MARCELO DUTRA DA SILVA

**Estudo de catalisadores nanoestruturados para carboxilação de metano com
CO₂ para a produção de produtos de alto valor agregado**

São Paulo

2017

MARCELO DUTRA DA SILVA

**Estudo de catalisadores nanoestruturados para carboxilação de metano com
CO₂ para a produção de produtos de alto valor agregado**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Guardani

Co-orientador: Prof. Dr. Martin Schmal

São Paulo

2017

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 anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo na publicação
Serviço de Biblioteca e Documentação
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

da Silva, Marcelo Dutra

Estudo de catalisadores nanoestruturados para carboxilação de metano com CO₂ para a produção de produtos de alto valor agregado / M. D. da Silva - versão corr. -- São Paulo, 2017.

149 p.

Dissertação (Mestrado) - 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.

Nome: Da Silva, Marcelo Dutra

Título: Estudo de catalisadores nanoestruturados para carboxilação de metano com CO₂ para a produção de produtos de alto valor agregado

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção de título de
Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, pelo privilégio e desafio que é viver Cristo ao lado de vocês, mesmo em meio aos difíceis dois anos de mestrado que se passaram.

Aos meus irmãos e amigos de alma, que cresceram comigo em estatura, maturidade e graça e são essenciais na comunhão do corpo de Cristo.

À Rafaela Roberto, namorada e companheira em todas as horas, pela reciprocidade, amor e carinho nos momentos mais difíceis do último ano.

Aos amigos Davi e Lia, que me receberam diversas vezes em sua casa no Rio de Janeiro e me ensinaram o que é viver a hospitalidade.

Aos amigos da Aliança Bíblica Universitária do Brasil, que sempre me proporcionaram um ambiente de apoio, serviço e aprendizado ao longo dos anos na universidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Martin Schmal, pela paciência e incentivo no ensino e orientação deste trabalho. Ao Prof. Dr. Roberto Guardani, pelo apoio e orientação desde os tempos de graduação e pela compreensão e suporte no desenvolvimento deste trabalho. À Profa. Dra. Rita Maria de Brito Alves, pelo constante apoio, cuidado e suporte ao longo desta pesquisa.

À Tamara Ramalho Mignoli e ao Thiago Ferreira de Abreu, pelo compartilhar das dificuldades da vida acadêmica e pela amizade e companheirismo de sempre. Ao Dr. Thiago Lewis Reis Hower, pelas ideias preciosas e compartilhar do conhecimento científico no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Me. Guilherme Luís Cordeiro e Dr. Valter Ussui, pelo apoio e orientação na escolha da metodologia de síntese de óxido de grafite. Ao Me. Rodrigo Ricardo Ramos, pela ajuda na montagem dos equipamentos necessários para a síntese de grafeno. Ao Dr. Marcos Anacleto da Silva, ao Dr. Rodrigo de Paiva Floro Bonfim e à Dra. Marta Cristina Nunes Amorim de Carvalho, pelo apoio na realização de experimentos e análise de resultados. À Profa. Dra. Juliana dos Santos de Souza, pela ajuda na realização da análise de Espectroscopia Raman.

Ao Núcleo de Catálise e ao Núcleo Multiusuário de Microscopia 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, por colocarem à disposição suas respectivas áreas experimentais e laboratórios.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelo suporte na minha formação como pesquisador e pela estrutura de laboratórios que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, no processo 2014/27317-7, pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro para a realização desta pesquisa. As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

"Criador de todas as coisas, verdadeira fonte de luz e sabedoria:

Que um raio do teu esplendor penetre minha mente,

e tire de mim a dupla escuridão do pecado e da ignorância.

Dá-me uma compreensão clara, uma memória aguçada

e a capacidade de captar a essência das coisas de maneira correta.

Concede-me o talento de ser preciso nas minhas explicações, com esmero e graça.

Indica-me por onde começar, guia-me no caminho e ajuda-me a terminar.

Por Cristo nosso Senhor. Amém."

(Tomás de Aquino, 2009, p. 41)

RESUMO

SILVA, Marcelo Dutra da. **Estudo de catalisadores nanoestruturados para carboxilação de metano com CO₂ para a produção de produtos de alto valor agregado**. 2017. 149 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

Nesta dissertação, estuda-se a reação de carboxilação de metano com CO₂ para a produção de ácidos e acetatos. Esses dois gases contribuem para a intensificação do efeito estufa, relacionado aos problemas ambientais enfrentados atualmente. Dessa forma, o aproveitamento dessas fontes para a produção de compostos de alto valor agregado é de grande interesse. Para isso, um catalisador com óxido de zinco suportado em grafeno foi sintetizado e caracterizado a partir de diferentes técnicas, com o objetivo de se avaliar as propriedades morfológicas, texturais e estruturais do catalisador, bem como a sua estabilidade térmica e redutibilidade. O desempenho do catalisador foi avaliado na reação de metano com CO₂ e O₂ em testes de reação superficial com temperatura programada, com a formação de gases como CO, H₂ e H₂O, e em testes a partir da técnica de Espectroscopia no Infravermelho, com o estudo da interação dos gases metano e CO₂ com o catalisador, assim como dos mecanismos que levam à formação dos gases observados e das evidências que indicam o processo de formação de ácido ou acetatos na superfície do catalisador.

Palavras-chave: Metano. Dióxido de carbono. Grafeno. Óxido de Zinco. Catálise.

ABSTRACT

SILVA, Marcelo Dutra da. **Study of nanostructured catalysts for methane carboxylation with CO₂ for production of high valued products**. 2017. 149 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

The present study is dedicated to the carboxylation reaction of methane with CO₂ for acid and acetates production. These two gases contribute to the intensification of the greenhouse effect, related to the environmental problems currently faced. Thus, the use of these sources for the production of compounds with high added value is of large interest. In this study, a zinc oxide catalyst supported on graphene was synthesized and characterized using different techniques, with the objective of evaluating the morphological, textural and structural properties of the catalyst, as well as its thermal stability and reducibility. The catalyst performance was evaluated in the reaction of methane with CO₂ and O₂ in tests of the surface reaction at programmed temperature, with the formation of gases such as CO, H₂ and H₂O, and in tests using Infrared Spectroscopy technique, for the study of the interaction of methane and CO₂ with the catalyst, as well as for studying the mechanisms that lead to the formation of the gases observed, and the evidence that indicates the process of formation of acids or acetates on the catalyst surface.

Keywords: Methane. Carbon dioxide. Graphene. Zinc oxide. Catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Doze princípios da Química Verde.....	18
Figura 2.1 - Diferentes tipos de materiais de carbono exibindo diferentes dimensionalidades.....	38
Figura 2.2 - Esquema da síntese de grafeno a partir da oxidação do grafite.	40
Figura 3.1 - Sistema experimental utilizado para a síntese de óxido de grafite	47
Figura 3.2 - Aspecto das amostras de GO após o procedimento de centrifugação do meio reacional.....	48
Figura 3.3 - GO após todas as lavagens.....	49
Figura 4.1 - Isotherma de adsorção e dessorção para rGO, rGO-T e ZnO/rGO-T	58
Figura 4.2 - Poro em forma de fenda	59
Figura 4.3 - Distribuições de raios de poro geradas pelos métodos BJH e DFT e histogramas de distribuição de raios de poro gerados pelo método DFT para amostras de rGO, rGO-T e ZnO/rGO-T.....	61
Figura 4.4 - Difratoograma de Raios-X do grafite.....	64
Figura 4.5 - Difratoogramas de Raios-X do óxido de grafite (GO) e grafeno (rGO) produzidos.....	64
Figura 4.6 - Difratoogramas de Raios-X para o grafeno sem tratamento térmico (rGO) e para os grafenos tratados a 300 °C (rGO300), 500 °C (rGO500) e a 1000 °C (rGO1000).....	65
Figura 4.7 - Difratoogramas de Raios-X de grafeno com óxido de zinco depositado e submetido a tratamento térmico a 500 °C (ZnO/rGO-T), de óxido de zinco (ZnO) e de grafeno submetido a tratamento térmico a 500 °C (rGO500).....	67
Figura 4.8 - Difratoogramas de Raios-X de grafenos com óxido de zinco depositado com (ZnO/rGO-T) e sem (ZnO/rGO) tratamento térmico a 500 °C.....	67
Figura 4.9 - Espectros Raman para as diferentes amostras referentes às diversas etapas do processo de síntese do catalisador, obtidos com laser com comprimento de onda de 532 nm	70
Figura 4.10 - Imagens geradas a partir de MET para a amostra de rGO-T em diferentes escalas de 200, 50, 20 e 10 nm.....	73
Figura 4.11 - Imagem gerada a partir de MET com escala de 10 nm obtida para rGO-T	74

Figura 4.12 - Imagem gerada a partir de MET com escala de 5 nm obtida para rGO-T	75
Figura 4.13 - Imagens geradas a partir de MET para a amostra de ZnO/rGO-T em diferentes escalas de 100, 50, 20 e 10 nm.....	76
Figura 4.14 - Imagem gerada a partir de MET para a amostra de ZnO/rGO-T na escala de 10 nm com a identificação dos diferentes planos de ZnO.....	77
Figura 4.15 - Imagem gerada a partir de MET para a amostra de ZnO/rGO-T na escala de 10 nm com a identificação dos diferentes planos de ZnO (em vermelho) e de lâminas de rGO (em verde)	78
Figura 4.16 - Distribuição do tamanho de partícula obtido a partir da imagem de MET com escala de 50 nm	79
Figura 4.17 - Análise de EDS da amostra de ZnO/rGO-T.	80
Figura 4.18 - Sinais para cada elemento químico obtidos em um ponto específico da amostra de ZnO/rGO-T	81
Figura 4.19 - Sinais do espectrômetro de massas (E.M.) dos gases liberados no tratamento em temperatura programada sob o fluxo de Hélio (TPHe) para as amostras de rGO (esquerda) e ZnO/rGO (direita).....	82
Figura 4.20 - Perfis de redução em temperatura programada (TPR) de H ₂ para a amostra de ZnO/rGO tratada a 500 °C (esquerda) e tratada a 1000 °C (direita) com He.....	83
Figura 4.21 – Perfis de TPSR para a amostra de ZnO/rGO-T (100 mg) em corrente de CH ₄ /CO ₂ /He (100 mL/min) até 500 °C.....	85
Figura 4.22 – Perfis de TPSR para a amostra padrão de Pt/Al ₂ O ₃ (100 mg) em corrente de CH ₄ /CO ₂ /He (100 mL/min) até 500 °C	87
Figura 4.23 – Perfis de TPSR para a amostra padrão de ZnO/rGO-T (100 mg) em corrente de CH ₄ /CO ₂ /O ₂ (100 mL/min) até 500 °C.....	88
Figura 4.24 – Perfis de TPSR para a amostra padrão de Pt/Al ₂ O ₃ (100 mg) em corrente de CH ₄ /CO ₂ /O ₂ (100 mL/min) até 500 °C.....	90
Figura 4.25 – Espectros de DRIFTS para a corrente de CH ₄ /He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas	92
Figura 4.26 – Espectros de DRIFTS ampliados entre 3200-2800 cm ⁻¹ da corrente de CH ₄ /He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas.....	92
Figura 4.27 – Espectros de DRIFTS ampliados entre 1400-1150 cm ⁻¹ da corrente de CH ₄ /He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas.....	93

Figura 4.28 – Espectros de DRIFTS após adsorção na superfície da amostra em corrente de CH ₄ /He e limpeza da câmara em corrente de He a diferentes temperaturas	94
Figura 4.29 – Espectros de DRIFTS ampliados para a banda característica de CO ₂ após limpeza da câmara em corrente de He.....	95
Figura 4.30 – Espectros de DRIFTS ampliados entre 2000-1400 cm ⁻¹ da corrente de CH ₄ /He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas.....	97
Figura 4.31 - Sinais do espectrômetro de massas (E.M.) referentes ao fluxo corrente de mistura de CH ₄ /He em câmara aberta para a faixa de temperatura de 50 °C a 100 °C	98
Figura 4.32 - Sinais do espectrômetro de massas (E.M.) referentes ao fluxo corrente de mistura de CH ₄ /He em câmara aberta para a faixa de temperatura de 200 °C a 250 °C	99
Figura 4.33 - Sinais do espectrômetro de massas (E.M.) referentes ao fluxo corrente de mistura de CH ₄ /He em câmara aberta para a faixa de temperatura de 350 °C a 400 °C	100
Figura 4.34 – Espectros de DRIFTS para a corrente de CO ₂ /He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas	103
Figura 4.35 – Espectros de DRIFTS ampliados entre 2500-2100 cm ⁻¹ da corrente de CO ₂ /He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas.....	103
Figura 4.36 – Espectros de DRIFTS obtidos em câmara fechada após limpeza da câmara em fluxo de He após a adsorção em corrente de CO ₂ /He a diferentes temperaturas	105
Figura 4.37 – Espectros de DRIFTS ampliados para as faixas de 2500-2100 e 750-600 cm ⁻¹ obtidos em câmara fechada após limpeza da câmara em fluxo de He após a adsorção em corrente de CO ₂ /He a diferentes temperaturas.....	106
Figura 4.38 – Espectros de DRIFTS para a corrente de CH ₄ /CO ₂ /He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (<i>background</i> He).....	108
Figura 4.39 – Espectros de DRIFTS ampliados em 3000-1500 cm ⁻¹ da corrente de CH ₄ /CO ₂ /He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (<i>background</i> He).....	109
Figura 4.40 – Espectros de DRIFTS para a corrente de CH ₄ /CO ₂ /He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (<i>background</i> da corrente de mistura)	110

Figura 4.41 – Espectros de DRIFTS ampliados em 3200-2800 cm^{-1} da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (<i>background</i> da corrente de mistura)	110
Figura 4.42 – Espectros de DRIFTS ampliados em 3000-1500 cm^{-1} da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (<i>background</i> da corrente de mistura)	112
Figura 4.43 - Sinais do E.M. ao longo do tempo para a corrente de saída da câmara, com a especificação dos intervalos de tempo em que a temperatura da câmara encontra-se constante	113
Figura A.1 – Perfis de TPSR para a amostra padrão de rGO-T (100 mg) em corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ (100 mL/min) até 500 °C	138
Figura A.2 – Espectros de DRIFTS ampliados para a faixa de 1000-700 cm^{-1} da corrente de mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ para a amostra de ZnO/rGO-T com <i>background</i> de He (esquerda) e <i>background</i> da corrente de mistura (direita)	139
Figura A.3 - Outros sinais do E.M. ao longo do tempo para a corrente de saída da câmara para a amostra de ZnO/rGO-T, sendo que são especificados intervalos de tempo em que a temperatura da câmara encontra-se constante	140
Figura A.4 – Espectros de DRIFTS para a corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra de rGO-T a diferentes temperaturas (<i>background</i> He).....	141
Figura A.5 - Espectros de DRIFTS ampliados em 3000-1500 cm^{-1} da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra de rGO-T a diferentes temperaturas (<i>background</i> He).....	141
Figura A.6 - Espectros de DRIFTS para a corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra de rGO-T a diferentes temperaturas (<i>background</i> da corrente de mistura)	142
Figura A.7 – Espectros de DRIFTS ampliados em 3200-2800 cm^{-1} da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra de rGO-T a diferentes temperaturas (<i>background</i> da corrente de mistura)	143
Figura A.8 – Espectros de DRIFTS ampliados em 3000-1500 cm^{-1} da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (<i>background</i> da corrente de mistura)	144
Figura A.9 – Espectros de DRIFTS ampliados para a faixa de 1000-700 cm^{-1} da corrente de mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ para a amostra de rGO-T com <i>background</i> de He (esquerda) e <i>background</i> da corrente de mistura (direita)	144

Figura A.10 - Sinais do E.M. ao longo do tempo para a corrente de saída da câmara para a amostra de rGO-T, sendo que são especificados intervalos de tempo em que a temperatura da câmara encontra-se constante.....	146
Figura A.11 - Outros sinais do E.M. ao longo do tempo para a corrente de saída da câmara para a amostra de rGO-T, sendo que são especificados intervalos de tempo em que a temperatura da câmara encontra-se constante.....	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Catalisadores utilizados, faixa de temperatura e produtos secundários dos artigos mencionados para a reação direta de metano e dióxido de carbono na obtenção de ácido acético (reação 6).	37
Tabela 4.1 - Valores de área superficial calculados a partir de diferentes métodos de análise dos dados das isotermas de sorção	61
Tabela 4.2 - Valores de diâmetro (d) e volume (V) de poro calculados a partir de diferentes métodos de análise dos dados das isotermas de sorção.....	63
Tabela 4.3 - Dados referentes ao cálculo de número de camadas para Grafite, GO e rGO tratado a diversas temperaturas	67
Tabela 4.4 - Valores calculados do número de camadas de grafeno em ZnO/rGO e ZnO/rGO-T	69
Tabela 4.5 - Valores calculados de tamanhos de cristais de ZnO em direções diferentes para as diferentes amostras de ZnO/rGO e ZnO/rGO-T	70
Tabela 4.6 - Valores referentes às bandas D e G e o cálculo da relação I_D/I_G	72
Tabela 4.7 - Tamanho medido de diferentes planos dos cristais a partir das imagens de MET para os diferentes planos de ZnO.....	80
Tabela 4.8 - Mecanismos que envolvem a formação dos produtos observados para a reação de metano com CO_2	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Método Brunauer, Emmet e Taller de análise de área superficial
BJH	Método Barret, Joyner e Halenda de análise de área superficial
DFT Densidade	Método de análise de área a partir da Teoria Funcional de Densidade
DRX	Difração de Raios-X
DRIFTS	Espectroscopia por Reflectância Difusiva no Infravermelho com transformada de Fourier
d	Diâmetro de poro
EDS	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia
E.M.	Espectrômetro de massas
GO	Óxido de Grafite
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
rGO	Óxido de grafeno reduzido/grafeno
rGO300	Óxido de grafeno reduzido/grafeno tratado a 300 °C
rGO500 ou rGO-T	Óxido de grafeno reduzido/grafeno tratado a 500 °C
rGO1000	Óxido de grafeno reduzido/grafeno tratado a 1000 °C
S	Área superficial calculada
TPHe	Tratamento térmico em temperatura programada sob fluxo de Hélio
TPR H ₂	Redução em temperatura programada sob fluxo de hidrogênio
TPSR	Reação superficial em temperatura programada.
V	Volume de poro
ZnO/rGO	Óxido de zinco suportado em grafeno

ZnO/rGO-T
500 °C

Óxido de zinco suportado em grafeno tratado termicamente a

SUMÁRIO

1. Introdução.....	19
2. Revisão Bibliográfica	23
2.1. Ativação do Metano	23
2.2. Reações com CO ₂	28
2.3. Reação de carboxilação de metano com CO ₂	30
2.3.1. Catalisadores Homogêneos.....	30
2.3.2. Catalisadores Heterogêneos	32
2.4. O grafeno como suporte	37
2.5. O papel do zinco na ativação do metano	44
2.6. Interação do óxido de zinco com CO ₂	45
3. Materiais e Métodos.....	47
3.1. Preparação de Catalisadores.....	47
3.1.1. Oxidação do grafite	48
3.1.2. Esfoliação e redução do óxido de grafite.....	50
3.1.3. Deposição de metal.....	52
3.1.4. Tratamento da amostra.....	53
3.2. Caracterização de catalisadores	53
3.2.1. Análise de área superficial por BET	54
3.2.2. Difração de Raios-X (DRX)	54
3.2.3. Espectroscopia Raman.....	54
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	54
3.2.5. Tratamento Térmico em Temperatura Programada sob fluxo de He	54
3.2.6. Redução em Temperatura Programada com H ₂ (TPR H ₂).....	55

3.2.7. Espectroscopia por Reflectância Difusiva no Infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) – Adsorção de CH ₄ ou CO ₂	55
3.3. Testes Catalíticos	56
3.3.1. Reação Superficial em Temperatura Programada (TPSR)	56
3.3.2. Espectroscopia por Reflectância Difusiva no Infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) – Reação de CH ₄ e CO ₂	56
4. Resultados e Discussão	59
4.1. Caracterização de Catalisadores	59
4.1.1. Análise de área por BET	59
4.1.2. Difração de Raios-X (DRX)	64
4.1.3. Espectroscopia Raman	70
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	73
4.1.5. Tratamento Térmico em Temperatura Programada sob o fluxo de He	83
4.1.6. Redução em Temperatura Programada com H ₂ (TPR H ₂)	84
4.2. Testes Catalíticos	85
4.2.1. Reação superficial a temperatura programada (TPSR)	85
4.2.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)	92
5. Considerações finais	121
6. Conclusões	127
7. Bibliografia	131
A. APÊNDICE	139

1. Introdução

Um dos desafios presentes no campo de pesquisa em Engenharia Química diz respeito ao tratamento de rejeitos e produtos resultantes de inúmeros processos industriais existentes. Além disso, o aspecto ambiental reforça a urgência de desenvolvimento de processos denominados “verdes”, em que os produtos são em sua totalidade ou em sua maioria reaproveitados no processo ou direcionados para outra aplicação.

