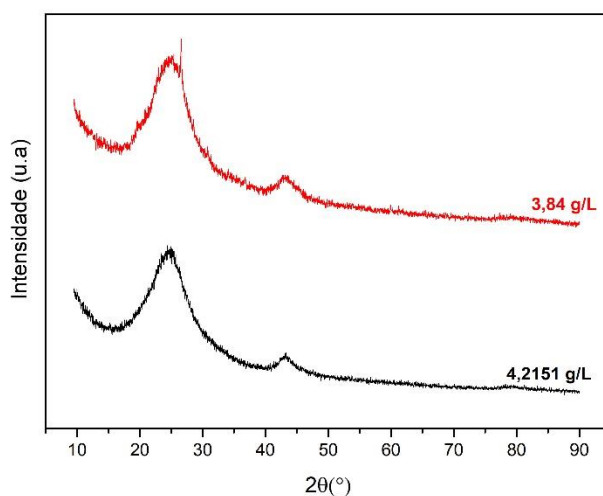


Figura 11. Difrátogramas de raios-X do rGO reduzido a partir de GO a 3,84 g/L e 4,2151g/L

De acordo com a Figura 11, verifica-se que ocorreu a formação do rGO pela presença dos picos característicos, como já discutido anteriormente. Com relação à largura a meia altura, a do rGO reduzido a partir de GO com concentração de 3,84 g/L é de 7,58, enquanto o que foi obtido a partir de GO com concentração de 4,2151 g/L é de 7,05, indicando que a concentração não possui influências tão grandes sobre a estrutura do material.

4.2.2. Espectroscopia Raman

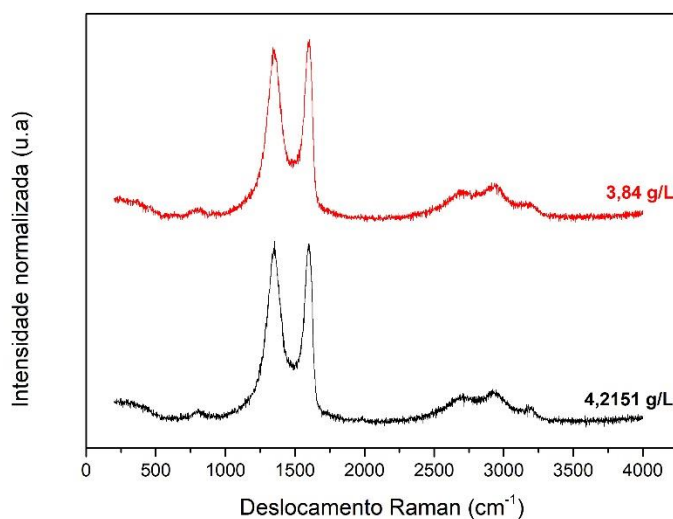


Figura 12. Espectroscopia Raman do rGO reduzido a partir de GO a 3,84 g/L e 4,2151g/L

Amostra	ID/IG	D	G	D'
	Posição da banda cm ⁻¹ /FWHM			
rGO 3,84g/L	3,6	1357/139	1553/95	1600/53
rGO 4,2151 g/L	1,61	1350/129	1579/72	1608/35

Tabela 2. Correlação dos parâmetros Raman com a variação de concentração

Ao analisarmos o efeito da concentração de GO através do Raman, observa-se que o rGO produzido com a concentração de 3,84 g/L de GO exibiu maiores quantidades de defeito.

4.3. Investigação do tempo como parâmetro de reação

As reações de redução solvotérmica foram realizadas a 180°C com a concentração de 2,03 g/L de GO com 63,5% do volume ocupado por Etanol, variando o tempo de reação. As amostras foram caracterizadas através de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman.

4.3.1. Difração de raios-X

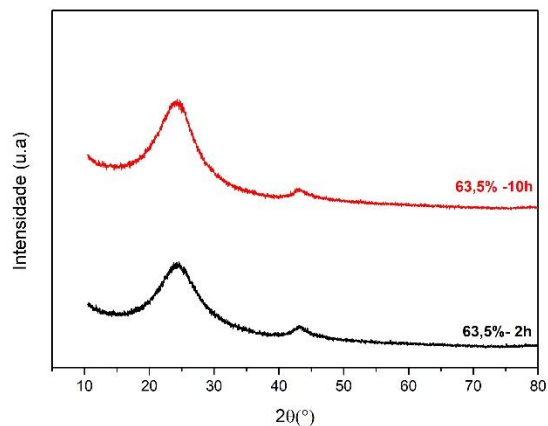


Figura 13. Difratomogramas de raios-X do rGO em Etanol variando o tempo de reação

A análise do FWHM do pico principal mostrou que este decresceu com o tempo de reação para as amostras contendo 63,5% de etanol, um indicativo de que houve agregação de partes das camadas de rGO apesar da estrutura ter sido mantida.

