TAMARA RAMALHO MIGNOLI

**Nanopartículas de cobalto suportadas em grafeno e promovidas com lantânio para
produção de combustíveis**

São Paulo

2020

TAMARA RAMALHO MIGNOLI

**Nanopartículas de cobalto suportadas em grafeno e promovidas com lantânio para
produção de combustíveis**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutora em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadores: Prof.^a Dr.^a Rita Maria de Brito Alves

Prof. Dr. Ing. Martin Schmal

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 09 de Outubro de 2020

Assinatura do autor: Tamara R. Mignoli

Assinatura do orientador: Rita Maria de Brito

Catálogo-na-publicação

Mignoli, Tamara Ramalho

Nanopartículas de cobalto suportadas em grafeno e promovidas com lantânio para produção de combustíveis / T. R. Mignoli -- versão corr. -- São Paulo, 2020.

153 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Engenharia Química 2. Tecnologia Química 3. Catalisadores
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

MIGNOLI. Tamara Ramalho. **Nanopartículas de cobalto suportadas em grafeno e promovidas com lantânio para produção de combustíveis.** 2020. 153 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Aprovado em: 13 de agosto de 2020.

Banca Examinadora

Prof. Dr^a. Rita Maria de Brito Alves (Presidente)

Instituição: POLI/USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr^a. Jaildes Marques Britto

Instituição: Braskem

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr^a. Radha Liliane Pinto Gonçalves

Instituição: CENPES/Petrobrás

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Fábio Souza Toniolo

Instituição: COPPE/UFRJ

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. José Mansur Assaf

Instituição: UFSCar

Julgamento: Aprovado

Ao meu marido Renan que viveu cada momento desse intenso período ao meu lado e me apoiou na saúde e na doença, na riqueza e na pobreza e foi forte quando a distância nos separou.

Aos meus pais, Auxiliadora e Paulo, que investiram até aquilo que não possuíam e sacrificaram seus planos pessoais para que eu estudasse e chegasse até aqui. Em especial à minha mãe, que sempre me ouviu e orou por mim nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me sustentou durante todos os anos da minha vida com misericórdia e graça.

À minha família, em especial meu marido Renan e minha mãe Auxiliadora por todo apoio e amor.

Aos professores, Dr^a. Rita M. B. Alves e ao Dr. Ing. Martin Schmal pelo ensino, orientação e compreensão no desenvolvimento deste trabalho.

Aos “Thiagos”, Dr. Thiago Lewis Reis Hwer e Thiago Ferreira de Abreu, que são pesquisadores brilhantes e amigos valorosos, cujo apoio e ideias tornaram esse trabalho possível. Obrigada por dividirem os momentos bons e ruins comigo.

Aos amigos do laboratório, em especial à Camila Emília Kozonoe, ao Fábio Cavalcanti e ao Higor Garona pelas boas conversas, conselhos e momentos de leveza. Quero levar todos vocês comigo para sempre.

Ao Marcelo Dutra da Silva, pela amizade e por todo o trabalho que desenvolvemos juntos.

Aos queridos amigos Patrícia e Vinícius Palma pelo carinho e encorajamento no momento em que mais precisei.

Aos irmãos em Cristo da Igreja Batista Fonte de Sicar, em especial aos amigos dos PGs Paulista e Pinheiros, por viverem Cristo comigo.

Aos queridos amigos Caroline e Luís Felipe Safady por todo apoio com as questões acadêmicas e pelo partilhar da vida.

Ao Me. Guilherme Luís Cordeiro e Dr. Valter Ussui pelo auxílio na escolha e no desenvolvimento do método de síntese do óxido de grafite.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao Grupo de Pesquisa em Química Ambiental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo pelo auxílio com diversas análises de caracterização.

À Dr^a. Fabiane Trindade pelo suporte com as análises de MEV e ao Prof. Dr. Renato A. Antunes pelas análises de XPS na Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC

À Dr^a. Emília Annese e ao Dr. Rodrigo Bonfim pelo auxílio com a interpretação dos dados de XPS e DRIFTS, respectivamente.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento de Pesquisa (CNPq) pela concessão da bolsa de pesquisa.

Agradeço o apoio do RCGI – *Research Centre for Gas Innovation*, localizado na Universidade de São Paulo (USP) e financiado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2014/50279-4) e Shell Brasil.

“Equipado com seus 5 sentidos, o homem explora o universo ao redor dele e chama a aventura de ciência.”

(Edwin Hubble)

“É melhor obter sabedoria do que ouro! É melhor obter entendimento do que prata.”

(Provérbios 16:16)

RESUMO

MIGNOLI. Tamara Ramalho. **Nanopartículas de cobalto suportadas em grafeno e promovidas com lantânio para produção de combustíveis**. 2020. 153 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A produção de energia limpa é fundamental para manter o equilíbrio entre crescimento econômico e preservação do ecossistema. Nesse contexto, o uso de combustíveis sintéticos é útil na transição do uso de combustíveis fósseis convencionais na matriz energética mundial. Já o H_2 é apontado como a fonte energética do futuro, devido a sua queima limpa. Aprimorar a produção de ambos combustíveis citados é essencial para utilização em larga escala. Para tal, é preciso desenvolver um catalisador que seja ativo e resistente nos processos correlacionados. O grafeno, nanomaterial de carbono, pode ser um suporte vantajoso devido a sua alta área superficial, alta condutividade e resistência térmica. Dessa forma, propôs-se o estudo de um catalisador a base de grafeno, contendo nanopartículas de cobalto, para a síntese de Fischer-Tropsch e reação de deslocamento gás-água para a produção de combustíveis líquidos e hidrogênio, respectivamente. Os efeitos da promoção com La_2O_3 também foram avaliados. Propôs-se também uma adaptação na síntese de grafeno de modo a obter um suporte íntegro e com poucas folhas, de forma segura. Os materiais foram sintetizados e caracterizados com diferentes técnicas para avaliar suas propriedades texturais, morfológicas e estruturais. O desempenho dos catalisadores foi estudado através de reação superficial com temperatura programada, reações *in situ* com espectroscopia no infravermelho e testes catalíticos simulando condições de processo em ambas as reações estudadas. A partir das análises, verificou-se que o método de síntese de grafeno proposto foi eficaz na produção de um suporte contendo de uma a duas camadas, com alta área superficial e estrutura preservada. Já os catalisadores, por sua vez, apresentaram atividade aquém da esperada na produção de combustíveis líquidos devido à alteração na interação eletrônica entre CO e cobalto, motivada pela interação Co-grafeno, em desacordo com estudos anteriores. O hidrogênio foi produzido com sucesso, principalmente em altas temperaturas. A promoção com óxido de lantânio mostrou-se eficaz em minimizar a geração de metano e aumentar o rendimento de H_2 .

Palavras-chave: Energia. Grafeno. Cobalto. Lantânio. Catálise. Fischer-Tropsch. *Water-gas shift*

ABSTRACT

MIGNOLI. Tamara Ramalho. **Nanopartículas de cobalto suportadas em grafeno e promovidas com lantânio para produção de combustíveis**. 2020. 153 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Clean energy production is essential to keep the balance between economic growth and preservation of the ecosystem. Hence, the use of synthetic fuels is useful in the transition from conventional fossil fuels to renewables on world energy matrix. H_2 , on the other hand, is referred to be the future energy source due to its clean-burning. Thus, improving the production of both fuels is essential for large-scale use. Developing an active and resistant catalyst is crucial to make the production of these fuels. Graphene, a carbon nanomaterial, can be an advantageous support due to its high surface area, high conductivity, and thermal resistance. Therefore, this study proposed a graphene-based catalyst with cobalt nanoparticles for Fischer-Tropsch synthesis and water-gas shift reaction for liquid fuels and hydrogen production, respectively. The effects of promotion with La_2O_3 were also evaluated. An adaptation in the graphene synthesis was also proposed to obtain intact and few-layered support through a safer process. The materials were synthesized and characterized, by different techniques, in order to evaluate their textural, morphological and structural properties. The performance of the catalysts was evaluated through surface reaction with programmed temperature, in situ reactions with infrared spectroscopy and catalytic tests simulating process conditions in both reactions. The analysis results confirmed that the proposed graphene synthesis method was effective in producing a 1 to 2 layered support, with high surface area and preserved structure. The catalytic activity was much below than expected for the liquid fuel production due to the change in the electronic interaction between CO and cobalt caused by the Co-graphene interaction, in disagreement with previous studies. On the other hand, hydrogen was successfully produced, especially at high temperatures. Promotion with lanthanum oxide was effective in reducing methane generation and increasing H_2 yield.

Keywords: Energy. Graphene. Cobalt. Lanthanum. Catalysis. Fischer-Tropsch. Water-gas shift

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo mundial de energia primário por combustível e respectiva percentagem de 1965 até 2035.	18
Figura 2 - Cadeia de produtos do gás de síntese oriundo do metano.	20
Figura 3 - Interação dos orbitais π do grafeno com os orbitais d das nanopartículas metálicas de metais de transição.....	25
Figura 4 - Estruturas cristalinas dos diferentes alótropos do carbono. Da esquerda para a direita: diamante e grafite (3D); grafeno (2D); nanotubos unidimensionais (1D); e fulerenos (0D). ...	31
Figura 5 - Etapas da preparação de óxido de grafeno reduzido.....	32
Figura 6 - Estrutura de uma camada de óxido do de grafite após a oxidação	34
Figura 7 - Fluxograma simplificado de uma planta GTL.....	35
Figura 8 - Limitações da seletividade na SFT de acordo com a distribuição de Anderson-Schulz-Flory.	42
Figura 9 - O mecanismo alquil para iniciação e crescimento da cadeia na reação de Fischer-Tropsch.	43
Figura 10 - Processos de síntese de Fischer-Tropsch de alta (HTFT) e baixa temperatura (LTFT).	45
Figura 11 - Esquema do processo de WGS em dois estágios.....	48
Figura 12 - Ilustração dos mecanismos de reação para WGS em catalisador de Fe_3O_4 (magnetita): a) mecanismo regenerativo ou redox e b) Mecanismo associativo.....	49
Figura 13 - Sistema experimental montado para a oxidação do grafite.	53
Figura 14 - Aspecto do óxido de grafite e sobrenadante após a primeira centrifugação.....	54
Figura 15 - Esquema do processo de purificação do óxido de grafite.....	55
Figura 16 - Aspecto do GO após a etapa de purificação.	55
Figura 17 - Aspecto do rGO produzido.	57
Figura 18 - Esquema do procedimento de incorporação de cobalto ao rGO por deposição-precipitação.....	58

Figura 19 - Sistema empregado na incorporação dos metais à superfície do suporte.	59
Figura 20 - Esquema da difração em uma estrutura cristalina com N camadas.	61
Figura 21 - Sistema reacional utilizado para síntese de Fischer-Tropsch.	68
Figura 22 - Sistema reacional utilizado para a reação de deslocamento gás-água.	69
Figura 23 - Difractogramas dos GOs produzidos.	72
Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos materiais: grafite, óxido de grafite (GO), grafeno seco por liofilização (rGO) e grafeno seco em estufa (rGOe).	73
Figura 25 - Difractogramas de raios X do rGO, GO e grafite.	77
Figura 26 - Espectros Raman do grafite, GO e rGO.	79
Figura 27 - Espectros de FTIR do rGO, GO e grafite.	80
Figura 28 - Micrografias de transmissão do rGO em escalas de 50 e 200 nm.	82
Figura 29 - Perfis de ATG das amostras. Direita: fluxo de N ₂ , Esquerda: fluxo de Ar.	85
Figura 30 - DRX dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.	87
Figura 31 - Espectros Raman dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.	89
Figura 32 - Micrografias de transmissão do catalisador 15Co/rGO. A) Resolução de 500 nm, B) Resolução de 100 nm, C) Resolução de 10 nm e identificação de planos e D) distribuição do tamanho de partícula.	90
Figura 33 - Micrografias de transmissão do catalisador promovido 10La15Co/rGO. A) Resolução de 500 nm, B) Resolução de 100 nm, C) Seleção de regiões para EDS, D) EDS da região “a” e E) EDS da região “b”.	91
Figura 34 - Espectro de varredura ampla do 15Co/rGO.	93
Figura 35 - Espectro de varredura ampla da amostra 10La15Co/rGO.	93
Figura 36 - Ajuste das regiões: A) C1s, B) O1s, C) Co2p e D) La3d.	94
Figura 37 - Perfil de redução à temperatura programada (TPR) do catalisador 15Co/rGO.	99
Figura 38 - Isotermas de adsorção de H ₂ obtidas para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.	101
Figura 39 - Sinais do espectrômetro de massas para os reagentes e produtos formados na análise de TPSR para o catalisador 15Co/rGO.	106

Figura 40 - Espectros de DRIFTS da amostra 15Co/rGO a diversas temperaturas, após 15 min, em fluxo de 40 mL/min de 5%CO/argônio.	107
Figura 41 - Espectros de DRIFTS entre 1800 e 2250 cm ⁻¹ da amostra 10La15Co/rGO a diversas temperaturas, após 15 min, em fluxo de 40 mL/min de 5%CO/argônio.	108
Figura 42 - Diagrama de energia dos orbitais moleculares do CO.	110
Figura 43 - Espectros de DRIFTS entre 3700-1000 cm ⁻¹ da amostra 15Co/rGO a 200 °C e 250 °C, após 15 minutos, em fluxo de gás de síntese.	112
Figura 44 - Espectros de DRIFTS entre 3700-1000 cm ⁻¹ da amostra 10La15Co/rGO a 200 °C e 250 °C, após 15 minutos, em fluxo de gás de síntese.	112
Figura 45 - Sinais do espectrômetro de massas dos reagentes e produtos formados na análise de DRIFTS para o catalisador 15Co/rGO a 200 °C e 250 °C.	114
Figura 46 - Sinais do espectrômetro de massas dos reagentes e produtos formados na análise de DRIFTS para o catalisador 10La15Co/rGO a 200 °C e 250 °C.	115
Figura 47 - Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador 15Co/rGO.	117
Figura 48 - Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador promovido 10La15Co/rGO.	118
Figura 49 - Conversão de CO em função do tempo para o catalisador 15Co/rGO em várias temperaturas.	119
Figura 50 - Espectros Raman do catalisador 15Co/rGO fresco e após a síntese de Fischer-Tropsch a 250 °C.	121
Figura 51 - Espectros de FTIR do catalisador 15Co/rGO fresco e após a síntese de Fischer-Tropsch a 250 °C.	122
Figura 52 - Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO em várias temperaturas.	123
Figura 53 - Rendimento de H ₂ em função da temperatura para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO em várias temperaturas.	124
Figura 54 - Seletividades para os produtos da reação de WGS do catalisador 15Co/rGO em diferentes temperaturas.	126

Figura 55 - Seletividades para os produtos da reação de WGS do catalisador 10La15Co/rGO em diferentes temperaturas.....	126
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Plantas GTL e CTL ao redor do mundo.	39
Tabela 2 - Razão H_2/CO para algumas reações de Fischer-Tropsch.	41
Tabela 3 - Reagentes e equipamentos utilizados na síntese de grafeno.	52
Tabela 4 - Massa de GO resultante das bateladas, desvios absolutos e percentuais da média.	71
Tabela 5 - Áreas BET (S_{BET}), volumes de poro e diâmetro de poros para os materiais sintetizados.	74
Tabela 6 - Cálculo do tamanho médio de cristalito (L_{002}), distância interplanar (d_{002}) e número de camadas (N) dos materiais relacionados à síntese de grafeno.	78
Tabela 7 - Valores de S_{BET} , V_p , D_p , teores mássicos de Cobalto, Lantânio e respectivos desvios do valor teórico.	83
Tabela 8 - Cálculo dos tamanhos médios de cristalito (L_{hkl}), distância interplanar (d_{hkl}) e da média dos tamanhos de cristalito para os planos do CoO nos catalisadores.	88
Tabela 9 - Cálculo das concentrações atômicas dos metais com base nos espectros de varredura.	94
Tabela 10 - Ajuste da região C1s para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.	95
Tabela 11 - Ajuste da região O1s para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.	96
Tabela 12 - Ajuste da região Co2p para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.	97
Tabela 13 - Ajuste da região La3d para o catalisador 10La15Co/rGO.	97
Tabela 14 - Propriedades calculadas a partir da quimissorção de H_2 dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.	102
Tabela 15 - Espécies identificadas nos espectros de DRIFTS.	113
Tabela 16 - Resultados de atividade catalítica na reação de WGS dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO a diferentes temperaturas.	125

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2.1. OBJETIVO GERAL	23
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. GRAFENO COMO SUPORTE CATALÍTICO	24
3.2. USO DE GRAFENO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.....	26
3.3. USO DE GRAFENO NA REAÇÃO DE WGS	29
4. FUNDAMENTAÇÃO	30
4.1. GRAFENO.....	30
4.1.1.Histórico e Propriedades	30
4.1.2.Métodos de Síntese de Grafeno.....	31
4.2. TECNOLOGIA GTL (<i>GAS TO LIQUIDS</i>).....	35
4.3. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.....	37
4.3.1.Breve Histórico	37
4.3.2.Aspectos Reacionais e Operacionais.....	39
4.3.3.Catalisadores para SFT	45
4.4. REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA	47
4.4.1.Aspectos Reacionais e Operacionais.....	47
4.4.2.Catalisadores para WGS	50
5. MATERIAIS E MÉTODOS	52
5.1. SÍNTESE DE GRAFENO.....	52
5.1.1.Oxidação do grafite	52
5.1.2.Esfoliação e redução do óxido de grafite a grafeno.....	56
5.2. INCORPORAÇÃO DE COBALTO POR DEPOSIÇÃO-PRECIPITAÇÃO.....	57
5.3. INCORPORAÇÃO DE LANTÂNIO POR DEPOSIÇÃO-PRECIPITAÇÃO	59

5.4. CARACTERIZAÇÕES	60
5.4.1. Caracterização textural por isothermas de N ₂	60
5.4.2. Difractometria de raios X (DRX)	60
5.4.3. Espectrometria de fluorescência de raios X (EDX)	62
5.4.4. Espectroscopia Raman	62
5.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução com EDS	62
5.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
5.4.7. Análise termogravimétrica (ATG).....	63
5.4.8. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	63
5.4.9. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	63
5.4.10. Redução à temperatura programada (TPR).....	64
5.4.11. Quimissorção de hidrogênio (QH ₂).....	64
5.5. AVALIAÇÃO CATALÍTICA	66
5.5.1. Reação com temperatura programada (TPSR)	66
5.5.2. Espectroscopia de reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) ...	67
5.5.3. Testes Catalíticos	67
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
6.1. AVALIAÇÃO DAS SÍNTESES DE ÓXIDO DE GRAFITE (GO).....	71
6.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DO ÓXIDO DE GRAFITE.....	73
6.2.1. Caracterização textural por isothermas de N ₂	73
6.3. CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO.....	76
6.3.1. Difração de raios X (DRX)	76
6.3.2. Espectroscopia Raman	78
6.3.3. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	80
6.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET).....	81
6.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	83
6.4.1. Medidas de área superficial e composição por EDX	83

6.4.2. Análise termogravimétrica (ATG).....	84
6.4.3. Difração de raios X (DRX)	86
6.4.4. Espectroscopia Raman	88
6.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET).....	89
6.4.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	92
6.4.7. Redução à temperatura programada (TPR)	98
6.4.8. Quimissorção de H ₂	101
6.5. AVALIAÇÃO CATALÍTICA	105
6.5.1. Reação com temperatura programada (TPSR)	105
6.5.2. Espectroscopia de reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) .	107
6.5.3. Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)	116
6.5.4. Reação de deslocamento gás-água (WGS)	122
6.5.5. Considerações Finais.....	128
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	130
7.1. CONCLUSÕES	130
7.2. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	131
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
APÊNDICE A - SÍNTESES DE ÓXIDO DE GRAFITE	144
APÊNDICE B - DIFRATOGRAMA DO rGOe	146
APÊNDICE C - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	147
APÊNDICE D - ESPECTROS DE DRIFTS	149
APÊNDICE E - TESTE DA UNIDADE DE SFT	152
APÊNDICE F - CROMATOGRAMAS DA UNIDADE DE SFT	153

1. INTRODUÇÃO

A energia é fundamental para o funcionamento do mundo como o conhecemos. Produzir energia de modo sustentável para manter o progresso econômico e diminuir os impactos ambientais envolvidos, como as emissões atmosféricas de gases de efeito estufa, é assunto estratégico e de interesse mundial (ZEB et al., 2014).

A paulatina substituição das fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis, como a queima de carvão e petróleo, por energias de baixo carbono, como o uso de renováveis e a eletrificação, é uma das mais importantes medidas de mitigação do aquecimento global (GUIMARÃES, 2016).

Na Figura 1, é possível notar a tendência mundial em reduzir o consumo relativo de combustíveis fósseis convencionais, aumentando o uso de fontes de energias de baixo carbono.

Figura 1 - Consumo mundial de energia primário por combustível e respectiva porcentagem de 1965 até 2035.

Fonte: Adaptado de BP, 2017.

Nesse contexto, a transição da matriz energética mundial passa pela utilização de combustíveis fósseis menos poluentes, como combustíveis sintéticos com baixa concentração de enxofre, os quais podem, inclusive, ser oriundos da gaseificação de biomassa, até o uso de

hidrogênio como combustível, considerado a opção de energia mais limpa para o futuro (PAL et al., 2018; SPEIGHT, 2016).

Assim, o desenvolvimento e a pesquisa de melhorias tanto na produção de combustíveis sintéticos menos poluentes quanto na produção de hidrogênio são fundamentais para que a demanda mundial por energia seja suprida à medida que haja gradual redução da emissão de gases de efeito estufa, materiais particulados e outros poluentes nocivos à saúde e ao meio ambiente.

Os combustíveis sintéticos são comumente produzidos através da tecnologia GTL (*gas-to-liquids*) em que o gás de síntese, uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), é convertido a uma variedade de produtos através da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) (RAMOS et al., 2011). Já o hidrogênio pode ser gerado por processos como eletrólise da água, reforma do biogás e reforma a vapor do metano oriundo de fontes fósseis. Contudo, a reforma a vapor do metano fóssil ainda é o método mais empregado para produção de H_2 em larga escala (PAL et al., 2018).

Assim, tanto a produção de combustíveis líquidos quanto a produção de hidrogênio podem estar ligadas pelas suas etapas iniciais, pois em muitos processos industriais essas reações fazem parte da cadeia da reforma a vapor do metano. Além disso, uma ampla variedade de processos químicos decorre da reforma do metano, conforme exemplificado na Figura 2.

Tanto a produção de combustíveis através da síntese de Fischer-Tropsch quanto a geração de hidrogênio via reação de deslocamento gás-água necessitam de catalisadores para que ocorram, muitos dos quais são constituídos por metais de transição como fases ativas (NEWSOME, 1980; VANNICE, 1977a).

A SFT geralmente ocorre com catalisadores à base de ferro ou cobalto, sendo este último, suportado em Al_2O_3 , utilizado industrialmente para a produção de combustíveis de cadeia longa, como o diesel. Entretanto, o catalisador industrial apresenta problemas como a formação de óxidos mistos inativos e dificuldades na recuperação do metal ativo, o qual possui alto valor de mercado (KHODAKOV; CHU; FONGARLAND, 2007).

A reação de WGS (*water-gas shift*) em escala industrial, geralmente, ocorre em duas etapas, uma a altas temperaturas (320 a 450 °C) e outra a baixas temperaturas (200 a 250 °C), para as quais são empregados catalisadores diferentes. No processo em altas temperaturas, costumam ser utilizados catalisadores a base de óxido de ferro e óxido de cromo, enquanto que,

na WGS a baixa temperatura, são empregados catalisadores a base de cobre, contendo também zinco e alumina (NEWSOME, 1980).

Figura 2 - Cadeia de produtos do gás de síntese oriundo do metano.

Fonte: Adaptado de Wood, Nwaoha e Towler (2012).

Todavia, os catalisadores citados também apresentam limitações. O catalisador Fe/Cr é pirofórico e pode sinterizar após longos períodos operando acima de 350 °C (PAL et al., 2018). Além disso, o cromo hexavalente, presente no material, por ser um metal pesado bioacumulativo e carcinogênico, é potencialmente perigoso e de difícil descarte (LADEBECK; KOCHLOEFL, 1995). Já o catalisador Cu/Zn é também pirofórico e muito suscetível ao envenenamento por enxofre e sinterização (ASHOK; WAI; KAWI, 2018; PAL et al., 2018).

Por tudo isso, desenvolver novos catalisadores para ambas as reações citadas é fundamental para tornar os processos mais eficientes e seguros. Nesse âmbito, o uso de um suporte de alta área superficial, que promova uma boa dispersão das partículas de metal para prevenir a sinterização, que seja atóxico e permita recuperar facilmente o metal ativo, pode ser uma boa alternativa para os referidos processos químicos.

Cumprindo esses requisitos, o grafeno vem recebendo destaque nos últimos anos por suas propriedades notáveis, principalmente alta condutividade térmica e eletrônica, estabilidade e grande área superficial, característica esta que pode favorecer tanto a distribuição das nanopartículas (NPs) metálicas quanto a adsorção dos gases reagentes (MACHADO; SERP, 2012).

Outro aspecto importante é que, recentemente, tem havido interesse no desenvolvimento de reatores de membrana seletivos, nos quais a reação de WGS ocorre dentro da célula a combustível. Assim, o uso de um suporte que seja leve, seguro e resistente para aplicações portáteis é vantajoso (MENDES et al., 2010).

Apesar de ser um material promissor, o grafeno ainda carece de um método de síntese consolidado que permita a obtenção de uma quantidade apreciável de material, aliado a uma boa qualidade e reprodutibilidade (NAVALON et al., 2016).

Assim, o presente trabalho propõe o uso de grafeno como suporte em catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch e para a reação de deslocamento gás-água. Também é proposto o desenvolvimento e adaptação de um método de síntese que permita a obtenção de folhas de grafeno preservadas através de um processo que possibilite o uso da estrutura de um laboratório químico padrão e que seja promissor para um futuro aumento de escala.

O metal ativo escolhido foi o cobalto, por sua já conhecida atividade para produção de combustíveis líquidos e também pela sua tolerância a enxofre, no caso da aplicação em WGS (MENDES et al., 2010).

Também a promoção com óxido de lantânio foi sugerida, tendo em vista que alguns estudos apresentam seus benefícios na estabilidade e seletividade de catalisadores para SFT (LEDFORD et al., 1987). Também o La_2O_3 pode ser promissor na aplicação em WGS, já que a literatura aponta que sua adição introduz vacâncias de oxigênio que melhorariam a mobilidade do oxigênio e, conseqüentemente, a atividade catalítica do material (WANG et al., 2010).

O presente documento estrutura-se conforme descrito a seguir. O Capítulo 2- Objetivos decreta os objetivos gerais e específicos do presente trabalho. O Capítulo 3- Revisão

Bibliográfica apresenta uma revisão da literatura com o intuito de introduzir as motivações para estudar o grafeno como suporte catalítico para nanopartículas de cobalto nas reações de síntese de Fischer-Tropsch e deslocamento gás-água. Já o Capítulo 4- Fundamentação aborda a fundamentação teórica acerca das reações e materiais estudados.

O Capítulo 5- Materiais e Métodos trata da descrição da metodologia experimental empregada nas sínteses do suporte e catalisadores, materiais e equipamentos utilizados e também traz a descrição das técnicas de caracterização usadas para avaliar os materiais sintetizados, bem como a metodologia e sistemas utilizados nos testes catalíticos em ambas as reações propostas.