Os doze princípios que regem a Química Verde, conforme mencionado por Anastas e Eghbali (2009), podem ser observados na Figura 1.1. Sendo assim, catalisadores são ferramentas dispostas de maneira que os diversos princípios para uma química mais verde possam ser aplicados. Segundo Anastas e Eghbali (2009), o uso de catalisadores abre portas para inovação em reações químicas e para trazer soluções não convencionais aos tradicionais desafios químicos.

Figura 1.1 - Doze princípios da Química Verde.

Além disso, a Química Verde é definida por Tundo *et al.* (2000) como “a invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas”. Entende-se que o termo “perigosas” pode referir-se a substâncias que sejam nocivas tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente.

Assim, o uso de catalisadores e o desenvolvimento de processos para eliminar substâncias que provocam efeitos danosos ao meio ambiente aliam-se no contexto do presente trabalho, em que se estuda a reação de carboxilação de metano com CO_2 para a obtenção de produtos de alto valor agregado, tais como ácidos e acetatos. A pesquisa de um processo que possa viabilizar tal reação entre metano e CO_2 de forma a aproveitar tais gases pode amenizar grandes problemas ao meio ambiente, causados pela emissão desses gases em unidades de produção de gás natural.

Diversos trabalhos foram publicados com o objetivo de estudar tal reação e desenvolver um catalisador que possibilite a sua ocorrência. Lin e Sen (1992) iniciaram as pesquisas referentes ao uso de catalisadores homogêneos. Já os grupos de Wilcox *et al.* (2001) e Huang *et al.* (2001) iniciaram as pesquisas referentes ao uso de catalisadores heterogêneos. Chegou-se à conclusão de que catalisadores heterogêneos podem possibilitar a conversão direta de tais gases (WILCOX *et al.*, 2003) e indica-se que a ativação de metano ou CO_2 em um catalisador de alta área pode ser um bom caminho de análise (WU *et al.*, 2013). Assim, sabendo que a presença de espécies de zinco em um suporte tem a capacidade de ativar (dissociar) o gás metano, possibilitando a formação de acetatos ou ácido acético em contato com CO_2 (WU *et al.*, 2013), optou-se, então, por desenvolver um catalisador que possua partículas do metal de zinco depositadas em um determinado tipo de suporte promissor, que tem sido de grande interesse no campo científico, no caso, o grafeno (MACHADO; SERP, 2012).

A produção de grafeno em laboratório com as características desejadas (alta área superficial, por exemplo) é um dos desafios iniciais. Dentre os diversos métodos disponíveis para obtenção de grafeno, escolheu-se o método químico, que consiste em: oxidação de grafite, ou seja, inserção de grupos funcionais oxigenados entre as lâminas de grafite; esfoliação do óxido de grafite, que é a separação efetiva das lâminas de grafite; redução do óxido de grafite, isto é, a remoção dos grupos funcionais oxigenados inseridos e obtenção do que se chama de grafeno. O valor da área superficial do grafeno produzido depende essencialmente do método escolhido para síntese a partir da etapa de esfoliação e redução (STANKOVICH *et al.*, 2007).

Dessa maneira, os objetivos deste trabalho compreendem a produção do suporte de grafeno, a síntese completa do catalisador proposto, a caracterização desse catalisador e o estudo da sua atividade na reação de carboxilação do metano com CO_2 para a produção de compostos de alto valor agregado.

2. Revisão Bibliográfica

No presente capítulo, são apresentadas as principais pesquisas que abordam a ativação da molécula de metano na superfície de catalisadores. É realizado, também, um breve relato de outras reações possíveis entre metano e CO_2 , suas vantagens e desvantagens. Em seguida, é abordado o histórico da pesquisa da reação de carboxilação do metano com CO_2 , tanto em catalisadores homogêneos como heterogêneos. Em relação ao catalisador proposto por este trabalho, é analisado o papel do grafeno como suporte de catalisadores e são abordadas a função do zinco na ativação do metano em diferentes catalisadores e a interação do óxido de zinco com CO_2 .

2.1. Ativação do Metano

A dissociação do gás metano na superfície de catalisadores é um dos grandes desafios na conversão direta deste gás a produtos de valor agregado. A molécula de metano é muito estável, com ligações C-H fortes (425 kJ/mol) e a cisão de tais ligações requer altas temperaturas e o uso de agentes oxidantes. A simetria da molécula e a ausência de grupos funcionais, momento magnético ou polar dificultam o ataque químico. Como a força da ligação C-H é maior em metano do que em seus possíveis produtos, sabe-se que os produtos serão mais reativos do que o próprio metano. Isso significa que a conversão direta do metano não se limita necessariamente a um problema de reatividade, mas abrange também a questão da seletividade do produto formado, tendo em vista que a instabilidade do produto leva a outros subprodutos possivelmente indesejáveis. Dessa maneira, catalisadores têm um papel importante no objetivo de superar essas limitações, através da estabilização de um composto intermediário em sua superfície que venha a direcionar a reação em determinada rota (HOLMEN, 2009).

Os trabalhos de Huang *et al.* (2001) e Wu *et al.* (2013) demonstram a importância da ativação do metano nos produtos obtidos na conversão direta. O primeiro, em que há dissociação do metano em CH_x , com x variando de 0 (formação de coque) a 3 (radicais metila), obteve uma grande variedade de produtos. O segundo, que conseguiu a formação exclusiva de $\text{CH}_3\text{-Zn}$, obteve uma maior seletividade na produção do ácido acético, por exemplo. Então, não somente se a

dissociação do metano ocorre, mas como isso acontece e quais os subprodutos formados são fatores de extrema importância no estudo em questão.

As primeiras investigações sobre a interação do metano com os metais de transição, mais especificamente com Ni, começaram na década de 30 com os trabalhos de Morikawa, Benedict e Taylor (1935, 1936), relativos à troca de átomos hidrogênio-deutério (H-D). Os autores concluíram que a primeira etapa da reação é a adsorção dissociativa ativada do metano. O primeiro estudo quantitativo da adsorção ativada do metano foi relatado por Kubokawa (1938), em catalisadores de Ni, em que o autor supôs a formação de espécies CH_x . Outras formas de metais foram estudadas, como filmes e monocristais, que são mais adaptáveis a investigações espectroscópicas, e mais fáceis de interpretar, quantitativamente. Os resultados obtidos geraram valiosas informações, disponíveis na literatura, sobre interações metano-metal (AMARIGLIO; SAINT-JUST; AMARIGLIO, 1995). Por exemplo, em Ni (WRIGHT; ASHMORE; KEMBALL, 1958), Mo e W (FRENNET, 1974) as energias de ativação são da ordem de 42 kJ/mol. Foi também verificado que radicais adsorvidos e espécies não iônicas são as espécies intermediárias prováveis no metal (KEMBALL, 1959). Em catalisadores com metais dispersos em suportes, pequenas partículas de níquel se mostraram mais reativas que partículas maiores e o metano dissociou-se em temperaturas baixas, como 30 °C (KUIJPERS *et al.*, 1981a, 1981b, 1983). É necessário, entretanto, que se leve em conta que os resultados foram obtidos a pressões tão baixas quanto às requeridas pelas técnicas de estudo de superfície, e são sempre temerárias as extrapolações feitas às condições de processo, quais sejam, pressões iguais ou acima da atmosférica (CEYER, 1990).

Na década de 1990, dois grupos de pesquisa analisaram paralelamente a dissociação de metano sem a presença de agentes oxidantes: os grupos de Amariglio (BELGUED *et al.*, 1991; AMARIGLIO; PARÉJA; AMARIGLIO, 1995; AMARIGLIO, SAINT-JUST; AMARIGLIO, 1995; AMARIGLIO *et al.*, 1998) e de Van Santen (KOERTS; DEELEN; VAN SANTEN, 1992; GUCZI; VAN SANTEN; SARMA, 1996). O objetivo da pesquisa em questão era entender o processo da ativação do metano em catalisadores metálicos para a produção de hidrocarbonetos de cadeias maiores. O contato de metano com a superfície dos catalisadores, diante das diversas espécies que podem se formar, ocasiona a liberação de gás hidrogênio.

Observou-se que a formação dos produtos nas superfícies dos catalisadores envolvia a adição de gás hidrogênio anteriormente ejetado. Dessa maneira, os dois grupos desenvolveram procedimentos que envolviam duas etapas na produção de hidrocarbonetos maiores a partir de metano: a exposição inicial do catalisador ao metano e posteriormente ao hidrogênio. No entanto, os procedimentos diferem essencialmente em dois pontos: a temperatura da primeira etapa e a pressão de metano.

Os trabalhos de Koerts, Deelen e Van Santen (1992) e de Guzzi, Van Santen e Sarma (1996) propuseram um procedimento em que ocorrem: a decomposição do metano diluído (baixas pressões) em Ru e Co a temperaturas elevadas ($\sim 452^\circ\text{C}$), a deposição de espécies de carbono na superfície do catalisador, a hidrogenação dessas espécies formadas e a liberação de hidrocarbonetos a temperaturas muito mais baixas e em pressão atmosférica. A partir de estudos de decomposição de CO em catalisadores, concluiu-se que as espécies formadas a partir da decomposição do metano são semelhantes às da decomposição de monóxido de carbono. Assim, quatro formas de carbono podem ser reconhecidas dentre as adsorvidas nesse caso: C_α , interpretado simplesmente como átomos de carbono quimissorvidos, carbetos, C_β (espécies de carbono amorfo) e C_γ (espécies de carbono grafítico). Sabe-se também que as fases C_α e carbetos são muito mais reativas em gás hidrogênio que C_β , enquanto as fases de carbono grafítico não são reativas. Com isso, a proporção dos tipos de espécies formadas é importante na determinação dos produtos obtidos ao fim do processo. Vale a pena mencionar que o mecanismo proposto por esses trabalhos tinha o objetivo principal de superar as limitações termodinâmicas do processo de ativação do metano (KOERTS; DEELEN; VAN SANTEN, 1992).

Os trabalhos de Belgued *et al.* (1991), de Amariglio, Paréja e Amariglio (1995) e de Amariglio *et al.* (1998), de maneira diferente, propuseram um procedimento em que a dissociação do metano ocorre isotermicamente em Pt, Ru e Co a temperaturas moderadas ($< 297^\circ\text{C}$), usando metano e hidrogênio sob pressão atmosférica. Nessas condições não há formação de espécies de carbono não reativas na superfície dos catalisadores, e, em geral, observa-se a presença de espécies do tipo CH_x , que irão reagir entre si na produção de hidrocarbonetos de cadeias maiores. Sabe-se que a possibilidade de ocorrer a reação de hidrogenólise

na etapa de adição de gás hidrogênio é um fator limitante desse processo proposto pelos dois grupos. No entanto, as pesquisas desenvolvidas quanto à ativação do metano em catalisadores são de grande importância para os estudos desenvolvidos posteriormente.

Em termos gerais, conforme expõem Amariglio, Saint-Just e Amariglio (1995), se o metano entra em contato com um metal, alguns dos casos a seguir podem ocorrer, dependendo da temperatura: dissociação simples por quimissorção, dissociação por quimissorção com liberação de gás hidrogênio e formação de espécies de hidrocarbonetos adsorvidas (C_xH_y) até a átomos de carbono, formação de carbetos bem como de carbono intersticial dissolvido e depósitos de carbono tridimensionais de diferentes estruturas cristalográficas. Amariglio, Saint-Just e Amariglio (1995) consideram que o ponto chave a se considerar no processo de quimissorção do metano é a natureza dos depósitos de carbono, a sua habilidade em formar ligações C-C e hidrocarbonetos maiores.

Guczi, Van Santen e Sarma (1996) indicam que dois fatores controlam a disposição de CH_x na superfície do catalisador. Em primeiro lugar, a natureza do metal controla a força da ligação metal-carbono, variando de forte (formação de carbetos) para fraca (espécies hidrogenadas). Em segundo lugar, a morfologia da superfície afeta e até modifica a reatividade de espécies CH_x ($0 < x < 3$). Conforme sugerido por Bradford e Vannice (1999), os fragmentos de CH_x presentes na superfície tendem a ocupar sítios de adsorção que completam a tetraavalência do átomo de carbono. Dessa maneira, CH_3 tende a se ligar a um átomo de metal, CH_2 liga-se a dois átomos de metal e assim por diante. Isso indica que cada espécie CH_x ocupa sítios que possuem geometrias diferentes e com isso pode-se concluir que o processo de dissociação do metano é sensível à estrutura. Gucci, Van Santen e Sarma (1996) concluem também que a estrutura do metal, o suporte, as interações metal-suporte, temperatura e pressão influenciam as espécies CH_x formadas.

Wei e Iglesia (2004a, 2004b, 2004c), que estudaram o mecanismo e os sítios requeridos para a ativação e conversão química do metano em metais nobres suportados em diversos óxidos de metais, indicam que a ativação da ligação C-H é a única etapa cineticamente relevante. Isso significa que a reação de CH_x com outras espécies é muito rápida e cineticamente irrelevante. Além disso, observou-se que,

independentemente do suporte utilizado, a atividade do metano aumentou com a maior dispersão de Pt no suporte do catalisador e em cristais menores. De maneira semelhante, Viñes *et al.* (2010) observaram o papel crítico de diferentes sítios de nanopartículas de Pt na ativação do metano. Tais autores constataram tanto teoricamente como experimentalmente que a presença de sítios de baixa coordenação (bordas e cantos, por exemplo) em nanopartículas de Pt reduz as barreiras energéticas de etapas individuais da reação e estabilizam os intermediários da reação.

Martins *et al.* (2007) reportaram o papel de diferentes suportes (sílica, alumina e zircônia) na ativação do metano em catalisadores de Pt na presença ou não de óxido de molibdênio. Moya *et al.* (2012) observaram a diferença no método de preparação do catalisador Pd/Al₂O₃ na dissociação do metano. Os autores citam que a morfologia, a cristalinidade, a localização dos átomos nos vértices e as torções influenciam a atividade e a seletividade da reação de acoplamento não-oxidativo do metano. Martins e Schmal (2014) analisaram a ativação do metano em nanopartículas de NiO com diferentes morfologias e concluíram que há uma forte dependência do tamanho de cristalitos e, em particular, da morfologia com a ativação do metano e sua estabilidade. Menciona-se que cristalitos da ordem de magnitude de nanoestrutura favorecem a dissociação do metano e inibem a agregação e a formação de partículas maiores que conduzem à desativação. Gabrienko *et al.* (2013, 2015) estudaram a ativação do metano em catalisadores de prata e índio suportados em zeólitas (ZSM-5). Relata-se que, para o catalisador de prata, a ativação foi alcançada por meio da quebra da ligação C-H e ocorre a formação de espécies metóxi (O-CH₃) e hidretos de metal (M-H). Já para o catalisador de índio, observa-se a ativação a partir da ligação das espécies metila com óxido de índio (H₃C-InO).

Portanto, com base nos trabalhos citados, confirma-se a possibilidade da ativação do metano em contato com átomos de metais de transição. Destacam-se as diferenças na disposição das espécies CH_x em diferentes catalisadores, que possuem metais, suportes e morfologias específicas. Havran, Dudukovic e Lo (2011) comentam que ainda está aberta a questão sobre qual é o método mais efetivo para a ativação do metano e também sobre como recombinar os intermediários gerados em produtos desejados sem uma maior demanda energética e deposição de

carbono. Assim, vale frisar que o catalisador proposto deve ser estudado com base nesses parâmetros de forma a entender o mecanismo da dissociação do metano em sua superfície.

2.2. Reações com CO₂

A utilização de dióxido de carbono em reações químicas relaciona-se com o tratamento da questão ambiental que envolve esse gás. Aresta e Dibenedetto (2004) afirmam que dois objetivos são adotados na utilização de CO₂ em processos químicos: em primeiro lugar, na redução da produção de CO₂ e, em segundo lugar, na implementação de novas tecnologias para a captura do CO₂ produzido em algum processo. Os autores mencionam que esse gás pode ser utilizado de diversas formas: como uma fonte de carbono, solvente ou reagente em uma variedade de processos. Dessa maneira, Aresta e Dibenedetto (2004) categorizam o uso de CO₂ em reações químicas da seguinte forma: reações de carboxilação direta (geração de porções de C-COOH, C-COOR, N-COOR, N-CO-N, -NCO), uso de CO₂ como oxidante em processos seletivos, uso de CO₂ como aditivo ao CO para a síntese de metanol, em processos GTL ("gas to liquid"), uso de CO₂ supercrítico como solvente ou como solvente e reagente.