4.3.2. Espectroscopia Raman

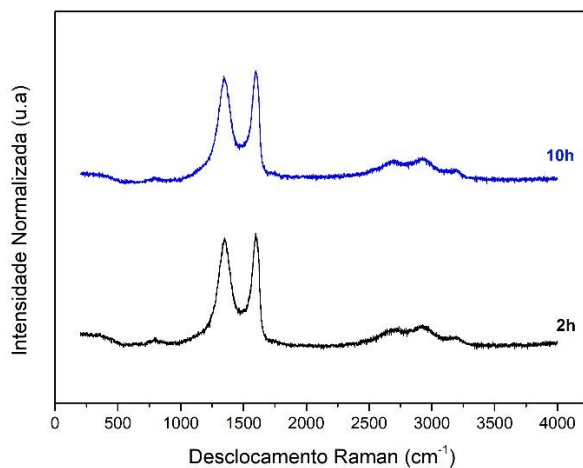


Figura 14. Espectroscopia Raman do rGO reduzido a partir de GO em Etanol, variando o tempo de reação

Amostra	ID/IG	D	G	D'
	Posição da banda cm^{-1} /FWHM			
rGO 2h	2,21	1349/124	1569/75	1603/40
rGO 10h	1,73	1349/120	1572/62	1602/36

Tabela 3. Correlação dos parâmetros Raman com a variação de tempo de reação

Com relação ao efeito do tempo de reação para a concentração de etanol de 63,5% foi constatado que o tempo de reação de 2 horas apresentou a maior quantidade de defeitos enquanto que para reações realizadas por maiores tempos, a quantidade de defeitos estruturais variou pouco. Tal comportamento é coerente com a literatura, a qual mostra que o rGO produzido por rotas químicas em geral apresenta ao redor de 10% de grupos oxigenados remanescentes. Com relação ao tempo de 2 horas, infere-se que este não é o suficiente para alcançar a remoção do máximo possível de oxigênio.

4.4. Estudo da natureza do solvente como parâmetro de reação

As reações de redução hidrotérmica/solvotérmica foram realizadas a 180°C a 10h e 4,21g/L de GO, variando o solvente, sendo água e Etanol. As amostras foram caracterizadas através de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman.

4.4.1. Difração de Raios-X

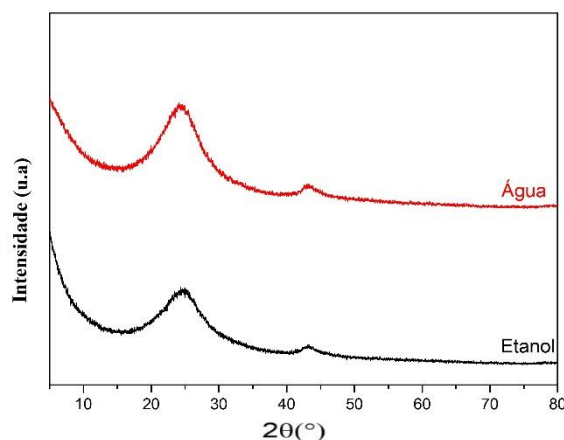


Figura 15. Difratogramas de raios-X do rGO variando a natureza do solvente

De acordo com a Figura 15, verifica-se que ocorreu a formação do rGO pela presença dos picos característicos, como já discutido anteriormente. Com relação à largura

a meia altura, a do rGO reduzido utilizando água como solvente é de 7,05, enquanto o que foi obtido a partir de GO reduzido utilizando etanol como solvente é de 6,96, indicando que não houve uma variação muito grande na estrutura relacionando ambos os solventes.

4.4.2. Espectroscopia Raman

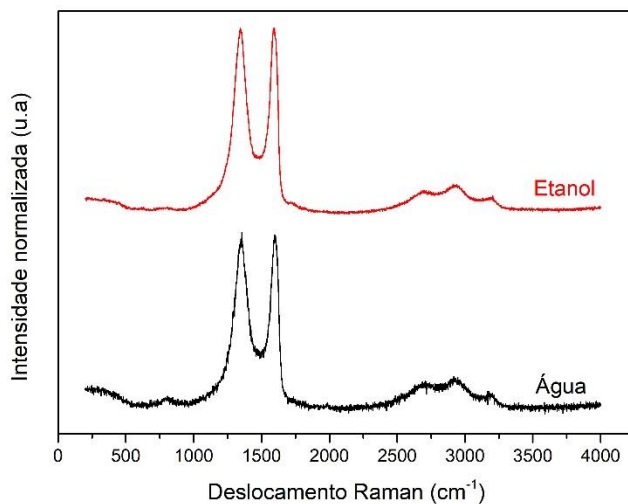


Figura 16. Espectroscopia Raman do rGO variando a natureza do solvente

Amostra	ID/IG	D	G	D'
	Posição da banda cm^{-1} /FWHM			
Água	1,61	1350/129	1579/72	1608/35
Etanol 81,4%	1,72	1345/114	1572/62	1602/36

Tabela 4. Correlação dos parâmetros Raman com a variação da natureza do solvente

Analisando-se a espectroscopia Raman percebe-se que a diferença da quantidade de defeitos entre o rGO reduzido em água e o reduzido em etanol é muito pequena.

Capítulo 5: Conclusão e sugestões para o prosseguimento deste trabalho

5.1. Conclusão

Com o presente trabalho, conclui-se que as rotas hidrotérmicas e solvotérmica se mostraram eficientes para a redução do GO a rGO, propiciando a formação de materiais com elevada estabilidade térmica e alta superficial, exibindo características adequadas para serem utilizados como suporte catalítico. Além disso, o estudo mostrou a importância de se controlar os parâmetros de síntese que refletem nas propriedades estruturais e na concentração de defeitos do rGO. E com os dados obtidos pôde-se concluir que uma temperatura intermediária de reação, maiores tempos de reação e maiores concentrações de GO podem resultar em um material mais adequado para reações catalíticas.

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*;