Os resultados e discussões relativos às caracterizações dos catalisadores quanto à estrutura, testes *in situ* e avaliação catalítica nas reações estudadas são apresentados no Capítulo 6 - Resultados e Discussões. Por fim, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são abordadas no Capítulo 7 - Conclusões e Sugestões.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho consiste em sintetizar grafeno e avaliar sua aplicação como suporte para nanopartículas de cobalto nas reações de Fischer-Tropsch e deslocamento gás-água para produzir combustíveis e hidrogênio, respectivamente.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar grafeno de alta área superficial, poucas camadas e alta estabilidade;
- Sintetizar catalisadores constituídos de nanopartículas de cobalto sobre o grafeno;
- Caracterizar os materiais sintetizados quanto à composição química, morfologia, microestrutura e superfície ativa;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores nas reações de Fischer-Tropsch e deslocamento gás-água e sua estabilidade.
- Investigar o efeito da incorporação do lantânio como promotor.
- Estudar o efeito do suporte e da fase ativa sobre a seletividade de produtos nas reações de Fischer-Tropsch e deslocamento gás-água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, são detalhados o estado da arte de catalisadores a base de grafeno para as reações de Fischer-Tropsch e deslocamento gás-água, bem como as vantagens do uso de grafeno como suporte catalítico, comparado aos suportes convencionais e a outros nanomateriais de carbono.

3.1. GRAFENO COMO SUPORTE CATALÍTICO

Para contextualizar a escolha do grafeno como suporte nas reações estudadas, esta seção traz uma introdução a respeito das propriedades que fazem desse material de carbono uma boa opção para uso em aplicações catalíticas.

O uso de grafeno e outros nanomateriais de carbono como suporte na catálise heterogênea apresenta vantagens em relação aos suportes convencionais, tais como (JULKAPLI; BAGHERI, 2015):

- Resistência a meios ácidos e básicos;
- Estrutura porosa customizável;
- Estabilidade a altas temperaturas
- Possibilidade de modificação de propriedades superficiais;
- Facilidade de recuperação da fase ativa do catalisador pela simples queima do suporte.

Também, a topologia 2D do grafeno de monocamada ou poucas camadas favorece o acesso dos reagentes à superfície do suporte sem limitações por transferência de massa (NAVALON et al., 2014). Além disso, sua alta área superficial, aliada à mobilidade eletrônica, é responsável pela alta capacidade de adsorção de reagentes (MACHADO; SERP, 2012).

Outra característica que torna o grafeno um suporte único é sua interação metal-suporte, creditada à eventual sobreposição dos orbitais π do grafeno com os orbitais d dos

átomos de metais transição, como o cobalto. (NAVALON et al., 2016). O fenômeno de interação entre grafeno e as nanopartículas metálicas é ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Interação dos orbitais π do grafeno com os orbitais d das nanopartículas metálicas de metais de transição.

Fonte: Adaptado de Navalon et al., 2016.

Segundo Navalon e al. (2016), essa interação entre os orbitais pode aumentar a força de interação entre metal e suporte, beneficiando a estabilidade do catalisador e sua resistência à lixiviação. Contudo, não há muitos estudos a respeito de como essa interação pode interferir no desempenho catalítico.

Além disso, o uso de grafenos pode ser mais vantajoso que o de outros nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono (NTC). Karimi et al. (2015a) afirmam que o uso de NTCs com nanopartículas metálicas está sujeito a variações no desempenho catalítico, dependendo da posição das partículas metálicas (interior ou exterior dos tubos), do diâmetro do nanotubo e do número de paredes, fatores esses que, somados ao alto custo de produção, motivaram a busca pelo uso do grafeno como substituto mais viável.

3.2.USO DE GRAFENO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

O grafeno como suporte para cobalto na síntese de Fischer-Tropsch foi abordado em poucos trabalhos até o momento. Um grupo de pesquisa da Universidade do Irã publicou três dos cinco trabalhos que estudam especificamente essa configuração de catalisador heterogêneo e os principais resultados são discutidos a seguir.

O primeiro deles, de Karimi et al. (2015a), traz a avaliação catalítica a 225 °C, 18 bar e WHSV (*weight hour space velocity*) de 4500 a 5300 mL.g⁻¹.h⁻¹ de um catalisador de 15,0% Co/grafeno em comparação a um catalisador com 15,0% Co/NTCs e também ao material de referência, 15,0% Co/γ-Al₂O₃. Após as primeiras 24 h de teste, obteve-se 73% de conversão de CO para o catalisador 15,0% Co/grafeno, contra 61 % para 15,0% Co/NTCs e 40% para o catalisador de referência. Além disso, a taxa de reação foi maior para o catalisador de grafeno e esse também se mostrou mais estável após 480 h de corrida, decaindo apenas 22% da conversão inicial contra 34% do catalisador a base de nanotubos de carbono. Também a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa (C₅₊) foi maior para o catalisador 15,0% Co/grafeno. Os autores atribuíram o bom desempenho do catalisador à base de grafeno à alta área superficial do suporte, bem como a uma maior quantidade de defeitos superficiais, detectados por Raman, se comparados aos NTCs. Os defeitos atuariam como sítios de ancoragem para as NPs de cobalto e para adsorção de reagente, além de promover uma melhor dispersão e prevenir a formação de aglomerados ao longo da reação. Também foi apontado que a dispersão metálica do catalisador de grafeno foi superior e que seu excelente desempenho foi creditado à ausência da limitação de transferência de massa durante a reação, ao contrário do que ocorre com o catalisador de NTCs.

O segundo trabalho de Karimi et al. (2015b) trata dos mesmos materiais do artigo anterior, os quais foram testados nas mesmas condições e caracterizados com as mesmas técnicas. Contudo, após 480 h de corrida, os catalisadores foram regenerados através da redução sob fluxo de H₂ (vazão de 45 mL.min⁻¹ a 400 °C por 24h), nas mesmas condições de redução. Os autores observaram que o catalisador 15,0% Co/grafeno obteve conversão de CO e atividade próximas àquelas obtida nas primeiras 24 h. Os resultados para o catalisador suportado em nanotubos de carbono regenerado foram também satisfatórios, mas não tão expressivos se comparados ao catalisador de grafeno. Nesse trabalho, os autores atribuem o excelente desempenho do catalisador 15,0% Co/grafeno à presença dos elétrons do grafeno, que poderiam doar elétrons ao Co, o que melhoraria a adsorção dissociativa de CO e, consequentemente, a

atividade catalítica. Essa constatação foi baseada em um trabalho publicado anteriormente que tratava da doação de elétrons do potássio como promotor a um catalisador de ferro (PENDYALA et al., 2014).

O terceiro estudo do grupo iraniano (TAGHAVI et al., 2019) traz a avaliação dos efeitos da funcionalização do grafeno com N₂ grafeno (N-GNS), do desempenho catalítico com diferentes cargas de cobalto (15, 20, 25 e 30 %) e também os efeitos da promoção com rutênio (0,5%). A funcionalização foi feita submetendo o grafeno a um fluxo de NH₃ por 6h a 400 °C. Foram utilizadas condições operacionais diferentes, com vazão de entrada de 60 mL.min⁻¹ e 0,7 g de catalisador diluído em 201 g de carvão de silício. Os autores concluíram que o efeito da funcionalização da superfície do foi positivo, pois aumentou a atividade na SFT, embora tenha diminuído ligeiramente a seletividade para C₅₊, fato esse atribuído à maior disponibilidade de sítios para a adsorção de H₂, cujo excesso provocaria a interrupção prematura do crescimento das cadeias carbônicas. O efeito da carga de cobalto também foi avaliado e maiores concentrações do metal ativo resultaram em maiores conversões, chegando a 79,1 % para o catalisador de 30%Co/N-GNS. A promoção com rutênio também aumentou a conversão de CO, atingindo 86,9%, mas não teve impacto significativo na atividade do catalisador funcionalizado com N₂. Nos três estudos do grupo, o grafeno utilizado apresentava características distintas daquelas esperadas para o material, principalmente com respeito à estrutura. Os resultados de DRX do grafeno puro apresentam um sinal muito intenso, sugerindo que o material apresenta muitas camadas. Essa é uma característica importante, pois se o material apresentar acima de 10 camadas, esse é considerado como grafite e, naturalmente, possui propriedades eletrônicas distintas daquelas do grafeno que possui de 1 a 9 camadas (GEIM; NOVOSELOV, 2007a), o que invalidaria a atribuição do excelente desempenho catalítico do grafeno descrito nos três estudos.

Hjjar, Rad e Soltanali (2017) compararam a diferença do grafeno com poucos defeitos obtidos por CVD (*chemical-vapor deposition*) e do óxido de grafeno como suportes para o cobalto na SFT. Foi utilizada uma carga de cobalto de 15,0%. O teste catalítico foi realizado a 230 °C, 20 bar e WHSV de 30000 mL.g⁻¹.h⁻¹. Os resultados de caracterização mostraram que o grafeno obtido por CVD apresenta um alto número de camadas, pois seu difratograma de raios-X esboça um pico bastante intenso em $2\theta = 26^\circ$. Também as nanopartículas de cobalto suportadas apresentaram diâmetro superior a 19 nm. Os resultados do teste catalítico apontaram que, após 36 h de corrida, o catalisador Co/grafeno teve cerca de 70% de conversão de CO contra aproximadamente 55% do Co/óxido de grafeno. A seletividade

para C₅₊ foi superior no catalisador suportado em grafeno frente ao óxido de grafeno. Os autores atribuíram o desempenho à alta área superficial do grafeno e sua porosidade, o que aumentaria o tempo de residência dos hidrocarbonetos leves e levaria à formação de produtos mais pesados (HAJJAR; DOROUDIAN RAD; SOLTANALI, 2017).

Luo e Li (2018) avaliaram o efeito de diferentes solventes no preparo do catalisador de cobalto suportado em grafeno. Ambos os catalisadores foram preparados por impregnação úmida, variando-se apenas os solventes onde o grafeno era disperso, água ou etanol. A carga de cobalto dos catalisadores sintetizados não foi informada no texto. Semelhante a trabalhos anteriores, o grafeno utilizado apresentou características de material altamente cristalino e os autores identificaram a presença de grafite no difratograma de raios-X do catalisador. As amostras foram testadas a 210 °C, 25 bar com WHSV de 500 mL.g⁻¹.h⁻¹. Diferentemente dos trabalhos anteriores, as conversões de CO obtidas foram mais baixas, 14,2% para o catalisador feito em água e 15,8% para o material feito em etanol. A seletividade para C₅₊ do catalisador sintetizado em etanol foi ligeiramente superior, fato este que os autores relacionaram à maior redutibilidade e ao menor tamanho de cristalito de óxido de cobalto obtido na impregnação com esse solvente.

Notou-se que, em todos os trabalhos descritos, o grafeno utilizado (comercial ou sintetizado) apresentava características divergentes daquelas reportadas para um material com poucas camadas (MACHADO; SERP, 2012). Notadamente, propriedades tais como alta mobilidade de elétrons e outras características marcantes desse nanomaterial são observadas em grafenos de monocamada e de poucas camadas (GEIM; NOVOSELOV, 2007a).

Dessa forma, este trabalho é proposto com o objetivo de investigar o uso do grafeno de poucas camadas como suporte para o cobalto na síntese de Fischer-Tropsch, o que é imprescindível para compreender como a condutividade eletrônica desse material pode impactar no desempenho catalítico.

3.3.USO DE GRAFENO NA REAÇÃO DE WGS

O uso de grafeno na reação de deslocamento gás-água ainda é pouco estudado e apenas um trabalho foi publicado, até o momento.

Dongil et al. (2015) estudaram os efeitos do uso de sódio em catalisadores de Ni e Ni-CeO₂ suportados em grafeno para WGS de baixa temperatura. Os catalisadores foram testados na reação no intervalo de temperaturas de 140 a 290 °C. Os materiais foram, previamente, reduzidos *in situ* por 1h a 350 °C em fluxo de H₂. Foram empregados 150 mg de catalisador por corrida, diluídos em carbetto de silício. Foram observadas conversões de CO da ordem de 84% para o catalisador Ni-CeO₂/grafeno-Na, valor próximo do catalisador Ni/CeO₂ (94%). Contudo, os catalisadores de Ni/grafeno-Na e Ni-CeO₂/grafeno apresentaram conversões de CO mais baixas, de 34% e 7%, respectivamente. Os autores concluíram que o sódio melhorou a atividade catalítica por se incorporar à estrutura cristalina da céria, criando mais vacâncias de oxigênio que favoreceriam a reação e que o grafeno aumentou a interação entre Ni-CeO₂, o que aumentou a temperatura de redução e prejudicou a atividade do catalisador. Os autores, também, pontuaram a possibilidade dessa interação ter provocado o encapsulamento das nanopartículas, o que diminuiria consideravelmente a atividade, embora não haja evidência. Contudo, é destacado ao longo do trabalho que, apesar do baixo desempenho, o catalisador Ni/grafeno apresentou atividade mesmo sem a presença de CeO₂ e Na, evidenciando que a aplicação do suporte é promissora.

Por fim, nota-se que a aplicação de grafeno como suporte na reação de deslocamento gás-água apresenta potencial e pode ser mais bem explorada. Nesse sentido, este trabalho propõe a avaliação do catalisador de grafeno para a reação WGS em um grande intervalo de temperaturas, de modo a identificar a melhor faixa de operação e compreender como a interação grafeno-metal pode influenciar na atividade catalítica.

4. FUNDAMENTAÇÃO

4.1. GRAFENO

4.1.1. Histórico e Propriedades

O elemento carbono é um dos mais intrigantes da natureza, tendo em vista sua capacidade de se organizar em diferentes estruturas, o que é fundamental do ponto de vista da química orgânica e também para a formação da vida como se conhece. As diferentes estruturas, com configurações poliatômicas diferentes geradas, são conhecidas como formas alotrópicas. Devido aos diferentes tipos de hibridização das ligações entre os carbonos, formam-se alótropos de diferentes geometrias e propriedades (GEORGAKILAS et al., 2015; KATSNELSON, 2007).

Até a década de 1930, as únicas estruturas de carbono conhecidas eram o diamante, que possui hibridização sp^3 , e o grafite, dotado de hibridização sp^2 , ambas estruturas tridimensionais. Anos mais tarde, com a evolução tecnológica dos métodos de caracterização e o interesse crescente nas estruturas a base de carbono, foram descobertos novos arranjos estruturais de carbono com hibridização sp^2 (PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2013).

Em 1985, Curl, Kroto e Smalley descobriram os fulerenos (C_{60}), o que lhes rendeu o Nobel de Química de 1996 (SMALLEY, 1997). Logo após, Iijima observou os nanotubos de carbono em 1991 (IJIMA, 2002).

Já os grafenos vinham sendo estudados, desde 1947, de forma teórica e o nome “grafeno” apareceu pela primeira vez, em 1987, para descrever as camadas que compõem o grafite (UNIVERSITY OF MANCHESTER, [s.d.]).

Mas somente em 2004, Andre Geim e Kostya Novoselov isolaram e identificaram o grafeno oriundo do grafite, recebendo, por sua vez, o prêmio Nobel de Física de 2010 pelo pioneirismo do trabalho (K.S. NOVOSELOV, A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S.V. DUBONOS, I.V. GRIGORIEVA, 2004).

O grafeno consiste de uma estrutura de carbonos ligados de forma hexagonal, cuja hibridização é sp^2 , formando uma monocamada ou estrutura 2D. Como um cristal bidimensional, o grafeno pode ser considerado o bloco básico para materiais carbônicos de diversas dimensões com hibridização sp^2 (MACHADO, SERP, 2012).

Quando várias folhas de grafeno são dispostas umas sobre as outras, tem-se a estrutura 3D do grafite. Se as mesmas folhas forem enroladas em forma de tubo, há a formação da estrutura monodimensional dos nanotubos. Em contrapartida, se a lâmina de grafeno for aparelhada de forma esférica, obtém-se o fullereno, com dimensionalidade 0D. A Figura 4 mostra as estruturas de carbono mencionadas.

Figura 4 - Estruturas cristalinas dos diferentes alótropos do carbono. Da esquerda para a direita: diamante e grafite (3D); grafeno (2D); nanotubos unidimensionais (1D); e fulerenos (0D).

Fonte: Kastnelson, 2007.

Entre as propriedades do grafeno, são notáveis sua alta resistência mecânica e térmica, alta condutividade elétrica e de calor, alta mobilidade de elétrons, grande área superficial e disponibilidade de sítios. Tais características fazem do grafeno um material muito atrativo, principalmente, para aplicações em dispositivos eletrônicos, armazenamento de energia e em catálise (GEIM; NOVOSELOV, 2007b; GEORGAKILAS et al., 2015).

4.1.2. Métodos de Síntese de Grafeno

Um dos principais empecilhos ao uso do grafeno é o desenvolvimento de um método de síntese, em grande escala, que seja reprodutível e de baixo custo.

Existem diversas técnicas para a produção de grafeno. Dentre elas, os três principais métodos são: clivagem mecânica de grafite pirolítico altamente ordenado ou método da fita

adesiva; crescimento epitaxial de grafeno sobre um cristal de carbeto de silício (SiC) e sobre superfícies metálicas como níquel, cobre, cobalto, platina, irídio e rutênio, usando a técnica de deposição química da fase vapor (CVD - *chemical vapor deposition*); e a oxidação do grafite, com posterior esfoliação mecânica, térmica ou química do óxido de grafite (GO - *grafite oxide*) para produção de folhas de óxido de grafeno e, por fim, subsequente redução desse óxido de grafeno a grafeno.

Esse último método é um dos mais desenvolvidos e mais reportados atualmente na literatura, por sua relativa simplicidade de execução e alta produtividade de grafenos de camada única, também apresentando os melhores resultados de área superficial (MACHADO; SERP, 2012).

4.1.2.1. Métodos de síntese de grafeno através da redução do óxido de grafite/óxido de grafeno

O esquema representativo do método de síntese de grafeno por oxidação do grafite está representado na Figura 5.

Figura 5 - Etapas da preparação de óxido de grafeno reduzido.

Fonte: Adaptado de Machado e Serp, 2012.

Em linhas gerais, o grafite é oxidado através do uso de substâncias oxidantes fortes e ácidos. O espaço entre as lamelas de grafite é expandido devido à inserção de funções oxigenadas diversas e água, o que aumenta a distância entre as camadas, provocando a fragilização da estrutura pelo enfraquecimento das ligações de van der Waals que mantinham a estrutura gráfitica coesa. Esse material oxidado, quando apresenta muitas camadas, recebe o nome de óxido de grafite (LUO; KIM; HUANG, 2013).

O óxido de grafite, por sua vez, pode ser esfoliado para dar origem ao óxido de grafeno, material esse com uma única folha ou poucas folhas. Por fim, o óxido de grafite é reduzido, por meios químicos ou térmicos, a óxido de grafeno reduzido (rGO - *reduced graphene oxide*).

A produção do óxido de grafite sofreu várias modificações ao longo do último século, conforme descrito a seguir.

Brodie foi o primeiro a desenvolver um método para a oxidação de grafite, utilizando clorato de potássio (KClO_3) e ácido nítrico (HNO_3), em sucessivas etapas de oxidação. Contudo, esse método causa a liberação de gases tóxicos como NO_2 e N_2O_4 , devido à forte reação do HNO_3 com superfícies de carbono aromático. Além disso, KClO_3 é um forte oxidante, ocasionando a liberação de ClO_2 , que também é tóxico, o que limita o uso desse método de oxidação (BRODIE, 1859).

Em seguida, Staudenmaier melhorou o procedimento de Brodie, acrescentando H_2SO_4 , permitindo alta oxidação do grafite em uma única etapa. Todavia, ainda ocorria o problema da geração de gases tóxicos (STAUDENMAIER, 1898).

Já na década de 50, Hummers e Offeman publicaram o método mais utilizado atualmente, em que a oxidação do grafite é realizada com permanganato de potássio (KMnO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3), em meio ácido (H_2SO_4 concentrado). À temperatura de 45°C e em menos de duas horas é possível oxidar de forma satisfatória o grafite, sem a inconveniente liberação de gases tóxicos e explosivos (HUMMERS JR; OFFEMAN, 1958).

Recentemente, Marcano e colaboradores modificaram o protocolo de Hummers de forma que o processo de oxidação fosse mais eficiente e menos nocivo à saúde e ao meio ambiente, empregando condições mais brandas de processo. Essa metodologia ficou conhecida como Método Aprimorado de Hummers ou Método de Tour (MARCANO et al., 2010).

A estrutura do óxido de grafite (GO - *graphite oxide*) formado apresenta diversas funções oxigenadas, tais como epóxi, hidroxilas, carbonilas e grupos carboxílicos (Figura 6),

entre as camadas de grafeno que compõem o grafite oxidado, resultando no aumento do espaçamento entre as camadas e fragilização da ligação entre as mesmas. Ocorre também a mudança de hibridização dos carbonos do grafite de planar sp^2 para sp^3 tetraédrica. (LERF et al., 1998; MACHADO; SERP, 2012).

Figura 6 - Estrutura de uma camada de óxido de grafite após a oxidação

Fonte: Adaptado de Georgakilas et al., 2016.

A natureza hidrofílica do espaçamento entre as camadas do óxido de grafite fragiliza a estrutura laminar por afastar suas camadas e viabiliza a esfoliação por meio de processos mecânicos, como ultrassom e agitação. Uma segunda maneira de realizar a esfoliação é o tratamento térmico a altas temperaturas. O rápido aquecimento gera a liberação de pequenas moléculas como CO , CO_2 e H_2O , o que provoca a separação das lâminas, resultando em óxidos de grafeno de uma única camada e de baixa densidade (DIMIEV; TOUR, 2014).

A redução das folhas de óxido de grafeno a grafeno pode ser realizada por meio de método químico ou térmico (MACHADO; SERP, 2012). A redução química ocorre usando-se redutores fortes, como hidrazina, boridreto de sódio ou redutores menos agressivos, tais como ácido ascórbico e glicose (GUARDIA et al., 2010; STANKOVICH et al., 2007; YUAN; LI; LI, 2011). O processo de redução térmica, por sua vez, implica em submeter o óxido de grafeno a altas temperaturas, sob fluxo de gás inerte, como N_2 ou Ar (DU et al., 2010; HUH, 2011; MCALLISTER et al., 2007; SCHNIEPP et al., 2006).

A redução térmica pode ser vantajosa, em relação à redução química, pois evita a inserção de impurezas e heteroátomos no grafeno produzido. Contudo, essa técnica pode comprometer a integridade e condutividade através da geração de defeitos e ranhuras na superfície do grafeno (DU et al., 2010).

4.2.TECNOLOGIA GTL (*GAS TO LIQUIDS*)

Em linhas gerais, a tecnologia GTL (*gas to liquids*) pode ser definida como a transformação catalítica do gás de síntese em uma gama de produtos líquidos, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma simplificado de uma planta GTL.

Fonte: Adaptado de Ramos et al., 2011.

Três etapas fundamentais constituem a tecnologia GTL (RAMOS et al., 2011):

- Produção do gás de síntese;
- Transformação do gás de síntese em hidrocarbonetos por meio da síntese de Fischer-Tropsch (SFT);
- Refino ou *upgrading*, o que consiste na separação e obtenção dos produtos finais.

Na etapa de obtenção do gás de síntese, as matérias-primas carbonáceas mais utilizadas são o gás natural e o carvão para a obtenção de metano. O processo de conversão de carvão a combustíveis líquidos é denominado CTL (*coal to liquids* – carvão a líquidos). A produção do gás de síntese a partir do gás natural é mais vantajosa, operacionalmente, se comparada à CTL, já que a proporção H_2/CO através de GTL é mais alta e indicada para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa (KHODAKOV; CHU; FONGARLAND, 2007).

A geração do gás de síntese é um processo caro e corresponde a cerca de 60% dos custos de implantação de uma planta GTL (DRY, 2002). O principal obstáculo, nessa etapa, é a obtenção de um gás de síntese com relação H_2/CO próxima de 2, ideal para a conversão a hidrocarbonetos, como na faixa do diesel (AASBERG-PETERSEN et al., 2001). As principais rotas empregadas para a obtenção do gás de síntese a partir do gás natural são:

- Reforma a vapor;
- Oxidação parcial;
- Reforma autotérmica;
- Reforma a seco;
- Combinações de processos, como bi-reforma e tri-reforma.

SFT é a conversão do gás de síntese através de um conjunto de reações que gera olefinas, parafinas, compostos oxigenados (como álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas e, também, água). Dentre as parafinas, são produzidos compostos leves, como metano, e com cadeias carbônicas longas, como gasolina, óleo diesel e querosene de aviação, (VOSLOO, 2001).

Já a etapa de refino (*upgrading*) refere-se à hidrogenação, hidro-isomerização e hidrocrackeamento. Os hidrocarbonetos de cadeia longa são decompostos em moléculas menores por meio do hidrocrackeamento, de acordo com os produtos de interesse. A graxa produzida através da síntese de Fischer-Tropsch de baixa temperatura pode ser processada a nafta, diesel ou querosene. Também, as olefinas e oxigenados são hidrogenados à nafta ou diesel, em condições de processo relativamente brandas (STEYNBERG, 2004; VOSLOO, 2001).

No cerne da tecnologia GTL, está a síntese de Fischer-Tropsch. Sua compreensão e aprimoramento são fundamentais para a viabilização do processo como um todo e para ajustar o processo aos produtos de interesse.

4.3.SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

4.3.1. Breve Histórico

O primeiro estudo de produção catalítica de hidrocarbonetos por via catalítica remonta ao início do século XX, quando Sabatier e Senderens, em 1902, pioneiramente, reportaram a formação de metano sobre níquel, cobalto e ferro durante a hidrogenação do CO (ADESINA, 1996). Já em 1913, a BASF publicou uma patente que trata da produção de combustíveis líquidos da reação entre hidrogênio e monóxido de carbono sobre catalisadores de cobalto (BARTHOLOMEW, 1991).

Em 1923, uma mistura oleosa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados foi obtida por Franz Fischer e Hans Tropsch através da hidrogenação do metano sobre limalha de ferro em temperaturas de 325 a 425 °C e pressões de 100 a 150 atm. Essa mistura obtida foi denominada Synthol (DOS SANTOS, 1986; PICHLER, 1952)

Entre 1925 e 1926, Fischer e Tropsch desenvolveram novos catalisadores para a síntese, a base de ferro, cobalto e níquel que se mostraram mais ativos. Foram obtidos hidrocarbonetos de alto peso molecular e menor quantidade de produtos orgânicos oxigenados, com condições de operação de 250 a 300 °C e pressão atmosférica. Através desse estudo, essas condições foram estabelecidas como ótimas para a produção de hidrocarbonetos. Esse processo foi nomeado como Síntese de Fischer-Tropsch (PICHLER, 1952; STORCH, 1948).

Muito do desenvolvimento da tecnologia para a Síntese de Fischer-Tropsch ocorreu entre 1930 e 1940. Pode-se citar o uso de promotores em catalisadores de cobalto, tais como Cu, ThO₂, WO₃, MoO₃, MgO (DOS SANTOS, 1986), sendo que o catalisador de cobalto promovido com ThO₂ e MgO foi considerado o mais adequado para aplicação industrial.

Devido ao embargo econômico sofrido pela Alemanha no período das Guerras Mundiais e a carência do país em recursos petrolíferos, a geração de hidrocarbonetos através da Síntese de Fischer-Tropsch foi implementada (RAMOS *et al.*, 2011; BARTHOLOMEW, 1991) por meio da construção de nove plantas industriais no país a partir de 1935 (SANTOS, 1986). Nesse período, a capacidade de processamento das plantas alemãs somadas chegava a 660x10³ toneladas por ano (DRY, 2002).

O interesse no desenvolvimento tecnológico da SFT continuou até meados da década de 50, quando grandes reservas de petróleo foram descobertas no Oriente Médio,

período esse que ficou conhecido como a “idade do petróleo”. Nessa época, a ampla oferta de petróleo barato no mercado mundial desestimulou as pesquisas em torno da produção sintética de combustíveis líquidos (SANTOS, 1986; RAMOS *et al.*, 2011), o que restringiu o processo de Fischer-Tropsch à utilização de carvão como fonte do gás de síntese (SOUZA, 2007). Como reflexo dessa conjuntura, as plantas alemãs foram desativadas nesse período.