A molécula de dióxido de carbono é linear com ligações fortes (532 kJ/mol) e é estável termodinamicamente. O alto valor negativo da energia livre de Gibbs de formação ($\Delta G_f^0 = -394,6$ kJ/mol) evidencia alta capacidade inerte de CO₂ e torna suas reações energeticamente desfavoráveis. Por causa disso, as reações com CO₂ requerem um sistema catalítico efetivamente designado que supere as respectivas barreiras termodinâmicas existentes (HAVRAN; DUDUKOVIC; LO, 2011).

Como o objetivo deste trabalho é tratar de reações de carboxilação do metano com CO₂, a seguir serão brevemente abordadas outras reações que envolvem esses dois gases: reforma seca do metano com CO₂ e acoplamento oxidativo de metano com CO₂. Finalmente, na seção seguinte, será realizado um levantamento das pesquisas já realizadas sobre a reação objeto de pesquisa deste trabalho.

A reforma seca de metano com CO₂ para a produção de gás de síntese (mistura de hidrogênio com monóxido de carbono) é um processo que recebeu considerável atenção diante da possibilidade de converter diretamente gás natural em combustíveis líquidos em plataformas remotas de extração. Diversas publicações

foram realizadas tratando dessa reação, tendo em vista que ela possui etapas com limitações termodinâmicas (reação 1) e, mesmo com o auxílio de catalisadores, o processo somente ocorre em temperaturas altíssimas ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Além disso, a possibilidade de ocorrer reações indesejadas é uma desvantagem desse processo (HAVRAN; DUDUKOVIC; LO, 2011).

Com base nas reações elencadas, observa-se que a reação (1) promove a formação de gás de síntese a partir de metano e CO_2 , e as reações (2) e (3) possibilitam a formação de metanol e de hidrocarbonetos maiores (por Fischer-Tropsch), respectivamente. O desenvolvimento de catalisadores para esse processo tenta superar desafios como a desativação dos catalisadores pela formação de coque, utilização de metais mais baratos e operação a altas temperaturas (HAVRAN; DUDUKOVIC; LO, 2011).

O acoplamento oxidativo de metano com CO_2 é uma alternativa ao processo de oxidação de metano para a produção de etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4) e hidrocarbonetos maiores. Como o acoplamento oxidativo do metano envolve a sua ativação sem a combustão das espécies CH_x , a utilização de CO_2 pode ser uma alternativa ao uso de gás oxigênio nessa reação (HAVRAN; DUDUKOVIC; LO, 2011).

Sabe-se que as reações (4) e (5) possuem limitações termodinâmicas. Estudos realizados por Asami *et al.* (1995) indicam o comportamento de diversos óxidos metálicos nessas reações, porém, conforme pontuado por Havran, Dudukovic e Lo (2011), novas pesquisas em relação a essa área necessitam ser realizadas de maneira a trazer esse processo para uma escala industrial.

2.3. Reação de carboxilação de metano com CO₂

A conversão direta de metano com CO₂ em produtos de valor agregado, tal como ácido acético (CH₃COOH), conforme a reação (6), tem gerado interesse em pesquisa nas últimas três décadas, tendo em vista que é uma reação em que há economia de carbono, ou seja, todo o carbono inserido como reagente no processo é aproveitado e convertido no produto principal da reação.

Além disso, em comparação com as outras reações de metano com CO₂, as pesquisas evidenciam que tal reação ocorre em temperaturas mais amenas (HAVRAN; DUDUKOVIC; LO, 2011). Em comparação com o caso em que há formação de gás de síntese, a carboxilação direta do metano busca suplantar essa etapa intermediária na formação de produtos de valor agregado (WILCOX; ROBERTS; SPIVEY, 2003). No entanto, tal reação é termodinamicamente desfavorável em praticamente todas as situações de interesse, o que levou à pesquisa de possíveis formas de deslocar o equilíbrio da reação na direção de produção de ácido acético, com o auxílio de diferentes métodos e catalisadores diversos, que são objeto de análise nas próximas duas seções.

2.3.1. Catalisadores Homogêneos

A pesquisa na área de catálise relacionada à conversão de metano com CO₂ em produtos de alto valor agregado iniciou-se com catalisadores homogêneos. Inicialmente com Lin e Sen (1992), descobriu-se que ocorre formação de radicais no contato de metano em solução com um forte íon oxidante, persulfato (S₂O₈⁻²). Observou-se também a formação de ácido acético após determinado tempo de reação. Lin e Sen (1992) concluíram que a formação do ácido ocorreu a partir da reação do radical metila (CH₃) com monóxido de carbono (CO), proveniente de reações paralelas. Ao mesmo tempo, Nishiguchi *et al.* (1992) propuseram que ocorre a reação de metano e monóxido de carbono, formando ácido acético e conclamando um alto rendimento por meio do catalisador de sulfato de cobre (CuSO₄), em meio de ácido trifluoroacético (CF₃COOH) e persulfato de potássio (K₂S₂O₈). Além disso, reportou-se que a reação acontece também em catalisadores de paládio, como Pd(OCOEt)₂. Não foi proposto, porém, um mecanismo de reação adequado que

explicasse o envolvimento dos catalisadores e do meio reacional no processo de formação do ácido acético.

Lin e Sen (1994) relataram a formação de ácido acético na reação de metano, monóxido de carbono e oxigênio por meio de um catalisador de ródio em meio aquoso. Os autores sugeriram que o gás oxigênio assume a função de $K_2S_2O_8$ como oxidante no meio reacional. Lin, Hogan e Sen (1996) continuaram abordando esta reação pela análise da influência do solvente, ora favorecendo a formação de ácido acético, ora a formação de metanol. Nakata *et al.* (1994) afirmaram que o melhor catalisador para a reação de metano e monóxido de carbono na formação de ácido acético é o acetato de cobre ($Cu(OAc)_2$) em presença de CF_3COOH e $K_2S_2O_8$. Os autores deixaram aberta a possibilidade sobre qual dos dois solventes gera os radicais da reação. Ainda assim, não foi proposto um mecanismo que justifique a reação em si. Analisando o mesmo sistema reacional, Kurioka *et al.* (1995) também observaram que, em um sistema catalítico composto por $Pd(OAc)_2/ Cu(OAc)_2$ em meio de $K_2S_2O_8/ CF_3COOH$, há formação de ácido acético por meio da reação de metano e dióxido de carbono. Nizova *et al.* (1998) também relataram a carboxilação do metano com CO e CO_2 em soluções aquosas, contendo O_2 e H_2O_2 , sendo catalisado por complexos de vanádio, obtendo ácido acético e, sob certas condições, metanol e formaldeído, entre outros produtos.

De maneira semelhante, Taniguchi *et al.* (1998) afirmaram que a reação de carboxilação do metano através do dióxido de carbono ocorre em uma solução aquosa de um catalisador de vanádio, $VO(\text{acetilacetato})_2$, em que também são utilizados $K_2S_2O_8$ e CF_3COOH como solventes. Os autores reportaram ainda que a presença do catalisador e de $K_2S_2O_8$ é necessária para a ocorrência da reação. No entanto, mencionou-se também que a pressão de CO_2 no sistema não tem efeito no rendimento da reação e que ela ocorre inclusive sem a presença desse gás. Tais resultados motivaram Wilcox, Roberts e Spivey (2003) a questionar se a reação direta de metano com CO_2 ocorria de fato no caso apresentado por Taniguchi *et al.* (1998). Wilcox, Roberts e Spivey (2003) sugeriram que a reação resultante é de metano com CF_3COOH , que produz ácido acético e é termodinamicamente favorável (reação 7). Zerella, Mukhopadhyay e Bell (2003) reportaram a produção de anidridos acéticos, bem como de ácido acético, a partir de metano e dióxido de carbono em presença de ácido sulfúrico fumegante, $K_2S_2O_8$ como iniciador e

VO(acetilacetato)₂ como catalisador. Zerella, Mukhopadhyay e Bell (2003), a partir de experimentos com moléculas marcadas, confirmaram que o metano e dióxido de carbono formam o ácido acético obtido. Pelo mesmo método, confirmaram a hipótese de Wilcox, Roberts e Spivey (2003) para explicar o alto rendimento das reações de Taniguchi *et al.* (1998).

Com essas informações, vale a pena destacar que os trabalhos citados até o momento, com exceção de Wilcox, Roberts e Spivey (2003), realizaram seus experimentos em temperaturas amenas (80~100 °C) e altas pressões (20~50 atm), injetando os gases, catalisadores e solventes em uma autoclave. Dessa maneira, a reação ocorre em batelada geralmente por um elevado número de horas, sendo um processo não contínuo. Além disso, dentre os trabalhos já citados, muitos conclamam a ocorrência de altos rendimentos na reação. Contudo, podem-se questionar fortemente os resultados obtidos para os trabalhos que apresentaram CF₃COOH como solvente da reação.

Assim, desse espectro inicial feito, pode-se tomar nota das pesquisas realizadas por Lin e Sen (1994) na utilização de gás oxigênio na carboxilação do metano por meio de monóxido de carbono. Destaca-se também o trabalho de Zerella, Mukhopadhyay e Bell (2003) na elucidação do mecanismo da reação a partir do catalisador utilizado, bem como no fornecimento de uma base segura do rendimento da reação obtido por volta de 7%. Tudo isso indica como a limitação termodinâmica tem influência na reação em estudo. Pode-se observar como a ativação do metano tem papel crucial para que a reação ocorra. A maioria dos trabalhos citados tenta de alguma maneira elucidar esse aspecto. E é a partir desta questão que muitas pesquisas focaram-se no teste e desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos para esta reação.

2.3.2. Catalisadores Heterogêneos

As pesquisas referentes à conversão direta de metano em produtos de valor agregado a partir de catalisadores sólidos iniciaram-se com Wilcox *et al.* (2001). Nesse trabalho, os autores elaboraram um estudo das limitações termodinâmicas da reação em questão e realizaram experimentos que demonstraram a formação de acetato quando um catalisador de 5% de paládio suportado em carbono (Pd/C) foi

exposto a uma mistura de metano e dióxido de carbono. Os experimentos não evidenciaram a formação de gás de síntese ou metil formato, que são produtos de outras reações possíveis. Já Huang *et al.* (2001) utilizaram um catalisador de cobre-cobalto (Cu-Co), comumente aplicado na hidrogenação de CO₂. Os experimentos verificaram a formação de espécies CH_x adsorvidas na superfície do catalisador durante a reação. Observou-se que foi obtida uma distribuição diferente de produtos de acordo com a maneira como os gases metano e dióxido de carbono eram introduzidos no sistema. Há produção de ácido acético, sendo que ácido fórmico é o principal produto secundário formado. Observaram-se também traços de metanol, formaldeído, butanona, metilfurano e dois derivados de ciclopentano. Os autores concluíram que as condições ótimas para a produção de ácido acético são: um catalisador que possua uma relação de cobre/cobalto igual a 5 com reação ocorrendo a 250 °C.

Huang *et al.* (2004) propõem como alternativa para a obtenção de ácido acético a adição de gás oxigênio na reação de metano e CO₂, que é uma reação termodinamicamente mais favorável (reação 8). A partir de um catalisador de pentóxido de vanádio e cloreto de paládio suportados em alumina (V₂O₅-PdCl₂/Al₂O₃), observou-se a formação de ácido acético e, apesar da baixa taxa de formação, é praticamente o único produto. Uma pequena quantidade de metanol foi detectada, porém em concentração muito menor que do ácido acético. Apesar da presença de O₂, os experimentos realizados não evidenciaram a ocorrência da reação de combustão. Wilcox, Roberts e Spivey (2003) realizaram experimentos com catalisadores de 5% de paládio suportado em carbono (Pd/C) e 5% de platina suportada em alumina (Pt/Al₂O₃), a partir de uma mistura equimolar de metano e dióxido de carbono. O rendimento da reação foi baixo. Observou-se a formação de ácido acético em temperaturas acima de 350 °C no primeiro catalisador e acima de 200 °C no segundo catalisador, sendo que este catalisador foi avaliado como mais ativo. Não foram observados produtos secundários.

Ding, Huang e Wang (2007) analisaram a reação de carboxilação de metano com CO₂ tentando superar as limitações termodinâmicas ao desenvolver o processo em dois passos: ativação do metano e posterior inserção de CO₂. Utilizaram-se

catalisadores de paládio e ródio suportados em sílica (Pd ou Rh/SiO₂) com 1% ou 2% de metal. Os experimentos foram conduzidos isotermicamente a diferentes temperaturas entre 170 °C e 400 °C. Foi observada a formação de ácido acético, mas, para os catalisadores de paládio, observou-se certa quantidade ácido fórmico a 300 °C. Os resultados demonstraram que o melhor catalisador investigado é 2% Pd/SiO₂ a 200 °C.

Uma alternativa proposta por Spivey, Wilcox e Roberts (2008) para superar o baixo rendimento da reação direta de metano com dióxido de carbono foi acoplar outra reação a ela. O objetivo seria, a partir do consumo do ácido acético pela nova reação, deslocar o equilíbrio da reação (7), favorecendo o consumo de metano e dióxido de carbono. Spivey, Wilcox e Roberts (2008) acoplaram acetileno (C₂H₂) à reação de produção de ácido acético para a formação de acetato de vinila (CH₃CO₂CH=CH₂). A reação de acetileno com ácido acético é muito mais favorável termodinamicamente (reação 9), o que deixa o processo global menos limitado (reação 10). Foi utilizado um catalisador misto com 5% de platina suportada em alumina (Pt/Al₂O₃), para a obtenção de ácido acético, e acetato de zinco suportado em carbono (Acetato de Zn/C), para a obtenção de acetato de vinila. Foram observadas quantidades significativas de gás hidrogênio e monóxido de carbono. Embora seja postulado que tais gases se formem da direta reação de metano com dióxido de carbono, a literatura indica que são necessárias temperaturas muito mais altas para tal reação. Os autores sugerem que uma opção mais provável é a decomposição de acetato de vinila ou de grupos de acetatos adsorvidos, formados ao longo da reação principal. O catalisador parece desativar por volta de 325 °C e 400 °C, provavelmente por causa da deposição de carbono.

Huang, Sun e Li (2009) estudaram a formação de ácido acético e etanol a partir de metano e dióxido de carbono em presença de gás hidrogênio e água. Os autores explicaram que a formação do ácido acético ocorre na inserção de dióxido de carbono no metano ativado pelo catalisador e que a formação do etanol ocorre pela hidrogenação do ácido acético ou pela hidratação de etileno. Foi feito um estudo sobre a forma de inserção dos reagentes nos reatores, bem como das

melhores condições para reação. Há formação significativa de ácido acético em comparação com estudos anteriores, porém há expressiva formação de etanol, o que evidencia que a seletividade para a formação do ácido acético necessita ser melhorada. Utilizou-se um catalisador de paládio e cobalto suportado em óxido de titânio (Pd-Co/TiO₂). A principal contribuição do trabalho se dá na ideia do controle da quantidade de gás hidrogênio como forma de superar as limitações termodinâmicas do processo.

Panjan *et al.* (2012) fizeram um estudo teórico do catalisador de ouro suportado em zeólita (Au-ZSM-5) na formação direta de ácido acético a partir de metano e dióxido de carbono. A barreira de energia para a dissociação do metano sobre Au-ZSM-5 é somente 43,9 kJ/mol e os radicais de metila formam uma forte ligação metil-ouro, resultando em um intermediário estável para a subsequente reação com CO₂. Para a formação do ácido acético, o mecanismo de inserção de CO₂ na ligação metil-ouro possui resultados termodinâmicos e cinéticos desfavoráveis. Por outro lado, o sítio de ácido de Brønsted desempenha um importante papel na ativação do CO₂. O mecanismo que envolve a protonação de CO₂ e a metilação do CO₂ a partir do complexo metil-ouro é previsto como o mais favorável.

Zhang *et al.* (2012) fizeram o estudo teórico dos mecanismos de interação de CO₂ com CH₃ e H sobre a superfície de um catalisador de cobre (Cu) na síntese de ácido acético, a partir de CH₄/CO₂. Quatro mecanismos foram propostos para a inserção de CO₂ na ligação Cu-CH₃. Descobriu-se que os valores da barreira de energia de ativação dos mecanismos estão na ordem de CH₃COO-Cu < HCOO-Cu < HOOC-Cu < CH₃OCO-Cu, sugerindo que a inserção de CO₂ na ligação Cu-CH₃ para a formação de CH₃COO-Cu é a mais favorecida energeticamente. A inserção de CO₂ na ligação entre Cu-H para formar HCOO-Cu é o segundo caminho preferencial de reação. Portanto, H₃CCOO (acetato) é o produto principal, HCOO (formato) é o principal produto secundário, e H₃COCO não se forma, pois é inibido pela dinâmica de reação em comparação com os outros mecanismos.

Wu *et al.* (2013) estudaram o mecanismo da reação de metano e dióxido de carbono na presença de um catalisador de zinco suportado em zeólita modificada (Zn/H-ZSM-5). Foi possível obter ácido acético em experimentos realizados entre

250 °C e 500 °C. A natureza bifuncional da zeólita modificada com zinco é responsável pela seletiva formação do ácido acético sobre o catalisador. Os sítios de zinco ativam de forma eficiente o metano de maneira a formar espécies de metila e zinco ($-\text{Zn}-\text{CH}_3$). A ligação $\text{Zn}-\text{C}$ é posteriormente sujeita à inserção de dióxido de carbono. Além disso, os sítios de ácido de Brønsted têm um papel importante na formação final do ácido acético pela transferência de prótons. Esse trabalho tem vital importância tendo em vista que mostra a eficiência do zinco na ativação seletiva do gás metano, o papel da capacidade adsortiva do catalisador, bem como o mecanismo geral da reação.

Al-Shafei *et al.* (2014) analisaram a formação de ácido acético a partir de reações de carboxilação do metano em óxidos de zircônio e titânio ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$). Além de ácido acético, detectou-se a formação também de etano e etileno. Os autores informam um baixo rendimento da reação e uma baixa seletividade (~16%). De forma interessante, os autores propõem que analisar a formação de etano a partir de metano (sem inserção de CO_2) pode ser outra maneira de avaliar a ativação do metano sobre o catalisador e o quão forte é a ligação do radical ao material catalítico.