Apesar do contexto desfavorável, a planta sul-africana Sasol foi inaugurada em 1955, tendo em vista que a África do Sul carece de reservas petrolíferas e tem o carvão como matéria prima barata e abundante (RAMOS *et al.*, 2011).

O cenário econômico foi alterado novamente quando, em 1973, a crise do petróleo provocou significativa alta no preço dessa matéria-prima, em decorrência do embargo árabe. Tal fato ocasionou um sensível aumento no número de trabalhos científicos na área, bem como a inauguração das plantas Sasol II e III, que entraram em operação em 1980 e 1982, respectivamente (SANTOS, 1986; RAMOS *et al.*, 2011).

Já na década de 90 e até os dias de hoje, as questões de preservação ambiental entraram em pauta e o processo de Fischer-Tropsch voltou ao cenário econômico e científico. Tal processo apresenta-se como uma forma de produzir combustíveis líquidos mais limpos e também como uma alternativa para o aproveitamento do gás natural, matéria-prima abundante e barata (VOSLOO, 2001; RAMOS *et al.*, 2011).

Um reflexo do crescente interesse no uso da síntese de Fischer-Tropsch para produzir combustíveis mais limpos é a abertura de novas plantas de GTL, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Plantas GTL e CTL ao redor do mundo.

Local	Empresa	Nome da Planta	Status (ano partida)	Matéria-Prima	Produção (bbl/dia)
Sasolburg, África do Sul	Sasol	Sasol-I FT Syngas	Em operação (1955)	Carvão	4000
Secunda, África do Sul	Sasol	Sasol Synfuels	Em operação (1977)	Carvão	124000
Secunda, África do Sul	Sasol	Gasification East Plant	Em operação (1982)	Carvão	
Bintulu, Malásia	Shell	Bintulu	Em operação (1993)	Gás Natural	12500
Mossel Bay, África do Sul	Petro AS./Startoil	Mossgas	Em operação (2004)	Gás Natural <i>offshore</i>	36000
Ras Laffan, Catar	Sasol/Chevron	Oryx GTL	Em operação (2006)	Gás Natural	34000
Ras Laffan, Catar	Shell	Pearl GTL	Em operação (2011)	Gás Natural	140000
East Dubuque, IL, EUA	Rentech	East Dubuque Pearl GTL Fischer-Tropsch	Em operação (2011)	Carvão	2700
Escravos, Nigéria	Sasol/Chevron	-	Em operação (2014)	Gás Natural	34000

Fonte: Adaptado de Farias, 2012 e Chevron, 2015.

4.3.2. Aspectos Reacionais e Operacionais

A síntese de Fischer-Tropsch pode ser descrita através das equações de 1 a 7 (DAVIS, 2003; DRY, 2004a). As Equações de 1 a 4 são as reações principais, sendo as equações 2 e 3 as mais desejáveis. As Equações de 5 a 7, por sua vez, representam reações indesejáveis e secundárias.

- Metanação:

- Formação de olefinas:

- Formação de parafinas:

- Formação de álcoois:

- Reação de *water-gas shift* WGS:

- Deposição de coque:

- Reação de Boudouard:

A SFT ocorre na presença de um catalisador, em geral ferro ou cobalto, em pressões de 10 a 60 bar e temperaturas de 200 a 300 °C, e é considerada uma reação de polimerização

por crescimento de cadeia. Os reagentes, CO e H₂, são adsorvidos e, subsequentemente, dissociados na superfície do catalisador, onde reagem, formando um iniciador de cadeia. A reação prossegue por meio da propagação e terminação de cadeia e, por fim, ocorre a dessorção do produto (ADESINA, 1996). A formação de produtos é delineada pela adição de monômeros CH₂ à cadeia, conforme a Equação 8.

A estequiometria para a STF nem sempre é a descrita pela Equação 8, podendo variar dependendo da extensão das demais reações. Também, a relação H₂/CO é determinante na seletividade dos produtos, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Razão H₂/CO para algumas reações de Fischer-Tropsch.

Produto SFT	Reações	Relação H ₂ /CO
CH ₄	CO + 3H ₂ → CH ₄ + H ₂ O	3
C ₂ H ₆	2CO + 5H ₂ → C ₂ H ₆ + 2H ₂ O	2,5
Alcanos	nCO + (2n+1)H ₂ → C _n H _(2n+2) + nH ₂ O	(2n+1)/n
Alcenos	nCO + 2nH ₂ → C _n H _{2n} + nH ₂ O	2
Álcoois	nCO + 2nH ₂ → C _n H _(2n+1) OH + (n-1)H ₂ O	2

Fonte: Adaptado de Dry, 2004a.

A reação de deslocamento gás-água (Equação 5), por exemplo, tem grande impacto no desempenho da SFT. No caso de um catalisador de cobalto, a atividade da reação de WGS nas condições de processo de SFT é ínfima e a razão H₂/CO encontra-se entre 2,05 e 2,15.

Já para um catalisador baseado em ferro, a razão H₂/CO diminui devido à reação de WGS que ocorre paralelamente, podendo chegar a 1,65, em condições de temperatura mais baixas (DRY, 2004a).

Quanto à distribuição de produtos obtidos na SFT, há formação de compostos de diferentes pesos moleculares, determinada pela habilidade do catalisador em catalisar a propagação da cadeia em detrimento das etapas de terminação da cadeia. A descrição da distribuição de hidrocarbonetos produzidos na síntese é, comumente, descrita como uma

polimerização em cadeia e o modelo cinético é a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF), descrita conforme a Equação 9 (BARTHOLOMEW, 1991).

$$F_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (9)$$

Em que F_n é a fração de átomos de carbono livre em uma cadeia contendo n átomos de carbono; e α é a probabilidade de crescimento de cadeia. Assume-se que α é independente do comprimento de cadeia do hidrocarboneto, sendo possível calcular a distribuição de produtos para diferentes valores de α (DRY, 2010; EDSON; FARIAS, 2007).

A distribuição de ASF é apresentada na Figura 8. É notável a limitada seletividade para os produtos mais visados (como olefinas leves, gasolina e diesel). Esses resumem-se a porcentagens em massa de 47% para gasolina (C_5 - C_{11}) e de 40% para diesel (C_{12} - C_{17}). Contudo, é possível variar o peso molecular do produto obtido através da escolha das condições de processo e/ou catalisador mais indicado para atingir o grau de polimerização desejado (BARTHOLOMEW, 1991).

Figura 8 - Limitações da seletividade na SFT de acordo com a distribuição de Anderson-Schulz-Flory.

Fonte: Adaptado de Bartholomew, 1991.

Com respeito ao mecanismo de reação, ainda que a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há quase 100 anos, não há total compreensão da maneira como as reações ocorrem na superfície dos catalisadores.

Dentre os mecanismos propostos na literatura para modelar a síntese de Fischer-Tropsch, o mecanismo alquil (Figura 9) é o mais aceito para descrever a propagação e terminação da cadeia. Esse foi proposto, em 1980, por Brady e Pettit, que observaram a passagem de uma mistura de diazometano (CH_2N_2) e inerte sobre a superfície dos metais Ni, Pd, Fe, Co, Ru e Cu e a subsequente formação de nitrogênio e etileno, o que sugere a formação e acoplamento de metilenos nas superfícies metálicas (OVERETT; HILL; MOSS, 2000).

Figura 9 - O mecanismo alquil para iniciação e crescimento da cadeia na reação de Fischer-Tropsch.

Fonte: Adaptado de Overett, Hill e Moss, 2000.

Contudo, a substituição de inerte por hidrogênio, na mistura com diazometano, resultou em uma distribuição de produtos similar àquela observada na SFT. Os autores, então, concluíram que ocorria uma reação entre o metileno na superfície e o hidrogênio na superfície, formando um radical metil na superfície do catalisador, e o que o crescimento de cadeia ocorria por sucessivas inserções de metileno na ligação metal-alquil. O término do crescimento da

cadeia ocorre com a eliminação de um β -hidreto para formar α -olefinas ou pela redução do hidreto superficial, gerando alcanos (OVERETT; HILL; MOSS, 2000).

O mecanismo alquil, contudo, não prevê a formação de compostos como hidrocarbonetos ramificados e oxigenados. Portanto, modificações posteriores foram adicionadas a esse mecanismo, de forma a abranger a formação dos compostos citados (CLAEYS; VAN STEEN, 2004).

Assim, Schulz et al. (1990) reportaram que a formação de hidrocarbonetos ramificados envolve a reação de um radical alquilideno, oriundo da reação entre um alquil e um metilidieno, e um radical metil presentes na superfície (SCHULZ et al., 1990). O composto ramificado é liberado de maneira similar ao proposto pelo mecanismo alquil. Já a formação de oxigenados foi proposta por Johnston e Joyner (JOHNSTON; JOYNER, 1993) e envolve grupos hidroxila reagindo com grupos alquil, levando à formação de álcoois (CLAEYS; VAN STEEN, 2004).

É possível que diferentes mecanismos ocorram na superfície do catalisador simultaneamente, envolvendo diferentes monômeros no processo de crescimento de cadeia. Contudo, mesmo que dois ou mais mecanismos operem ao mesmo tempo, a distribuição de produtos, provavelmente, ainda seria dada pelo modelo de Anderson-Schulz-Flory (DRY, 2010).

Já a respeito de aspectos comerciais, os reatores de SFT operam, geralmente, em duas condições diferentes. A SFT de alta temperatura (HTFT - *High Temperature Fischer-Tropsch*) opera com catalisadores a base de ferro por volta de 340 °C e tem como objetivo a produção de olefinas e gasolina. Por sua vez, a SFT de baixa temperatura (LTFT - *Low Temperature Fischer-Tropsch*) é realizada com catalisadores de ferro ou cobalto a temperatura de cerca de 230 °C e gera diesel e graxas (DRY, 2004b). Um resumo dessas condições é mostrado na Figura 10.

Nas últimas décadas, pesquisas têm sido feitas, principalmente, em torno do desenvolvimento da LTFT, visando à produção de combustíveis de alta qualidade e livres de enxofre, na faixa de óleo diesel.

Dentre os catalisadores utilizados para LTFT, o cobalto representa a melhor escolha para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa devido a sua maior estabilidade, maior e alta produtividade de hidrocarbonetos. (KHODAKOV; CHU; FONGARLAND, 2007)

Figura 10 - Processos de síntese de Fischer-Tropsch de alta (HTFT) e baixa temperatura (LTFT).

Fonte: Adaptado de Khodakov, Chu e Fongarland, 2007.

4.3.3. Catalisadores para SFT

Como a síntese de Fischer-Tropsch compreende o rompimento da ligação C-O do monóxido de carbono e da ligação H-H do hidrogênio e formação de ligações C-C e C-H, um catalisador para essa reação deve promover a formação de ligações carbono-carbono, carbono-hidrogênio e a separação de carbono-oxigênio (SANTOS, 1986).

Nesse âmbito, desde o trabalho pioneiro de Fischer e Tropsch em 1923, é amplamente aceito que metais do Grupo VIII e outros metais de transição são bastante ativos na hidrogenação do CO (BARTHOLOMEW, 1990). Esses metais distinguem-se pela distribuição de produtos e condições operacionais necessárias. Dentre os catalisadores mais utilizados, destacam-se o cobalto e o ferro, que já vêm sendo empregados desde os primeiros estudos.

Atividade específica e a média de peso dos hidrocarbonetos formados para os metais do Grupo VIII foram determinadas na literatura, observando que $Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt$, em termos de atividade. O peso molecular dos hidrocarbonetos formados decresce na seguinte ordem: $Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd$ (VANNICE, 1977b). Contudo, o

alto preço do rutênio (Ru) e a excessiva produção de metano provocada pelo níquel (Ni) fizeram com que ferro (Fe) e cobalto (Co) fossem escolhidos para uso industrial (SCHULZ, 1999).

Apesar dos catalisadores a base de ferro serem muito empregados devido a seu baixo custo, esses apresentam maior tendência a formar carbono elementar, o que pode acarretar a desativação do catalisador, além de maior seletividade para hidrocarbonetos de cadeia mais curta (ADESINA, 1996).

Dessa forma, catalisadores a base de cobalto são mais indicados por permitirem condições de reação mais brandas e possibilitarem a obtenção de hidrocarbonetos de maior cadeia, se comparados aos catalisadores a base de Níquel (KHODAKOV; CHU; FONGARLAND, 2007).

Também, a escolha do suporte é importante, porquanto esse deve apresentar características tais como alta área superficial, efeito de dispersão, mobilidade eletrônica e forte interação metal-suporte (ADESINA, 1996). Nesse sentido, suportes como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 e MgO são bastante conhecidos e estudados para a síntese de Fischer-Tropsch (KHODAKOV; CHU; FONGARLAND, 2007).

Outro fator a ser considerado é a forte interação metal-suporte (*Strong Metal-Support Interaction* – SMSI), presente em óxidos, como óxido de titânio e de nióbio, o que desfavorece a formação de dióxido de carbono e leva a um aumento na seletividade para hidrocarbonetos de cadeia mais longa (REUEL; BARTHOLOMEW, 1984).

O uso de promotores metálicos e outros aditivos, em geral metais alcalinos, na superfície de metais de transição altera a energia de ligação, bem como a probabilidade de fixação das moléculas reativas. Também, o uso de terras raras, como La, Ce, Pr e Sm, provoca o decréscimo da taxa de produção de metano, dióxido de carbono e produtos $\text{C}_2\text{-C}_4$, aumentando a seletividade para C_{5+} (ZENG et al., 2011).

Estudos mais recentes em catálise, também, apontam que nanopartículas metálicas suportadas em materiais carbônicos, como nanotubos e nanoesferas, usados em SFT, demonstraram altas atividades para C_{5+} , assim como baixa seletividade para formação de metano e CO_2 . Dentre esses novos nanomateriais de carbono, grafenos e óxidos de grafeno têm atraído a atenção da comunidade científica por sua versatilidade (ZHAO et al., 2013).

4.4. REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA

4.4.1. Aspectos Reacionais e Operacionais

A reação de deslocamento gás-água ou *water-gas shift* (WGS) foi descoberta há mais de dois séculos pelo físico italiano Felice Fontana, em 1780 (BURNS; PICCARDI; SABBATINI, 2008). Apesar do primeiro estudo sobre o tema ter sido publicado em 1888 por Ludwig Mond e Carl Langer, foi apenas em 1913 que a reação de WGS ganhou destaque como parte do processo de fabricação de amônia pelo processo de Harber-Bosch (CIAMBELLI et al., 2011).

Atualmente, a WGS é uma etapa importante em muitos processos industriais, sendo usada principalmente para reduzir o teor de CO da corrente oriunda dos processos de reforma, como por exemplo da reforma a vapor e da oxidação parcial de metano ou outros hidrocarbonetos (NEWSOME, 1980). A estequiometria da reação é dada de acordo com a Equação 10.

Trata-se de uma reação não afetada pela pressão e moderadamente exotérmica, ou seja, a constante de equilíbrio diminui com a temperatura e há o favorecimento da conversão de CO a temperaturas mais baixas. Todavia, a altas temperaturas, a cinética faz com que o CO seja rapidamente convertido (CIAMBELLI et al., 2011).

A reação é industrialmente conduzida em dois estágios adiabáticos. O primeiro deles a altas temperaturas (HTS - *high temperature shift*), com catalisadores a base de óxido de ferro, para favorecer um rápido consumo de CO e minimizar o volume do leito catalítico. Já no estágio subsequente, a reação é realizada a temperaturas mais baixas (LTS - *low temperature shift*), com catalisadores a base de cobre, para obter conversões mais altas, pois nessas condições a reação é limitada pelo equilíbrio (MENDES et al., 2010). Um esquema do processo convencional de dois estágios é dado na Figura 11.

A qualidade do gás de entrada influencia a conversão de CO, pois o excesso de vapor de água aumenta a conversão de equilíbrio, principalmente, em temperaturas superiores

a 150 °C. Assim, a relação molar entre vapor e gás seco S/G (*steam/gas*) é um importante parâmetro de processo (MENDES et al., 2010).

Dentre as potenciais aplicações da WGS, tem-se o processo combinado de gaseificação integrada, conhecido como IGCC (*integrated gasification combined*), no qual a reação de deslocamento gás-água é utilizada para produzir H₂ adicional após a etapa de gaseificação do carvão a gás de síntese. Esse processo foi concebido para recuperar a energia da gaseificação através de turbinas a gás e vapor. Já a integração do IGCC com uma célula a combustível, processo chamado de IGFC (*integrated gasification fuel cell*), é um processo promissor para gerar energia mais limpa. Contudo, há o entrave do alto preço das células a combustível e a necessidade de muitas etapas de purificação para impedir o envenenamento dos eletrodos. Nesse contexto, o desenvolvimento de catalisadores de WGS resistentes a enxofre é crucial para viabilizar e simplificar a integração do processo (MENDES et al., 2010; SHOKO et al., 2006).

Figura 11 - Esquema do processo de WGS em dois estágios.

Fonte: Adaptado de Mendes et al., 2010.

Do ponto de vista de mecanismo de reação, a literatura aponta a ocorrência de dois tipos principais de mecanismo: o mecanismo regenerativo ou redox e o mecanismo associativo (BOUDJEMAA et al., 2011).

O mecanismo regenerativo, do tipo Rideal-Eley, descreve a dissociação da água na superfície do catalisador, formando H_2 , com a oxidação do sítio metálico. Completando o ciclo catalítico, a molécula de CO reduz o sítio oxidado e forma CO_2 (MENDES et al., 2010; NEWSOME, 1980).

Já no mecanismo associativo, do tipo Langmuir-Hinshelwood, há a adsorção dissociativa da água para formar grupos hidroxila que, combinados com o CO adsorvido levam a formação de intermediários de reação (carbonato ou formato), que se decompõem em CO_2 e H_2 (BOUDJEMAA et al., 2011; NEWSOME, 1980). A Figura 12 traz uma representação dos mecanismos descritos.

Figura 12 - Ilustração dos mecanismos de reação para WGS em catalisador de Fe_3O_4 (magnetita): a) mecanismo regenerativo ou redox e b) Mecanismo associativo.

Fonte: Adaptado de Lee et al, 2013.

Em linhas gerais, a dissociação da água na superfície do catalisador é a principal diferença entre os mecanismos abordados (NEWSOME, 1980). Estudos apontam que os catalisadores utilizados na reação a altas temperaturas seguem, predominantemente, o mecanismo redox, enquanto que aqueles utilizados em condições de baixas temperaturas, a reação é, geralmente, descrita usando os dois mecanismos (SMITH R J; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010).

4.4.2. Catalisadores para WGS

A escolha do catalisador para a reação de WGS é fundamental para a produção de H_2 em larga escala.

Segundo Pal et al. (2018), é possível classificar os catalisadores mais utilizados como:

- Catalisadores para *shift* de alta temperatura (HTS);
- Catalisadores para *shift* de baixa temperatura (LTS);
- Catalisadores a base de céria e metais nobres;
- Catalisadores a base de carbono;
- Catalisadores nanoestruturados.

Os dois primeiros tipos são, comumente, empregados no processo industrial em dois estágios, conforme mencionado anteriormente.

O catalisador de HTS que vem sendo utilizado comercialmente por mais de 60 anos é o $Fe_2O_3-Cr_2O_3$, o qual, usualmente, é promovido com óxido de cobre, alumina, metais alcalinos, entre outros. Apesar do Cr_2O_3 prevenir a sinterização das partículas de óxido de ferro, a solubilidade em água e a alta toxicidade do Cr^{6+} motivou a busca pelo desenvolvimento de catalisadores livres de cromo (LEE et al., 2013; RATNASAMY; WAGNER, 2009).

Já o catalisador $CuO-ZnO-Al_2O_3$ é o mais usado em LTS, pois a atividade do Cu para a reação já era conhecida e a introdução do ZnO e do Al_2O_3 permitiu a obtenção de áreas superficiais maiores e mais estáveis, já que o processo de redução do óxido de cobre diminuía consideravelmente (RATNASAMY; WAGNER, 2009).

Conforme abordado em capítulos anteriores, ambos os catalisadores de HTS e LTS, apesar amplamente utilizados nas indústrias, apresentam desvantagens significativas, como periculosidade à saúde e meio ambiente, além de problemas de desativação por formação de coque, no caso do catalisador a base de Fe, e por lixiviação na presença de água e desativação por formação de carbonatos no catalisador de Cu. Esses fatores contribuíram para que outros materiais fossem investigados, principalmente para uso em sistemas portáteis (MENDES et al., 2010).

Assim, metais nobres passaram a ser investigados, como Au e Pt, devido a sua alta atividade em baixas temperaturas e estabilidade em atmosfera oxidante. (BUNLUESIN;

GORTE; GRAHAM, 1998). Os suportes mais utilizados são óxidos metálicos, com destaque para a céria (CeO_2), devido a suas propriedades favoráveis (PAL et al., 2018).

Catalisadores a base de cobalto também foram investigados, como Co-Mn, Co-Cr, com atividades catalíticas melhores que o catalisador Fe-Cr em temperaturas acima de 300 °C. Co-Mo apresentou menor atividade, mas uma tolerância a enxofre muito expressiva (FARRAUTO et al., 2003; HUTCHINGS et al., 1992)

A céria ganhou destaque devido a sua elevada capacidade de transportar oxigênio, resultado da transição redox entre os estados Ce^{3+} e Ce^{4+} , além da forte interação com metais de transição, promovendo a estabilização das partículas. A adição de outras terras raras, como o La, ainda acentuaria essas características (WANG et al., 2011).

Contudo, devido à baixa disponibilidade e ao alto preço da céria, foram estudadas formas de otimizar seu uso, dispersando-a sobre um suporte com alta área superficial, como carvão ativo e nanotubos de carbono (DONGIL et al., 2016).

Nesse âmbito, catalisadores suportados em nanomateriais de carbono apresentam vantagens econômicas e operacionais, como baixo custo de matérias-primas, fácil recuperação dos metais e excelente dispersão de nanopartículas (PASTOR-PÉREZ; BUITRAGO-SIERRA; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2014).

O uso de Ni promovido com CeO_2 suportado em carvão ativo (PASTOR-PÉREZ; BUITRAGO-SIERRA; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2014) e em nanotubos de carbono (DONGIL et al., 2016) revelou-se promissor devido à alta atividade e excelente dispersão metálica obtidas. O grafeno foi também testado com bons resultados como suporte para Ni e Ni- CeO_2 em condições de LTS, mostrando-se um material promissor à síntese de nanocompósitos que atendem às necessidades de aplicações futuras em reatores de membrana e células a combustível (DONGIL et al., 2015; MENDES et al., 2010).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os métodos e materiais utilizados na síntese de grafeno e dos catalisadores propostos. Também, são abordadas as técnicas de caracterização empregadas no estudo dos materiais sintetizados, bem como os detalhes envolvidos nos testes *in situ* e reações catalíticas.

5.1.SÍNTESE DE GRAFENO

5.1.1. Oxidação do grafite

A primeira etapa da síntese de grafeno é a oxidação do grafite para a produção de óxido de grafite (GO). Um novo procedimento foi desenvolvido através da modificação do método de Hummers Aprimorado ou método de Tour (CORDEIRO et al., 2015; MARCANO et al., 2010), em conjunto com o aluno de mestrado Marcelo Dutra da Silva (DA SILVA; SCHMAL; GUARDANI, 2018). A Tabela 3 sumariza os reagentes e equipamentos empregados na síntese.

Tabela 3 - Reagentes e equipamentos utilizados na síntese de grafeno.

Reagentes	Equipamentos
Grafite em flocos (Sigma-Aldrich)	Banhos termostáticos
Ácido sulfúrico concentrado, P.A (Vetec)	Termômetro de vidro
Ácido fosfórico concentrado, P.A (Fluka)	Motor para agitação (Nova Ética)
Permanganato de potássio, P.A (Synth)	Agitador de vidro com hélice em teflon
Peróxido de hidrogênio, P.A (Synth)	Condensador de vidro
Água deionizada	Ultra centrífuga refrigerada Hitachi Hi-Mac
Ácido clorídrico, P.A (Vetec)	Liofilizador Labconco
Álcool etílico absoluto (Sigma-Aldrich)	Forno túnel EDG modelo FT-HI

Dessa forma, um balão de fundo redondo com três bocas (1 L) foi utilizado para a reação. Esse foi, parcialmente, imerso em um banho termostático para que a temperatura do

meio reacional fosse mantida constante. Às bocas do balão foram acoplados um condensador, com recirculação de água fria, para condensar, parcialmente, os gases oriundos do sistema reacional e manter a segurança do processo, e também o agitador mecânico. O sistema reacional foi montado conforme a Figura 13.

Ao início da adição dos reagentes, a temperatura do banho foi ajustada em 10 °C. Uma mistura de H_2SO_4 (360 mL) e H_3PO_4 (40 mL), em proporção 9:1 (v/v), foi inserida no balão reacional, seguida por 3,0 g de grafite em flocos. O oxidante KMnO_4 (18 g, proporção de 6:1 em massa com relação ao grafite), foi adicionado, paulatinamente, a fim de evitar o descontrole de temperatura do sistema. A ordem de adição dos reagentes é importante, pois adicionar os ácidos ao permanganato de potássio pode ser potencialmente explosivo.

Em seguida, a temperatura do banho foi reajustada para 40 °C e o sistema foi mantido sob agitação por 8 h. Ao final do período de reação, o aparato foi desligado e mantido em repouso durante cerca de 16 h.

Figura 13 - Sistema experimental montado para a oxidação do grafite.

Fonte: Acervo Pessoal.

Após 15 horas, a temperatura do banho termostático foi reajustada para 10 °C e 3 mL de H_2O_2 (em proporção de 1mL de H_2O_2 :1 g de grafite) foram incorporados ao meio

reacional para promover o término da reação de oxidação. O sistema foi agitado durante 30 minutos e o produto da reação, aproximadamente 400 mL de uma solução viscosa negra-esverdeada, foi distribuído igualmente em tubos de centrifugação com volume de 50 mL cada.

Diferentemente do processo original de Marcano et. al. (2010), a purificação do sólido foi feita por centrifugações e não por filtração, visto que a estrutura laboratorial disponível não possibilitou o uso deste método.

A primeira etapa de purificação foi a centrifugação a 1000 rpm por 1 h, para remoção da solução ácida resultante da reação. O sobrenadante, um líquido preto e viscoso (Figura 14), foi descartado e o sólido foi submetido a mais 3 h de centrifugação.

Figura 14 - Aspecto do óxido de grafite e sobrenadante após a primeira centrifugação

Fonte: Acervo Pessoal.

A cada hora, o sobrenadante era descartado e a velocidade de rotação aumentada em 1000 rpm, até que fosse atingida a rotação de 4000 rpm. O sólido resultante dessa etapa possui cor arroxeada devido a resíduos de KMnO_4 .

Na sequência, deu-se início ao processo de purificação do óxido de grafite, realizado através de uma sucessão de lavagens e centrifugações, conforme o esquema da Figura 15.

Figura 15 - Esquema do processo de purificação do óxido de grafite.

Fonte: Acervo Pessoal.

Ao final do processo de purificação obteve-se o óxido de grafite (GO), um sólido de cor castanha (Figura 16).

Figura 16 - Aspecto do GO após a etapa de purificação.

Fonte: Acervo Pessoal.

A etapa de secagem, no procedimento do método de Tour (MARCANO et al., 2010), é, originalmente, realizada em estufa. Contudo, optou-se pela secagem em liofilizador para fragilizar ainda mais a ligação entre as camadas de óxido de grafite e, assim, melhorar o processo de esfoliação do material. O efeito do uso do liofilizador foi avaliado através da comparação das áreas superficiais e do número de camadas das amostras secas por liofilização e por estufa.

Para a secagem, o GO foi congelado em um *freezer* a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 24 h antes do procedimento e depois liofilizado durante 15 h a temperatura de $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão de 0,1 mbar. Por fim, o sólido seco foi macerado e armazenado ao abrigo de luz para evitar a degradação da amostra.

O processo de síntese e purificação do óxido de grafite foi realizado algumas vezes, tendo em vista que uma batelada não forneceria a massa necessária para a execução do trabalho. Dessa forma, os GOs preparados foram caracterizados quanto à estrutura através da técnica de difração de raios X (DRX) e, uma vez comprovado que todos os materiais apresentavam a mesma estrutura, os produtos de cada uma das bateladas foram misturados e homogeneizados para dar sequência ao processo de síntese. O Apêndice A contém informações acerca do processo de desenvolvimento das modificações no método de síntese.

5.1.2. Esfoliação e redução do óxido de grafite a grafeno

O GO obtido, na etapa anterior, foi submetido a um processo de redução composto por duas etapas: esfoliação e subsequente redução térmica, baseado no processo descrito por Du et. al. (2010). Optou-se por esse procedimento em duas etapas, visto que a esfoliação térmica do GO é abrupta e poderia colapsar o reator utilizado na etapa de redução.

Assim, a primeira etapa, esfoliação térmica do óxido de grafite, foi realizada em forno mufla, a temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 5 min, com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O aquecimento provoca a retirada parcial das funções orgânicas presentes nas camadas do GO, promovendo a expansão do material.

Em seguida, o GO esfoliado foi reduzido termicamente em um reator de quartzo vedado e aquecido em uma mufla túnel (EDG). O procedimento foi feito sob fluxo de nitrogênio (de 80 a $100\text{ mL}/\text{min}$), visto que o fluxo inerte é necessário para evitar a queima da amostra, a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h, com taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nesta etapa, há a remoção das funções

oxigenadas presentes no óxido, fazendo com que o material adquira aparência de pó fino e preto (Figura 17).

Figura 17 - Aspecto do rGO produzido.

Fonte: Acervo Pessoal.

Por não ser um material completamente livre das funções oxigenadas, a nomenclatura usualmente empregada para este material é óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês *reduced Graphene Oxide*), muito embora alguns trabalhos referenciem o material oriundo da redução do óxido de grafite simplesmente como grafeno (DU et al., 2010; STANKOVICH et al., 2007). Neste trabalho, a amostra preparada através do GO liofilizado foi denominada rGO, enquanto que a amostra oriunda do GO seco em estufa foi chamada de rGO_e. A secagem do GO em estufa foi feita durante 48 h a 60 °C.

5.2. INCORPORAÇÃO DE COBALTO POR DEPOSIÇÃO-PRECIPITAÇÃO

A incorporação do cobalto na superfície do grafeno produzido foi baseada no método de deposição-precipitação em alto pH (BEZEMER et al., 2006a; GARCIA, 2009) e foi realizada em concentração de 15% de metal ativo. Todavia, utilizou-se etanol como solvente para impedir a aglomeração das folhas de grafeno e melhorar a dispersão das nanopartículas metálicas (LUO; LI, 2018; PAREDES et al., 2008).

10 mL de etanol absoluto (99,5% Synth) foi utilizado para solubilizar 1,49 g de precursor metálico ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >98% Vetec), constituindo a solução precursora. Foram pipetados 3 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH , 30% Química Moderna) que foi utilizado como agente básico para a precipitação do cobalto. A base foi, também, solubilizada em etanol (50 mL), obtendo-se uma solução básica de pH próximo de 11. Em seguida, 2,37 g de grafeno foram adicionados à solução e o pH foi corrigido com algumas gotas de NH_4OH para que se mantivesse próximo de 11. Na sequência, a solução precursora foi, cuidadosamente, gotejada na suspensão básica contendo o grafeno, com o auxílio de uma bomba peristáltica (Ismatec, modelo IP). O procedimento foi esquematizado na Figura 18 e o aparato utilizado, na Figura 19.

Figura 18 - Esquema do procedimento de incorporação de cobalto ao rGO por deposição-precipitação.

Fonte: Acervo Pessoal.

Após a adição da solução precursora, o sistema continuou sob agitação e aquecimento a 70°C até a total volatilização da solução. O sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 24 h e depois calcinado.

A calcinação foi feita em fluxo de Argônio (vazão de 80 mL/min) em reator vedado, a fim de evitar a queima do material pela presença de oxigênio, a 450 °C por 3h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, segundo procedimento estabelecido na literatura (KARIMI et al.,

2015a) e também os dados de análise termogravimétrica (ATG). O catalisador obtido foi designado 15Co/rGO.

Figura 19 - Sistema empregado na incorporação dos metais à superfície do suporte.

Fonte: Acervo Pessoal.

5.3. INCORPORAÇÃO DE LANTÂNIO POR DEPOSIÇÃO-PRECIPITAÇÃO

Uma fração do catalisador 15Co/rGO (0,81 g) foi separada para incorporação do promotor Lantânio a uma concentração em massa de 10%. Também foi utilizado o método de deposição-precipitação, com procedimento e aparato idênticos aos utilizados para adição do cobalto ao suporte.

Foram pesados 0,93 g de sal precursor ($\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99 % Fluka), que foi diluído em, aproximadamente, 10 mL de etanol absoluto (Synth, 99,5%). A solução básica, à qual foi adicionado o catalisador 15Co/rGO, foi preparada com 1,63 mL de NH_4OH (30%, Química Moderna) e 10 mL de etanol anidro. A solução precursora foi adicionada à solução básica contendo o catalisador de cobalto, seguindo o mesmo procedimento da Figura 18.

Ao final do processo, o material foi, também, seco em estufa a 60 °C por 24 h e calcinado a 450 °C por 3h em fluxo de Argônio (80 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O catalisador promovido foi nomeado 10La15Co/rGO.

5.4.CARACTERIZAÇÕES

A caracterização dos materiais e catalisadores sintetizados é essencial para avaliar suas estruturas e propriedades. Cada uma das técnicas de caracterização empregadas é descrita a seguir e os resultados são discutidos no próximo capítulo.

5.4.1. Caracterização textural por isothermas de N₂

As características texturais, área superficial e estrutura de poros dos materiais foram avaliadas por meio de isothermas de sorção de nitrogênio. As medidas de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas nos equipamentos Quantacrome (Modelo NOVAwin 1200) e ASAP (Modelo 2000) da Micromeritics®. As amostras foram pré-tratadas através de secagem a 250 °C, sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg, durante 24 h para retirada de água fisissorvida. As áreas superficiais foram calculadas por método BET (Brunauer-Emmet-Teller) e o volume e diâmetro de poros determinados pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

5.4.2. Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos para a verificação da estrutura dos materiais sintetizados, bem como para confirmar o sucesso da incorporação dos metais. Foi utilizado um equipamento Rigaku Miniflex com radiação Cu K α . Os espectros foram tomados com ângulos de Bragg (2 θ) crescentes de 5 a 90 °, com passo de 0,05 e tempo de contagem de 2 segundos por passo. As fases presentes no material foram identificadas com o auxílio de fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

O tamanho médio de cristalitos (L_{hkl}) foi calculado com base na equação de Scherrer (Equação 11). A distância interplanar (d_{hkl}) e o número de camadas (N) dos materiais foram determinados utilizando uma relação (Equação 13) obtida das equações de Bragg (Equação 12)

e Scherrer aplicados ao plano [002], seguindo procedimento de cálculo disponível na literatura (ANDONOVIC et al., 2014). As equações citadas são dadas por:

$$L_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (12)$$

$$N = \frac{L_{hkl}}{d_{hkl}} + 1 \quad (13)$$

Nas quais k é uma constante relacionada à forma do cristal e ao método de medida da largura do pico (0,94), λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($1,54178 \text{ \AA}$), β é a largura do pico à meia altura e θ é o ângulo de Bragg (CULLITY, 1978). Um esquema da difração dos raios-X pela estrutura cristalina é apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Esquema da difração em uma estrutura cristalina com N camadas.

Fonte: Acervo Pessoal.

5.4.3. Espectrometria de fluorescência de raios X (EDX)

O teor metálico dos catalisadores foi determinado através da espectrometria de fluorescência de raios X feita em um equipamento Shimadzu EDX-800. As análises foram realizadas em atmosfera ambiente e foram utilizados um colimador de 10mm e porta amostra de polipropileno. As análises foram realizadas na central da Shimadzu do Brasil.

5.4.4. Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada com a finalidade de diferenciar as estruturas cristalinas de carbono ordenadas e desordenadas para melhor compreender a natureza dos materiais sintetizados. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro micro Raman Renishaw InVia Reflex, com detector CCD, objetiva de 50 x e laser com 532 nm e em um Renishaw InVia Confocal, também, com laser de 532 nm e potência de 50 nW. Os espectros foram tomados no intervalo de 100 a 3200 cm^{-1} , com tempo de exposição de 10000 ms, 15 acumulações e 1% de potência.

5.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução com EDS

A morfologia da superfície foi avaliada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, técnica essa que permite a visualização das folhas do grafeno obtido e também do tamanho, forma e distribuição das nanopartículas de cobalto e lantânio formadas. Para a análise, as amostras foram dispersas em etanol através de sonicação e as suspensões foram gotejadas em um *grid* de cobre revestido de carbono. As micrografias foram obtidas através dos microscópios JEOL JEM 2100 (Central Analítica do IQ-USP) e TITAN TM G2 80-200 da FEI Company (COPPE-UFRJ), com detector de campo X-FEG. Foi também empregada a análise com detectores de energia dispersiva de raios X (EDS) para obter informações semiquantitativas a respeito da composição química local das amostras. A manipulação das imagens para contagem de camadas e nanopartículas foi realizada no software Fiji.

5.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do suporte foi examinada por MEV em um microscópio Jeol JSM-7401F,

com detector LEI, enquanto que a superfície dos catalisadores foi avaliada em um microscópio Jeol FESEM JMS-6701F. As análises foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da USP e na Central Experimental Multiusuário (CEM) da UFABC, em Santo André.

5.4.7. Análise termogravimétrica (ATG)

A estabilidade térmica das amostras foi investigada através da técnica de ATG em equipamento TGA Q500, tanto em atmosfera inerte (N_2) quanto em atmosfera oxidativa (ar sintético). Os materiais foram submetidos a aquecimento da temperatura ambiente até 900 °C, à taxa de 10 °C/min. As análises foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

5.4.8. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR (*Fourier transform infrared*) foi utilizada para verificar a eficácia do método de esfoliação e redução do óxido de grafite a grafeno. Foi utilizado um espectrômetro IR-Prestige-21 da Shimadzu. Os espectros foram coletados no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com 20 acumulações e 1 cm^{-1} de resolução. Cerca de 10 mg de cada amostra foram diluídos em KBr para formação das pastilhas usadas na análise.

5.4.9. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) foram realizadas com a finalidade de identificar o estado de oxidação das partículas metálicas na superfície do catalisador, bem como para avaliar a superfície do suporte e a interação entre os metais e o grafeno. Para tal, os espectros foram coletados em um equipamento ThermoFisher Scientific Modelo K-alpha+, na Central Experimental Multiusuário (CEM) da UFABC, em Santo André. Esse equipamento conta com feixe de íons de argônio para compensação de carga para experimentos de perfil de concentração dos elementos em função da espessura e a penetração da radiação é da ordem de 10 nm.

5.4.10. Redução à temperatura programada (TPR)

A análise de TPR (*temperature-programmed reduction*) foi realizada para determinar a temperatura de redução do cobalto suportado em grafeno e o grau de redução (GR) da amostra. A unidade foi calibrada anteriormente com o padrão óxido de cobre para possibilitar a quantificação do consumo de H₂. Foram utilizados cerca de 80 mg do catalisador e o procedimento de redução foi realizado em duas etapas. Primeiramente, uma secagem a 100 °C por 30 min em fluxo de Hélio foi realizada, para retirada de umidade, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e novamente aquecida a 1000 °C, à taxa de 10 °C/min. Utilizou-se uma mistura redutora composta por 10% H₂/Ar, com vazão de 30 mL/min. Os gases oriundos do processo de redução foram analisados com o auxílio de um espectrômetro de massas (Balzers-Pfeiffer), observando-se os sinais do gás H₂ ($m/z = 2$) e da água ($m/z = 18$).

5.4.11. Quimissorção de hidrogênio (QH₂)

Os catalisadores foram submetidos à análise de quimissorção de H₂ para determinação da área metálica e dispersão do cobalto na superfície do grafeno. As análises foram feitas em um equipamento ASAP-2020 da Micrometrics® e cerca de 200 mg de cada amostra foram utilizados. O procedimento para ambas as amostras foi idêntico e baseado na literatura (REUEL; BARTHOLOMEW, 1984; TONIOLO, 2010).

Primeiramente, foi feito um processo de secagem a 300 °C por 30 min, sob vácuo, para retirada de umidade. O sistema foi, então, resfriado a 40 °C e as amostras foram reduzidas a 450 °C por 1 h, em mistura de 10% H₂/Ar, a uma taxa de 10 °C/min, conforme os dados de TPR e ATG. Em seguida, o sistema foi resfriado a 300 °C e evacuado por 1 h a $1,0 \times 10^{-6}$ mmHg para retirar o H₂ fisissorvido. Então, outro resfriamento foi realizado até 150 °C para a geração das isotermas no intervalo de pressão de 50 a 515 mmHg.

É importante salientar o significado de cada uma das isotermas geradas. A primeira isoterma refere-se à quantidade total de H₂ adsorvido. Ao final da aquisição dessa isoterma, uma nova evacuação é realizada na mesma temperatura de adsorção, fazendo com que apenas as moléculas quimissorvidas permaneçam sobre a superfície do catalisador. A segunda isoterma é medida conforme a primeira e diz respeito ao H₂ fisissorvido, também chamado de reversivelmente adsorvido. A diferença ponto a ponto entre ambas as isotermas resultam na

isoterma de H₂ irreversivelmente quimissorvido, a qual é utilizada nos cálculos de área metálica e dispersão.

A quantificação do H₂ total adsorvido foi realizada através da extrapolação da seção linear da primeira isoterma até a pressão nula. Já o H₂ quimissorvido ($\mu\text{mol/g}_{\text{Co}}$) foi calculado através da média dos valores da seção linear da isoterma de H₂ irreversivelmente quimissorvido, após a divisão pelo teor de cobalto da amostra obtido por EDX e correção do número de átomos metálicos pelo grau de redução calculado na análise de TPR.

A área metálica (S_m) foi calculada com base na Equação 14 (SCHMAL, 2011).

$$S_m = \frac{N_s}{y \cdot [L]} \quad (14)$$

Na qual y é a fração em massa do metal suportado e $[L]$ é a densidade máxima de sítios, a qual é $1,46 \cdot 10^{-6}$ átomos. m^{-2} para o cobalto cúbico de face centrada (cfc) (BARTHOLOMEW, 1984). Já N_s é o número de sítios superficiais e é dado pela Equação 15.

$$N_s = \frac{V_{ads}}{V_M} \cdot \frac{N_A}{m_{cat}} \cdot n \quad (15)$$

Em que V_{ads} é o volume de H₂ quimissorvido, N_A é a constante de Avogadro, V_M é o volume molar, m_{cat} é a massa de cobalto no catalisador e n é a proporção estequiométrica entre o H₂ e o sítio metálico. No caso do H₂, como há uma adsorção dissociativa, $n = 2$ (SCHMAL, 2011).

Já o número de sítios teórico (N_t) é dado pela Equação 16.

$$N_t = y \cdot \frac{m_{cat}}{M} \cdot N_A \quad (16)$$

Na qual M é a massa molar do metal. A dispersão metálica (D) é dada pela relação entre o número de sítios superficiais e o número de sítios teórico, conforme a Equação 17.

$$D(\%) = \frac{N_s}{N_t} \cdot 100 \quad (17)$$

Por fim, o diâmetro de partícula (d_p), em metros, pode ser obtido através da Equação 18.

$$d_p = f \cdot \frac{y \cdot m_{cat}}{\rho_{metal} \cdot S_m} \cdot 10^{-4} [m] \quad (18)$$

Em que f é o fator geométrico relacionado ao formato da partícula, sendo $f = 6$ para esfera e ρ_{metal} (em g/cm^3), a densidade do metal.

5.5. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

5.5.1. Reação com temperatura programada (TPSR)

O teste de reação com temperatura programada (TPSR - *Temperature-Programmed Surface Reaction*) foi realizado para avaliar, de forma preliminar, a atividade do catalisador na hidrogenação do CO.

O procedimento foi conduzido em uma unidade catalítica dotada de painel de gases, contendo CO e He, válvula micrométrica para controle de vazão do H_2 , forno resistivo para aquecimento do reator. Os produtos de saída foram analisados através de um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers-Pfeiffer e um computador para adquirir e processar os dados. Os fragmentos de massa monitorados foram: $m/z = 2$ (H_2), 15 (CH_4), 18 (H_2O), 28 (CO) e 44 (CO_2).

A análise foi realizada utilizando-se uma vazão total do gás reagente de 60 mL/min, sendo 50 mL/min de H_2 (2,0%) e 10 mL/min de CO (5,0%), resultando uma proporção molar de 2:1 H_2 :CO. Foi utilizado 0,050 g de massa de catalisador 15Co/rGO. A amostra foi reduzida, previamente, durante 24 h, a 450 °C, sob fluxo de H_2 puro. Durante a corrida, a amostra foi aquecida até 400 °C, em pressão atmosférica, a uma taxa de 10 °C/min e mantida nessa temperatura por 30 min.

5.5.2. Espectroscopia de reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS)

A técnica de DRIFTS foi utilizada para avaliar qualitativamente o comportamento do gás de síntese (H_2 e CO) na superfície dos catalisadores. Para tal, as amostras em pó foram inseridas na célula de DRIFTS de um equipamento da marca Nexus modelo 470 FT-IR ESP. O gás efluente da célula de DRIFTS foi analisado, qualitativamente, com um espectrômetro de massas Balzers-Pfeiffer.

Para ambos os catalisadores, foram seguidas as seguintes etapas:

1. Secagem a 250 °C por 12h, em fluxo de Argônio a 40 mL/min;
2. Redução com mistura de 10 % H_2 /Argônio (40 mL/min) a 450 °C, por 1 h;
3. TPD (*Temperature-programmed desorption*) de CO com 5% CO/Argônio (40 mL/min). Foram estudadas as temperaturas de 25, 100, 200 e 250 °C;
4. Reação com H_2 e CO na proporção 2:1 (40 mL/min), analisando as temperaturas de 25, 100, 200 e 250 °C. Foram registrados os espectros após 5, 10 e 15 min de reação a cada temperatura;
5. Limpeza com argônio puro a 40 mL/min, durante 5 min. Foram tomados espectros em 5, 10 e 15 min a 250 °C.

O gás efluente da câmara de DRIFTS foi analisado por espectrometria de massas, foram monitorados os seguintes fragmentos: $m/z = 2$ (H_2), 15 (CH_4), 18 (H_2O), 28 (CO), 27 (C_2H_3), 42 (C_3H_6), 44 (CO_2), 56 (C_4H_8), 57 (C_4H_9) e 70 (C_5H_{10}).

5.5.3. Testes Catalíticos

5.5.3.1. Síntese de Fischer-Tropsch

O desempenho catalítico dos materiais sintetizados na síntese de Fischer-Tropsch foi avaliado em uma unidade automatizada Microactivity- Efficient modelo MAE16110 da PID Eng&Tech Micromeritics® com um cromatógrafo a gás em linha para a análise do efluente do reator (Figura 21).

A unidade catalítica também possui forno elétrico, termopar com controlador de temperatura, aquecimento da caixa interna e da linha que leva ao cromatógrafo, bem como um separador líquido-líquido-gás frio para separar água e hidrocarbonetos do fluxo gasoso.

Figura 21 - Sistema reacional utilizado para síntese de Fischer-Tropsch.

Fonte: Acervo pessoal.

O cromatógrafo utilizado nas análises foi um CG da marca Shimadzu, modelo GC-2010, equipado com colunas SH-RT-Msieve 5A e SH-Rtx-1 para os detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID), respectivamente. Hélio foi empregado como gás de arraste. Os gases de entrada foram alimentados ao sistema reacional com o auxílio de controladores de fluxo de massa para CO, H₂ e N₂ (Bronkhorst).

Foi utilizado um reator de leito fixo de Hastelloy 316SS com uma placa porosa para o leito e *trap* de ceras acoplado. Aproximadamente 125 mg de catalisador foram utilizados por corrida, totalizando um volume de leito de cerca de 2,5 mL. As injeções no cromatógrafo foram feitas a cada 2 h de corrida e a duração dos testes variou de 36 a 48 h.

5.5.3.2. Reação de Deslocamento Gás-Água (Water-Gas Shift Reaction - WGSR)

Os testes na reação de deslocamento gás-água foram feitos em uma unidade automatizada Microactivity- Efficient modelo MAE18163 da PID Eng&Tech Micromeritics® com um cromatógrafo a gás em linha para a análise dos gases oriundos da reação (Figura 22).

Figura 22 - Sistema reacional utilizado para a reação de deslocamento gás-água.

Fonte: Acervo pessoal.

O cromatógrafo utilizado nas análises foi um CG da marca Shimadzu, modelo GC-2010, equipado com coluna Carboxen para os detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID). Argônio foi empregado como gás de arraste.

Os gases de entrada foram alimentados ao sistema reacional com o auxílio de controladores de fluxo de massa para o CO e N₂ (Bronkhorst). Já a água foi adicionada ao sistema através de um controlador de fluxo líquido (CORI-FLOW da Bronkhorst) e parte do N₂ serviu como carreador para transportar as gotículas de água, como uma mistura vapor/gás inerte. A água foi aquecida e saturada por meio de um evaporador de mistura controlado a 120 °C e 28 bar.

Foi utilizado um reator de aço inox de leito fixo dotado de placa porosa para acomodar o leito. Como os catalisadores são pouco densos, foram utilizados apenas 0,055 g de catalisador, por corrida. As injeções foram realizadas a cada 33 min, fazendo a triplicata das medidas a cada temperatura.

Tanto para as reações de deslocamento gás-água quanto para as reações de SFT, a atividade catalítica foi expressa através da conversão de CO (X_{CO}), conforme a Equação 19 (FOGLER, 2009).

$$X_{CO}(\%) = \frac{F_{CO(entrada)} - F_{CO(saída)}}{F_{CO(entrada)}} \times 100 \quad (6.9)$$

Em que $F_{CO(entrada)}$ é a vazão molar de CO na entrada do reator e $F_{CO(saída)}$ é o vazão molar de CO na saída do reator.

Para a reação de deslocamento gás água, foram também calculados o rendimento de H_2 (Y_{H_2}) e a seletividade dos produtos H_2 , CO_2 e CH_4 por meio das Equações 20 e 21.

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2(saída)}}{F_{CO(entrada)}} \times 100 \quad (20)$$

$$S_i(\%) = \frac{F_i}{\sum Fluxo \text{ molar total dos produtos}} \times 100 \quad (21)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nas análises de caracterização, testes in situ e avaliação catalítica dos catalisadores sintetizados. Primeiramente, é discutida a reprodutibilidade do método de oxidação de grafite desenvolvido, seguido da apresentação das análises de caracterização do grafeno. Logo após, as caracterizações dos catalisadores são detalhadas e, por fim, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes de avaliação catalítica nas reações estudadas.

6.1. AVALIAÇÃO DAS SÍNTESES DE ÓXIDO DE GRAFITE (GO)

Para a obtenção da massa total de suporte utilizado na síntese dos catalisadores, cerca de 3 g, foram realizadas 3 bateladas de óxido de grafite (GO). A Tabela 4 traz os produtos de cada batelada, os quais foram numerados de 1 a 3, bem como os respectivos desvios absolutos da média e desvios percentuais.

Tabela 4 - Massa de GO resultante das bateladas, desvios absolutos e percentuais da média.

Síntese	Massa (g)	Desvio Absoluto (g)	Desvio Percentual (%)
GO1	7,792	0,222	2,93
GO2	8,024	0,454	5,99
GO3	6,896	0,675	8,92

A média das massas das bateladas resultou em 7,57 g, o desvio médio absoluto foi de 0,450 e o desvio padrão calculado foi de 0,596. Como os desvios percentuais com relação à média foram inferiores a 10%, considerou-se que as bateladas de oxidação apresentaram uma massa resultante reprodutível.

Os GOs produzidos foram, então, caracterizados quanto à estrutura através da técnica de DRX para mensurar a reprodutibilidade do processo de oxidação. Os difratogramas dos GOs foram compilados na Figura 23. É possível notar que todos os óxidos de grafite produzidos apresentaram um pico bastante intenso em 2θ entre 9° e 11° , correspondente ao

plano (002), que é típico da estrutura do óxido de grafite (DU et al., 2010; MACHADO; SERP, 2012; YUAN; LI; LI, 2011).

Também é notável a redução de intensidade do pico do grafite, em $2\theta \approx 26^\circ$, que apenas aparece de forma residual na amostra GO3, indicando que o processo de oxidação foi bem sucedido (HONTORIA-LUCAS et al., 1995), apesar da utilização de menor tempo de reação, condições de temperatura mais brandas e reagentes menos agressivos, se comparado aos métodos químicos existentes e citados no Capítulo 4 - Fundamentação.

Já que os produtos das três bateladas apresentaram perfis similares e foi constatado sucesso no processo de oxidação, esses foram homogeneizados e considerados como um único material nomeado GO.

Figura 23 - Difratomogramas dos GOs produzidos.

6.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DO ÓXIDO DE GRAFITE

Nesta seção, verificou-se a eficácia do uso de liofilização no processo de secagem do GO e seu impacto nas características do grafeno produzido através da técnica de caracterização textural por isotermas de N₂ e cálculos de área superficial.

6.2.1. Caracterização textural por isotermas de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para o grafite, GO, rGO (grafeno seco por liofilização) e rGOe (grafeno seco em estufa) estão na Figura 24.

Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais: grafite, óxido de grafite (GO), grafeno seco por liofilização (rGO) e grafeno seco em estufa (rGOe)..

É possível avaliar a porosidade e os tipos de poro dos materiais analisados, levando em consideração os tipos de isoterma determinados pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Segundo essa classificação, todas as amostras apresentam histerese devido ao fenômeno de condensação capilar em estruturas mesoporosas (IUPAC, 1985).

As isotermas do grafite e do GO apresentam degraus resultantes da adsorção multicamadas em superfícies não porosas, típicas do carbono grafítico (IUPAC, 1985). Como materiais de superfície lisa e pouco porosa, as áreas superficiais desses materiais, apresentadas na Tabela 5, são baixas.

Já os perfis de adsorção/dessorção do rGO e rGOe apresentam histerese do tipo H4, relacionada a materiais mesoporosos e microporosos. Tal histerese, segundo a IUPAC (1985), é característica de poros do tipo fenda estreita, concordando com a estrutura do grafeno de poucas camadas, que é laminada.

Na Tabela 5, estão os valores obtidos de área superficial para os materiais sintetizados e também os volumes e diâmetros de poro dos grafenos.

Tabela 5 - Áreas BET (S_{BET}), volumes de poro e diâmetro de poros para os materiais sintetizados.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	S_{BJH} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
Grafite	6	-	-	-
GO	59	-	-	-
rGOe	164	137	0,84	15,5
rGO	494	710	1,60	3,9

É notável a diferença de área superficial entre o grafeno feito através do GO seco em estufa (rGOe) e aquele oriundo do GO liofilizado (rGO). Tal fato pode ser creditado à melhor secagem promovida pela liofilização, ocasionando uma melhor dispersão das folhas do óxido de grafite e, consequentemente, uma expansão mais efetiva do rGO com relação ao rGOe.

É importante salientar que a área BET do rGO, próxima de $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, está de acordo com a de grafenos obtidos através do método de redução do óxido de grafite (DA SILVA, 2017; DU et al., 2010; STANKOVICH et al., 2007). Já os diâmetros de poro

encontram-se na faixa materiais mesoporosos, visto que os valores são superiores a 2 nm e inferiores a 50 nm (SCHMAL, 2011).