Diante de todo o espectro da pesquisa sobre a reação direta de metano com dióxido de carbono (reação 6), pode-se destacar que o papel da dissociação do metano na superfície do catalisador é vital para a reação, de maneira que os radicais formados influenciarão nos produtos obtidos. Sabe-se também que entender o mecanismo da reação que ocorre na superfície do catalisador é essencial para o desenvolvimento do procedimento experimental a ser aplicado, como, por exemplo, a inserção dos reagentes no reator, a faixa de temperatura analisada, o estabelecimento dos produtos esperados, entre outros. Pode-se dizer que os trabalhos citados nesta seção descrevem experimentos em baixas pressões, diferentemente dos trabalhos elaborados até então com catalisadores homogêneos. Há confirmações teóricas e práticas da formação de ácido acético a partir da reação direta de metano e dióxido de carbono. Apesar do desempenho relatado por trabalhos anteriores e sabendo que, de certa forma, a pesquisa nesse tema é recente, deve-se analisar e caracterizar cada catalisador proposto para uma ampla faixa de condições experimentais com o objetivo de não se restringir a pesquisa diante de conclusões estabelecidas com base em experimentos realizados com

outros catalisadores. A Tabela 2.1 a seguir resume as condições e catalisadores utilizados nos trabalhos mais relevantes mencionados nas duas últimas seções.

Tabela 2.1 - Catalisadores utilizados, faixa de temperatura e produtos secundários dos artigos mencionados para a reação direta de metano e dióxido de carbono na obtenção de ácido acético (reação 6).

Artigo	Catalisador utilizado	Temperatura (°C)	Produtos secundários	Observações
Huang <i>et al.</i> (2001)	Cu-Co	250	Ácido fórmico	Catalisador Heterogêneo
Wilcox <i>et al.</i> (2001)	5% Pd/C	25-420	Não	
Zerella, Mukhopadhyay e Bell (2003)	VO(acac) ₂	85	Anidridos acéticos	Catalisador Homogêneo. Em presença de K ₂ S ₂ O ₈ e H ₂ SO ₄ fumegante
Wilcox, Roberts e Spivey (2003)	5% Pd/C	> 350	Não	Catalisador Heterogêneo
	5% Pt/Al ₂ O ₃	> 200		
Huang <i>et al.</i> (2004)	V ₂ O ₅ -PdCl ₂ /Al ₂ O ₃	200-450	Metanol	Catalisador Heterogêneo. Em presença de O ₂
Ding, Huang e Wang(2007)	Pd ou Rh/SiO ₂	170-400	Ácido fórmico	Catalisador Heterogêneo.
Spivey, Wilcox e Roberts (2008)	5% Pt/Al ₂ O ₃ + Acetato de Zn/C	50-400	Não	Catalisador Heterogêneo. Em presença de C ₂ H ₂
Huang, Sun e Li (2009)	Pd-Co/TiO ₂	100-250	Etanol	Catalisador Heterogêneo. Em presença de H ₂ e H ₂ O.
Wu <i>et al.</i> (2013)	Zn/H-ZSM-5	250-500	Não	Catalisador Heterogêneo
Al-Shafei <i>et al.</i> (2014)	ZrO ₂ -TiO ₂	100-800	Etano e etileno	
Patil <i>et al.</i> (2014)	Zn-HPW/SiO ₂	> 300	Não	Catalisador Heterogêneo

2.4. O grafeno como suporte

Em catalisadores suportados, componentes catalíticos ativos estão dispostos em um suporte (inerte ou não) que possui uma grande área superficial, tal como alumina, sílica, zeólitas e outros materiais. Existem algumas vantagens que são levadas em conta na escolha da utilização de um suporte como parte do catalisador.

Dentre elas, conforme Julkapli e Bagheri (2015), destacam-se a grande área superficial e a porosidade do suporte em relação à fase ativa do catalisador, o que possibilita a obtenção de alta dispersão da fase ativa no catalisador. Observa-se também que suportes são utilizados para evitar a aglomeração da fase ativa do catalisador heterogêneo, por exemplo, por causa do fenômeno de sinterização. No entanto, sabe-se que as nanopartículas que não estão fortemente ancoradas na superfície do suporte ainda podem sofrer aglomeração (JULKAPLI; BAGHERI, 2015).

Um determinado tipo de suporte que tem adquirido bastante atenção no meio científico são suportes constituídos por nanomateriais de carbono. Tais compostos têm sido utilizados devido às suas propriedades interessantes, tais como: resistência à tensão, alta área superficial, estabilidade térmica, fácil recuperação e reciclagem (JULKAPLI; BAGHERI, 2015). Assim, conforme indicado por Julkapli e Bagheri (2015), a combinação desse tipo de suporte em catalisadores heterogêneos possui algumas vantagens em relação aos suportes tradicionais de catalisadores. Pode-se mencionar que compostos de carbono são resistentes tanto em meios ácidos como básicos, devido essencialmente à possibilidade de funcionalização com heteroátomos em sua superfície. Também por causa dessa funcionalização, a utilização de compostos de carbono tem a vantagem de possibilitar a modificação das propriedades químicas da superfície, do controle da polaridade e do caráter hidrofóbico do material. Materiais de carbono podem possuir também uma variada estrutura de poros que resulta em uma distribuição de tamanho de poros adaptável a diferentes situações, bem como a possibilidade de preparação de carbono poroso com uma variedade de formas macroscópicas, como, por exemplo, monolitos, grãos, pó, fibras, lâminas, entre outros tipos. Pode-se dizer que o uso de materiais de carbono como suporte de catalisadores possibilita a recuperação da fase ativa do catalisador utilizado através da queima dos suportes de carbono. Tais suportes em geral são mais baratos que os suportes de catalisadores convencionais. A presença de suportes de materiais de carbono em catalisadores heterogêneos também pode induzir a interação da fase ativa com o suporte.

Conforme exposto por Julkapli e Bagheri (2015), é necessário destacar algumas limitações que os materiais de carbono têm apresentado como suporte. Em primeiro lugar, a falta de reprodutibilidade que se observa na síntese desses

compostos devido aos inúmeros métodos de síntese existentes. Em segundo lugar, apesar da estabilidade térmica dos materiais de carbono, há uma limitação no uso desses materiais em condições muito severas, como por exemplo, hidrogenação em temperaturas maiores que 500 °C ou oxidação acima de 300 °C. Em terceiro lugar, a alta área superficial pode ser limitada se as estruturas de microporos são estreitas e inacessíveis às moléculas reagentes. Em último lugar, a decomposição do suporte pode levar à sinterização das fases ativas do catalisador e reduzir a sua dispersão. Com isso, destaca-se a importância de se estudar as propriedades do suporte do catalisador com o objetivo de entender suas limitações e utilizá-lo em condições que proporcionem o seu desempenho ideal.

Nanomateriais de carbono possuem a peculiaridade de formarem arquiteturas diferentes devido à sua versatilidade. Nas últimas décadas, novos materiais nanoestruturados de carbono foram descobertos, desde fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno (TERRONES *et al.*, 2010). A Figura 2.1 ilustra alguns diferentes tipos de materiais de carbono de acordo com as suas diferentes dimensionalidades.

Figura 2.1 - Diferentes tipos de materiais de carbono exibindo diferentes dimensionalidades.

Adaptado de Terrones *et al.* (2010)

O grafeno é constituído por uma monocamada de átomos de carbonos com hibridização sp^2 , arranjados de forma hexagonal (estrutura de favo de mel). A espessura da monocamada de grafeno representa o limite físico para uma superfície bidimensional (2D). Dessa maneira, suspensões de grafeno possuem a maior área superficial possível para um material em suspensão (NAVALON *et al.*, 2016). Mesmo sendo idealmente um material com uma única camada de átomos, amostras de grafeno que possuem duas ou mais camadas estão sendo investigadas com o mesmo interesse para pesquisa (MACHADO; SERP, 2012). O grafeno possui diversas propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas e mecânicas interessantes. Devido a sua alta área superficial e elevada capacidade de adsorção, o grafeno e

seus derivativos podem ser utilizados como substratos para interagir com diversas espécies. Esses compostos podem ser utilizados em uma vasta gama de aplicações, como, por exemplo, em produtos eletrônicos, estocagem de energia e catálise (MACHADO; SERP, 2012).

A produção de grafeno possui um problema que é comum a novos materiais: a ausência de um processo de produção com alto rendimento (MACHADO;SERP, 2012). Para superar esse obstáculo, alguns métodos de produção de grafeno com uma ou poucas camadas foram desenvolvidos. O grupo de Novoselov e Geim alcançou o feito inédito de produzir, em pequena quantidade, uma única camada de grafeno, através da clivagem micromecânica de um grafite pirolítico altamente ordenado (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Outra metodologia desenvolvida se baseia na diferença da taxa de sublimação da sílica e do carbono: folhas de grafeno podem ser obtidas a partir do crescimento epitaxial sobre um cristal de carbeto de silício (SiC), em que o excesso de carbono resultante na superfície se rearranja para formar grafeno. Um método alternativo a esse para a produção de folhas individuais de grafeno é o crescimento epitaxial de grafeno em superfícies de metais, usando deposição química em fase vapor (CVD). A formação de grafeno ocorre a partir da exposição da superfície de um metal de transição a um gás hidrocarboneto em condições de baixas pressões. Segundo Machado e Serp (2012), o crescimento epitaxial oferece provavelmente a única rota possível e viável para aplicações eletrônicas.

Um dos métodos mais desenvolvidos, que possibilita maiores rendimentos de grafeno, consiste na oxidação inicial de grafite para óxido de grafite (GO), seguida pela esfoliação do óxido de grafite para a obtenção de folhas de óxido de grafeno e a subsequente redução das folhas em grafeno. Dessa maneira, a inserção de grupos funcionais de oxigênio na estrutura de grafite garante maior espaçamento entre as folhas de carbono e o enfraquecimento da interação entre elas. Acredita-se que GO possui uma estrutura em que a camada hexagonal de carbonos é interrompida por grupos epóxi, hidroxilas, carbonilas e carboxílicos. O modelo estrutural para o GO mais aceito indica que os grupos funcionais epóxi e hidroxilas estão posicionados nos planos basais e os grupos carbonilas e carboxílicos localizam-se nas pontas das lâminas de óxido, como se pode observar na Figura 2.2 (MACHADO; SERP, 2012). A partir da oxidação, é possível ocorrer a esfoliação das

folhas de GO, separando-as e desordenando-as da estrutura do grafite, obtendo o que se chama de óxido de grafeno. Vale mencionar que, segundo indicado por Machado e Serp (2012), a funcionalização do grafeno interrompe a sua estrutura eletrônica. A redução química ou térmica do óxido de grafeno pode em parte restaurar sua estrutura grafítica bem como a sua condutividade. No entanto, o óxido de grafeno reduzido (rGO, também chamado simplesmente de grafeno), obtido no processo de redução, possui um número considerável de defeitos (nenhum método químico pode remover completamente as espécies oxigenadas) que limitam as suas propriedades eletrônicas. Mesmo assim, devido ao seu baixo custo, facilidade de preparação, alta produtividade e potencial para funcionalização, o método de produção de grafeno a partir do óxido de grafite é um dos mais utilizados e explorados (MACHADO; SERP, 2012).

Figura 2.2 - Esquema da síntese de grafeno a partir da oxidação do grafite.

Adaptado de Machado e Serp (2012).

Na estrutura do grafeno, as fortes ligações σ entre os carbonos atuam na formação da estrutura hexagonal, enquanto as ligações π , ortogonais e para fora do plano basal da lâmina de grafeno, controlam as interações entre as diferentes lâminas de grafeno. Esse tipo de estrutura possibilita que elétrons π deslocados possam ser conduzidos através do plano basal (MACHADO; SERP, 2012). O grafeno pode ser considerado semicondutor e possui um comportamento altamente

anisotrópico, tendo em vista que a condução de elétrons é muito maior no plano basal em comparação com a direção ortogonal a este plano. As propriedades eletrônicas e térmicas do grafeno variam tanto por causa do número de camadas como por causa da posição relativa dos átomos de carbono nas camadas adjacentes (MACHADO; SERP, 2012).

O grafeno possui alta transparência óptica, devido a sua espessura atômica. Além disso, vale a pena mencionar a excelente estabilidade química e resistência mecânica. No entanto, diante de todas as propriedades citadas, a que mais tem importância em catálise é a adsorção (MACHADO; SERP, 2012). Navalon *et al.* (2016) informam que a extensão de orbitais π , com níveis ocupados ou não, pode interagir fortemente com nanopartículas de metais e substratos, o que torna o grafeno único se comparado com outros materiais, em que a rigidez dos orbitais π dificulta a estabilização de fortes interações de nanopartículas ou substratos com a superfície do material. Navalon *et al.* (2016) indicaram que há quatro tipos de efeitos que podem ter destaque quando se usa grafeno como suporte, que são únicos para este tipo de material.

A primeira característica de grafeno como suporte é a alta área superficial e a configuração eletrônica desse material, o que possibilita uma alta capacidade de adsorção de reagentes. Em catálise heterogênea, a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador ocorre antes que qualquer processo químico. Assim, a superfície de espessura atômica do grafeno indica que praticamente todos os átomos do material podem ser ativos para interagir com os reagentes, promovendo a mais alta eficiência atômica para um suporte. Sabe-se que a área superficial teórica para o grafeno é por volta de 2600 m²/g. A segunda característica do grafeno como suporte é a interação metal-suporte, que ocorre por causa da sobreposição entre os orbitais π do grafeno e orbitais d dos átomos de metal de transição em uma geometria específica. A interação entre o átomo de metal e o grafeno é necessária para a estabilização nas nanopartículas de metais. Tais nanopartículas têm a tendência de crescer sob as condições de reação, o que pode ser evitado se as nanopartículas estiverem fortemente ligadas ao suporte. A terceira característica do grafeno como suporte é a interação entre o grafeno e o substrato. É possível modificar a densidade eletrônica de adsorbatos e compostos intermediários de reação por meio da doação ou retirada de elétrons deles. Como a transferência de

elétrons pode ocorrer em larga escala nas folhas de grafeno, pode-se favorecer a ocorrência de etapas elementares de reação. A quarta característica do grafeno como suporte é que esse material pode influenciar a cinética de reações catalisadas por nanopartículas de metais através da possibilidade de existir sítios ativos adicionais na sua superfície. Tais sítios podem ter origem nos grupos funcionais de oxigênio ainda remanescentes da etapa de redução na síntese do grafeno ou pela presença de heteroátomos (denominados dopantes) presentes na estrutura do grafeno em lugar de um átomo de carbono.

Quanto à interação entre nanopartículas de metais e grafeno, Navalon *et al.* (2016) também comentaram que catalisadores heterogêneos de nanopartículas de metais suportados devem satisfazer a dois requisitos. Em primeiro lugar, o principal papel da interação entre metal e suporte é evitar ou minimizar o crescimento, aglomeração e lixiviação das nanopartículas durante a reação. A ocorrência de um dos três efeitos citados pode levar a uma variação na distribuição do tamanho de partícula no catalisador ao longo da reação. No entanto, a lixiviação do metal pode ser observada em casos em que a preparação do material não leve a uma forte interação entre o grafeno e as nanopartículas. De maneira geral, a análise química e a caracterização do catalisador após o uso em reação e testes de reutilização do catalisador devem ser realizadas com o objetivo de demonstrar a ausência de lixiviação e de determinar a evolução temporal da reação, para evidenciar a estabilidade do catalisador. Em segundo lugar, a interação entre o metal e o suporte de grafeno deve ajustar a densidade eletrônica nas nanopartículas metálicas. Em átomos localizados na interface e periferia das nanopartículas, o aumento ou redução de suas densidades eletrônicas os torna mais favoráveis como sítios ativos do catalisador.

Navalon *et al.* (2016) afirmaram, com base em estudos experimentais e teóricos, que a interação entre átomos de metal e lâminas de grafeno sem defeitos é fraca. Os autores também comentaram que a interação entre nanopartículas de metal e grafeno sem defeitos ocorre principalmente por causa de forças dispersivas. Dessa maneira, embora ocorra sobreposição entre o orbital π do grafeno e os orbitais d dos metais de transição, tal interação é fraca e pode ser negligenciada. Assim, pode-se concluir que a presença de defeitos ou elementos dopantes é necessária para estabelecer uma forte interação entre o grafeno e os átomos de

metal. Por exemplo, a presença de grupos funcionais oxigenados remanescentes em rGO, particularmente carboxilatos, podem interagir fortemente com as nanopartículas de metais, agindo como grupos locais de ligação (NAVALON *et al.*, 2016). Além disso, o tipo de ligação depende fortemente das características nobres ou não nobres dos metais de transição.

De maneira geral, Navalon *et al.* (2016) mencionaram algumas situações que podem ocorrer diante da interação metal-grafeno: fraca fisissorção, quimissorção iônica, quimissorção covalente que leva à destruição do grafeno, ou à dopagem do metal sobre o grafeno. Com isso, tendo em vista as diversas informações relatadas sobre a interação entre o metal e o seu suporte, destaca-se a importância da caracterização do catalisador, antes e após o uso na reação, com o objetivo de entender os fenômenos presentes na interação metal-grafeno bem como a disposição do metal sobre a superfície do suporte, que favorecem ou não a atividade do catalisador.

Existem alguns métodos utilizados para a deposição da partícula de metal sobre o suporte de grafeno. O método mais comumente utilizado é a redução do sal metálico juntamente em solução de óxido de grafeno (GO), que possibilita a geração simultânea de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanopartículas de metal com fortes interações metal-rGO (NAVALON *et al.*, 2016). Diversos agentes redutores podem ser utilizados, como NaBH_4 , hidrazina, ácido ascórbico, entre outros (ŞANLI *et al.*, 2016). Um método mais simples é a impregnação do metal em solução, que possibilita o contato do grafeno com o sal do metal em solução por tempo suficiente, sendo necessário o posterior tratamento térmico e redução do catalisador em atmosfera de H_2 (CHOI *et al.*, 2011). Outros métodos também são utilizados, como o método solvotérmico, redução fotoquímica ou eletroquímica, a utilização de moléculas ligantes etc (NAVALON *et al.*, 2016).

2.5. O papel do zinco na ativação do metano

Em termos eletrônicos, sabe-se que o ponto crítico na ativação de C-H ocorre quando a ligação é esticada suficientemente de maneira que o orbital da ligação antiligante vazio abaixe até o nível de Fermi para permitir a doação e transferência de elétrons do metal para o estado antiligante do absorvato.