Todavia, as áreas superficiais obtidas tanto para rGOe quanto para rGO são inferiores ao valor teórico de $2620 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (STANKOVICH et al., 2007), correspondente ao grafeno ideal e sem defeitos. Tal discordância era esperada e ocorreu devido às imperfeições inerentes aos métodos de síntese e redução (YANG et al., 2014), bem como à aglomeração das folhas do mesmo devido ao armazenamento e manipulação.

Também, é possível verificar o aumento do volume de poro do grafeno obtido através da liofilização do GO, resultado do maior afastamento das folhas de grafeno entre si.

Assim, pode-se concluir que o uso do processo de liofilização melhorou a área superficial do rGO produzido, resultando em um material predominantemente mesoporoso com poros do tipo fenda estreita. Por isso, o grafeno seco por liofilização foi escolhido para suportar as nanopartículas metálicas.

6.3. CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO

Nesta seção, foram avaliadas a microestrutura e morfologia do rGO junto dos materiais intermediários da síntese através das técnicas de DRX, Raman, FTIR e HRTEM, a fim de determinar a qualidade do grafeno produzido e averiguar a eficácia do processo de síntese.

6.3.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas do grafeno e materiais precursores, mostrado na Figura 25, fornece informações acerca da estrutura dos materiais citados.

Nota-se que, após o processo de oxidação, o pico característico da estrutura do grafite, em $2\theta \approx 27^\circ$, perdeu intensidade e deslocou-se para valores menores de ângulo de Bragg, para $2\theta \approx 10^\circ$, denotando uma mudança estrutural devido ao processo de oxidação. Na Tabela 6, é possível observar que o espaçamento entre as camadas (d_{002}) passou de 0,332 nm no grafite para 0,876 nm, devido à inserção de funções oxigenadas e água entre as lâminas de carbono.

Segundo Hontoria-Lucas e colaboradores, o processo de oxidação transforma a estrutura altamente cristalina do grafite em uma nova, também lamelar, mas muito mais espaçada, o que facilitaria a separação dessas camadas (HONTORIA-LUCAS et al., 1995).

O espaçamento interplanar do GO produzido, pelo método de síntese apresentado neste trabalho, mostrou-se superior ou equivalente aos valores reportados para oxidação pelos métodos de Hummers tradicional e modificado (HUMMERS JR; OFFEMAN, 1958; STANKOVICH et al., 2007; STOBINSKI et al., 2014; YUAN; LI; LI, 2011), mesmo utilizando oxidantes mais agressivos e igual ao obtido pelo método de Tour (MARCANO et al., 2010), a despeito do uso de temperatura de reação mais branda e menor tempo de reação. Tais fatos endossam a eficácia das modificações propostas neste estudo para tornar o processo de oxidação do grafite mais seguro, rápido e menos oneroso energeticamente.

Figura 25 - Difratomogramas de raios X do rGO, GO e grafite.

Já o difratograma do rGO apresentou um deslocamento para direita do pico correspondente ao plano (002) para $2\theta = 26^\circ$, marcando uma nova mudança estrutural devido à retirada das funções oxigenadas, anteriormente, inseridas pela etapa de oxidação (MACHADO; SERP, 2012).

Nota-se que o pico é muito menos intenso e mais largo que o do GO, o que é condizente com o perfil amorfo do grafeno reduzido termicamente (DU et al., 2010; HUH, 2011). O número de camadas calculado resultou em $N \approx 2$, coerente com o valor para que o material seja considerado um grafeno, que é N inferior a 10 camadas (MACHADO; SERP, 2012).

Tabela 6 - Cálculo do tamanho médio de cristalito (L_{002}), distância interplanar (d_{002}) e número de camadas (N) dos materiais relacionados à síntese de grafeno.

Amostra	Pico (002) (graus)	L_{002} (nm)	d_{002} (nm)	N
Grafite	26,6	51,2	0,334	154
GO	10,1	9,2	0,876	12
rGO	26,0	0,431	0,333	2
rGOe**	25,7	1,49	0,342	5

**Difratograma no Apêndice B

Foram, também, calculados os parâmetros estruturais para o rGOe, cujo difratograma encontra-se no Apêndice B. Foi possível verificar que o grafeno oriundo do GO seco em estufa apresentou um maior número de camadas, mostrando que o processo de secagem influencia diretamente na esfoliação do grafeno e, conseqüentemente, em sua qualidade e aplicabilidade em catálise.

Dessa forma, o grafeno obtido apresentou estrutura adequada à reportada na literatura devido ao sucesso no processo de oxidação do grafite proposto, bem como na esfoliação e redução térmicas do GO.

6.3.2. Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman permite avaliar as modificações estruturais promovidas pelos processos de oxidação e redução através da relação entre as intensidades das bandas D (aproximadamente 1350 cm^{-1}) e G (aproximadamente 1580 cm^{-1}). A ocorrência da banda D é correlacionada a defeitos na estrutura e domínios de hibridação sp^3 , enquanto que a banda G é associada à estrutura gráfrica e domínios de hibridação sp^2 (MACHADO; SERP, 2012; STANKOVICH et al., 2007; YUAN; LI; LI, 2011). A Figura 26 apresenta os espectros dos materiais relacionados à síntese de grafeno.

O grande aumento de intensidade da banda D, após o processo de oxidação do grafite, deve-se aos defeitos causados pela inserção de funções oxigenadas entre as camadas do GO. Os valores de I_D/I_G calculados para GO e rGO foram, respectivamente, 0,8 e 1,0. Esse aumento da razão, após o processo de redução, está relacionado à redução dos domínios de

hibridação sp^2 e aumento no grau de desordem após a expansão do material (STANKOVICH et al., 2007).

Também é considerável o alargamento e ligeiro deslocamento da banda G do GO e rGO, se comparados ao grafite, fato esse atribuído ao estresse na rede cristalina devido às funções oxigenadas (GUO et al., 2009).

Já a intensidade da banda 2D é proporcional ao número de camadas (NI et al., 2008) e, conforme esperado pelos resultados de DRX, essa intensidade é reduzida durante o processamento do grafite a grafeno. A banda S3, por sua vez, é também associada ao grau de desordem na rede cristalina (VERMA; SAMDARSHI, 2016). A banda S3 mostrou-se pouco intensa, denotando que, apesar de possuir defeitos em sua rede, o grafeno produzido ainda mantém boa parte de sua estrutura aromática intacta.

Figura 26 - Espectros Raman do grafite, GO e rGO.

Em resumo, o grafeno sintetizado apresentou uma estrutura com ocorrência de hibridizações sp^3 e sp^2 , sendo que aquela é decorrente dos defeitos presentes na rede do rGO. Tais defeitos desempenham um papel importante nas propriedades catalíticas, pois a ocorrência

de vacâncias, degraus, torções na rede e arestas pode favorecer a adsorção das espécies reagentes (DUMESIC; HUBER; BOUDART, 2008).

6.3.3. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de infravermelho foi aplicada aos materiais com a finalidade de observar o quão eficazes foram os processos de oxidação do grafite e também o de redução do GO à grafeno através da identificação das funções orgânicas presentes nas superfícies das amostras citadas. A Figura 27 mostra os perfis de transmitância, nos quais foi possível observar grandes diferenças na composição de superfície entre os materiais.

O espectro do GO apresentou uma intensa banda entre 3700 e 3000 cm^{-1} , decorrente das vibrações de grupos O-H, das quais parte é atribuída à água líquida, também, presente na banda de 1620 cm^{-1} (H-O-H), e a carboxilas (C=O) (MARCANO et al., 2010). O completo desaparecimento dessa banda comparando-se GO a rGO é indicativo do sucesso no processo de redução empregado, já que alguns autores reportaram dificuldades em remover completamente a água presente na estrutura do GO (SZABÓ; BERKESI; DÉKÁNY, 2005; YEH et al., 2010).

Figura 27 - Espectros de FTIR do rGO, GO e grafite.

Já a banda presente em 1740 cm^{-1} foi relacionada à vibração de carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) e as regiões de 1051 , 1230 e 970 cm^{-1} foram imputadas à $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$ fenólico e função epóxi, respectivamente (MARCANO et al., 2010; YEH et al., 2010). A ocorrência desses últimos, segundo o modelo de Lerf-Klinowski da estrutura do GO (LERF et al., 1998), é esperada e, possivelmente, encontram-se nas extremidades de cada camada do óxido de grafite.

Segundo Yeh e equipe (2010), a identificação de funções epóxi e grupos funcionais de álcoois é importante, pois tais grupos desempenham um papel fundamental no distanciamento interplanar do GO e em sua hidrofilicidade, o que permitiria a fragilização da rede gráfitica e esfoliação do material para a obtenção de grafeno.

Notadamente, os grupos orgânicos citados ainda aparecem no perfil do grafeno, o que era esperado, mas em quantidade bastante reduzida, mostrando que é possível obter grafeno de qualidade igual ou superior àqueles obtidos através de redução química, mesmo em face de grafenos obtidos com redutores agressivos como a hidrazina, métodos eletroquímicos e redutores ecologicamente corretos como a vitamina C (FERNÁNDEZ-MERINO et al., 2010; GUO et al., 2009).

6.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET)

As micrografias do grafeno, em diferentes escalas, foram compiladas na Figura 28. A partir das imagens, é possível notar a ocorrência de regiões mais escuras, em que há maior aglomeração de folhas de grafeno, e também regiões mais claras, onde é possível identificar apenas 1 camada. Também é notável o relevo em forma de ranhuras e até mesmo o enovelamento nas folhas do rGO. Segundo a literatura, o grafeno termicamente reduzido, de fato, apresenta uma estrutura similar a de um papel amassado, com rugas em sua superfície (MCALLISTER et al., 2007).

É possível contar as camadas do grafeno através das dobras e bordas do material. Infelizmente não foi possível fazer uma contagem criteriosa, pois não foram obtidas imagens com escala menor para a amostra. No entanto, uma contagem superficial das bordas e novelo presentes nas 4 imagens resultou em uma média de 2,5 camadas, valor próximo ao calculado por DRX.

Apesar disso, percebe-se, da imagem, que folhas ultrafinas de grafeno foram obtidas, conforme esperado para o processo de esfoliação e redução térmicas (DU et al., 2010).

Figura 28 - Micrografias de transmissão do rGO em escalas de 50 e 200 nm.

6.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização da composição química e estrutural dos catalisadores é fundamental para averiguar se as nanopartículas metálicas foram devidamente ancoradas na superfície do suporte, determinar qual o diâmetro das mesmas e em qual estado de oxidação se encontram, entre outras características essenciais à descrição completa dos materiais sintetizados.

6.4.1. Medidas de área superficial e composição por EDX

As áreas superficiais dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO, volumes de poro (V_p), diâmetros de poro (D_p), teores metálicos mássicos obtidos por EDX e desvios do valor teórico foram apresentados na Tabela 7. Os valores obtidos para a caracterização textural do rGO foram novamente colocados para fins de comparação.

Tabela 7 - Valores de S_{BET} , V_p , D_p , teores mássicos de Cobalto, Lantânio e respectivos desvios do teor metálico nominal.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$)	D_p (nm)	Co (%)	La (%)	Desvio Co (%)	Desvio La (%)
15Co/rGO	293	1,1	3,9	18	-	22	-
10La15Co/rGO	134	0,4	3,9	14	12	9	18
rGO	494	1,6	3,9	-	-	-	-

Após a deposição dos metais na superfície do suporte, foi observado uma diminuição significativa da área superficial, de $494 m^2.g^{-1}$ do suporte puro para $293 m^2.g^{-1}$ após a deposição do cobalto. Após a inserção do lantânio, por sua vez, a área foi ainda mais reduzida a $134 m^2.g^{-1}$, já que a diminuição é proporcional à quantidade de metal adicionada. Consequentemente, os volumes de poro dos materiais acompanharam a mesma tendência, o que foi creditado à deposição das partículas no interior dos poros, ou seja, nas bordas das folhas do grafeno.

Notadamente, o diâmetro de poro do suporte não foi afetado e isso pode ser explicado por uma deposição uniforme das partículas, pois agregados maiores poderiam obstruir parcial ou completamente a entrada dos poros.

Já os resultados de EDX, para ambos os catalisadores, mostraram desvios do teor metálico obtido com relação aos valores teóricos. Tal fato pode ser explicado pelas etapas de calcinação, tanto após a incorporação de cobalto quanto após a deposição de lantânio. A calcinação, feita a 450 °C com base nos dados da literatura para a retirada de nitratos (KARIMI et al., 2015a), pode ter provocado a decomposição do grafeno, mesmo em fluxo de inerte. Esse fato será novamente discutido nos resultados de análise termogravimétrica (ATG).

Assim, concluiu-se-se que os catalisadores sintetizados mantiveram a estrutura mesoporosa do suporte preservada, apesar da redução no volume de poros. Os metais, também, foram ancorados com sucesso à superfície do grafeno, a despeito do desvio do teor metálico experimental com relação ao teórico.

6.4.2. Análise termogravimétrica (ATG)

A técnica de ATG é imprescindível para compreender como se dá a perda de massa dos materiais mediante o aquecimento. Os perfis de decomposição do suporte e dos catalisadores foram sumarizados na Figura 29, com aquecimento em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante.

É possível notar que o grafeno perde pouca massa no aquecimento até 500 °C em fluxo inerte, 1,5% da massa inicial. Logo após 500 °C, inicia-se a decomposição térmica do material que tem seu pico em 700 °C, de acordo com o perfil da derivada da TG (DTA). Apenas 22% da massa inicial foram perdidas no aquecimento até 1000 °C, confirmando a alta resistência térmica do rGO sintetizado. Fernández-Merino et al. (2010) reportaram perdas de massa de 5 a 15% até 200 °C para grafenos reduzidos quimicamente com diversos redutores, como hidrazina, borohidreto de sódio e vitamina C, valores esses muito superiores ao obtido no presente trabalho.

Já em atmosfera oxidativa, a combustão do material teve início por volta de 383 °C, com seu máximo em 531 °C e 18% da massa inicial resistiram à queima. Essa massa residual ainda sofreu um aumento de cerca de 6% no aquecimento de 600 até 1000 °C. O aumento da

massa pode ser explicado por impurezas presentes no cadinho de platina utilizado na análise ou então pode ser devido à reoxidação de impurezas metálicas presentes na amostra.

Relacionando o resultado de TG do rGO com os dados de EDX citados na subseção anterior, pode-se atribuir o desvio no teor metálico dos catalisadores ao tempo de calcinação ou, então, à possível entrada de ar no reator de calcinação, o que poderia ter queimado uma parte do suporte.

Figura 29 - Perfis de ATG das amostras. Direita: fluxo de N₂, Esquerda: fluxo de Ar.

Já os perfis de TG do catalisador 15Co/rGO mostraram, em ambas as atmosferas inerte e oxidante, uma grande região de perda de massa em torno de 735 °C, em fluxo de N₂, e entre 225 e 500 °C, em fluxo de ar. Diferentemente do que foi reportado (XIONG et al., 2011), a degradação em atmosfera inerte não apresentou picos entre 200 e 400 °C, característicos da decomposição de nitrato do precursor metálico, indicando que o processo de calcinação empregado foi eficaz na remoção dos resíduos do precursor. Os picos em 735 e 900 °C foram atribuídos à transformação de fase do Co₃O₄ a Co e à perda de carbono não grafítico, respectivamente (FU et al., 2014; XIONG et al., 2011).

Por sua vez, os padrões de perda de massa do catalisador promovido (10La15Co/rGO) foram distintos daqueles observados para o catalisador de cobalto. Há duas regiões de perda de massa sob fluxo de nitrogênio. A primeira delas que se inicia em 260 °C foi relacionada à degradação de nitrato remanescente dos precursores metálicos. Na segunda região, há um pico intenso em 693 °C, correlacionado novamente à transição de fase do óxido de cobalto a cobalto e também à perda de carbono. Os perfis de degradação em atmosfera oxidativa, tanto para 15Co/rGO quanto para 10La15Co/rGO, mostraram-se similares e a degradação do catalisador promovido teve início em temperaturas inferiores devido à presença de nitrato.

Notou-se, também, que em todas as amostras ocorre uma ligeira queda de massa inicial, antes de 100 °C, o que está relacionado à perda de água fisissorvida (FU et al., 2014).

Desse modo, o grafeno mostrou-se termicamente resistente e os catalisadores sintetizados adequados para aplicação nas reações de síntese de Fischer-Tropsch e deslocamento gás-água, já que as temperaturas de trabalho são inferiores às temperaturas de degradação.

6.4.3. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores estão apresentados na Figura 30.

O pico amorfo do rGO, localizado em $2\theta \approx 26^\circ$ está presente em ambos os difratogramas, comprovando que o suporte não sofreu alterações em sua estrutura, após a incorporação dos metais. O número de camadas (N) foi calculado para ambos os catalisadores

e resultou em 5,2 camadas para o 15Co/rGO e 4,8 camadas para o 10La15Co/rGO, o que sugere a aglomeração das folhas de grafeno devido os processos de deposição-precipitação.

Também o cobalto e o lantânio foram depositados com sucesso na superfície do grafeno, já que, com o auxílio das fichas cristalográficas ICDD, foi possível identificar a presença dos óxidos dos referidos metais, tal qual indicado na literatura (CAI et al., 2010; MENDES et al., 2006). Os óxidos foram identificados e assinalados na Figura 30.

Figura 30 - DRX dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.

Em (*) identifica-se um pico em $2\theta = 19^\circ$ referente ao plano (111) do Co_3O_4 em sua forma cúbica, de acordo com a ficha ICDD 78-1970.

A notação (#) aponta a ocorrência de CoO cúbico em $2\theta = 36,9, 42,8$ e $62,1^\circ$, os quais correspondem aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, usando como referência a ficha ICDD 48-1719.

Já (\$) refere-se ao La_2O_3 hexagonal, identificado nos picos $2\theta = 29$ e $61,7^\circ$ com respeito aos planos (002) e (004), respectivamente (ICDD 5-602).

É possível notar que os picos são pouco intensos, devido à baixa carga metálica, e, também, são ligeiramente alargados, fato que pode ser explicado devido à presença de defeitos

nas redes cristalinas por motivos diversos, como a interação com o suporte (DE NOLF et al., 2009).

Também, o tamanho médio de cristalito foi calculado para o cobalto para todos os planos encontrados e foi sumarizado na Tabela 8, resultando em um tamanho médio de cristalito de, aproximadamente, 13 nm e 9 nm para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO, respectivamente.

Tabela 8 - Cálculo dos tamanhos médios de cristalito (L_{hkl}), distância interplanar (d_{hkl}) e da média dos tamanhos de cristalito para os planos do CoO nos catalisadores.

Catalisador	Plano CoO	Ângulo de Bragg (graus)	L_{hkl} (nm)	d_{hkl} (nm)	Média L_{hkl} (nm)
15Co/rGO	(111)	36,9	12,0	0,246	13
	(200)	42,8	14,0	0,213	
	(220)	62,1	13,3	0,151	
10La15Co/rGO	(111)	36,5	8,1	0,246	9
	(200)	42,5	10,7	0,212	

A diminuição no tamanho de partícula pode ser devida ao processo de incorporação do lantânio sobre o catalisador 15Co/rGO, pois o uso de pH básico e agitação pode ter redispersado as partículas de cobalto. Além disso, a adição das partículas de óxido de lantânio pode prevenir a agregação das partículas de óxido de cobalto devido à formação de regiões heterogêneas.

O tamanho de partícula obtido é adequado para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch, já que o diâmetro deve ser superior a 8 nm, pois a literatura aponta que esta reação possui sensibilidade a estrutura (BEZEMER et al., 2006b). Não foi possível calcular o tamanho de cristalito referente ao óxido de lantânio, pois os picos encontram-se sobrepostos pelos sinais dos demais componentes.

6.4.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos catalisadores são apresentados na Figura 31.

É possível identificar a presença das bandas D e G relativas ao grafeno, sugerindo a preservação de sua estrutura. A relação D/G para os catalisadores foi calculada e resultou em 0,87 para o catalisador 15Co/rGO e 0,99 para o catalisador promovido 10La15Co/rGO.

A diminuição do índice D/G do catalisador de cobalto, comparado ao rGO puro, foi creditada à aglomeração das folhas de grafeno, após a adição dos metais, conforme calculado pelos dados de DRX. E o aumento do mesmo índice após a adição de lantânio foi atribuída à inserção de defeitos (VERMA; SAMDARSHI, 2016). Já o pico assinalado com (*) foi atribuído ao Co_3O_4 (LI et al., 2016).

Em resumo, a inserção das nanopartículas metálicas não comprometeu a estrutura do suporte, embora tenha ocorrido uma leve aglomeração das folhas de grafeno.

Figura 31 - Espectros Raman dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.

6.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET)

A Figura 32 e a Figura 33 mostram as micrografias de transmissão dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO, respectivamente.

Figura 32 - Micrografias de transmissão do catalisador 15Co/rGO. A) Resolução de 500 nm, B) Resolução de 100 nm, C) Resolução de 10 nm e identificação de planos e D) distribuição do tamanho de partícula.

Na Figura 32A e na Figura 32B, é possível verificar a distribuição das partículas de óxido de cobalto na superfície do grafeno. Nota-se que as mesmas apresentam um formato, predominantemente, esférico e estão bem espalhadas pelas folhas do suporte, apesar da presença de alguns aglomerados. Essa boa dispersão pode ser comprovada através do gráfico de distribuição de partículas presente na Figura 32D, pois a maioria das partículas tem diâmetro entre 8 e 14 nm.

A leve aglomeração das partículas metálicas sobre o rGO pode ser explicada devido à interação dessas com as funções orgânicas remanescentes, além dos defeitos e rugas do suporte, presentes, principalmente, nas extremidades (KARIMI et al., 2015a).

A Figura 32C mostra as partículas de óxido de cobalto em detalhe, na qual foi possível identificar a orientação cristalográfica dos cristalitos. As distâncias entre os planos das partículas foram calculadas e grafadas em azul na imagem. Notou-se que os espaçamentos interplanares calculados na micrografia, bem como o tamanho médio de cristalito, foram muito próximos daqueles obtidos pelos dados de DRX. Assim, foi possível identificar os planos, grafados em amarelo, e confirmar a presença da estrutura cúbica do óxido cobaltoso (CoO).

Figura 33 - Micrografias de transmissão do catalisador promovido 10La15Co/rGO. A) Resolução de 500 nm, B) Resolução de 100 nm, C) Seleção de regiões para EDS, D) EDS da região “a” e E) EDS da região “b”.

Já a Figura 33A e a Figura 33B trazem as micrografias do catalisador promovido em diferentes resoluções. Percebe-se, das imagens, que a inserção do promotor promoveu uma maior aglomeração das partículas metálicas, possivelmente, devido à deposição preferencial das partículas de óxido de lantânio sobre as partículas de óxido de cobalto.

Dessa forma, a técnica de EDS foi empregada na micrografia da Figura 33C. Foram selecionadas 2 regiões: a região “a” que contém um aglomerado de partículas e a região “b”, com menor contraste e presença de poucas ou nenhuma partícula visível. Os resultados são mostrados na Figura 33D e na Figura 33E.

É possível identificar um alto sinal do elemento lantânio na região “a”, área de maior aglomeração de partículas. Também são identificados os sinais de cobalto, carbono oriundo do rGO, oxigênio proveniente do rGO e dos óxidos metálicos, cobre do suporte utilizado para o preparo da amostra e, também, fósforo, provavelmente, remanescente do ácido fosfórico empregado na oxidação do grafite.

Na região “b”, por sua vez, apenas os sinais do cobalto, grafeno e do suporte de cobre são identificados, confirmando a hipótese de aglomeração preferencial das partículas do promotor sobre o metal ativo.

Portanto, concluiu-se que as partículas de cobalto estão bem dispersas na superfície do grafeno, com um diâmetro médio de 13 nm. A inserção do promotor lantânio, também, foi bem sucedida, embora este tenha, aparentemente, se aglomerado sobre as nanopartículas do metal ativo.

6.4.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A técnica de XPS é usada para avaliar as propriedades superficiais dos catalisadores, tais como a composição e estados de oxidação dos metais. Os espectros de varredura ampla dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO estão nas Figura 34 e 35, respectivamente.

Tanto na Figura 34 quanto na Figura 35, verificam-se a presença de cobalto (Co2p), oxigênio (O1s) e, majoritariamente, carbono (C1s) oriundo do grafeno. Há, também, traços de nitrogênio (N1s), provavelmente, procedente dos precursores de nitrato utilizados na incorporação dos metais ou ainda de heteroátomos de N na rede do grafeno inseridos durante a etapa de calcinação do suporte e/ou catalisadores.

No espectro da Figura 35, identifica-se a região La3d, correspondente ao lantânio. A identificação dos metais comprova a formação dos compósitos entre o grafeno e os metais utilizados.

As concentrações atômicas foram calculadas com base nos espectros de varredura e os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Figura 34 - Espectro de varredura ampla do 15Co/rGO.

Figura 35 - Espectro de varredura ampla da amostra 10La15Co/rGO.

Tabela 9 - Cálculo das concentrações atômicas dos metais com base nos espectros de varredura.

Catalisador	Conc. Atômica (Co2p)	Conc. Atômica (La3d)	Co/(Co+La) XPS	Co/(Co+La) EDX
15Co/rGO	1,54	-	-	-
10La15Co/rGO	1,29	0,88	0,59	0,54

É possível concluir que a relação atômica calculada entre o cobalto e o lantânio no catalisador promovido é muito próxima daquela calculada por EDX, evidenciando a uniformidade do material, já que a concentração superficial é muito próxima da concentração global.

A Figura 36 traz os ajustes feitos nas regiões C1s, O1s, Co2p do catalisador 15Co/rGO e da região La3d do catalisador 10La15Co/rGO. Através da deconvolução dos picos de cada região, foram calculadas as porcentagens atômicas de cada componente.

Figura 36 - Deconvolução das regiões: A) C1s, B) O1s, C) Co2p e D) La3d.

O resultado de ajuste da região C1s dos catalisadores é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Ajuste da região C1s para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.

Componente	15Co/rGO		10La15Co/rGO	
	Energia de Ligação (eV)	P. Atômica (%)	Energia de Ligação (eV)	P. Atômica (%)
C=C/C-C (sp ²)	284.50	43.4	284.48	22.7
C-O	285.07	19.9	284.83	41.4
C=O	286.07	25.5	286.26	21.8
π - π	289.55	11.2	289.42	14.1

A estrutura do grafeno, ligações entre carbono em forma hexagonal, foi confirmada pela energia de ligação em 284.5 eV (C=C/C-C). Os picos correspondentes a 285.07 e 284.83 eV foram atribuídos ao grupo C-O (hidroxilas e epóxi), enquanto que os picos 286,07 eV e 286.26 eV estão relacionados ao grupo C=O (carbonilas). Já os picos em 289.55 e 289.42 eV dizem respeito à ligação π - π , que são picos satélites típicos de estruturas compostas por carbono aromático. Segundo Hontoria-Lucas e equipe (1995), o pico satélite π - π é relacionado aos elétrons deslocados na rede aromática do grafite e sua intensidade diminui conforme o tempo de oxidação do grafite é aumentado.

Todas as energias de ligação aferidas na região C1s, para ambos os catalisadores, estão de acordo com o que já foi reportado para a estrutura do rGO (GUPTA et al., 2017; STANKOVICH et al., 2007; STOBINSKI et al., 2014).

Pode-se destacar, também, o baixo desvio da energia de ligação dos componentes (C=C/C/C) com relação ao que foi reportado para o rGO puro (284,5 eV), denotando que a natureza da interação entre as partículas e o grafeno é fraca e, predominantemente, eletrostática (JOUNG et al., 2011).