Diante do conhecido mecanismo de interação eletrostática na dissociação do metano em metais ou íons metálicos, Oda *et al.* (2014) verificaram que a natureza receptora de elétrons de íons de zinco (Zn^{2+}) tem um papel determinante na ativação de metano. Os autores estudaram a dissociação de metano em íons de zinco em zeólitas (MFI) e observaram que a sobreposição de orbitais da ligação C-H de metano e do orbital 4s de Zn promove uma interação de transferência de elétrons que facilita a dissociação do metano, mesmo em condições mais amenas.

Patil *et al.* (2014) observaram a ativação do metano a 25 °C em heteropoliácidos modificados com zinco e suportados em sílica, em que há a formação de espécies do tipo Zn-CH_3 , que são estáveis e fortemente ligadas à superfície do catalisador. Li *et al.* (2015) estudaram por DFT a influência de metais de transição como dopantes em óxidos de magnésio na ativação do metano e de CO_2 e concluíram que metais como zinco e cobre são mais promissores em relação ao primeiro. Conforme já mencionado, Wu *et al.* (2013) mostraram a eficiência dos sítios de zinco em um catalisador modificado de zeólita na ativação do metano em formar espécies do tipo Zn-CH_3 . Gabrienko *et al.* (2015) estudaram a ativação do metano sobre íons Zn^{2+} em catalisadores de zeólita em presença ou não de oxigênio. Em condições não oxidativas, observou-se a formação exclusiva de espécies Zn-CH_3 na superfície do catalisador. Já em presença de oxigênio é relatada a presença de espécies metóxi (Zn-O-CH_3) e até de outras espécies oxigenadas, tais como formatos, acetaldeídos e ácido acético. Os autores indicaram que a formação dessas espécies ocorre por meio da oxidação das espécies Zn-CH_3 primeiramente formadas na superfície do catalisador.

Então, há um número considerável de estudos que indicam, tanto teoricamente como experimentalmente, a importância do metal de zinco na ativação do metano em diferentes catalisadores. Dessa maneira, vale a pena observar o comportamento desse metal em um suporte de catalisador promissor, tal como o grafeno, tanto na ativação do metano, como na produção de produtos químicos interessantes a partir desse gás.

2.6. Interação do óxido de zinco com CO_2

Compreender os aspectos referentes à interação do CO_2 com o óxido de zinco, especificamente as espécies formadas na superfície do catalisador, tem sua

importância no estudo da carboxilação de metano com esse gás, principalmente porque em geral os trabalhos que tratam desse tipo de reação limitam-se a investigar a interação do metano com o catalisador, sem aprofundar os efeitos do contato do CO₂ com o catalisador para o processo global.

Dessa forma, diante do estudo presente na literatura da adsorção de CO₂ sobre óxido de zinco, tem-se o trabalho realizado por Saussey, Lavalley e Bovet (1982), que utilizaram a espectroscopia no infravermelho como ferramenta de análise. Os autores identificaram a presença de espécies resultantes da interação do CO₂ com ZnO, tais como carbonatos bidentados, carbonatos polidentados, carboxilatos, hidrogeno-carbonatos e espécies lineares de CO₂. A identificação de tais variantes ocorreu a partir de experimentos conduzidos em diversas condições. Os autores propuseram um modelo de interação que pode ser resumido na (i) formação de carbonato bidentado sobre o sítio do par Zn-O, (ii) formação de espécies lineares de CO₂ sobre o íon Zn²⁺ adjacente e (iii) formação de outras espécies lineares envolvendo o terceiro íon Zn²⁺ do sítio, de forma que as espécies de carbonato formadas estejam adjacentes a duas espécies lineares ligadas em dois íons Zn²⁺ adjacentes. Além disso, os autores mencionaram que a presença de vacâncias de oxigênio que atuavam como sítios específicos para a forte quimissorção de CO₂. Mesmo assim, não foram observadas espécies fortemente ligadas à superfície. Galhotra (2010) estudou a adsorção de CO₂ em nanomateriais, dentre eles, óxido de zinco, também a partir da espectroscopia do infravermelho como ferramenta de análise. O autor indica que, sem a presença de água, a superfície de ZnO reage com o CO₂ e forma espécies de CO₂ curvadas, bicarbonatos, carbonatos e carboxilatos. Com a presença de água, CO₂ e água adsorvem sobre a superfície do óxido de metal formando bicarbonatos e intermediário de ácido carbônico. Tal intermediário desprotona as espécies de carbonato adsorvidas.

Assim, os trabalhos citados indicam fortes evidências da interação do CO₂ com a superfície do catalisador de óxido de zinco. Os trabalhos ainda indicam diversos dados para identificação das espécies formadas a partir das análises por espectroscopia no infravermelho, técnica também utilizada no presente trabalho. Com isso, é possível e necessário avaliar a interação do reagente de CO₂ no contato com o catalisador proposto.

3. Materiais e Métodos

Nesta seção, são apresentados os recursos experimentais utilizados, bem como a metodologia específica de cada experimento. Em catálise, a pesquisa pode ser separada em etapas, tais como: preparação de catalisadores, caracterização de catalisadores e testes catalíticos. Com isso, a presente seção está organizada nessa mesma sequência.

3.1. Preparação de Catalisadores

A etapa de preparação do catalisador proposto neste trabalho envolve a preparação do suporte de grafeno e a deposição do metal de zinco sobre o suporte. O processo de síntese de grafeno, por sua vez, ocorre a partir da oxidação do grafite, com a posterior esfoliação a óxido de grafeno e redução. Assim, o procedimento de cada etapa do processo de síntese está detalhado a seguir.

Os materiais utilizados foram:

- Grafite em flocos (Sigma-Aldrich);
- Ácido sulfúrico concentrado, P.A. (Synth);
- Ácido fosfórico concentrado, P.A. (Fluka Analytical);
- Permanganato de potássio, P.A. (Synth);
- Peróxido de hidrogênio, P.A. (Synth);
- Água deionizada;
- Ácido clorídrico, P.A. (Synth);
- Álcool etílico absoluto (TEDIA);
- Ácido ascórbico (Sigma-Aldrich);
- Solução de amônia, P.A. (Synth);
- Cloreto de zinco, P.A. (Sigma-Aldrich);
- Hidróxido de sódio, P.A. (Synth);
- Álcool isopropílico, P.A. (Synth).

Os equipamentos utilizados foram:

- Banhos termostáticos (Láctea);
- Agitador de vidro com pás de teflon;
- Motor para agitação (Nova Ética);
- Condensador;

- Centrífuga (Hitachi);
- Liofilizador (Labconco);
- Ultrassom de ponteira;
- Banho ultrassônico (Fisher Scientific);
- Estufa (Quimis);
- Agitador magnético com aquecimento (Tecnal).

3.1.1. Oxidação do grafite

O processo de produção de óxido de grafite (GO) utilizado foi elaborado com base na metodologia desenvolvida por Marcano *et al.* (2010). A adaptação da síntese proposta por esse artigo de acordo com a estrutura disponível em laboratório foi baseada no trabalho de Cordeiro *et al.* (2015). Ao todo foram realizadas três bateladas de síntese de GO. Para isso, foi montado um sistema experimental, conforme indicado Figura 3.1, em que um balão de fundo redondo (1L) de três bocas foi mergulhado em um banho termostático para o controle da temperatura da reação. Dentre as três bocas do balão utilizado, uma foi utilizada para a conexão de um condensador, através do qual circulava água a temperatura controlada por outro banho termostático, com o objetivo de condensar parcialmente os gases gerados ao longo da reação ou de eliminá-los de forma segura pelo sistema de sucção da capela. Outra boca foi utilizada para adição dos reagentes e outra para a inserção do sistema de agitação.

Figura 3.1 - Sistema experimental utilizado para a síntese de óxido de grafite

Inicialmente, com o banho termostático ajustado para 10 °C, foi adicionada ao sistema uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ em proporção de 9:1 (360:40 mL), seguida de 3,0 g de grafite em flocos. Para evitar o aumento excessivo da temperatura controlada, 18 g de KMnO_4 (proporção 6:1 em relação ao grafite) foram adicionados gradualmente ao sistema sob agitação. Após isso, a temperatura do sistema foi ajustada para 40 °C e o sistema reacional permaneceu agitado por 8 h. Ao final desse período, a agitação e o controle de temperatura foram desligados e a mistura permaneceu em repouso durante a noite.

No dia seguinte, com o objetivo de encerrar completamente a reação de oxidação, cerca de 3 mL de H_2O_2 30% (1 mL:1 g de grafite) foram adicionados com a agitação do sistema ligada e com o banho termostático programado para 10 °C. Após alguns minutos, o sistema foi desligado e o volume resultante de todo o processo (400 mL) foi distribuído em 8 tubos de 50 mL para centrifugação. A seguir, o meio reacional foi submetido à centrifugação a 1000 rpm por 1 h. O líquido de cor negra sobrenadante, correspondente ao meio ácido da reação, foi retirado (Figura 3.2). Esse procedimento foi repetido até se completar 4 h de centrifugação e, a cada hora de centrifugação, a rotação era aumentada em 1000 rpm e o líquido sobrenadante retirado. Em seguida, o sólido resultante da centrifugação foi submetido a lavagens com diferentes solventes.

Figura 3.2 - Aspecto das amostras de GO após o procedimento de centrifugação do meio reacional

A primeira lavagem foi realizada com 200 mL de água deionizada, sendo distribuído igualmente entre os oito tubos e agitados com um bastão de vidro, de maneira a deixar a dispersão mais homogênea possível. Essa primeira etapa, devido à presença de ácido no sólido de GO, foi realizada com os tubos quase totalmente imersos em um recipiente com gelo. A seguir, a amostra foi submetida a um processo de centrifugação a 4500 rpm por 4 h. A cada hora na centrífuga, a amostra era retirada e o sobrenadante descartado. O mesmo procedimento de lavagem foi repetido três vezes, uma vez utilizando como solvente uma solução de HCl (30% em massa) e duas vezes com etanol concentrado (2x), obtendo-se um sólido de cor castanha-amarelada (Figura 3.3).

Figura 3.3 - GO após todas as lavagens

O óxido de grafite obtido foi submetido a um processo de secagem com o auxílio de um liofilizador. Inicialmente, a amostra foi congelada durante a noite em um freezer a -80°C . Então, a amostra foi submetida a um processo de secagem em um liofilizador à pressão de 0,1 mbar e -53°C por cerca de 15 h. Após isso, foi possível submeter o sólido seco a um processo para a obtenção na forma porosa.

3.1.2. Esfoliação e redução do óxido de grafite

A esfoliação do óxido de grafite foi realizada a partir da preparação de uma solução aquosa de GO (1 mg de GO: 2 mL de água deionizada). Em geral, a dispersão preparada (1 L) foi submetida à agitação magnética por 1 h e, em seguida, a dispersão resultante foi sonicada com o auxílio de um ultrassom de ponteira. Cada

500 mL de dispersão foi sonificado por 30 minutos a uma potência de 425 W. Somente após a sonicação, com a obtenção do aspecto de solução, é que se considera que o óxido de grafite foi completamente esfoliado e se denomina o material de "óxido de grafeno".

A etapa de redução foi baseada no trabalho de Fernández-Merino *et al.* (2010), que utilizam ácido ascórbico como agente redutor. Em primeiro lugar, solução de amônia (5 mL) foi adicionada à solução preparada de óxido de grafeno, com o objetivo de elevar o pH e estabilizar as partículas esfoliadas de GO dispersas em solução. Em segundo lugar, com um sistema semelhante ao representado na Figura 3.1, com a exceção de não haver necessidade de utilizar o segundo banho termostático e o condensador, a solução foi aquecida a 95 °C e 1,76 g de ácido ascórbico foi adicionada à solução, obtendo-se uma concentração de 0,1 mol/L do agente redutor no meio reacional. O sistema foi mantido sob agitação por 4 h. Ao fim do processo, o sistema de agitação e o banho foram desligados e o meio reacional transferido para diversos tubos de 50 mL. Após certo tempo, o sólido presente em solução decantou e o sobrenadante foi descartado o quanto possível. O sólido presente em solução foi reorganizado em oito tubos de 50 mL e centrifugado por 1 h a 10000 rpm para se retirar o máximo possível do meio reacional sobrenadante. A partir disso, a lavagem do óxido de grafeno reduzido (rGO) foi realizada com quatro lavagens intercaladas com água deionizada e com etanol concentrado. Além disso, entre cada lavagem, os tubos eram imersos em um banho ultrassônico por 15 min, de maneira a obter melhor dispersão de rGO no solvente utilizado, e submetido à centrifugação a 10000 rpm por 1 h. A seguir é descrito o processo de lavagem realizado.

1. Lavagem com 260 mL de água deionizada;
2. Sonicação em banho ultrassônico (120 W) por 15 min;
3. Centrifugação a 10000 rpm por 1 h e descarte do sobrenadante;
4. Lavagem com 280 mL de etanol concentrado;
5. Sonicação em banho ultrassônico (120 W) por 15 min;
6. Centrifugação a 10000 rpm por 1 h e descarte do sobrenadante;
7. Lavagem com 340 mL de água deionizada;
8. Sonicação em banho ultrassônico (120 W) por 15 min;
9. Centrifugação a 10000 rpm por 1 h e descarte do sobrenadante;

10. Lavagem com 340 mL de etanol concentrado;
11. Sonicação em banho ultrassônico (120 W) por 30 min;
12. Centrifugação a 10000 rpm por 1 h e descarte do sobrenadante.

Ao fim dessa etapa, o sólido resultante foi colocado para secagem em uma estufa a 50 °C por aproximadamente 64 h. Após isso, com rGO seco, foi possível submetê-lo a um processo para obtenção de sua forma porosa.

3.1.3. Deposição de metal

A preparação de um catalisador de ZnO em rGO envolve a deposição de óxido zinco (teor nominal de 12,5% em massa) sobre o suporte de grafeno. Tal etapa baseou-se no trabalho de Vega-Poot *et al.* (2010), que estudaram a formação de nanopartículas de óxido de zinco em solução de etanol. A melhor dispersão de grafeno em etanol foi determinante na escolha do referido artigo como ponto de partida no desenvolvimento do procedimento experimental empregado. Basicamente, o óxido de zinco foi formado em uma coprecipitação de ZnCl₂ com NaOH (reação 11) em uma dispersão de grafeno em etanol. A seguir, descreve-se o procedimento detalhado dessa etapa da síntese do catalisador.

Para iniciar a formação de nanopartículas de ZnO em etanol foram preparadas duas soluções, uma de ZnCl₂ e outra de NaOH em etanol. Para a primeira, 0,480 g de ZnCl₂ foi adicionado a 100 mL de etanol em um erlenmeyer, o qual foi colocado em um banho ultrassônico (120 W) até ocorrer dissolução de ZnCl₂. Para a segunda solução, 0,290 g de NaOH foi adicionado a 100 mL de etanol em outro erlenmeyer, o qual foi também inserido em um banho ultrassônico (120 W) até ocorrer dissolução de NaOH. Com as duas soluções prontas, ambas foram misturadas em um recipiente maior e sonicadas no mesmo banho ultrassônico até a solução final atingir uma coloração branca. Em seguida, cerca de 2 g de rGO foi adicionado à solução, que permaneceu no banho ultrassônico por mais 30 minutos. Com as partículas de ZnO aparentemente formadas e o grafeno mais disperso em solução (que agora possui coloração escura), a solução foi agitada por um agitador magnético por 3 h. Após isso, a chapa de aquecimento do agitador magnético foi

ligada até a evaporação de quase todo o etanol da dispersão. O sólido úmido foi inserido em uma estufa a 60 °C para secagem por cerca de 40 h.

Após a secagem, por causa da presença de NaCl resultante da reação (11), o sólido formado foi lavado com água deionizada e, por causa da dispersão do grafeno em soluções orgânicas, o sólido foi lavado com álcool isopropílico. Os dois solventes (180 mL) foram utilizados para lavagem por duas vezes cada um e, com exceção da última lavagem com álcool, o sistema foi submetido à centrifugação e o sobrenadante foi descartado. Ao fim da última lavagem com álcool isopropílico, foi utilizado um volume menor de solvente (60 mL). A dispersão final foi sonicada (15 min) e inserida em uma estufa a 60 °C para secagem por diversos dias. Dessa maneira, teoricamente foi obtido óxido de zinco em grafeno. No entanto, a confirmação desse fato depende das técnicas de caracterização, que podem avaliar e confirmar o que foi obtido no sólido final, bem como indicar as condições de tratamento necessárias para obter a forma final do catalisador desejado.

3.1.4. Tratamento da amostra

O tratamento térmico aplicado às amostras de rGO foi: sob fluxo de He, rampa de aquecimento até 500 °C, mantendo a essa temperatura por 1 h. A amostra obtida foi denominada de rGO-T. O tratamento térmico aplicado às amostras de ZnO/rGO foi: sob fluxo de He, rampa de aquecimento até 500 °C, mantendo a essa temperatura por 1 h. Posteriormente, após resfriamento, sob fluxo de 1,5% H₂/Ar, rampa de aquecimento até 500 °C, mantendo-se a essa temperatura por 1,5 h. A amostra obtida foi denominada de ZnO/rGO-T. Tais tratamentos foram definidos após análise dos resultados de TPHe e TPR H₂.

3.2. Caracterização de catalisadores

A caracterização de catalisadores a partir de diferentes técnicas disponíveis é de vital importância na avaliação da estrutura e comportamento em diversas condições do catalisador sintetizado. Dessa maneira, com o intuito de comparar as transformações ocorridas no material ao longo do processo de preparação, as amostras de etapas intermediárias do processo de síntese foram também analisadas. A seguir, é detalhada cada técnica de caracterização utilizada neste trabalho.

3.2.1. Análise de área superficial por BET

As análises de área superficial foram realizadas em um equipamento do tipo Quantachrome 100E. Cada amostra foi pré-tratada a vácuo e em temperatura suficiente com o objetivo de retirar a umidade e medir a massa seca de amostra. A amostra foi levada para análise, sendo obtida uma isoterma de adsorção de gás nitrogênio (N₂) a -195 °C. A partir de então, calculou-se a área superficial por BET, BJH e DFT, volume e diâmetro de poros da amostra a partir de BJH e DFT com o auxílio do software NOVWin 2.0 (Quantachrome Instruments).

3.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

Alguns difratogramas de difração de raios-X foram gerados em um equipamento Rigaku Miniflex, 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.

Outros difratogramas de difração de raios-X foram gerados em um equipamento Bruker D8 Discover, radiação Cu K α . Os espectros foram tomados com ângulos de Bragg (2 θ) crescentes de 5 a 90°, com passo de 0,05, tempo de contagem de 1 segundo por passo e 30 rpm de rotação da amostra.