Outro fator importante é que, para ambos os catalisadores, não foi identificado um pico em 283,5 eV, na deconvolução da região C1s, característico da ligação C-metal, o que denotaria formação de carbetos metálicos (GAUTAM et al., 2018).

Já o ajuste da região O1s é dado na Tabela 11. Os valores de energia de ligação do grupo hidroxila e epóxi (C-O) são dados por 531.52 e 531.38 eV e do grupo carbonila (C=O) pelas energias de ligação 533.39 e 533.19 eV. Já o componente O^{2-} , em 530.0 eV, pode estar relacionado à presença de carboxilas (C=O) e vacâncias (LARCIPRETE et al., 2011; STOBINSKI et al., 2014).

Tabela 11 - Ajuste da região O1s para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.

Componente	15Co/rGO		10La15Co/rGO	
	Energia de Ligação (eV)	P. atômica (%)	Energia de Ligação (eV)	P. atômica (%)
O^{2-}	530.01	10.6	530.04	5.8
C-O	531.52	31.4	531.38	14.5
C=O	533.39	58.0	533.19	79.7

Na deconvolução de ambos os picos C1s e O1s, notou-se um aumento percentual das funções oxigenadas no material, após a incorporação do promotor lantânio, pautado pelo aumento de intensidade do pico O1s no espectro de varredura ampla do catalisador 10La15Co/rGO (Figura 35). Tal fato deve-se à inserção do oxigênio do óxido de lantânio (La_2O_3) e também do hidróxido de lantânio $La(OH)_3$, sendo que a primeira foi, previamente, identificada por DRX.

Por sua vez, na Figura 36C, é possível verificar que o pico Co 2p_{3/2} é bastante assimétrico, indicando que há a presença de 2 estados de oxidação nas amostras (KARIMI et al., 2015a).

Os ajustes das regiões Co2p e La3d estão sumarizados na Tabela 12 e na Tabela 13, respectivamente.

Tabela 12 - Ajuste da região Co2p para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.

Componente	15Co/rGO		10La15Co/rGO	
	Energia de Ligação (eV)	P. atômica (%)	Energia de Ligação (eV)	P. atômica (%)
CoO 2p _{3/2}	780.38	41.3	780.68	47.0
CoO 2p _{1/2}	796.31	25.1	796.85	21.5
Co ₂ O ₃ 2p _{3/2}	782.76	25.5	783.74	19.5
Co ₂ O ₃ 2p _{1/2}	801.27	8.1	802.50	12.0
Co ²⁺ /Co ³⁺	1.98		2.17	

Tabela 13 - Ajuste da região La3d para o catalisador 10La15Co/rGO.

Componente	10La15Co/rGO	
	Energia de Ligação (eV)	P. atômica (%)
La ₂ O ₃ 3d _{5/2}	835.88	61.1
La ₂ O ₃ 3d _{3/2}	839.57	
La(OH) ₃ 3d _{5/2}	838.17	38.9
La(OH) ₃ 3d _{3/2}	841.69	

Após a deconvolução dos picos, notou-se que o cobalto se apresenta, majoritariamente, na forma de Co²⁺ (CoO) em 780.38 e 780.68 eV, e também na forma de Co³⁺ (Co₃O₄) em 796.31 e 796.85 eV.

A presença do pico satélite em, aproximadamente, 786 eV confirma a presença de Co²⁺, já que esse pico é típico desse estado de oxidação do cobalto e, segundo trabalhos

anteriores, aparece em amostras com baixo teor metálico (abaixo de 25 % m/m) (KHODAKOV; CHU; FONGARLAND, 2007).

Na amostra promovida, é notável certo deslocamento das energias de ligação do cobalto para regiões de mais alta intensidade, o que indica um aumento da espécie Co^{2+} (BRABANT; KHODAKOV; GRIBOVAL-CONSTANT, 2017). Ou seja, a inserção do lantânio promoveu certa redução no estado de oxidação do cobalto, o que também fica evidente no aumento da relação $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$.

Da deconvolução do pico La3d , tem-se que o lantânio se apresenta, em sua maioria, na forma de La_2O_3 e, também, na forma de $\text{La}(\text{OH})_3$, ambos com energias de ligação bem próximas (DIPLAS et al., 2011).

Assim, foi possível concluir que a forma Co^{2+} é predominante nos catalisadores sintetizados e que a inserção do lantânio aumentou ainda mais a redução de Co^{3+} a Co^{2+} , o que já foi reportado anteriormente (HADDAD; CHEN; GOODWIN, 1996).

6.4.7. Redução à temperatura programada (TPR)

A redutibilidade do catalisador 15Co/rGO foi avaliada pelo experimento de TPR, pois conhecer o comportamento do material em atmosfera redutora é de fundamental importância para obter o cobalto metálico, que é a fase ativa para as reações catalíticas. O perfil de redução à temperatura programada da amostra 15Co/rGO, bem como o grau de redução calculado são mostrados na Figura 37.

De acordo com o sinal do H_2 no espectrômetro de massas, foi possível deduzir que a redução se iniciou por volta de 230 °C e encerrou-se em cerca de 450 °C. O perfil de redução mostrou 2 etapas representativas. A primeira delas, de 230-305 °C, com máximo em 277 °C, foi atribuída à redução de Co^{3+} a Co^{2+} . Já a segunda, de 305-450 °C, com máximo em 350 °C, diz respeito à redução de Co^{2+} a Co^0 . O grau de redução calculado com base no consumo de H_2 resultou em 85,2% em relação ao consumo teórico.

Para compreender a natureza da interação das partículas de Co com o grafeno, os resultados foram comparados ao Co_3O_4 não suportado e com um catalisador industrial de 20 %Co/ Al_2O_3 . De acordo com a literatura, para o Co_3O_4 não suportado, tem-se que o pico de redução de Co^{3+} a Co^{2+} é dado em 352 °C e de Co^{2+} a Co^0 em 384 °C. Enquanto que, para o catalisador 20% Co/ Al_2O_3 , os mesmos picos ocorrem em 276 °C e em 362 °C, respectivamente

(HILMEN; SCHANKE; HOLMEN, 1996). Notadamente, as temperaturas de redução do 15Co/rGO são próximas aos valores reportados para cobalto em alumina.

Figura 37 - Perfil de redução à temperatura programada (TPR) do catalisador 15Co/rGO.

Em contrapartida, Karimi e colaboradores (2015) obtiveram um resultado muito diferente para o catalisador 15% Co/grafeno, com temperaturas de redução de 370 a 410 °C, para a transição de Co^{3+} a Co^{2+} e de 525 a 540 °C para a redução de Co^{2+} a Co^0 e grau de redução de 72%.

O mesmo comportamento foi observado em catalisadores de carbono mesoporoso dopado ou não com nitrogênio, em que os picos de redução de CoO a Co^0 variavam de 518 a 554 °C, aumentando conforme a maior quantidade de nitrogênio incluída na estrutura do suporte (YANG et al., 2014). Os autores de ambos os trabalhos citados atribuíram esse aumento na temperatura de redução ao tamanho das partículas metálicas obtidas, entre 6 e 7 nm, no primeiro trabalho e entre 6 e 14 nm, para o segundo, pois um tamanho de partícula reduzido resultaria em uma maior interação entre metal-suporte, o que dificultaria a redução das mesmas a seu estado metálico (SCHMAL, 2011).

Com base nesses dados e nos resultados de XPS, foi possível inferir que a interação das partículas de cobalto com o grafeno no catalisador 15Co/rGO é significativamente mais moderada que a obtida em trabalhos similares.

Entretanto, vale ressaltar que uma forte interação entre cobalto e suporte não é necessariamente positiva, já que, apesar de promover um deslocamento para a produção de hidrocarbonetos de cadeia mais longa na síntese de Fischer-Tropsch, há uma diminuição da atividade devido à baixa disponibilidade de sítios metálicos. Esse fato é corroborado pelo baixo grau de redução dos catalisadores dos estudos citados (KARIMI et al., 2015a; YANG et al., 2014).

Também, na aplicação para a reação de deslocamento gás-água, o uso de suportes com forte interação com o cobalto e tamanhos pequenos de partícula não se mostraram favoráveis, causando desativação precoce e redução na atividade, respectivamente (AZZAM et al., 2008; TAVASOLI et al., 2007).

Já para o catalisador promovido 10La15Co/rGO, não foi possível obter o perfil de consumo de H_2 devido a sucessivos problemas técnicos. Todavia, a literatura reporta que a adição de lantânio não interfere nas temperaturas de redução do óxido de cobalto e tampouco no grau de redução calculado para os catalisadores (BRABANT; KHODAKOV; GRIBOVAL-CONSTANT, 2017; ZENG et al., 2011). Outro estudo determinou que adição de La_2O_3 a catalisadores de cobalto suportado em alumina melhorou a redutibilidade das partículas de óxido de cobalto (CAI et al., 2010).

Finalmente, pode-se concluir que a interação das partículas de óxido de cobalto com o suporte é moderada, já que as temperaturas de redução são similares à obtida para a alumina, mas sem a inconveniente formação de aluminato de cobalto. Também, o grau de redução calculado foi maior que o de trabalhos com catalisadores similares, apontando uma melhor redutibilidade das nanopartículas no presente estudo. Além disso, segundo a literatura, a adição de lantânio não altera, significativamente, a redutibilidade e pode até mesmo melhorá-la. Assim, a temperatura de 450 °C foi adotada para a redução de ambos os catalisadores nos testes catalíticos.

6.4.8. Quimissorção de H_2

A quimissorção de hidrogênio sobre os catalisadores reduzidos, conforme as condições explicitadas no capítulo de Materiais e Métodos, possibilita a determinação da dispersão do cobalto e a obtenção dos tamanhos de partícula metálica, após a redução do óxido de cobalto a Co^0 (TONIOLO, 2010). Os resultados obtidos nos experimentos de quimissorção a 150 °C são apresentados na Figura 38 e Tabela 14.

Figura 38 - Isotermas de adsorção de H_2 obtidas para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.

Símbolos: isotermas de ■ H_2 total, ● H_2 quimissorvido e ▲ H_2 fisissorvido.

Da Figura 38, podem-se verificar algumas tendências importantes. Em ambos os gráficos, é possível notar que as isotermas apresentam mais de um patamar e uma subida constante dos valores de adsorção de H_2 , diferentemente do que era esperado e do que já foi reportado anteriormente (SCHMAL, 2011; SILVA et al., 1993). Esse comportamento foi atribuído à quimissorção por parte do grafeno e por isso apenas a primeira região linear foi correlacionada à adsorção nos sítios de cobalto.

Embora os estudos de catalisadores de cobalto em grafeno ou em nanotubos de carbono não mostrem as isotermas de H_2 para confirmação, estudos na área de física utilizando DFT apontam a alta capacidade de quimissorção de H_2 do grafeno, principalmente no grafeno com defeitos, como o apresentado neste trabalho (BOUKHVALOV; KATSNELSON, 2008; DUPLOCK; SCHEFFLER; LINDAN, 2004).

Outro fator a ser considerado é que, devido à baixa densidade dos materiais, uma parte do catalisador 10La15Co/rGO foi arrastada nos últimos 3 pontos da isoterma e, por isso, os valores de adsorção são negativos e/ou descendentes. Todavia, esses pontos não prejudicaram a análise, já que a região atribuída à adsorção nos sítios metálicos não foi afetada.

Tabela 14 - Propriedades calculadas a partir da quimissorção de H_2 dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO.

Catalisador	H_2 total ($\mu\text{mol/g}_{Co}$)	H_2 quimissorvido ($\mu\text{mol/g}_{Co}$)	Razão H_2 quimissorvido* (%)	D (%)	Área metálica ($\text{m}^2/\text{g}_{cat}$)	Dp (nm)
15Co/rGO	734,3	695,0	94,6	9,61	56,92	9,84
10La15Co/rGO	265,6	232,0	87,4	3,21	19,14	24,32

* Razão entre H_2 quimissorvido e total

Através da Tabela 14, nota-se que o catalisador 15Co/rGO mostrou quimissorção de $695 \mu\text{mol } H_2/\text{g}_{Co}$, enquanto que o 10La15Co/rGO exibiu $232 \mu\text{mol } H_2/\text{g}_{Co}$. É possível inferir que a inserção do lantânio diminuiu a capacidade de adsorção dos sítios de cobalto, possivelmente, devido ao recobrimento das partículas pelo promotor. Os indícios de recobrimento já haviam sido notados e discutidos através da técnica de microscopia de transmissão.

Essa queda na capacidade de quimissorção refletiu-se nos cálculos de área metálica, dispersão (D) e diâmetro de partícula (Dp), havendo diminuição no valor das duas primeiras propriedades e, conseqüentemente, aumento da última.

Se forem comparados com a literatura, têm-se que os valores de H₂ quimissorvido para o 15Co/rGO foram muito superiores até mesmo aos valores de H₂ total obtidos para catalisadores de cobalto convencionais, suportados em Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ e MgO, em concentrações similares de metal ativo (REUEL; BARTHOLOMEW, 1984).

Comparado a catalisadores suportados em nanomateriais de carbono, observou-se que os valores de H₂ quimissorvido, no presente trabalho, também, foram muito superiores aos reportados para 15% Co/grafeno, 15% Co/NTC (DAVARI et al., 2014; KARIMI et al., 2015a) e 11% Co/ nanofibras de carbono (BEZEMER et al., 2006b), o que sugere que os sítios de Co do catalisador 15Co/rGO encontraram-se mais disponíveis e reduzidos para melhor adsorver o hidrogênio frente a catalisadores de mesma natureza.

Contudo, os resultados de dispersão mostraram-se mais baixos que os obtidos pelos referidos estudos e isso se deve ao fato de que todos eles empregaram a quantidade de H₂ total adsorvido e não apenas a quantidade de H₂ irreversivelmente adsorvido nos cálculos da dispersão metálica.

Já o diâmetro de partícula de cobalto calculado para o catalisador 15Co/rGO resultou em cerca de 10 nm, valor esse muito próximo ao obtido por DRX e MET e, também, aos valores da literatura (BEZEMER et al., 2004; KARIMI et al., 2015a; NAKHAEI POUR et al., 2014; YANG et al., 2014).

Para o catalisador promovido, no entanto, apesar dos resultados da quantidade de H₂ total e quimissorvido serem próximos aos das referências, a dispersão metálica é próxima ou inferior àquela obtida para os catalisadores de cobalto promovidos com lantânio suportados em alumina (HADDAD; CHEN; GOODWIN, 1996; ZENG et al., 2011).

Novamente, a aglomeração das partículas de lantânio sobre as partículas de cobalto parece ser o fator mais provável para descrever esse comportamento, pois a obstrução dos sítios metálicos impede a adsorção do H₂ e afeta diretamente os cálculos de dispersão e diâmetro de partícula, explicando a discrepância entre os valores obtidos nas análises de quimissorção de H₂ e DRX.

Em resumo, o catalisador 15Co/rGO apresentou grande capacidade de adsorver H₂, com quantidade de H₂ quimissorvido superior e dispersão equiparável ao que a literatura reporta

para materiais semelhantes. A promoção com lantânio afetou as propriedades do catalisador, já que o promotor encobriu, parcialmente, os sítios de cobalto.

6.5. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Nesta seção serão apresentados os resultados de reação com temperatura programada (TPSR- *Temperature-programmed surface Reaction*) realizada com o catalisador 15Co/rGO previamente à incorporação do promotor lantânio, com a finalidade de avaliar, em caráter preliminar, se o material possuía atividade para as reações propostas. Em seguida, os resultados de DRIFTS de ambos os catalisadores serão apresentados e discutidos. Por fim, os testes catalíticos na síntese de Fischer-Tropsch e na reação de deslocamento gás-água serão apresentados e analisados.

6.5.1. Reação com temperatura programada (TPSR)

Na Figura 39, são mostrados os perfis dos reagentes e produtos formados durante a reação a temperatura programada (TPSR). Através dessa análise foi possível obter resultados preliminares qualitativos da atividade do catalisador 15Co/rGO. O material foi, a priori, testado para síntese de Fischer-Tropsch.

Observou-se o consumo dos reagentes H₂ e CO através da queda de seus respectivos sinais, a 300 °C, e a continuidade dessa tendência com o aumento da temperatura.

Ao mesmo tempo, ocorre a formação de CO₂, H₂O e CH₄, também em aproximadamente 300 °C. São também visíveis leves alterações no sinal de H₂O e do CO após 400 °C, indicando concomitante consumo e produção. Há ainda uma ligeira formação de H₂O no início do procedimento, em torno de 75°C, provavelmente, devido à liberação da umidade presente no catalisador.

A formação de CH₄ e H₂O está diretamente ligada à ocorrência da reação de metanação (Equação 22) e, também, pode estar ligada ao encadeamento de hidrocarbonetos (Equação 23), evidenciando que o catalisador sintetizado possui atividade para a hidrogenação do CO.

Figura 39 - Sinais do espectrômetro de massas para os reagentes e produtos formados na análise de TPSR para o catalisador 15Co/rGO.

Condições: $m_{\text{cat}} = 0,050\text{g}$; vazão: $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; razão H_2/CO 2:1; pressão atmosférica.

A produção de CO_2 pode ser correlacionada à saída de funções orgânicas ainda remanescentes do processo de oxidação da síntese do suporte ou, então, à reação de deslocamento gás-água (Equação 23). A ocorrência dessa última, também, justificaria a leve oscilação no perfil da água e do monóxido de carbono.

Assim, pode-se inferir que o catalisador proposto apresentou indícios de atividade em temperaturas próximas de 300 °C, para ambas as reações estudadas. Embora a faixa de temperatura seja inadequada à síntese de Fischer-Tropsch de baixa temperatura, é importante ressaltar que o teste foi realizado a pressão atmosférica. Dessa maneira, um estudo mais aprofundado foi feito e apresentado nas seções subsequentes.

6.5.2. Espectroscopia de reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS)

6.5.2.1. Estudo da adsorção de CO

Em primeiro lugar, a adsorção de CO nos catalisadores foi analisada através da exposição dos mesmos a uma mistura de CO/argônio, em diversas condições de temperatura. Logo após os processos de adsorção, a câmara de análise foi limpa com argônio para avaliar as espécies que permaneceriam adsorvidas na superfície dos materiais. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 40 e na Figura 41.

Figura 40 - Espectros de DRIFTS da amostra 15Co/rGO a diversas temperaturas, após 15 min, em fluxo de 40 mL/min de 5% CO/argônio.

Detalhe superior direito: Espectros após limpeza com argônio por 5 min.

Figura 41 - Espectros de DRIFTS entre 1800 e 2250 cm^{-1} da amostra 10La15Co/rGO a diversas temperaturas, após 15 min, em fluxo de 40 mL/min de 5% CO/argônio.

Detalhe superior direito: Espectros após limpeza com argônio por 5 min.

Ambos os catalisadores apresentaram espectros similares entre si, bem como poucas diferenças com o aumento da temperatura. Foi possível identificar duas bandas proeminentes e largas, 2175 cm^{-1} e 2117 cm^{-1} . Ambas as bandas estão relacionadas ao CO fracamente adsorvido, sendo que o pico em 2175 cm^{-1} é referente ao CO adsorvido fracamente em Co^{2+} ou em outras espécies de cobalto catiônico ($\text{Co}^{\delta+}$) ou, então, ao CO, em forma gasosa livre (CAI et al., 2010; MENDES et al., 2006; ZHANG et al., 2003), enquanto que a banda em 2117 cm^{-1} pode ser relacionada ao CO ligado de forma linear, identificada em 2070 cm^{-1} (LAPIDUS et al., 1991).

É notável que, além das bandas mencionadas, não foram identificados outros complexos formados entre o CO e os sítios de cobalto, diferentemente do que era esperado, de acordo com a literatura. De acordo com os estudos de Zhang et al. (2003) e Cai et al. (2010), eram esperadas bandas em números de onda inferiores a 2000 cm^{-1} , principalmente entre 1980 e 1950 cm^{-1} , as quais corresponderiam às ligações em ponte do CO sobre as nanopartículas do metal.

Segundo Sun et al. (2003), o CO ligado em ponte no cobalto, além de ser mais estável, apresenta uma maior atividade na síntese de Fischer-Tropsch, já que a dissociação do monóxido de carbono, que faz parte do mecanismo de encadeamento, seria facilitada nessa configuração (FUJIMOTO; KAMEYAMA; KUNUGI, 1980). Contudo, segundo Fujimoto, Kameyama e Kunugi (1980), o CO linearmente ligado ao sítio metálico, também, possui atividade para hidrogenação.

Após a limpeza da câmara de DRIFTS com argônio, realizada para cada temperatura (detalhes superiores na Figura 40 e na Figura 41), os espectros coletados mostraram uma grande redução nas bandas identificadas no caso do catalisador 15Co/rGO e estas desaparecem por completo nos espectros do catalisador 10La15Co/rGO. Isso confirma que o CO estava, de fato, ligado fracamente ao cobalto e que a inserção de lantânio, além de recobrir as partículas e o metal ativo, pode ter prejudicado a interação eletrônica entre o cobalto e o CO.

Assim, as diferenças notadas entre os espectros de adsorção de CO dos catalisadores propostos e àqueles obtidos nos referidos estudos da literatura são devidos a alguns fatores. O primeiro deles é operacional, já que o tempo de exposição ao fluxo de CO utilizado nos estudos citados foi maior, variando de 2 a 10 h (FUJIMOTO; KAMEYAMA; KUNUGI, 1980; LAPIDUS et al., 1991), bem como o uso de CO puro (CAI et al., 2010), já que pressões parciais maiores de CO induziriam a ocorrência de bandas de CO mais diversas (SATO et al., 1984).

A segunda possibilidade deve-se a natureza da interação do cobalto e do grafeno, o que poderia afetar a interação eletrônica entre CO e cobalto. O cobalto, um metal de transição que possui camada d incompleta e é um ácido de Lewis, notadamente reage e forma complexos estáveis com moléculas com pares eletrônicos solitários, como é o caso do CO, quando em baixo estado de oxidação (DEROUANE; LUCAS, 1976).

Para compreender como as ligações CO-cobalto são formadas, é preciso detalhar como se dá a ligação C-O, do ponto de vista de sua distribuição eletrônica. A Figura 42 traz os orbitais moleculares do monóxido de carbono e é possível identificar o orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) e o orbital molecular não ocupado menos energético (LUMO - *last unoccupied molecular orbital*). Quando o CO se liga ao metal, além da ligação σ , há uma transferência de densidade eletrônica entre os orbitais HOMO e LUMO que interfere, diretamente, na força da ligação entre carbono e oxigênio do CO.

Figura 42 - Diagrama de energia dos orbitais moleculares do CO.

Fonte: Adaptado de Shapley (2010).

Em linhas gerais, os orbitais LUMO sobrepõem-se aos orbitais d do cobalto, promovendo a transferência de elétrons do metal para o CO. Esse efeito é chamado de retrodoação de elétrons. A doação σ e a retrodoação π são sinérgicas e reforçadas e, assim, a ligação metal-CO é forte e tem caráter de dupla ligação. No entanto, a ocorrência da retrodoação de elétrons aumenta a densidade eletrônica do LUMO, o que enfraquece a ligação carbono-oxigênio do CO (SCHMAL, 2011).

É justamente a retrodoação de elétrons do cobalto ao CO que, ao fragilizar a ligação C-O, diminui a ordem de ligação do monóxido e altera sua frequência de vibração para números de onda menores. Além disso, a magnitude do deslocamento depende do quanto os elétrons, transferidos do metal ao orbital antiligante do CO, modificam sua eletronegatividade (DEROUANE; LUCAS, 1976).

Dessa forma, é possível que interação eletrônica do cobalto com o grafeno esteja prejudicando a retrodoação de elétrons entre o metal e o CO e, por isso, não são observadas bandas em comprimentos de onda mais baixos. Embora não existam muitos estudos com partículas de cobalto em grafeno, estudos computacionais apontam que a interação das nanopartículas de metais de transição com o grafeno, principalmente o grafeno com defeitos,

leva a uma sobreposição dos orbitais π do grafeno com os orbitais d do metal, havendo transferência de carga do metal ao suporte e retrodoação de elétrons do grafeno ao metal (DING; TANG; STAR, 2013; SCHNEIDER; BENEDIKT; AUER, 2013).

Em resumo, os resultados de adsorção de CO sugerem que ambos os catalisadores adsorvem o CO de forma linear e fraca. Há indícios de que a interação eletrônica entre as nanopartículas de cobalto e grafeno esteja interferindo na transferência de elétrons entre o cobalto e o CO, impedindo a ocorrência ligação do tipo ponte e a consequente dissociação do monóxido de carbono.

6.5.2.2. Estudo de DRIFTS em fluxo de gás de síntese

Logo após o processo de TPD de CO, foi realizada a análise das amostras em fluxo de gás de síntese. De acordo com os resultados de TPSR, notou-se que o catalisador 15Co/rGO esboçou atividade catalítica em temperaturas próximas de 300 °C. Dessa forma, foram discutidos apenas os resultados de DRIFTS em fluxo de gás de síntese referentes às temperaturas de 200 e 250 °C. Os espectros para as demais temperaturas encontram-se no Apêndice D.

Na Figura 43 e na Figura 44, são mostrados os espectros de DRIFTS das amostras 15Co/rGO e 10La15Co/rGO, respectivamente. Já a Tabela 15 traz a identificação das bandas detectadas.

As bandas relativas ao CO, previamente discutidas na análise de TPD de CO, foram novamente identificadas em 2170 e 2100 cm^{-1} . A primeira, em 2170 cm^{-1} , foi atribuída ao CO ligado, fracamente, a sítios metálicos não reduzidos e ao CO em fase gasosa e a segunda, em 2100 cm^{-1} , foi correlacionada ao CO ligado, linearmente, aos sítios de cobalto metálico (CAI et al., 2010; MENDES et al., 2006).

Há um ligeiro deslocamento das bandas de CO para números de onda mais baixos em relação às aquelas identificadas em fluxo de CO puro. Sato et al. (1984) verificaram o mesmo comportamento das bandas de CO na presença de H_2 , pois a adsorção de H_2 nos sítios metálicos enfraqueceria a ligação C-O do monóxido de carbono por aumentar a densidade eletrônica nos sítios para a retrodoação de elétrons.

Figura 43 - Espectros de DRIFTS entre 3700-1000 cm^{-1} da amostra 15Co/rGO a 200 °C e 250 °C, após 15 minutos, em fluxo de gás de síntese.

Figura 44 - Espectros de DRIFTS entre 3700-1000 cm^{-1} da amostra 10La15Co/rGO a 200 °C e 250 °C, após 15 minutos, em fluxo de gás de síntese.

Tabela 15 - Espécies identificadas nos espectros de DRIFTS.

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligante	Número de onda (cm ⁻¹)	Ligante
1455	(C-H) δ_{ass}	2170	CO _{gas} /Fracamente ligado
1585	C-H	2355	CO ₂
2100	CO _{ads} linear	3015-3500	(O-H), (CH ₂) _v do CH ₄

A banda referente ao CO₂ foi identificada em 2355 cm⁻¹ e pode estar relacionada à ocorrência da reação de deslocamento gás-água (MENDES et al., 2006). Todavia, o comportamento da banda de CO₂ não é muito confiável, pois pode ser oriundo da decomposição do rGO e, também, pode ser residual nas câmaras de DRIFTS.

Também, foram identificadas bandas em 1455 e 1585 cm⁻¹, relacionadas à formação da ligação (CH₂)_n angular e à ligação C-H, as quais podem indicar a formação de cadeias carbônicas. Já a banda de perfil largo, que se inicia em 3015 cm⁻¹ e tem seu máximo em 3200 cm⁻¹, pode ser relacionada à ocorrência de água (O-H), devido à associação polimérica e, também, à ocorrência do (CH₂)_v do CH₄ (MENDES et al., 2006).

Os espectros para ambos os catalisadores mostraram perfis análogos e foi possível notar um ligeiro aumento da intensidade das bandas correlacionadas à formação de hidrocarbonetos com o aumento da temperatura.

Já o perfil do catalisador 10La15Co/rGO mostrou uma banda diferente do catalisador não promovido, em 1680 cm⁻¹, referente à ligação C=C, o que aponta para uma tendência à formação de olefinas (POWELL; SCOTT; SHEPPARD, 1972).

Apesar de apresentarem bandas que sugerem a formação de hidrocarbonetos, nota-se que a intensidade e complexidade das mesmas estão muito aquém do que foi reportado na literatura, em estudos semelhantes (CAI et al., 2010; DE SOUZA et al., 2007; MENDES et al., 2006).

Dessa forma, o efluente das análises de DRIFTS foi analisado, qualitativamente, por meio de espectroscopia de massas e os resultados estão sumarizados na Figura 45 e na Figura 46.

Figura 45 - Sinais do espectrômetro de massas dos reagentes e produtos formados na análise de DRIFTS para o catalisador 15Co/rGO a 200 °C e 250 °C.

Figura 46 - Sinais do espectrômetro de massas dos reagentes e produtos formados na análise de DRIFTS para o catalisador 10La15Co/rGO a 200 °C e 250 °C.

Dos espectros de ambos os catalisadores, foi possível verificar que as linhas correspondentes ao CO e ao H₂ mostram uma tendência de queda, indicando que há consumo dos reagentes.

Há também um aumento de intensidade nos perfis de água e do íon CH₃⁺, esse último correlacionado tanto ao CH₄ quanto aos demais hidrocarbonetos alifáticos, o que sugere a ocorrência da reação de Fischer-Tropsch e/ou da reação de metanação (Equações 22 e 23).

Já o perfil de produção de CO_2 é muito semelhante para ambos os catalisadores, apresentando uma tendência, discretamente, crescente com o aumento da temperatura. Contudo, é possível notar que, no início da reação a $200\text{ }^\circ\text{C}$, a linha do CO_2 oscila e aumenta, enquanto a linha da água diminui, o que sugere a ocorrência da reação deslocamento gás-água (Equação 23). Não foram observadas perturbações nas linhas do H_2 e CO , no mesmo período de tempo porque a concentração dos reagentes é muito alta e dificulta a observação de quaisquer oscilações.

Também foram identificados fragmentos de hidrocarbonetos de massas relacionados à formação de compostos alifáticos (C_4H_9) e olefínicos (C_3H_6 , C_4H_8 e C_5H_{10}), principalmente, a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Entretanto, é preciso cautela ao analisar esses dados, pois o espectrômetro de massas é muito sensível e a não observância de picos mais evidentes de encadeamento nos espectros de DRIFTS sugerem uma baixa tendência à produção de hidrocarbonetos nas temperaturas estudadas.

Assim, é possível inferir a partir dos espectros de DRIFTS que os catalisadores 15Co/rGO e $10\text{La}15\text{Co/rGO}$ apresentam tendência ao encadeamento evidenciados pela presença de bandas relacionadas a compostos C-H e aumento da intensidade da banda relacionada à água. Os resultados de espectrometria de massas, também, sugerem, além da formação de alcanos e alcenos, a ocorrência da reação de deslocamento gás-água.

6.5.3. Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

Tendo em vista os resultados obtidos, a avaliação catalítica dos catalisadores 15Co/rGO e $10\text{La}15\text{Co/rGO}$ foi realizada a $250\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura essa escolhida com base nos resultados do DRIFTS e na faixa de trabalho recomendada para síntese de Fischer-Tropsch de baixa temperatura (DRY, 2002).

O desempenho dos catalisadores foi avaliado na síntese de Fischer-Tropsch em termos de conversão de CO e os resultados obtidos são apresentados na Figura 47 e na Figura 48.

Figura 47 - Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador 15Co/rGO.

Condições reacionais: Redução a 450 °C em fluxo de H₂ puro 30 mL/min por 20 h
 Reação a 250 °C e 30 bar, WHSV = 9600 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, razão H₂:CO de 2:1 (molar), proporção de 90% gás de síntese e 10% de inerte (N₂).

De acordo com a Figura 47 e com a Figura 48, foi possível notar que ambos os catalisadores não esboçaram atividade significativa, apresentando uma média de conversões inferior a 2,5 % e sem grandes oscilações no perfil dentro do período de reação de 48 h. Também não foram identificados produtos, água ou hidrocarbonetos gasosos e líquidos, que poderiam sugerir a ocorrência da reação nas condições estudadas.

Para descartar a possibilidade de ser uma falha na unidade, foi realizado um teste com catalisador padrão e os resultados encontram-se no Apêndice E.

Diante de todos esses fatos, foi possível inferir que os catalisadores não apresentaram atividade para SFT, tendo em vista a não observância de quaisquer produtos, bem como devido às baixas conversões, as quais podem ser atribuídas a flutuações nos sistemas de medida.

Figura 48 - Conversão de CO em função do tempo de reação para o catalisador promovido 10La15Co/rGO.

Condições reacionais: Redução a 450 °C em fluxo de H₂ puro 30 mL/min por 20 h
 Reação a 250 °C e 30 bar, WHSV = 9600 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, razão H₂:CO de 2:1 (molar), proporção de 90% gás de síntese e 10% de inerte (N₂).

A fim de eliminar as dúvidas acerca da atividade na reação proposta, o catalisador não promovido 15Co/rGO, o qual apresentou maior disponibilidade de sítios ativos, de acordo com as caracterizações previamente discutidas, foi submetido a um teste de varredura de temperaturas na mesma condição de pressão e com vazão mais baixa. O catalisador foi avaliado no intervalo de 220 a 260 °C, mantendo a reação por cerca de 12 h em cada temperatura. O resultado obtido em termos de conversão de CO é apresentado na Figura 49.

Da Figura 49, nota-se que a tendência a conversões próximas de zero foi mantida. As oscilações ao longo do teste foram atribuídas às baixas vazões empregadas, tendo em vista que os controladores de fluxo foram utilizados em vazão mínima.

Karimi et al. (2015a) utilizaram condições similares no teste do catalisador 15% Co/grafeno (220 °C e 18 bar) e obtiveram conversões de CO acima de 70%, após 48 h de reação, e 85%, nas primeiras 12 h, em discordância com os resultados obtidos neste trabalho. Outros estudos, utilizando cobalto suportado em nanomateriais de carbono, também mostraram bom desempenho catalítico (BEZEMER et al., 2006a; TAVASOLI et al., 2008).

Figura 49 - Conversão de CO em função do tempo para o catalisador 15Co/rGO em várias temperaturas.

Condições reacionais: Redução a 450 °C em fluxo de H₂ puro 30 mL/min por 20 h
 Reação a 30 bar, WHSV = 6295 cm³.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, razão H₂:CO de 2:1 (molar), proporção de 85% gás de síntese e 15% de inerte (N₂).

É importante notar que, embora tenha obtido bons resultados de conversão, o trabalho de Karimi et al. (2015a) apresentou as caracterizações do grafeno utilizado como suporte em seu estudo e as características morfológicas e texturais são muito distintas do grafeno obtido neste trabalho. Por exemplo, o difratograma do grafeno utilizado apresenta perfil similar ao do grafite e é também muito semelhante ao que foi reportado para nanofibras de carbono (BEZEMER et al., 2004), o que resultaria em uma interação cobalto-grafeno completamente diferente da observada nos catalisadores sintetizados no presente trabalho.

Assim, tendo em vista que as análises de caracterização mostraram que os sítios ativos dos catalisadores sintetizados estão expostos e as nanopartículas foram devidamente ancoradas na superfície do grafeno, questionaram-se os motivos pelos quais os materiais não apresentaram o desempenho catalítico esperado.

Uma das hipóteses seria justamente a modificação eletrônica do cobalto, conforme discutido nas análises de adsorção de CO por DRIFTS, o que impediria a dissociação do CO e, consequentemente, a ocorrência da reação.

Outra possibilidade seria a desativação imediata dos catalisadores como, por exemplo, por formação de coque, ou por alguma mudança estrutural devido à exposição às condições de reação.

Portanto, foram realizadas análises de caracterização pós-reação no catalisador 15Co/rGO para identificar a ocorrência de desativação e/ou alterações estruturais que possam justificar a baixa atividade na hidrogenação do CO.

6.5.3.1. Caracterização pós-reação de SFT

O catalisador 15Co/rGO utilizado na síntese de Fischer-Tropsch a 250 °C foi avaliado por meio das análises de espectroscopia Raman e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificar se houve formação de coque ou alteração estrutural e quais as espécies adsorvidas na superfície do material. Os resultados obtidos para a espectroscopia Raman são apresentados na Figura 50.

Através da análise, nota-se que o espectro Raman do catalisador utilizado não mostrou alterações significativas, quando comparado ao catalisador fresco. Notou-se, apenas, uma diminuição na intensidade do pico atribuído ao Co_3O_4 , provavelmente, devido à redução parcial do óxido durante a etapa de redução do catalisador e também pelo contato com o H_2 do gás de síntese, por longos períodos.

A razão D/G do catalisador utilizado foi calculada e resultou em 0,82, valor muito próximo ao obtido para o catalisador fresco (0,87). O aumento relativo da banda G pode ser atribuído à aglomeração das folhas de grafeno, após a exposição do catalisador a aquecimento e pressão. Contudo, os resultados não indicam a formação de coque na superfície do catalisador ou de qualquer outra alteração estrutural significativa.

Figura 50 - Espectros Raman do catalisador 15Co/rGO fresco e após a síntese de Fischer-Tropsch a 250 °C.

Os espectros de FTIR do catalisador 15Co/rGO fresco e utilizado são apresentados na Figura 51.

Nota-se que, após o uso na síntese de Fischer-Tropsch, o catalisador apresentou bandas bem definidas em 2920 e 2840 cm⁻¹, relacionadas às ligações correspondentes ao $\nu_{\text{ass}}\text{CH}_3$ e ao $\delta\text{CH}_2 + \nu\text{OCO}_{\text{ass}}$, respectivamente (CAI et al., 2010; XU et al., 2012). A presença dessas bandas é relacionada a compostos C-H alifáticos e formatos (HCOO⁻), os quais podem ser atribuídos à formação de intermediários das reações de SFT e de deslocamento gás-água (XU et al., 2012). As outras bandas, também, foram identificadas como referentes à água (-OH em 3300 cm⁻¹ e C-OH em 1100 cm⁻¹), C=C (1650 cm⁻¹) e CH₂ (1450 cm⁻¹) (TAGHAVI et al., 2019).

Figura 51 - Espectros de FTIR do catalisador 15Co/rGO fresco e após a síntese de Fischer-Tropsch a 250 °C.

Portanto, os resultados de caracterização pós-reação indicaram que não houve alteração estrutural ou deposição de coque sobre o catalisador. O aparecimento de bandas de FTIR relativas à formação de alcanos sugere que a síntese de Fischer-Tropsch pode ocorrer sobre o catalisador proposto. Entretanto, diante dos resultados de conversão de CO e DRIFTS, pode-se concluir que a atividade para SFT é muito baixa, provavelmente, devido à modificação eletrônica do cobalto pela interação com o grafeno. Assim, para confirmar essa hipótese seriam necessárias mais análises, como XANES/EXAFES, para compreender como o estado de oxidação do cobalto varia e como se dá a influência do grafeno durante a síntese de Fischer-Tropsch.

6.5.4. Reação de deslocamento gás-água (WGSR)

Os testes catalíticos para a reação de deslocamento gás-água foram realizados, em amplo intervalo de temperaturas, de 200 a 450 °C, para identificar se os catalisadores 15Co/rGO e 10La5Co/rGO são aplicáveis ao uso em baixas e/ou em altas temperaturas.

Os resultados de atividade catalítica são apresentados em termos de conversão de CO na Figura 52 e de rendimento de H_2 (Y_{H_2}) na Figura 53.

Figura 52 - Conversão de CO em função da temperatura para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO em várias temperaturas.

Condições reacionais: Redução a 450 °C em fluxo de H_2 puro 30 mL/min por 1 h
 Reação a 1,01 bar, $WHSV = 76363 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Vazões: $CO = 7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $N_2 = 45,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $H_2O = 17,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. As linhas não tem significado físico e são apenas um guia para a interpretação dos dados.

Da Figura 52, é possível notar que ambos os catalisadores apresentaram perfis de conversão similares. Observou-se que, na região de WGS de baixa temperatura, de 200 a 300 °C, a conversão de CO obtida está entre 14 e 34% para o 15Co/rGO e, entre 13 e 44%, para o 10La15Co/rGO. Entre as temperaturas de 300 e 350 °C, os perfis de conversão mostraram uma inflexão abrupta e, entre 375 e 450 °C, as conversões de CO foram próximas ao equilíbrio termodinâmico (de 96,5 a 92,1 %).

Figura 53 - Rendimento de H_2 em função da temperatura para os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO em várias temperaturas.

Condições reacionais: Redução a 450 °C em fluxo de H_2 puro 30 mL/min por 1 h
 Reação a 1,01 bar, WHSV = 76363 $cm^3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$, Vazões: CO = 7 mL.min⁻¹, N_2 = 45,5 mL.min⁻¹, H_2O = 17,5 mL.min⁻¹. As linhas não tem significado físico e são apenas um guia para a interpretação dos dados.

Os rendimentos de hidrogênio obtidos, por sua vez, apresentaram perfis similares aos de conversão, conforme esperado. Nas regiões de WGS de alta temperatura, os valores de Y_{H_2} foram muito próximos ao equilíbrio e os valores absolutos acompanham os valores de conversão, sugerindo que, entre 375 e 450 °C, a reação predominante é a de WGS e que não ocorrem reações paralelas. Por esses motivos, os catalisadores propostos são promissores na aplicação em *shift* de alta temperatura.

Em contrapartida, na região de WGS de baixa temperatura, principalmente a 200-225 °C, o rendimento de H_2 é, praticamente, nulo frente a conversão de CO de 15%, denotando que o CO pode ter sido convertido a outro produto através de uma reação paralela.

Para compreender melhor a distribuição de produtos e o mecanismo envolvido nas diferentes regiões de operação, foram sumarizados os dados de conversão, seletividades e rendimento de H_2 para os materiais estudados e são apresentados na Tabela 16. Os valores de seletividade, também, são plotados na Figura 54 e na Figura 55 para identificar as tendências de formação de produtos (H_2 , CO_2 e CH_4).

Tabela 16 - Resultados de atividade catalítica na reação de WGS dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO a diferentes temperaturas.

Catalisador	Temperatura (°C)	X_{CO} (%)	Y_{H2} (%)	S_{H2} (%)	S_{CO2} (%)	S_{CH4} (%)	Razão H₂/CO (saída)
15Co/rGO	200	14	1	31	56	13	0,01
	225	16	2	42	51	7	0,02
	250	17	4	49	48	3	0,05
	275	23	10	51	47	2	0,11
	300	34	23	53	46	1	0,35
	325	49	42	53	46	0	0,83
	350	75	72	53	46	0	3,11
	375	88	86	53	46	0	7,15
	400	91	88	54	46	0	9,93
	425	90	89	54	46	0	8,50
	450	93	91	53	46	0	14,13
10La15Co/rGO	200	13	1	50	50	0	0,01
	225	13	2	52	48	0	0,02
	250	16	6	54	46	0	0,08
	275	24	14	54	47	0	0,19
	300	44	41	54	46	0	0,65
	325	77	67	53	47	0	3,03
	350	78	77	54	46	0	3,39
	375	89	82	54	46	0	7,64
	400	91	84	54	46	0	8,94
	425	94	87	53	47	0	14,07
	450	95	86	54	46	0	19,03

Figura 54 - Seletividades para os produtos da reação de WGS do catalisador 15Co/rGO em diferentes temperaturas.

Figura 55 - Seletividades para os produtos da reação de WGS do catalisador 10La15Co/rGO em diferentes temperaturas.

Através da Tabela 16 e dos gráficos de seletividade plotados na Figura 54 e na Figura 55, foi possível identificar algumas diferenças no desempenho catalítico dos materiais estudados, bem como as tendências na formação dos produtos.

Nota-se que, para o catalisador 15Co/rGO, há uma pequena produção de metano a temperaturas mais baixas e que, com o aumento da temperatura, a seletividade para a produção de H₂ aumenta enquanto a produção de metano é cessada. A seletividade para CO₂ também segue a queda observada no perfil do metano e, após 300 °C, estabiliza em níveis próximos aos do H₂. A formação de CO₂, a temperaturas mais baixas, pode ser atribuída, também, à metanação, conforme as Equações 24 e 25 (LEE et al., 2013).

Já no caso do catalisador promovido 10La15Co/rGO, não foi identificada produção de metano e o perfil de seletividade dos produtos principais, H₂ e CO₂, pouco sofreu modificação, após 250 °C, sugerindo que a presença do lantânio pode ter efeito de supressão da metanação.

É importante ressaltar a razão H₂/CO na corrente de saída do reator foi mais alta para o catalisador promovido com lantânio e que a concentração final de CO na corrente de saída, a 450 °C, para o 15Co/rGO foi de 0,8%, enquanto que para o 10La15Co/rGO foi 0,5%, valores esses comparáveis aos obtidos após dois estágios de WGS (PAL et al., 2018).

Assim, pode-se inferir que os catalisadores propostos apresentaram bom desempenho geral na geração de H₂ e na supressão da formação de CH₄. O desempenho, ligeiramente, superior do catalisador promovido pode ser devido às vacâncias de oxigênio e à típicas do óxido de lantânio que atuam, diretamente, no mecanismo redox da reação, favorecendo-a, como já foi extensivamente estudado no caso da céria para WGS (MALUF et al., 2012; WANG et al., 2011).

Comparando os resultados com o reportado na literatura para catalisadores para WGS de alta temperatura, as conversões de CO dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO

foram superiores a do catalisador comercial de Fe-Cr (60 %) e a catalisadores de Fe-Cr-Cu (até 70 %), em condições de reação similares (MESHKANI; REZAEI, 2015).

Também, pode-se comparar o desempenho para WGS de baixa temperatura com catalisadores de Ni suportados em grafeno e promovidos com óxido de cério, com conversões que vão de 5 a 30%, a 250 °C (DONGIL et al., 2015). Contudo, Dongil e colaboradores (2015) utilizaram uma razão H_2O/CO alta, no valor de 19,2, e é estabelecido que o excesso de vapor favorece a conversão de CO (LEE et al., 2013). Portanto, seriam necessários testes com outras qualidades de alimentação para descartar a aplicação a baixas temperaturas.

6.5.5. Considerações Finais

Comparando o desempenho catalítico dos catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO nas reações estudadas, questionou-se o motivo pelo qual os mesmos mostraram atividade não significativa na síntese de Fischer-Tropsch e bom desempenho catalítico na reação de deslocamento gás-água, já que catalisadores de cobalto costumam apresentar o comportamento contrário, mesmo suportado em diferentes materiais (KARIMI et al., 2015a; KHODAKOV; CHU; FONGARLAND, 2007).

A partir dos resultados obtidos na análise de adsorção de CO, utilizando a técnica de DRIFTS, concluiu-se que o monóxido de carbono se ligava aos sítios de cobalto de fracamente, devido à observância de suas respectivas bandas de infravermelho em números de onda superiores a 2100 cm^{-1} .

Tal comportamento foi atribuído à interação eletrônica do cobalto com o grafeno, o que impediria a retrodoação de elétrons do cobalto ao CO, evitando a dissociação do mesmo e, conseqüentemente, prejudicando sua atividade na SFT. Essa interação Co-grafeno não foi observada nos estudos descritos no capítulo de Revisão Bibliográfica, pois o grafeno utilizado em trabalhos anteriores possuía muitas camadas e estrutura duvidosa e, por conseguinte, uma condutividade eletrônica distinta e provavelmente muito inferior ao suporte sintetizado neste trabalho.

No entanto, para a reação de WGS, uma fraca adsorção das moléculas de CO é desejável, pois os mecanismos de reação descritos na literatura não dependem da dissociação do CO (NEWSOME, 1980). Além disso, na caracterização pós-reação de SFT do catalisador 15Co/rGO, através da técnica de infravermelho, detectou-se a presença do modo vibracional

do formato (HCOO^-), que é tido como um importante intermediário de reação em WGS (NEWSOME, 1980; XU et al., 2012).

Logo, os resultados de TPSR sugerem que é possível, que durante a SFT, a água formada tenha reagido com CO e ocorrido a reação de *shift* direta e/ou reversa, prejudicando a síntese de Fischer-Tropsch tanto pela ocupação dos sítios metálicos quanto pela mudança na proporção $\text{H}_2\text{:CO}$, explicando a baixa atividade e conversões de CO observadas.

Assim, levando em consideração todos os fatores mencionados e os testes catalíticos para a reação WGS, deduz-se que a interação eletrônica Co-grafeno favorece a ocorrência da reação deslocamento gás-água e desfavorece a síntese de Fischer-Tropsch. A partir disso, sugere-se uma análise de DRIFTS, em condições de WGS, para confirmar o mecanismo envolvido, bem como análises que permitam a verificação do estado eletrônico do cobalto e sua interação com o grafeno em reações *in situ*, como XAS e XPS *in situ*.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto um método de síntese de grafeno com poucas camadas e de forma menos poluente e empregando recursos de um laboratório químico padrão. Também foi proposto o desenvolvimento de dois catalisadores, 15Co/rGO e 10La15Co/rGO para a produção de hidrocarbonetos e hidrogênio.

Foi possível confirmar o sucesso da síntese de grafeno proposta, pois essa foi reprodutível e o suporte sintetizado apresentou características texturais e morfológicas esperadas para um grafeno de alta qualidade, conforme comparação com diversos métodos de síntese presentes na literatura.

As sínteses dos catalisadores, também, foram bem sucedidas, tendo em vista que as modificações propostas no método de deposição-precipitação permitiram a incorporação das nanopartículas metálicas sem que houvesse aglomeração significativa das folhas de grafeno. As técnicas de caracterização quanto à estrutura do material confirmaram que o grafeno permaneceu preservado e que as partículas metálicas foram bem dispersas em sua superfície.

As análises de TPD de CO, em câmara de DRIFTS, permitiram observar a fraca adsorção do CO sobre o cobalto suportado, devido, provavelmente, pela não ocorrência do fenômeno de retrodoação de elétrons do cobalto ao monóxido de carbono devido à interação eletrônica Co-rGO. Por conseguinte, a análise de DRIFTS com reação com gás de síntese, em câmara fechada, apontou indícios da formação de hidrocarbonetos identificados através de espectrometria de massa, ainda que em baixa quantidade. Foi, também, identificada a ocorrência da reação de deslocamento gás-água, que já havia sido sugerida através da análise preliminar de TPSR do catalisador 15Co/rGO.

Por sua vez, os testes catalíticos na síntese de Fischer-Tropsch, em alta pressão, resultaram em baixas conversões de CO, sem formação de produtos. A caracterização pós-reação indicou a formação de espécies intermediárias tanto da reação de SFT quanto da reação de WGS, sugerindo que ambas as reações ocorrem e competem, prejudicando o desempenho dos catalisadores estudados na produção de hidrocarbonetos

Por fim, foi realizada a avaliação catalítica na reação de WGS foi feita e os catalisadores foram ativos para a reação, principalmente na região de *shift* de alta temperatura, atingindo conversões de CO e rendimentos de H₂ próximos aos do equilíbrio. A adição de La mostrou ser eficaz na supressão da formação de CH₄ e na obtenção de uma baixa concentração de CO na corrente de saída do reator. Assim, os catalisadores 15Co/rGO e 10La15Co/rGO mostraram-se promissores para a geração de H₂.

7.2.SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Levando em consideração o bom desempenho do método de síntese proposto, o estudo de aumento de escala é recomendado.

Para trabalhos futuros, sugere-se um estudo mais aprofundado da interação eletrônica entre o cobalto e o grafeno, através de técnicas como espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) dos catalisadores reduzidos, com a finalidade de determinar as distâncias interatômicas, os estados de oxidação e números de coordenação dos metais.

Também, são sugeridos testes de estabilidade, com duração de muitas horas, e variação nas concentrações de reagentes na reação WGS para explorar o potencial dos catalisadores e determinar a aplicabilidade a baixas temperaturas. Além disso, o teste em DRIFTS na reação de WGS é, fortemente, recomendado para a determinação do mecanismo para os catalisadores propostos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K.; BAK HANSEN, J. H.; CHRISTENSEN, T. S.; DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, P. S.; STUB NIELSEN, C.; WINTER MADSEN, S. E. L.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Technologies for large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1–2, p. 379–387, 2001.

ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: Travails and triumphs. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 345–367, 1996.

ANDONOVIC, B.; TEMKOV, M.; ADEMI, A.; PETROVSKI, A.; GROZDANOV, A.; PAUNOVIĆ, P.; DIMITROV, A. Laue functions model vs scherrer equation in determination of graphene layers number on the ground of XRD data. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 49, n. 6, p. 545–550, 2014.

ASHOK, J.; WAI, M. H.; KAWI, S. Nickel-based Catalysts for High-temperature Water Gas Shift Reaction-Methane Suppression. **ChemCatChem**, v. 10, n. 18, p. 3927–3942, 2018.

AZZAM, K. G.; BABICH, I. V.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Single stage water gas shift conversion over Pt/TiO₂-Problem of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, n. 1–2, p. 66–71, 2008.

BARTHOLOMEW, C. H. The Stoichiometries of H₂ and CO Adsorptions Support and Preparation on Cobalt : Effects of. v. 77, p. 63–77, 1984.

BARTHOLOMEW, C. H. Recent technological developments in Fischer-Tropsch catalysis. **Catalysis Letters**, v. 7, n. 1–4, p. 303–315, 1990.

BARTHOLOMEW, C. H. Chapter 5 Recent Developments in Fischer-Tropsch Catalysis. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 64p. 158–224.

BEZEMER, G.; RADSTAKE, P.; KOOT, V.; VANDILLEN, A.; GEUS, J.; DEJONG, K. Preparation of Fischer–Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation. **Journal of Catalysis**, v. 237, n. 2, p. 291–302, 25 jan. 2006a.

BEZEMER, G. L.; VAN LAAK, A.; VAN DILLEN, A. J.; DE JONG, K. P. Cobalt supported on carbon nanofibers - a promising novel Fischer-Tropsch catalyst. **Natural Gas Conversion Vii**, v. 147, p. 259–264, 2004.

BEZEMER, G. L.; BITTER, J. H.; KUIPERS, H. P. C. E.; OOSTERBEEK, H.; HOLEWIJN, J. E.; XU, X.; KAPTEIJN, F.; VAN DIJLEN, A. J.; DE JONG, K. P. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 12, p. 3956–3964, 2006b.

BOUDJEMAA, A.; DANIEL, C.; MIRODATOS, C.; TRARI, M.; AUROUX, A.; BOUARAB, R. In situ DRIFTS studies of high-temperature water-gas shift reaction on chromium-free iron oxide catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 14, n. 6, p. 534–538, 2011.

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Chemical functionalization of graphene with defects. **Nano Letters**, v. 8, n. 12, p. 4374–4379, 2008.

BRABANT, C.; KHODAKOV, A.; GRIBOVAL-CONSTANT, A. Promotion par le lanthane des catalyseurs à base de cobalt pour la réaction Fischer–Tropsch. **Comptes Rendus Chimie**, v. 20, n. 1, p. 40–46, 2017.

BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, n. 1859, p. 249–259, 1859.

BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J.; GRAHAM, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, n. 1–2, p. 107–114, 1998.

BURNS, D. T.; PICCARDI, G.; SABBATINI, L. Some people and places important in the history of analytical chemistry in Italy. **Microchimica Acta**, v. 160, n. 1–2, p. 57–87, 2008.

CAI, Z.; LI, J.; LIEW, K.; HU, J. Effect of La₂O₃-dopping on the Al₂O₃ supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 330, n. 1–2, p. 10–17, 2010.

CIAMBELLI, P.; PALMA, V.; PALO, E.; GALUSZKA, J. Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes. **Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes**, 2011.