3.2.3. Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi feita em um espectrômetro micro-Raman Renishaw InVia Reflex, com detector CCD, objetiva de 20x e laser com 532 nm.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A amostra foi dispersa em álcool isopropílico, sonicada e gotejada sobre um porta-amostra de cobre recoberto com carbono. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) com emissão de campo X-FEG, TITAN TM G2 80-200, Marca FEI Company. Também foram obtidas imagens a partir da técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) para a identificação dos elementos químicos presentes na amostra.

3.2.5. Tratamento Térmico em Temperatura Programada sob fluxo de He

Os testes de TPHe foram realizados em algumas etapas: secagem da amostra a 100 °C por 0,5 h em fluxo de He, esfriamento a temperatura ambiente,

aquecimento à taxa de 10 °C por minuto até 1000 °C com vazão de He a 60 mL/min. Na etapa de aquecimento, os gases liberados foram analisados com o auxílio de um espectrômetro de massas (E.M.), observando-se os diversos sinais (m/e) disponibilizados pelo aparelho.

3.2.6. Redução em Temperatura Programada com H₂ (TPR H₂)

Os testes de TPR H₂ foram realizados em algumas etapas: secagem da amostra a 100 °C por 0,5 h em fluxo de He, resfriamento da amostra à temperatura ambiente, aquecimento à taxa de 10 °C/min até 1000 °C com vazão de 60 mL/min de 10% H₂/Ar. Na etapa de aquecimento, os gases liberados foram analisados com o auxílio de um espectrômetro de massas (E.M.), observando-se principalmente o sinal para o gás hidrogênio (m/e=2).

3.2.7. Espectroscopia por Reflectância Difusiva no Infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) – Adsorção de CH₄ ou CO₂

Os experimentos de DRIFTS para caracterização da amostra do catalisador preparado envolvem a utilização da amostra em forma de pó, inserida na célula de DRIFTS, para o estudo da adsorção dos gases de CH₄ e CO₂, separadamente, com a superfície de ZnO/rGO-T. Algumas etapas foram realizadas: secagem da amostra a 300 °C por 0,5 h sob vazão de 40 mL/min de He, resfriamento da amostra à temperatura ambiente, aquecimento da amostra e análise de infravermelho em diversas temperaturas (até 450 °C) sob fluxo de CH₄ ou CO₂ [40 mL/min, (CH₄ ou CO₂)/He = 1:1], com câmara aberta ou fechada. O equipamento utilizado é da marca Nexus 470 FT-IR E.S.P. Além disso, os gases de saída da câmara são monitorados com o auxílio de espectrômetro de massas (E.M.), observando-se os diversos sinais disponíveis no equipamento. As etapas de análise em infravermelho ao longo do experimento ocorreram após cada um dos seguintes passos:

1. Adsorção da mistura (CH₄ ou CO₂)/He a determinada temperatura por cinco minutos;
2. Limpeza com fluxo de He (20 mL/min) por cinco minutos;
3. Câmara fechada por cinco minutos.

As análises foram realizadas em cada etapa tendo-se como *background* a amostra do catalisador em si e a corrente de He. Logo, o que se observa nos

espectros obtidos são os gases (CH_4 ou CO_2) injetados na câmara e os compostos adsorvidos ou formados na superfície do catalisador. Os gases de saída da câmara foram monitorados por um espectrômetro de massas (E.M.).

3.3. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos limitaram-se a uma análise abrangente da reação de metano com CO_2 , tendo em vista que não há na literatura condições exatas de reação para o catalisador em questão. Assim, as duas análises propostas a seguir dizem respeito à simulação da reação química e à análise da superfície do catalisador em diversas temperaturas.

3.3.1. Reação Superficial em Temperatura Programada (TPSR)

Os testes de TPSR foram realizados em algumas etapas: secagem da amostra a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 0,5 h em fluxo de He, resfriamento da amostra a temperatura ambiente, aquecimento à taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $500\text{ }^\circ\text{C}$ com vazão a $100\text{ mL}/\text{min}$ sem ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1:1:3$) e com presença de O_2 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He} = 2:1:1:1$) para as amostras de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e de $\text{ZnO}/\text{rGO-T}$. A massa de catalisador utilizada nesse experimento foi de 100 mg. Nessa etapa de aquecimento, os gases liberados foram analisados com o auxílio de um espectrômetro de massas (E.M.), observando-se os diversos sinais (m/e) disponibilizados pelo aparelho.

3.3.2. Espectroscopia por Reflectância Difusiva no Infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) – Reação de CH_4 e CO_2

Os experimentos de DRIFTS para testes reacionais do catalisador preparado envolvem a utilização da amostra em forma de pó, inserida na célula de DRIFTS, para o estudo da reação dos gases de CH_4 e CO_2 na superfície de $\text{ZnO}/\text{rGO-T}$ e de rGO-T . Algumas etapas foram realizadas: secagem da amostra a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 0,5 h sob vazão de $40\text{ mL}/\text{min}$ de He, resfriamento da amostra à temperatura ambiente, aquecimento da amostra e análise de infravermelho em diversas temperaturas (até $500\text{ }^\circ\text{C}$) sob fluxo de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ ($40\text{ mL}/\text{min}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1:1:1$), com câmara aberta. O equipamento utilizado é da marca Nexus 470 FT-IR E.S.P. Além disso, os gases de saída da câmara são acompanhados com o auxílio de espectrômetro de massas (E.M.), observando-se os diversos sinais disponíveis no equipamento. As etapas de análise em infravermelho ao longo do experimento ocorreram de acordo com as seguintes etapas:

1. Adsorção da mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em determinada temperatura por cinco minutos;
2. Análise com *background* de corrente de He;
3. Análise com *background* de mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$.

Nas análises que utilizaram a corrente de He como *background*, o que se observa nos espectros obtidos são os gases (CH_4 ou CO_2) injetados na câmara e os compostos adsorvidos ou formados na superfície do catalisador. Nas análises que utilizaram a corrente de mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ como *background*, o que se observa nos espectros obtidos são os gases adsorvidos e formados na superfície do catalisador. Os gases de saída da câmara foram monitorados por um espectrômetro de massas (E.M.).

Vale a pena mencionar que as metodologias de DRIFTS apresentadas nos pontos 3.2.7 e 3.3.2 são diferentes, tendo em vista que envolvem experimentos de adsorção dos gases reagentes, separadamente, e da reação em si, respectivamente. Os resultados referentes a essas análises serão apresentados em conjunto nos pontos 4.2.2.1, 4.2.2.2, 4.2.2.3 do capítulo seguinte.

4. Resultados e Discussão

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização pelas técnicas de análise de área por BET, DRX, Raman, MET TPHe, TPR H_2 . Além disso, são apresentados e analisados os resultados obtidos dos testes catalíticos, a partir das técnicas de TPSR e DRIFTS, sendo que esta última possibilitou um estudo mais aprofundado do mecanismo que envolve os resultados obtidos.

4.1. Caracterização de Catalisadores

4.1.1. Análise de área por BET

As análises de BET foram realizadas para três amostras, grafeno sem tratamento térmico, grafeno com e sem metal depositado com tratamento térmico. Assim, seguem na Figura 4.1 as isotermas de adsorção e dessorção medidas para tais amostras.

Figura 4.1 - Isoterma de adsorção e dessorção para rGO, rGO-T e ZnO/rGO-T

As isotermas obtidas assemelham-se às isotermas disponíveis na literatura para o grafeno obtido a partir da redução química, características de materiais mesoporosos e microporosos (STANKOVICH *et al.*, 2007). Com base na comparação das isotermas obtidas com os tipos elencados pela IUPAC (1985), podem-se tirar conclusões sobre a porosidade e o tipo de poro do material

analisado. As amostras apresentam isotermas de fisissorção do tipo IV, cuja maior característica é a formação de histerese devido à condensação capilar ocorrendo em estruturas mesoporosas. Além disso, avaliando o formato das histereses, observa-se que as isotermas apresentam histereses do tipo H4. Este tipo de histerese indica a formação de poros do tipo fenda estreita. Na Figura 4.2 tem-se uma ilustração de um poro em forma de fenda. É natural, portanto, que os poros de grafeno possuam majoritariamente esse tipo de formato, tendo em vista que tem relação com o formato do próprio grafeno: lâminas de carbono empilhadas e espaçadas.

Figura 4.2 - Poro em forma de fenda

Adaptado de Sing e Gregg (1982)

A partir das curvas da Figura 4.1, pode-se também observar que tanto o processo de deposição de metal na superfície do grafeno como o processo de tratamento térmico não alteram o formato das isotermas do material. No entanto, o processo de tratamento térmico parece ter influência na quantidade de N_2 adsorvido para uma mesma pressão relativa, o que indica que o tratamento térmico pode atuar também como um processo de esfoliação da amostra, aumentando a sua área superficial e a sua capacidade adsortiva.

Na Tabela 4.1, podem-se observar os valores de área superficial calculados por diferentes métodos de análise dos dados das isotermas de sorção das três amostras analisadas. Os diferentes métodos de análise evidenciam um aumento da área superficial das amostras tratadas termicamente, o que confirma a análise previamente realizada em relação às isotermas da Figura 4.1. Porém, comparando os dados das amostras com ZnO e sem ZnO, percebe-se uma discrepância entre os resultados calculados pelos métodos BET e DFT e pelo método BJH. Os métodos

BET e DFT indicam uma diminuição da área superficial com a deposição do metal. Já o método BJH indica um aumento da área superficial com a deposição do metal. Os métodos BJH e DFT são usualmente utilizados para a estimativa do tamanho de poro dos materiais, bem como da distribuição de tamanho de poro. Além disso, tais métodos baseiam-se em cálculos de materiais mesoporosos, podendo haver imprecisões diante da presença de microporos. Assim, o método BET é o mais usual para a comparação de área superficial de materiais. Os resultados apresentados por esse método indicam uma boa representação dos dados das isotermas. Espera-se que a deposição de um óxido de metal com baixa área, menor que $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (ARORA *et al.*, 2014), sobre a superfície de um suporte de alta área provoque uma diminuição da área total do catalisador em comparação com a do suporte, devido à obstrução dos poros menores com a deposição do metal. É exatamente isso que evidencia a leve diminuição da isoterma de ZnO/rGO-T em relação à isoterma de rGO-T. Além disso, as relações entre os valores de área superficial de rGO-T, ZnO e ZnO/rGO-T podem dar uma estimativa da porcentagem de ZnO na amostra de ZnO/rGO-T. Com a utilização dos valores de área de BET para rGO-T e ZnO/rGO-T, conforme Tabela 4.1, e do valor de aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ para ZnO, calcula-se a presença de 11,7% de ZnO (em massa) presente em ZnO/rGO-T, valor próximo ao nominal de 12,5% do indicado na metodologia.

Tabela 4.1 - Valores de área superficial calculados a partir de diferentes métodos de análise dos dados das isotermas de sorção

Materiais	S_{BET} (m²/g)	S _{BJH Ads} (m ² /g)	S _{BJH Dess} (m ² /g)	S _{DFT} (m ² /g)
rGO	462	238	590	367
rGO-T	636	331	870	516
ZnO/rGO-T	563	335	906	412

Nota-se também que o grafeno apresentou uma área superficial de 462 e $636 \text{ m}^2/\text{g}$ para as amostras sem e com tratamento térmico, respectivamente. A área obtida é consideravelmente inferior ao valor de $2620 \text{ m}^2/\text{g}$ para o grafeno completamente esfoliado e reduzido (STANKOVICH *et al.*, 2007). Tal diferença diz respeito à aglomeração das folhas de grafeno após a redução de GO, o que diminui

a área do material sintetizado. Mesmo assim, os valores obtidos de área superficial do grafeno encontram-se próximos aos valores encontrados na literatura, tal como informado por Stankovich *et al.* (2007), que obteve uma área superficial de 466 m²/g para o grafeno reduzido quimicamente com hidrazina.

Na Figura 4.3, é possível observar os gráficos de distribuição de tamanhos de poros obtidos pelos métodos BJH e DFT para as três amostras analisadas.

Figura 4.3 - Distribuições de raios de poro geradas pelos métodos BJH e DFT e histogramas de distribuição de raios de poro gerados pelo método DFT para amostras de rGO, rGO-T e ZnO/rGO-T

Nota-se a discrepância entre as curvas obtidas a partir dos dados de adsorção e dessorção das isothermas pelo método BJH. A distribuição de tamanhos de poros, calculada a partir da curva de dessorção pelo método BJH, é estreita com

um valor médio de raio de poro por volta de 1,92-1,93 nm para todas as amostras. Já a distribuição de tamanhos de poros, calculada a partir da curva de adsorção pelo método BJH, é larga com variação do raio de poro entre 1,64-5,42 nm para a amostra de rGO e entre 1,73-4,32 nm para as amostras de rGO-T e ZnO/rGO-T. A distribuição do tamanhos de poros calculada pelo método DFT é estreita com um valor médio de raio de poro por volta de 1,90 nm para todas as amostras. Os histogramas obtidos a partir desse mesmo método indicam a presença da maioria dos poros com valores de raio entre 1,5-2,5 nm. Além disso, o método DFT consegue enxergar a presença de microporos com raio menor que 1,0 nm.

Na Tabela 4.2, a partir dos valores de tamanho de poro calculados com valores maiores de 2 nm (IUPAC, 1985), confirma-se que os materiais analisados são mesoporosos. É possível entender os valores de tamanho de poro calculados a partir da isoterma de adsorção e dessorção como indicativos do tamanho do interior e da entrada do poro, respectivamente. Percebe-se o tamanho médio da entrada dos poros maior que o tamanho médio de seu interior, sendo que o interior pode possuir tamanhos variados devido a sua larga distribuição. Como o ramo de dessorção da isoterma indica o valor do tamanho da entrada de poro, os valores calculados desse ramo pelo método BJH são considerados na literatura para materiais mesoporosos. Assim, os valores de volume e tamanho de poro, apresentados na Tabela 4.2, aumentam para as amostras tratadas termicamente. Já com a deposição de metal, observa-se uma leve redução do tamanho de poro e um leve aumento do volume de poro. Mesmo assim, nota-se que o grafeno permanece com propriedades físicas estáveis após passar pelo processo de deposição de metal.

Tabela 4.2 - Valores de diâmetro (d) e volume (V) de poro calculados a partir de diferentes métodos de análise dos dados das isotermas de sorção

Amostra	d _{BJH Ads} (nm)	d _{BJH Dess} (nm)	d _{DFT} (nm)	V _{BJH Ads} (cm ³ /g)	V _{BJH Dess} (cm ³ /g)	V _{DFT} (cm ³ /g)
rGO	3,28	3,83	3,79	0,416	0,565	0,512
rGO-T	3,46	3,88	3,79	0,602	0,837	0,737
ZnO/rGO-T	3,28	3,87	3,79	0,648	0,900	0,683

Avaliando o método de síntese empregado, os solventes utilizados nas etapas de redução química e de lavagens são determinantes na aglomeração ou não das lâminas de grafeno. Esse fato foi investigado na etapa de lavagem, sendo que uma análise prévia da área foi feita para duas amostras, cuja diferença se dava no solvente utilizado em sua última lavagem (etanol ou água). A análise prévia indicou que a área do grafeno lavado por último com etanol ($426 \text{ m}^2/\text{g}$) era maior que do grafeno lavado por último com água ($268 \text{ m}^2/\text{g}$). Apesar disso, sabe-se que evitar a aglomeração das lâminas de grafeno na etapa de redução química é um dos maiores desafios para a obtenção de material com elevada área superficial a partir desse método de redução.

Finalmente, pode-se concluir que os materiais sintetizados são mesoporosos, com geometria de poros do tipo fenda estreita. Conclui-se que a área superficial do catalisador, o tamanho e o volume de poro aumentam com o tratamento térmico das amostras, que favorece o processo de esfoliação do grafeno. Já o processo de deposição de metal na superfície do grafeno diminui a área superficial do catalisador e provoca pouca variação nos valores de tamanho e volume de poro. Sendo que nem o tratamento térmico nem o processo de deposição do metal alteraram o formato das isotermas. Assim, os dados das isotermas foram importantes no processo de análise das propriedades físicas e superficiais do catalisador.

4.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de difração de raios-X para o óxido de grafite e grafeno sintetizados, além do grafite utilizado como matéria-prima, são apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5.

O difratograma do óxido de grafite sintetizado revela um pico intenso em $2\theta \sim 10^\circ$, característico desse material, referente ao plano (002). Além disso, o deslocamento desse pico em relação ao do grafite, que se encontra em $2\theta \sim 27^\circ$, indica uma mudança na estrutura do material ocasionada pela oxidação, visto que a inserção das funções oxigenadas na estrutura do grafite promove um aumento da distância entre os planos (002). Isso ocasiona o enfraquecimento das interações entre as lâminas do grafite, possibilitando a ocorrência do processo de esfoliação. A amostra de rGO mostrou um deslocamento para a direita em relação ao pico característico de GO, com picos mais alargados em $2\theta \sim 25^\circ$, o que é esperado para

a estrutura do grafeno (MACHADO, SERP, 2012). Já o alargamento do pico em detrimento do observado no caso do GO mostra que o grafeno resultante tem estrutura predominantemente amorfa (HUH, 2011; DU *et al.*, 2010).

Figura 4.4 - Difratoograma de Raios-X do grafite

Figura 4.5 - Difratoogramas de Raios-X do óxido de grafite (GO) e grafeno (rGO) produzidos

Na Figura 4.6 a seguir, encontra-se a comparação dos difratogramas para o grafeno após passar por tratamentos térmicos a diversas temperaturas em atmosfera inerte de Hélio.

Figura 4.6 - Difratogramas de Raios-X para o grafeno sem tratamento térmico (rGO) e para os grafenos tratados a 300 °C (rGO300), 500 °C (rGO500) e a 1000 °C (rGO1000)

Os difratogramas de grafenos submetidos a diferentes tratamentos térmicos revelam um leve deslocamento do pico característico de grafeno de $2\theta \sim 25^\circ$ para $2\theta \sim 26^\circ$. Tal comportamento é condizente com os experimentos TPHe realizados (seção 4.1.5), que indicam a decomposição de compostos remanescentes do processo de síntese e ainda a liberação de compostos oxigenados não extraídos pela etapa de redução. O fato mais relevante evidenciado na comparação realizada na Figura 4.6 diz respeito à manutenção da estrutura do grafeno submetido a diferentes temperaturas elevadas, o que evidencia a sua estabilidade térmica e possibilita a sua utilização como suporte de catalisador.