CLAEYS, M.; VAN STEEN, E. Basic studies. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier B.V., 2004. v. 152p. 601–680.

CORDEIRO, G. L.; OLIVEIRA, R. R.; FERREIRA, N. A. M.; XAVIER, G. L.; YOSHITO, W. K.; LIMA, N. B.; LAZAR, D. R. R.; USSUI, V. **Síntese química e caracterização de grafeno**. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...**Aracaju: 2015

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. v. 13

DA SILVA, M. D. **Estudo de catalisadores nanoestruturados para carboxilação de metano com CO₂ para a produção de produtos de alto valor agregado**. Universidade de São Paulo, 2017.

DA SILVA, M. D.; SCHMAL, M.; GUARDANI, R. Syntheses and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles on Graphene Sheets: Adsorption-Reaction In Situ DRIFTS of Methane and CO₂. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 11, p. 3413–3430, 2018.

DAVARI, M.; KARIMI, S.; TAVASOLI, A.; KARIMI, A. Enhancement of activity, selectivity and stability of CNTs-supported cobalt catalyst in Fischer-Tropsch via CNTs functionalization. **Applied Catalysis A: General**, v. 485, p. 133–142, 2014.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Relationship between iron catalyst composition and process variables. **Catalysis Today**, v. 84, n. 1–2, p. 83–98, 2003.

DE NOLF, W.; JAROSZEWICZ, J.; TERZANO, R.; LIND, O. C.; SALBU, B.; VEKEMANS, B.; JANSSENS, K.; FALKENBERG, G. Possibilities and limitations of synchrotron X-ray powder diffraction with double crystal and double multilayer monochromators for microscopic speciation studies. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 8, p. 775–781, 2009.

DE SOUZA, C. D.; CESAR, D. V.; MARCHETTI, S. G.; SCHMAL, M. Fischer-Tropsch Synthesis on Pd-Co / Nb₂O₅. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 147, p. 147–152, 2007.

DEROUANE, E. G.; LUCAS, A. A. (EDS.). **Electronic Structure and Reactivity of Metal Surfaces**. 1. ed. Nova York: Springer, 1976.

DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. **ACS Nano**, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014.

DING, M.; TANG, Y.; STAR, A. Understanding interfaces in metal-graphitic hybrid nanostructures. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 147–160, 2013.

DIPLAS, S.; NORBY, T. E.; LØVVIK, O. M.; GUNNÆS, A. E.; HADIDI, K.; SUNDING, M. F. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 184, n. 7, p. 399–409, 2011.

DONGIL, A. B.; PASTOR-PÉREZ, L.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; REYES, P. Promoter effect of sodium in graphene-supported Ni and Ni-CeO₂ catalyst for the low-temperature WGS reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 98–104, 2015.

DONGIL, A. B.; PASTOR-PÉREZ, L.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Carbon nanotube-supported Ni-CeO₂ catalysts. Effect of the support on the catalytic performance in the low-temperature WGS reaction. **Carbon**, v. 101, p. 296–304, 2016.

DOS SANTOS, O. A. A. **Síntese de Fischer-Tropsch em Catalisadores de Ferro**. Universidade de Campinas, 1986.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950–2000. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3–4, p. 227–241, jan. 2002.

DRY, M. E. Chemical Concepts Used for Engineering Purposes. In: **Fischer-Tropsch Technology**. Elsevier B.V., 2004a. v. 152p. 196–257.

DRY, M. E. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1–2, p. 1–3, 2004b.

DRY, M. E. **Fischer-Tropsch Synthesis - Industrial** Jon Wiley & Sons, , 2010. (Nota técnica).

DU, Q.; ZHENG, M.; ZHANG, L.; WANG, Y.; CHEN, J.; XUE, L.; DAI, W.; JI, G.; CAO, J. Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3897–3903, 2010.

DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W.; BOUDART, M. Principles of Heterogeneous Catalysis. In: **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

DUPLOCK, E. J.; SCHEFFLER, M.; LINDAN, P. J. D. Hallmark of perfect graphene. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 22, p. 1–4, 2004.

EDSON, F.; FARIAS, M. **Produção de Hidrocarbonetos através da Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe / K** Produção de Hidrocarbonetos através da Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe / K. Universidade Federal do Ceará, 2007.

FARRAUTO, R.; HWANG, S.; SHORE, L.; RUETTINGER, W.; LAMPERT, J.; GIROUX, T.; LIU, Y.; ILINICH, O. New Material Needs for Hydrocarbon Fuel Processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 1–27, 2003.

FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **Journal of Physical Chemistry C**, 2010.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FU, T.; HUANG, C.; LV, J.; LI, Z. Fuel production through Fischer-Tropsch synthesis on carbon nanotubes supported Co catalyst prepared by plasma. **Fuel**, v. 121, p. 225–231, 2014.

FUJIMOTO, K.; KAMEYAMA, M.; KUNUGI, T. Hydrogenation of adsorbed carbon monoxide on supported platinum group metals. **Journal of Catalysis**, v. 61, n. 1, p. 7–14, 1980.

GARCIA, S. R. **Catalisadores de Co/Al₂O₃ para reforma a vapor do etanol: Estudo do efeito do método de preparação**. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

GAUTAM, J.; THANH, T. D.; MAITI, K.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Highly efficient electrocatalyst of N-doped graphene-encapsulated cobalt-iron carbides towards oxygen reduction reaction. **Carbon**, v. 137, p. 358–367, 2018.

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

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nat. Mater.**, p. 183–191, 2007b.

GEORGAKILAS, V.; PERMAN, J. A.; TUCEK, J.; ZBORIL, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 4744–4822, 2015.

GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; SOLI, P.; TASCO, J. M. D. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 6426–6432, 2010.

GUIMARÃES, L. DOS S. Geopolítica da Energia. **FGV Energia**, 2016.

GUO, H.; WANG, X.; QIAN, Q.; WANG, F.; XIA, X. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. **ACS Nano**, v. 3, n. 9, p. 2653–2659, 2009.

GUPTA, B.; KUMAR, N.; PANDA, K.; KANAN, V.; JOSHI, S.; VISOLY-FISHER, I. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication. **Scientific Reports**, v. 7, p. 1–14, 2017.

HADDAD, G. J.; CHEN, B.; GOODWIN, J. G. Effect of La 3 + Promotion of Co / SiO 2 on CO Hydrogenation. v. 281, n. 0185, p. 274–281, 1996.

HAJJAR, Z.; DOROUDIAN RAD, M.; SOLTANALI, S. Novel Co/graphene oxide and Co/nanoporous graphene catalysts for Fischer–Tropsch reaction. **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, n. 3, p. 1341–1353, 2017.

HILMEN, A. M.; SCHANKE, D.; HOLMEN, A. TPR study of the mechanism of rhenium promotion of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Catalysis Letters**, v. 38, n. 3–4, p. 143–147, 1996.

HONTORIA-LUCAS, C.; LÓPEZ-PEINADO, A. J.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. DE D.; ROJAS-CERVANTES, M. L.; MARTÍN-ARANDA, R. M. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1585–1592, 1995.

HUH, S. H. Thermal Reduction of Graphene Oxide. **Physics and Applications of Graphene - Experiments**, p. 73–90, 2011.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, n. 1937, p. 1339, 1958.

HUTCHINGS, G. J.; COPPERTHWAITET, R. G.; GOTTSCHALK, F. M.; HUNTER, R.; MELLOR, J.; ORCHARD, S. W.; SANGIORGIO, T. A comparative evaluation of cobalt chromium oxide, cobalt manganese oxide, and copper manganese oxide as catalysts for the water-gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, v. 137, n. 2, p. 408–422, 1992.

IJIMA, S. Carbon nanotubes: Past, present, and future. **Physica B: Condensed Matter**, v. 323, n. 1–4, p. 1–5, 2002.

IUPAC. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

JOHNSTON, P.; JOYNER, R. W. Structure-Function Relationships in Heterogeneous Catalysis: The Embedded Surface Molecule Approach and Its Applications. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 75, n. C, p. 165–180, 1993.

JOUNG, D.; SINGH, V.; PARK, S.; SCHULTE, A.; SEAL, S.; KHONDAKER, S. I. Anchoring ceria nanoparticles on reduced graphene oxide and their electronic transport properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 50, p. 24494–24500, 2011.

JULKAPLI, N. M.; BAGHERI, S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 2, p. 948–979, 2015.

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

KARIMI, S.; TAVASOLI, A.; MORTAZAVI, Y.; KARIMI, A. Cobalt supported on Graphene - A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 499, p. 188–196, 2015a.

KARIMI, S.; TAVASOLI, A.; MORTAZAVI, Y.; KARIMI, A. Enhancement of cobalt catalyst stability in Fischer-Tropsch synthesis using graphene nanosheets as catalyst support. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, p. 713–722, 2015b.

KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. **Materials Today**, v. 10, n. 1–2, p. 20–27, 2007.

KHODAKOV, A. Y.; CHU, W.; FONGARLAND, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. **American Chemical Society**, v. 107, n. 5, p. 1692–1744, 2007.

LADEBECK, J.; KOCHLOEFL, K. Cr-free iron-catalysts for water-gas shift reaction. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 91, n. C, p. 1079–1083, 1995.

LAPIDUS, A.; KRYLOVA, A.; KAZANSKII, V.; BOROVKOV, V.; ZAITSEV, A.; RATHOUSKY, J.; ZUKAL, A.; JANČÁLKOVÁ, M. Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen on impregnated cobalt catalysts. Part I. Physico-chemical properties of 10% cobalt/alumina and 10% cobalt/silica. **Applied Catalysis**, v. 73, n. 1, p. 65–81, 1991.

LARCIPRETE, R.; FABRIS, S.; SUN, T.; LACOVIG, P.; BARALDI, A.; LIZZIT, S. Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 43, p. 17315–17321, 2011.

LEDFORD, J. S.; HOUALLA, M.; PETRAKIS, L.; HERCULES, D. M. Influence of lanthanum oxide on the surface structure and co hydrogenation activity of supported cobalt catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 31, n. C, p. 433–442, 1987.

LEE, D. W.; LEE, M. S.; LEE, J. Y.; KIM, S.; EOM, H. J.; MOON, D. J.; LEE, K. Y. The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shift reactions. **Catalysis Today**, v. 210, p. 2–9, 2013.

LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.

LI, Y.; QIU, W.; QIN, F.; FANG, H.; HADJIEV, V. G.; LITVINOV, D.; BAO, J. Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 8, p. 4511–4516, 2016.

LUO, J.; KIM, J.; HUANG, J. Material processing of chemically modified graphene: Some challenges and solutions. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 10, p. 2225–2234, 2013.

LUO, M.; LI, H. The effect of different solvents on graphene supported cobalt Fischer-Tropsch catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 124, n. 1, p. 279–291, 2018.

MACHADO, B. F.; SERP, P. Graphene-based materials for catalysis. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 1, p. 54–75, 2012.

MALUF, S. S.; NASCENTE, P. A. P.; AFONSO, C. R. M.; ASSAF, E. M. Study of La_{2-x}Ca_xCuO₄ perovskites for the low temperature water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 85–93, 2012.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A. S.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Correction to Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 12, n. 2, p. 2078–2078, 2018.

MCALLISTER, M. J.; LI, J.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; HERRERA-ALONSO, O. M.; MILIUS, D. L.; CAR, R.; PRUD, R. K.; AKSAY, I. A. Expansion of Graphite. **Chem. Mater**, v. 19, n. 4, p. 4396–4404, 2007.

MENDES, D.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M.; IULIANELLI, A.; SOUSA, J. M.; BASILE, A. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors – a review. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 5, n. 17, p. 111–137, 2010.

MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A. C.; NORONHA, F. B.; SOUZA, C. D. D.; CESAR, D. V.; FREUND, H. J.; SCHMAL, M. Fischer-tropsch synthesis on anchored Co/Nb 2 O 5 /Al 2 O 3 catalysts: The nature of the surface and the effect on chain growth. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 18, p. 9155–9163, 2006.

MESHKANI, F.; REZAEI, M. Preparation of mesoporous nanocrystalline iron based catalysts for high temperature water gas shift reaction: Effect of preparation factors. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 107–116, 2015.

NAKHAEI POUR, A.; TAHERI, S. A.; ANAHID, S.; HATAMI, B.; TAVASOLI, A. Deactivation studies of Co/CNTs catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 18, p. 104–111, 2014.

NAVALON, S.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Carbocatalysis by graphene-based materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6179–6212, 2014.

NAVALON, S.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 312, p. 99–148, 2016.

NEWSOME, D. S. The Water-Gas Shift Reaction. **Catalysis Reviews**, v. 21, n. 2, p. 275–318, 1980.

NI, Z. H.; WANG, H. M.; MA, Y.; KASIM, J.; WU, Y. H.; SHEN, Z. X. Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 1033–1039, 2008.

OVERETT, M. J.; HILL, R. O.; MOSS, J. R. Organometallic chemistry and surface science: Mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 206–207, p. 581–605, 2000.

PAL, D. B.; CHAND, R.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. Performance of water gas shift reaction catalysts: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 93, n. February 2017, p. 549–565, 2018.

PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560–

10564, out. 2008.

PASTOR-PÉREZ, L.; BUITRAGO-SIERRA, R.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. CeO₂-promoted Ni/activated carbon catalysts for the water-gas shift (WGS) reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 31, p. 17589–17599, 2014.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; MORALES-TORRES, S.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. T. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono! **Química**, v. 128, p. 21–27, 2013.

PENDYALA, V. R. R.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; HAMDEH, H. H.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation as a function of potassium promoter loading for precipitated iron catalyst. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 10, p. 1704–1716, 2014.

PICHLER, H. Twenty-five Years of Synthesis of Gasoline by Catalytic Conversion of Carbon Monoxide and Hydrogen. **Advances in Catalysis**, v. 4, n. C, p. 271–341, 1952.

POWELL, D. B.; SCOTT, J. G. V.; SHEPPARD, N. Infrared and Raman spectra and the ν_{CC} stretching frequencies of some silver-olefin and platinum-olefin complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 327–335, 1972.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V. DOS; FREITAS, L. D. S.; SANTOS, R. G. V. D. M.; SOUZA, M. D. M. V. M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia gtl e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011.

RATNASAMY, C.; WAGNER, J. Water gas shift catalysis. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 51, n. 3, p. 325–440, 2009.

REUEL, R. C.; BARTHOLOMEW, C. H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt. **Journal of Catalysis**, v. 85, n. 1, p. 78–88, 1984.

SATO, K.; INOUE, Y.; KOJIMA, I.; MIYAZAKI, E.; YASUMORI, I. Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy studies of carbon monoxide adsorbed on silica-supported cobalt catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, n. 4, p. 841–850, 1984.

SCHMAL, M. Catálise heterogênea. **Rio de Janeiro: Synergia**, 2011.

SCHNEIDER, W. B.; BENEDIKT, U.; AUER, A. A. Interaction of platinum nanoparticles with graphitic carbon structures: A computational study. **ChemPhysChem**, v. 14, n. 13, p. 2984–2989, 2013.

SCHNIEPP, H. C.; LI, J. L.; MCALLISTER, M. J.; SAI, H.; HERRERA-ALONSON, M.; ADAMSON, D. H.; PRUD'HOME, R. K.; CAR, R.; SEVILLE, 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.

SCHULZ, H.; ERICH, E.; GORRE, H.; VAN STEEN, E. Regularities of selectivity as a key for discriminating FT-surface reactions and formation of the dynamic system. **Catalysis Letters**, v. 7, n. 1–4, p. 157–167, 1990.

SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1–2, p. 3–12, 1999.

SHAPLEY, P. **Carbon Oxides**. Disponível em: <<http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/Environmental/L13/1.html>>. Acesso em: 17 mar. 2020.

SHOKO, E.; MCLELLAN, B.; DICKS, A. L.; DA COSTA, J. C. D. Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies. **International Journal of Coal Geology**, v. 65, n. 3–4, p. 213–222, 2006.

SILVA, R. R. C. M.; SCHMAL, M.; FRETU, R.; DALMON, J. A. Effect of the support on the Fischer Tropsch Synthesis with Co/Nb₂O₅ catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 89, n. 21, p. 3975, 1993.

SMALLEY, R. E. Discovering the fullerenes. **Reviews of Modern Physics**, v. 69, n. 3, p. 723–730, 1997.

SMITH R J, B.; LOGANATHAN, M.; SHANTHA, M. S. A review of the water gas shift reaction kinetics. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, 2010.

SPEIGHT, J. G. **Production of syngas, synfuel, bio-oils, and biogas from coal, biomass, and opportunity fuels**. Elsevier Ltd, 2016.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Ber. Dtsch. Chem. Ges**, 1898.

STEYNBERG, A. P. **Introduction to Fischer-Tropsch Technology**. Elsevier B.V., 2004. v. 152

STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145–154, 2014.

STORCH, H. H. The Fischer-Tropsch and Related Processes for Synthesis of Hydrocarbons by Hydrogenation of Carbon Monoxide. **Advances in Catalysis**, v. 1, n. C, p. 115–156, 1948.

SZABÓ, T.; BERKESI, O.; DÉKÁNY, I. DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3186–3189, 2005.

TAGHAVI, S.; TAVASOLI, A.; ASGHARI, A.; SIGNORETTO, M. Loading and promoter effects on the performance of nitrogen functionalized graphene nanosheets supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 21, p. 10604–10615, 2019.

TAVASOLI, A.; SADAGHIANI, K.; NAKHAEIPOUR, A.; AHANGARI, M. Cobalt Loading Effects on the Structure and Activity for Fischer-Tropsch and Water-Gas Shift Reactions of Co/Al₂O₃ Catalysts Tavasoli,. **Iran. J. Chem. Chem. Eng.**, v. 26, n. 1, p. 187–194, 2007.

TAVASOLI, A.; SADAGHIANI, K.; KHORASHE, F.; SEIFKORDI, A. A.; ROHANI, A. A.; NAKHAEIPOUR, A. Cobalt supported on carbon nanotubes—A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 5, p. 491–498, 2008.

TONIOLO, F. S. **Óxidos Mistos Do Tipo Perovskita Para a Geração De Gás De Síntese**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

UNIVERSITY OF MANCHESTER. **The story of graphene**. Disponível em: <<http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>>. Acesso em: 13 mar. 2016.

VANNICE, M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂ CO mixtures over the Group VIII metals. V. The catalytic behavior of silica-supported metals. **Journal of Catalysis**, v. 50, n. 2, p. 228–236, 1977a.

VANNICE, M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals. **Journal of Catalysis**, v. 50, n. 1, 1977b.

VERMA, R.; SAMDARSHI, S. K. **In situ decorated optimized CeO₂ on reduced graphene oxide with enhanced adsorptivity and visible light photocatalytic stability and reusability**. v. 120

VOSLOO, A. C. Fischer-Tropsch: A futuristic view. **Fuel Processing Technology**, v. 71, n. 1–3, p. 149–155, 2001.

WANG, Q.; LI, G.; ZHAO, B.; ZHOU, R. The effect of rare earth modification on ceria-zirconia solid solution and its application in Pd-only three-way catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 339, n. 1–2, p. 52–60, 2011.

WANG, Y.; LIANG, S.; CAO, A.; THOMPSON, R. L.; VESER, G. Au-mixed lanthanum/cerium oxide catalysts for water gas shift. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 89–95, 2010.

XIONG, H.; MOTCHELAHO, M. A. M.; MOYO, M.; JEWELL, L. L.; COVILLE, N. J. Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 26–40, 2011.

XU, W.; SI, R.; SENANAYAKE, S. D.; LLORCA, J.; IDRIS, H.; STACCHIOLA, D.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A. In situ studies of CeO₂-supported Pt, Ru, and Pt-Ru alloy catalysts for the water-gas shift reaction: Active phases and reaction intermediates. **Journal of Catalysis**, v. 291, p. 117–126, 2012.

YANG, Y.; JIA, L.; HOU, B.; LI, D.; WANG, J.; SUN, Y. The correlation of interfacial interaction and catalytic performance of N-doped mesoporous carbon supported cobalt nanoparticles for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 1, p. 268–277, 2014.

YEH, T.-F.; SYU, J.-M.; CHENG, C.; CHANG, T.-H.; TENG, H. Graphite Oxide as a Photocatalyst for Hydrogen Production from Water. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 14, p. 2255–2262, jun. 2010.

YUAN, W.; LI, B.; LI, L. A green synthetic approach to graphene nanosheets for hydrogen adsorption. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 23, p. 10183–10187, 2011.

ZEB, R.; SALAR, L.; AWAN, U.; ZAMAN, K.; SHAHBAZ, M. Causal links between renewable energy, environmental degradation and economic growth in selected SAARC countries: Progress towards green economy. **Renewable Energy**, v. 71, p. 123–132, 2014.

ZENG, S.; DU, Y.; SU, H.; ZHANG, Y. Promotion effect of single or mixed rare earths on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, v. 13, n. 1, p. 6–9, 2011.

ZHANG, J.; CHEN, J.; REN, J.; SUN, Y. Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, n. 1, p. 121–133, 2003.

ZHAO, H.; ZHU, Q.; GAO, Y.; ZHAI, P.; MA, D. Iron oxide nanoparticles supported on pyrolytic graphene oxide as model catalysts for Fischer Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 456, p. 233–239, 2013.

APÊNDICE A - SÍNTESES DE ÓXIDO DE GRAFITE

A síntese de grafeno tem a etapa de oxidação do grafite como crucial para a obtenção de grafeno puro e de poucas camadas.

Nesse contexto, foram feitas 21 bateladas de síntese até que o processo fosse aprimorado e reprodutível. Neste apêndice, são tratadas as principais modificações do método com relação ao desenvolvido por Marcano et al. (2010).

a) Ordem de adição dos reagentes

A adição dos reagentes foi alterada em relação ao original publicado por Marcano e colaboradores (2010), pois se percebeu que adicionar os ácidos sulfúrico e fosfórico após a adição do permanganato de potássio aumentava o risco de explosões. A adição dos ácidos a posteriori resultava em uma concentração muito alta de KMnO_4 no meio, o que é potencialmente perigoso. Quando a síntese de grafeno descrita neste trabalho já estava consolidada, os autores publicaram uma nota a respeito da ordem de adição dos reagentes, confirmando o que foi observado neste trabalho (MARCANO et al., 2018).

b) Controle de temperatura

O controle de temperatura do meio reacional mostrou-se crucial para a total oxidação do grafite, ainda mais realizada a temperaturas mais baixas. Optou-se por trabalhar a 40 °C, diferentemente do proposto no estudo de Marcano et al. (2010). Ao longo do desenvolvimento, ficou claro que, ao trabalhar a 50 °C, o risco de descontrole de temperatura e eventuais explosões aumentavam consideravelmente. Nesse sentido, o uso de banho termostático de água foi fundamental, pois o uso de banho de silicone era, potencialmente, inflamável. Além disso, percebeu-se que uma variação de temperatura superior a 1 °C era suficiente para que a oxidação não fosse efetiva. Dessa forma, a temperatura do meio reacional foi aferida a cada 15 min, nas 2 primeiras horas de reação, e a cada 30 min, após esse período. O banho termostático era ajustado para que a temperatura fosse mantida constante, sempre que necessário, principalmente, em dias de clima frio e úmido.

c) Purificação

A etapa de purificação, também, tem grande impacto na qualidade do óxido de grafite obtido. Nessa etapa, observou-se que a rotação utilizada nas centrifugações impactava, diretamente, na estrutura do óxido de grafite. Rotações acima de 7000 rpm, utilizando tubos falcon de 50 mL ou, então, acima de 12000 rpm para frascos de centrifugação de 250 mL resultavam na quebra da estrutura do GO. Tal fato foi comprovado através de DRX e pela inspeção visual da amostra que se tornava gelatinosa.

Outro fator importante foi o aumento de volume dos reagentes purificantes de 200 para 250 mL. Constatou-se que, utilizando 200 mL, a mistura tornava-se muito viscosa e dificultava a agitação manual. Assim, o óxido de grafite resultante apresentava impurezas, principalmente sais de manganês.

APÊNDICE B - DIFRATOGRAMA DO rGOe

Figura B1 - Difratoograma do rGOe.

APÊNDICE C - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

FIGURA C1 - Micrografias de varredura do catalisador 15Co/rGO em diferentes resoluções.

Das micrografias presentes nas Figuras C1 e C2, foi possível observar as partículas metálicas sobre as folhas de grafeno e um considerável aumento das regiões de alto contraste, após a incorporação do lantânio, tanto devido ao aumento da quantidade de metal sobre o suporte quanto à redispersão pelo processo de deposição-precipitação do lantânio.

Também, é possível notar a preservação da estrutura do grafeno, em forma de folhas, se comparadas as imagens do catalisador ao do suporte (Figura C3).

FIGURA C2 - Micrografias de varredura do catalisador 10La15Co/rGO em diferentes resoluções.

Figura C3 - Micrografias de varredura do suporte rGO em diferentes resoluções.

APÊNDICE D - ESPECTROS DE DRIFTS

Figura D1 - Espectros de DRIFTS entre 400-1000 cm^{-1} da amostra 15Co/rGO, após 15 minutos, em fluxo de gás de síntese em diferentes temperaturas.

Nas Figuras D1 e D3, são mostrados os espectros em reação com gás de síntese e foi possível verificar que, com o aumento da temperatura, houve um ligeiro aumento de intensidade nas bandas relacionadas à formação de intermediários de cadeia carbônica (1300 a 1800 cm^{-1}) e, também, da banda relacionada à formação de água (3015-3500 cm^{-1}).

Já após a limpeza com gás inerte, observou-se que, nas regiões de temperaturas mais altas, o CO permaneceu adsorvido. As bandas relacionadas a hidrocarbonetos e água foram intensificadas apesar da limpeza, denotando que o CO adsorvido continuou reagindo para a formação das bandas citadas.

Figura D2 - Espectros de DRIFTS entre 3800-1000 cm^{-1} da amostra 15Co/rGO, após 5 minutos de limpeza, em fluxo de argônio em diferentes temperaturas.

Figura D3 - Espectros de DRIFTS entre 3800-1000 cm^{-1} da amostra 10La15Co/rGO, após 15 minutos, em fluxo de gás de síntese a diferentes temperaturas.

Figura D4 - Espectros de DRIFTS entre 3800-1000 cm^{-1} da amostra 10La15Co/rGO, após 5 minutos de limpeza, em fluxo de argônio em diferentes temperaturas.

APÊNDICE E - TESTE DA UNIDADE DE SFT

Para avaliar o funcionamento da unidade de SFT, em face dos resultados de baixa atividade dos catalisadores propostos no trabalho, foi testado um catalisador cuja atividade já era comprovada e que apresentava carga metálica similar aos materiais sintetizados. Os resultados, após 24 h de corrida, em condições idênticas às utilizadas para os catalisadores suportados em grafeno são apresentados na Figura E1.

Figura E1 - Conversão de CO em função do tempo para o catalisador 15% Co/SBA-15.

Reação a 250 °C e 30 bar, $WHSV = 9600 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, razão $\text{H}_2:\text{CO}$ de 2:1 (molar), proporção de 90% gás de síntese e 10% de inerte (N_2). $M_{\text{cat}} = 0,125 \text{ g}$ e volume de leito de $2,5 \text{ cm}^3$. O catalisador 15% Co/SBA-15 foi diluído em carbeto de silício para que fosse testado com mesmo volume de leito que os catalisadores a base de grafeno.

Como se pode observar, o catalisador apresentou atividade dentro do esperado, com pouca oscilação, de acordo com resultados obtidos, previamente, no LaPCat.

APÊNDICE F - CROMATOGRAMAS DA UNIDADE DE SFT

Figura F1 -Cromatograma do branco da corrida de síntese de Fischer-Tropsch.

Figura F2 -Cromatograma após 4h de corrida a 250 °C da síntese de Fischer-Tropsch para o catalisador 15Co/rGO.