A partir da equação de Scherrer e do cálculo do espaçamento interplanar, pode-se obter o número de camadas de carbono para as amostras de grafite, GO e rGO, conforme as equações a seguir (ANDONOVIC *et al.*, 2014).

$$L_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{B_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}} \quad (12)$$

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(hkl)}} \quad (13)$$

$$N_{camadas} = \frac{L_{(hkl)}}{d_{(hkl)}} + 1 \quad (14)$$

Nas equações acima, $L_{(hkl)}$ representa o tamanho de um conjunto de planos (hkl) interligados; K é uma constante cujo valor usualmente utilizado é por volta de 0,94; $B_{(hkl)}$ é a largura a meia altura do pico referente ao plano (hkl); λ é o comprimento de onda da radiação utilizada; $d_{(hkl)}$ é o espaçamento entre os planos (hkl). Assim, na Tabela 4.3, encontram-se os valores calculados para cada amostra.

Tabela 4.3 - Dados referentes ao cálculo de número de camadas para Grafite, GO e rGO tratado a diversas temperaturas

Amostra	2θ (°)	$B_{(002)}$ (°)	$L_{(002)}$ (Å)	$d_{(002)}$ (Å)	$N_{camadas}$
Grafite	26,66	0,18	476	3,34	143
GO	10,26	0,69	120	8,62	15
rGO	24,34	6,17	13,8	3,66	5
rGO300	24,70	5,32	16,0	3,60	5
rGO500	25,40	4,15	20,5	3,51	7
rGO1000	25,75	3,88	22,0	3,46	7

Conforme indicado na Tabela 4.3, pode-se notar que o grafite possui um número de camadas superior em relação ao GO e rGO, o que já era esperado. A diminuição do número de camadas para GO indica que durante o processo de oxidação já ocorre parte do processo de esfoliação do material. Além disso, observa-se que o grafeno produzido possui cinco camadas e que as amostras tratadas termicamente apresentaram um número um pouco maior de camadas, o maior delas com sete camadas para a amostra tratada a 500 e 1000 °C. Esses valores condizem com o número de três a dez camadas esperadas para o grafeno, segundo a literatura (MACHADO; SERP, 2012). Além disso, como o cálculo de $d_{(002)}$ supõe lâminas de grafeno perfeitamente paralelas entre si e o cálculo de tamanho de poros (Tabela 4.2) evidencia que tais lâminas possivelmente estão inclinadas, com tamanho da entrada do poro inferior ao seu interior, é possível constatar que os valores de $d_{(002)}$ para rGO e rGO500 apresentam limites inferiores para os valores de diâmetro de poro calculados na Tabela 4.2, que são maiores que os valores da Tabela 4.3, conforme esperado.

Nas Figuras 4.7 e 4.8, são comparados os difratogramas do catalisador de grafeno com óxido de zinco depositado e submetido a diferentes temperaturas, do óxido de zinco e do grafeno submetido a tratamento térmico a 500 °C.

Figura 4.7 - Difratogramas de Raios-X de grafeno com óxido de zinco depositado e submetido a tratamento térmico a 500 °C (ZnO/rGO-T), de óxido de zinco (ZnO) e de grafeno submetido a tratamento térmico a 500 °C (rGO500)

Figura 4.8 - Difratogramas de Raios-X de grafenos com óxido de zinco depositado com (ZnO/rGO-T) e sem (ZnO/rGO) tratamento térmico a 500 °C

Em primeiro lugar, de maneira que fosse possível comparar os picos de grafeno e óxido de zinco nos difratogramas, na Figura 4.7 foi utilizado o difratograma para o óxido de zinco correspondente ao padrão disponível na literatura (MCMURDIE *et al.*, 1986).

Em segundo lugar, a partir do difratograma de ZnO/rGO-T, comprova-se a presença de óxido de zinco depositado na estrutura de grafeno. A comparação dos três difratogramas na Figura 4.7 mostra a presença dos picos referentes à estrutura de grafeno e ao óxido de zinco na amostra de ZnO/rGO-T. Pode-se observar um leve deslocamento dos picos na amostra de ZnO/rGO-T. No entanto, isso é um efeito comum da deposição de nanopartículas em suportes de catalisadores, resultante da interposição das estruturas cristalinas tanto do grafeno como do óxido de zinco. Pode-se indicar também que a ausência dos picos acima de $2\theta \sim 70^\circ$ no difratograma de ZnO/rGO-T deve-se à pequena quantidade de óxido na amostra, possivelmente insuficiente para o surgimento de picos de tamanho tão reduzido. Em terceiro lugar, na Figura 4.8, pode-se observar a diferença do tratamento térmico na estrutura do catalisador de óxido de zinco suportado em grafeno. O tratamento térmico realizado proporciona a limpeza da amostra de compostos que permaneceram da síntese do catalisador, possibilitando a obtenção da estrutura de óxido de zinco completa na superfície de grafeno.

Ainda é possível, a partir dos dados obtidos nos difratogramas, calcular o tamanho de cristalito do óxido de zinco nas amostras, pela equação (12), e também o número de camadas do grafeno com metal depositado, a partir das equações (12)-(14). Para o cálculo do tamanho de cristalitos, optou-se por utilizar os picos mais intensos de óxido de zinco referente aos planos cristalográficos (100), (002) e (101). Já para o cálculo do número de camadas de grafeno em ZnO/rGO e ZnO/rGO-T, utilizou-se o pico característico do grafeno referente ao plano cristalográfico (002). Dessa maneira, as Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os valores calculados para o tamanho de cristais de ZnO e do número de camadas de grafeno em ZnO/rGO e ZnO/rGO-T.

Tabela 4.4 - Valores calculados do número de camadas de grafeno em ZnO/rGO e ZnO/rGO-T

Amostra	$2\theta_{(002)} (^\circ)$	$B_{(002)} (^\circ)$	$L_{(002)} (A)$	$d_{(002)} (A)$	$N_{camadas}$
ZnO-rGO	25,70	4,02	21,2	3,47	7
ZnO-rGO-T	25,85	3,52	24,2	3,45	8

Tabela 4.5 - Valores calculados de tamanhos de cristais de ZnO em direções diferentes para as diferentes amostras de ZnO/rGO e ZnO/rGO-T

Amostra	$B_{(100)} (^{\circ})$	$L_{(100)} (nm)$	$B_{(002)} (^{\circ})$	$L_{(002)} (nm)$	$B_{(101)} (^{\circ})$	$L_{(101)} (nm)$
ZnO-rGO	0,90	9,58	1,03	8,45	1,03	8,52
ZnO-rGO-T	0,61	14,1	0,69	12,6	0,75	11,7

Dos valores indicados nas Tabelas 4.4 e 4.5, pode-se notar que, para as amostras com o mesmo tratamento térmico, o número de camadas do grafeno com metal depositado é igual ao número de camadas do grafeno sem metal depositado (vide Tabela 4.3). A mesma constatação feita anteriormente sobre a relação entre o cálculo de $d_{(002)}$ na Tabela 4.4 e o valor de diâmetro de poro na Tabela 4.2 também vale para ZnO/rGO-T. Além disso, o tamanho de cristais de ZnO depositado, medidos em diferentes planos cristalográficos, varia de 8-14 nm, sendo que a amostra tratada termicamente apresentou cristais maiores em relação à amostra não tratada. Tal fato indica que o tratamento térmico causa a aglomeração dos cristais.

Finalmente, da análise de difração de Raios-X, pode-se verificar a estrutura do óxido de grafite e do grafeno produzido. Foi possível também observar a manutenção da estrutura do grafeno submetido a diversos tratamentos térmicos. Além disso, pode-se constatar efetivamente a presença do óxido de zinco depositado no suporte de grafeno.

4.1.3. Espectroscopia Raman

Nos espectros Raman envolvendo amostras carbônicas, espera-se a presença de determinadas bandas que auxiliam na caracterização e análise dos materiais. A banda G, localizada por volta de 1580 cm^{-1} , é ativa para compostos que contêm redes carbônicas com ligação sp^2 . Já a banda D, localizada por volta de 1350 cm^{-1} , é ativa quando certa quantidade de desordem ocorre na estrutura (MACHADO; SERP, 2012). Tal banda não aparece em espectros de amostras como grafite altamente cristalino e grafeno completamente reduzido e esfoliado, nas quais a quantidade de defeitos na estrutura é muito baixa ou inexistente. Dessa forma, um parâmetro para caracterização do grafeno produzido envolve a relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) presentes nos espectros. Tal relação representa a quantidade de defeitos presente em materiais grafíticos (PIMENTA *et al.*, 2007). Os espectros Raman ainda apresentam a presença de duas bandas

chamadas G' e D'. A primeira, localizada por volta de 2700 cm^{-1} , é associada com o número de camadas de grafeno presente na amostra. Já a segunda, localizada por volta de 1620 cm^{-1} , juntamente com a banda D, é ativa diante da presença de defeitos na estrutura da amostra (PIMENTA *et al.*, 2007).

Na Figura 4.9 a seguir, encontram-se os espectros Raman para as diferentes amostras envolvidas no processo de síntese do grafeno (rGO), do catalisador com metal depositado (ZnO/rGO), bem como de suas amostras tratadas termicamente. Como as posições e intensidades das bandas alteram-se com o comprimento de onda do laser utilizado para a obtenção dos espectros (PIMENTA *et al.*, 2007), os gráficos e dados presentes na Figura 4.9 e na Tabela 4.6 são referentes aos espectros obtidos com um laser de comprimento de onda de 532 nm, de maneira que se possa comparar objetivamente as posições e a relação entre as intensidades das bandas.

Figura 4.9 - Espectros Raman para as diferentes amostras referentes às diversas etapas do processo de síntese do catalisador, obtidos com laser com comprimento de onda de 532 nm

Os espectros foram medidos até 2000 cm^{-1} , o que impossibilita a análise da banda G' mencionada. Observa-se que há pouco deslocamento da posição da banda D ($1344\text{--}1354\text{ cm}^{-1}$) em relação ao deslocamento da banda G ($1577\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) nos espectros das diferentes amostras ao longo da síntese do

catalisador. Não é possível observar também a presença da banda D', que pode estar sobreposta em relação à banda G (KING *et al.*, 2016). Não é possível observar também a presença da banda característica de ZnO, por volta de 437 cm^{-1} , nas amostras de ZnO/rGO e ZnO/rGO-T, provavelmente devido à pequena quantidade de ZnO na amostra em relação ao rGO (PRAKASH; MISRA; BAHADUR, 2013; AZARANG *et al.*, 2014). Além disso, o espectro do grafite indica fraca intensidade da banda D, conforme esperado. O espectro de GO indica um aumento dessa banda, devido à inserção de grupos funcionais de oxigênio entre as lâminas de carbono, evidenciando o sucesso no processo de oxidação do grafite. Isso pode ser constatado a partir dos valores de I_D/I_G referentes ao grafite e ao GO, indicados na Tabela 4.6. Já os espectros de rGO e ZnO/rGO, bem como de suas amostras tratadas termicamente, apresentam um aumento do nível de desordem e defeitos I_D/I_G , com valores entre 0,96-0,99. É possível observar também a semelhança dos espectros das amostras de rGO e ZnO/rGO, em termos das posições das bandas e dos valores de I_D/I_G . Diferentemente, as amostras de rGO-T e ZnO/rGO-T apresentam bandas deslocadas em relação a rGO e ZnO/rGO, além de o valor de I_D/I_G aumentar de rGO-T para ZnO/rGO-T. Essas informações indicam que o tratamento térmico afeta o nível de desordem das lâminas do grafeno, atuando inclusive para a sua esfoliação, principalmente para a amostra com presença de nanopartículas de ZnO.

Tabela 4.6 - Valores referentes às bandas D e G e o cálculo da relação I_D/I_G

Amostra	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	I_D/I_G
Grafite	1350	1577	0,16
GO	1354	1595	0,74
rGO	1348	1593	0,97
rGO-T	1350	1595	0,96
ZnO/rGO	1348	1590	0,97
ZnO/rGO-T	1344	1600	0,99

Assim, tais valores de I_D/I_G são esperados diante da metodologia de síntese de grafeno escolhida, que possibilita a presença de defeitos diante do processo de oxidação, esfoliação e redução (MACHADO; SERP, 2012) e são esperados diante

de outros valores experimentais disponíveis na literatura (STANKOVICH *et al.*, 2007). Pode-se dizer também que a presença de defeitos em materiais grafíticos é importante para o desempenho desses materiais em aplicações práticas (PIMENTA *et al.*, 2007). Além disso, pode-se dizer que a metodologia de obtenção dos espectros a partir das amostras, em sua forma de pó, pode ter contribuído para a elevada intensidade da banda D nos materiais analisados.

Dessa maneira, a partir da comparação dos espectros das diferentes amostras, comprova-se o êxito no processo de síntese do suporte de grafeno. Além disso, contata-se o nível de desordem das amostras com rGO, suas variações para as amostras tratadas termicamente e com presença de ZnO, indicando a presença de defeitos e também a diferença do grafeno produzido para o grafeno ideal, totalmente esfoliado e reduzido, razão pela qual prefere-se denominar o grafeno produzido de óxido de grafeno reduzido (rGO).

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na Figura 4.10, é possível observar as imagens de diferentes escalas obtidas da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de rGO-T, grafeno tratado termicamente a 500 °C. A partir das imagens com diferentes escalas, pode-se notar, para as escalas de 200 e 50 nm, que há regiões mais escuras em que ocorre uma maior aglomeração de grafeno e regiões menos escuras em que ocorre uma maior dispersão do material na solução. Na imagem com escala de 50 nm, observam-se ainda com maior intensidade as folhas de grafeno dispostas de diferentes maneiras: dobradas, superpostas, com orientações diversas em relação ao feixe de elétrons. Para as escalas de 20 e 10 nm, é possível observar mais especificamente essas diferentes disposições do material, sendo que é possível inclusive contar a quantidade de camadas de grafeno para as folhas dispostas de maneira apropriada e também calcular a distância interplanar entre essas diferentes camadas.

Figura 4.10 - Imagens geradas a partir de MET para a amostra de rGO-T em diferentes escalas de 200, 50, 20 e 10 nm

Na Figura 4.11 a seguir, é possível observar maior aproximação da imagem com escala de 10 nm, bem como as regiões em que o número de camadas de grafeno foi identificado. Para as duas regiões indicadas, em que foi possível claramente realizar a contagem, foram observadas 4 e 10 camadas de grafeno. Isso evidencia que, para uma amostra de grafeno, há regiões com um diferente número de camadas, com valores próximos e distantes do número de camadas calculado na Tabela 4.3 a partir dos dados de DRX.

Figura 4.11 - Imagem gerada a partir de MET com escala de 10 nm obtida para rGO-T

A partir da Figura 4.12, com escala de 5 nm, a distância entre os planos (002), referentes às camadas de grafeno, foram medidas em cinco regiões diferentes indicadas na imagem. A média dos valores medidos da distância interplanar nessas regiões indicadas é 0,409 nm. Tal valor medido é diferente do valor de 0,351 nm, calculado a partir dos dados de DRX para o rGO-T, indicado como rGO500 na Tabela 4.3. No entanto, apesar de diferentes, os valores medidos e calculados encontram-se na faixa esperada para o grafeno (BORYSIUK et al., 2010; TRENIKHIN et al., 2014).

Figura 4.12 - Imagem gerada a partir de MET com escala de 5 nm obtida para rGO-T

Dessa forma, diante das imagens obtidas por MET, podem-se observar as diferentes disposições das folhas de grafeno, em regiões mais e menos aglomeradas, com considerável quantidade de defeitos e deformações, o que era esperado para o tipo de grafeno produzido. Ainda assim, foi possível observar os planos (002) dispostos na estrutura, bem como estimar a quantidade de camadas de grafeno em diferentes regiões da amostra. Os valores medidos de distância interplanar e do número de camadas de grafeno, apesar de distintos para diferentes regiões da amostra e dos dados calculados de DRX, são valores esperados para amostras de grafeno. Dessa maneira, as imagens obtidas confirmam a estrutura do material de grafeno sintetizado.

Na Figura 4.13, é possível observar as imagens de diferentes escalas obtidas por MET da amostra de ZnO/rGO-T, óxido de zinco suportado em grafeno tratado termicamente a 500 °C.

Figura 4.13 - Imagens geradas a partir de MET para a amostra de ZnO/rGO-T em diferentes escalas de 100, 50, 20 e 10 nm

Nas imagens, é possível observar as nanopartículas de óxido de zinco (regiões mais escuras) dispostas sobre as folhas de grafeno (regiões mais transparentes). Pode-se notar também que há regiões com presença de nanopartículas mais aglomeradas do que outras, além de regiões sem a presença do óxido de zinco. Dessa maneira, é possível dizer que há partículas com tamanhos variados dispostas na estrutura do catalisador.

Na Figura 4.14, é possível observar a identificação de diversos planos presentes na estrutura do ZnO, depositado nas lâminas de grafeno.

Figura 4.14 - Imagem gerada a partir de MET para a amostra de ZnO/rGO-T na escala de 10 nm com a identificação dos diferentes planos de ZnO

Os planos identificados limitaram-se àqueles em que foi possível realizar a medição precisa da distância interplanar na região delimitada. Dessa maneira, pode-se dizer que os planos observados correspondem aos planos (100), (002) e (101). Tais planos referem-se aos picos com intensidades mais elevadas nos difratogramas das Figuras 4.7 e 4.8. Assim, a partir de tais medições de distância interplanar e com a identificação dos planos, confirma-se a presença de nanopartículas de ZnO na estrutura do catalisador de ZnO/rGO-T.

Na Figura 4.15, observa-se outra imagem obtida em escala de 10 nm, porém de uma região diferente da Figura 4.14. Nessa nova imagem, pode-se notar a identificação dos mesmos planos mostrados na figura anterior, sendo que há uma melhor definição na delimitação dos planos observados. Além disso, nessa imagem da Figura 4.15, vê-se também mais claramente a presença das lâminas de grafeno (delimitadas em verde) em conjunto com os planos de ZnO (delimitados em

vermelho). Não é possível medir a distância interplanar para as folhas de rGO, tendo em vista que tais planos não estão bem definidos na imagem.

Figura 4.15 - Imagem gerada a partir de MET para a amostra de ZnO/rGO-T na escala de 10 nm com a identificação dos diferentes planos de ZnO (em vermelho) e de lâminas de rGO (em verde)

Ainda é possível, segundo as delimitações realizadas para os planos de ZnO identificados, a medição aproximada do tamanho dos cristais referentes aos planos (100), (002) e (101). Na Tabela 4.7 a seguir, encontram-se a média dos valores medidos nos tamanhos dos cristais identificados na Figura 4.15.

Tabela 4.7 - Tamanho medido de diferentes planos dos cristais a partir das imagens de MET para os diferentes planos de ZnO

$L_{(100)}$	$9,57 \pm 2,23$
$L_{(002)}$	$9,05 \pm 1,58$
$L_{(101)}$	$9,66 \pm 2,46$

Os tamanhos medidos dos cristais de ZnO para os planos (100), (002) e (101) apresentam valores próximos, por volta de 9 nm. Podem-se comparar os tamanhos de $L_{(100)}$, $L_{(002)}$ e $L_{(101)}$ medidos pelas imagens de MET com o calculado pelos dados de DRX apresentados na Tabela 4.5. Os valores obtidos são próximos. No entanto, o cálculo a partir dos dados de DRX mostra-se mais preciso diante da dificuldade de se observar precisamente os limites dos planos nas imagens de MET.

A partir da imagem da Figura 4.16, o tamanho de partícula foi medido para as diferentes regiões indicadas.

Figura 4.16 - Distribuição do tamanho de partícula obtido a partir da imagem de MET com escala de 50 nm

A partir disso, foi calculada a média do tamanho de partícula e feita a distribuição do tamanho de partícula, conforme indicados na Figura 4.16. Tal procedimento revelou a presença de partículas maiores, por volta de 30-40 nm, sendo que a maioria das partículas medidas possui tamanho entre 10-20 nm, o que condiz com os cálculos realizados a partir da Figura 4.15 e por DRX. Visto que o

processo de formação de uma nanopartícula envolve o crescimento em diferentes direções, a pequena discrepância dos cálculos realizados pelas diferentes metodologias é natural. Assim, é interessante o quanto os diversos valores medidos e calculados aproximam-se da faixa de tamanho de partícula mais frequente, indicada na Figura 4.16.

Na Figura 4.17, observam-se as imagens obtidas de EDS para uma determinada região da amostra de ZnO/rGO-T. Pode-se constatar a presença de átomos de carbono, referente ao suporte de grafeno, de átomos de zinco e oxigênio, referentes às nanopartículas de ZnO.

Figura 4.17 - Análise de EDS da amostra de ZnO/rGO-T.

A partir dessa análise, comprova-se o êxito no processo de deposição de nanopartículas de ZnO sobre o suporte de grafeno. Além disso, ao observar a disposição dos átomos de carbono e a disposição dos átomos de zinco e oxigênio, é possível afirmar com precisão que há regiões da amostra com maior aglomeração

de ZnO. Na Figura 4.18 a seguir, observam-se os sinais obtidos para cada elemento químico em um ponto específico da amostra. Os sinais de carbono, oxigênio, zinco e cobre estão presentes, sendo que o sinal de cobre diz respeito ao porta amostra utilizado na análise de MET.

Figura 4.18 - Sinais para cada elemento químico obtidos em um ponto específico da amostra de ZnO/rGO-T

Assim, a partir das imagens de MET e das informações obtidas por EDS, confirma-se a presença de ZnO sobre o suporte de grafeno. É possível observar regiões do catalisador com maior aglomeração de partículas de ZnO, o que não é desejável. Os planos (100), (002) e (101) foram identificados a partir da medição das distâncias interplanares nas figuras. Os valores de tamanho de cristais medidos nas imagens para os diferentes planos encontram-se por volta de 9 nm, próximos dos valores calculados a partir dos difratogramas das Figuras 4.7 e 4.8. Tais análises e cálculos evidenciam a concordância das diferentes técnicas de caracterização utilizadas para a análise dos materiais sintetizados.

4.1.5. Tratamento Térmico em Temperatura Programada sob o fluxo de He

Na Figura 4.19, apresentam-se os resultados das análises de tratamento em temperatura programada sob o fluxo do gás inerte de Hélio (TPHe) para as amostras de grafeno com e sem óxido de zinco depositado.

Figura 4.19 - Sinais do espectrômetro de massas (E.M.) dos gases liberados no tratamento em temperatura programada sob o fluxo de Hélio (TPHe) para as amostras de rGO (esquerda) e ZnO/rGO (direita)

As análises de TPHe foram realizadas com o objetivo de se observar o comportamento das amostras sintetizadas ao longo de um tratamento térmico, bem como identificar os principais gases e compostos liberados ao longo desse processo. Ao longo dos experimentos, diversos sinais foram acompanhados, porém os gases indicados na Figura 4.19 foram os liberados em maior quantidade.

Para as duas amostras, observa-se que a temperatura de cerca de 500 °C determina um limiar tanto nos sinais de CO como de CO₂. O sinal do primeiro começa e se elevar e do segundo, a diminuir. A liberação de tais gases indica possivelmente a saída de grupos funcionais remanescentes do processo de síntese, presentes na estrutura do grafeno ou no óxido de zinco em formação. Além disso, pode-se supor que traços de reagentes e solventes utilizados no processo de síntese ainda estejam presentes nas amostras e que são liberados com o aquecimento mais intenso. Por exemplo, o processo de redução com ácido ascórbico possivelmente leva à permanência de certa quantidade desse reagente no produto final e que, ao se decompor, afeta os sinais de CO e CO₂. Vale a pena comentar que outros sinais acompanhados pelo espectrômetro de massas indicam

isso. O mesmo raciocínio pode ser feito com a etapa de lavagem com álcool isopropílico no processo de deposição de óxido de zinco sobre o grafeno.

Tendo em vista que o grafeno possui uma estrutura mesoporosa com um número considerável de microporos, pode-se supor que a instabilidade dos sinais de CO e CO₂ tenha a ver com a dificuldade da decomposição de compostos e liberação de gases nesses pequenos poros. Os sinais de H₂O e H₂ indicam também a possibilidade da ocorrência de reações químicas paralelas na superfície do suporte com a elevação da temperatura. A presença do óxido de metal depositado na superfície do grafeno alterou substancialmente os perfis de CO e H₂, o que talvez tenha a ver com a estruturação do óxido de zinco na estrutura do próprio grafeno, ocasionando as diferenças em tais perfis. Finalmente, a principal informação retirada desses experimentos é a definição da temperatura de 500 °C como limite suficiente para o tratamento da amostra quanto à liberação das principais impurezas presentes no catalisador sintetizado.

4.1.6. Redução em Temperatura Programada com H₂ (TPR H₂)

Com o objetivo de se analisar a redução do óxido de zinco a zinco metálico na superfície do suporte de grafeno, foram realizados experimentos de redução em temperatura programada (TPR) com H₂ após o tratamento das amostras de ZnO/rGO a diferentes temperaturas, conforme indicado na Figura 4.20.

Figura 4.20 - Perfis de redução em temperatura programada (TPR) de H₂ para a amostra de ZnO/rGO tratada a 500 °C (esquerda) e tratada a 1000 °C (direita) com He.

Nessa análise, foi revelado somente o sinal obtido para o H₂, pois a amostra já havia passado por um tratamento térmico prévio e os sinais de outros possíveis gases liberados são muito pequenos. Os perfis de TPR representados na

Figura 4.20 para o H_2 indicam que o óxido de zinco não se reduz facilmente na faixa de temperatura analisada. A literatura indica que a redução do óxido de zinco puro somente começa a ocorrer a partir de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e que dificilmente se reduz quando depositado em algum tipo de suporte, como no caso da zeólita (BISCARDI *et al.*, 1998). Dessa maneira, o catalisador proposto deverá ser utilizado sem a ocorrência da redução do metal na sua forma metálica. Os efeitos da atividade desse catalisador devem ser analisados nos testes catalíticos que serão realizados.

4.2. Testes Catalíticos

Tanto os testes de reação superficial em temperatura programada (TPSR) como os testes de espectroscopia de reflectância difusiva no infravermelho (DRIFTS) forneceram resultados de difícil análise. Isso ocorre diante das múltiplas possibilidades de análise que as duas técnicas permitem, sendo necessário o apoio mútuo dos resultados gerados para a conclusão do trabalho.

Claramente tal dificuldade se dá diante da falta de evidencia da formação do ácido acético a partir do metano e CO_2 , conforme documentado nos capítulos anteriores. Dessa maneira, as técnicas de TPSR e DRIFTS atuam como base para investigação do comportamento do catalisador diante das misturas de metano e CO_2 em diferentes temperaturas.

4.2.1. Reação superficial a temperatura programada (TPSR)

4.2.1.1. Testes reacionais – CH_4 e CO_2

Os resultados obtidos para a reação de metano com CO_2 estão apresentados na Figura 4.21. Vale mencionar que, apesar de diversos sinais do espectrômetro de massas (E.M.) terem sido acompanhados, somente os que apresentaram resultados significativos foram selecionados para apresentação, de maneira a não se confundir com o excesso de informações que o próprio experimento gera.

É possível observar que os sinais de metano e CO_2 não apresentam nenhuma tendência de declínio ao longo do experimento. Tal fato, em primeira análise, pode significar que não há reação algumas dos dois gases. No entanto, observa-se também a presença de sinais de CO , H_2O e H_2 , menores em escala comparativamente aos gases reagentes.

Figura 4.21 – Perfis de TPSR para a amostra de ZnO/rGO-T (100 mg) em corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ (100 mL/min) até 500 °C

A partir daí, pode-se concluir duas possibilidades. Em primeiro lugar, é possível dizer que os sinais de CO, H₂O e H₂ dizem respeito à decomposição do próprio catalisador, mais especificamente, do suporte de grafeno. E, dessa maneira, não há reação alguma quanto ao catalisador utilizado. Em segundo lugar, é possível dizer que os sinais de metano e CO₂ são intensos demais em relação ao consumo desses gases, de forma que não se pode observar a diminuição efetiva dos sinais

desses gases. Assim, pode-se dizer que ocorre alguma reação (ou reações) com metano e CO_2 em que há liberação de CO , H_2O e H_2 .

Em relação ao sinal de H_2O , apesar de uma etapa de secagem ter sido realizada antes do início do experimento, há uma liberação desse composto mesmo em temperaturas mais baixas, a partir de $75\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, é possível que o sinal de H_2O existente seja devido à água remanescente no catalisador, tendo em vista que o suporte de grafeno é altamente poroso. No entanto, observando mais atentamente o perfil do sinal de H_2O , pode-se dizer que o primeiro pico de liberação de água em $150\text{ }^\circ\text{C}$ seja devido à água remanescente no catalisador, sendo que a segunda elevação do sinal de H_2O (a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$), que acompanha o perfil de CO e H_2 , deve ser por causa de alguma reação que ocorre na superfície do catalisador.

Com base nos resultados analisados, surgem muitas hipóteses quanto à reação que ocorreu de fato. Porém, diante do experimento realizado, pode-se dizer que o catalisador não apresentou grande atividade em relação aos gases envolvidos na reação estudada. Com o objetivo de se analisar mais especificamente as condições utilizadas no TPSR, optou-se por testar um catalisador padrão de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que possui um metal mais nobre e mais reativo que o próprio óxido de zinco.

Os resultados obtidos para a reação de metano com CO_2 estão apresentados na Figura 4.22. Vale mencionar que, apesar de diversos sinais do espectrômetro de massas (E.M.) terem sido acompanhados, somente os que apresentaram resultados significativos foram selecionados para apresentação, de maneira a não gerar conflito com o excesso de informações que o próprio experimento gera.

Pode-se observar que os sinais de metano e CO_2 apresentam leve tendência ao consumo, principalmente ao final do experimento. Mesmo assim, em contato com um metal ativo como platina, o consumo de reagentes na reação é muito pequeno. Os dados obtidos para os gases CO , H_2O e H_2 evidenciam formação desses gases em reação, principalmente a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Em relação ao sinal de H_2O , diferentemente do experimento anterior, não se observa liberação de água em temperaturas mais baixas, o que reforça a ideia que a água liberada a partir de $75\text{ }^\circ\text{C}$, no experimento mostrado na Figura 4.21,

corresponde à água remanescente na estrutura do catalisador. Além disso, o acompanhamento do perfil dos gases CO, H₂O e H₂ indica a ocorrência de reações, que serão descritas mais a frente, envolvendo esses gases como produtos. Tal fato reforça também a ideia da ocorrência de reação tendo os gases CO, H₂O e H₂ como produtos no teste anterior envolvendo a amostra de ZnO/rGO-T.

Figura 4.22 – Perfis de TPSR para a amostra padrão de Pt/Al₂O₃(100 mg) em corrente de CH₄/CO₂/He (100 mL/min) até 500 °C

4.2.1.2. Testes reacionais – CH₄, CO₂ e O₂

Com o objetivo de se estudar alternativas à reação de metano com CO₂, também foram realizados testes em presença de O₂, tendo em vista a menor limitação termodinâmica (reação 8), conforme indicado na seção de Revisão Bibliográfica. Os principais resultados referentes à reação de metano com CO₂ em presença de O₂ estão apresentados na Figura 4.23.

Figura 4.23 – Perfis de TPSR para a amostra padrão de ZnO/rGO-T (100 mg) em corrente de CH₄/CO₂/O₂ (100 mL/min) até 500 °C

Diferentemente da reação sem presença de O_2 , observa-se um pequeno consumo de metano e um elevado consumo de O_2 , além de ocorrer liberação dos gases H_2 , H_2O , CO e CO_2 . Diante dessa análise prévia, já se pode dizer que a reação esperada não ocorreu, tendo em vista que não somente não se observou consumo de CO_2 , como também houve liberação desse mesmo gás. Dessa forma, diante da possibilidade da decomposição do suporte de grafeno, devido ao seu uso em temperaturas acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$ (JULKAPLI; BAGHERI, 2015), foi realizado um teste adicional somente com grafeno, sem a presença de metal de zinco. Os gráficos resultantes desse teste específico encontram-se na Figura A.1 do apêndice. Tal teste adicional revelou perfis muito parecidos aos apresentados na Figura 4.23. Dessa maneira, pode-se concluir que o uso do suporte de grafeno na reação de metano com CO_2 em presença de O_2 não é favorável por causa da decomposição da amostra carbônica.

Outra questão interessante em relação aos dados apresentados na Figura 4.23 diz respeito ao sinal de H_2O em comparação ao teste sem presença de O_2 (Figura 4.21). Não é possível observar um perfil de liberação de água a temperaturas mais baixas, conforme indicado na Figura 4.21. Pode-se observar o sinal de H_2O aumentar lentamente. No entanto, não se observa pico de liberação por volta de $150\text{ }^\circ\text{C}$, tal como no teste sem presença de O_2 .

Também para essa reação foi realizado um teste com o catalisador padrão de Pt/Al_2O_3 . Os resultados obtidos para os mesmos gases destacados nos outros experimentos podem ser observados na Figura 4.24. A partir de tais resultados, pode-se observar um significativo consumo de gás metano e O_2 e formação de H_2 , H_2O , CO e CO_2 . Além dos perfis serem consideravelmente diferentes em relação aos apresentados na Figura 4.23, pode-se dizer que ocorre alguma reação que envolve a adsorção do metano na superfície do catalisador, liberando H_2 , que pode ser oxidado a H_2O , e a decomposição do metano adsorvido a CO , CO_2 e H_2O .

Assim, diante dos resultados de TPSR, pode-se constatar a atividade do catalisador $ZnO/rGO-T$, a partir dos diversos gases liberados, para a reação com metano e CO_2 . No entanto, não foi possível identificar o mecanismo que envolve a formação de tais gases, nem constatar a liberação de possíveis produtos de valor agregado como etanol e ácido acético (PATIL et al., 2014). Também foi possível

constatar a decomposição do suporte de grafeno do catalisador ZnO/rGO-T para a reação com metano, CO_2 e O_2 . Os testes para as duas reações foram comparados com um catalisador mais ativo de platina. Com isso, devem ser investigados com maior precisão os mecanismos reacionais que ocorrem na superfície do catalisador de forma a entender os processos de formação dos possíveis produtos.

Figura 4.24 – Perfis de TPSR para a amostra padrão de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100 mg) em corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ (100 mL/min) até 500 °C

4.2.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

Em relação aos testes de TPSR realizados com metano e CO₂, ainda vale a realização de uma investigação mais minuciosa, a partir das técnicas de análise em infravermelho, em que se pode analisar mais especificamente a adsorção das espécies na superfície do catalisador. Dessa maneira, com o objetivo de analisar por completo o comportamento dos gases em contato com o catalisador ZnO/rGO-T, optou-se pela realização dos seguintes experimentos, cujos resultados serão apresentados a seguir: adsorção de metano; adsorção de CO₂ e reação de metano com CO₂ em câmara aberta. As escolhas das especificidades de cada experimento serão discutidas separadamente diante da apresentação de seus resultados.

4.2.2.1. Adsorção de metano

Na Figura 4.25 a seguir, encontram-se os espectros de infravermelho da corrente de CH₄/He em contato com a amostra a diferentes temperaturas, sendo que o que se observa diz respeito à superfície da amostra. As principais informações que podem ser extraídas desses espectros dizem respeito às bandas características referentes ao gás metano, que se encontram nos seguintes intervalos: 3200-2800 e 1400-1150 cm⁻¹. É possível observar bandas entre 2500-2000 e 750-500 cm⁻¹ que provavelmente se referem a certa quantidade de CO₂ formado ou presente na corrente como impureza. Além disso, com o aumento da temperatura, a partir de 300 °C observa-se a formação de bandas por volta de 1750-1500 e 1250-1000 cm⁻¹, que podem dizer respeito a alguma formação característica da amostra ou a algum produto formado na superfície do catalisador.

Nas Figuras 4.26 e 4.27, encontram-se os espectros ampliados para as faixas de comprimento de onda entre 3200-2800 cm⁻¹ e 1400-1150 cm⁻¹, que correspondem especificamente ao gás metano em contato com a superfície do catalisador.

Figura 4.25 – Espectros de DRIFTS para a corrente de CH_4/He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas

Figura 4.26 – Espectros de DRIFTS ampliados entre 3200-2800 cm^{-1} da corrente de CH_4/He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas

Figura 4.27 – Espectros de DRIFTS ampliados entre 1400-1150 cm^{-1} da corrente de CH_4/He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas

Nas Figuras 4.26 e 4.27, observa-se que as bandas características para o gás metano estão localizadas em cerca de 3016 e 1303 cm^{-1} e que não há deslocamento do pico com o aumento da temperatura, sendo que a intensidade do pico diminuiu e houve alargamento, com o desaparecimento de uma banda por volta de 2998 cm^{-1} e diminuição do pico por volta de 1288 cm^{-1} . Segundo Scarano *et al.* (2001), a banda mais intensa observada corresponde ao alongamento antissimétrico da ligação C-H, e que normalmente se encontra por volta de 3020 cm^{-1} para o metano gasoso. Os mesmos autores indicam que metano adsorvido em óxido de zinco leva a um deslocamento desta banda de 3020 cm^{-1} para 2989 cm^{-1} e a formação de bandas características por volta de 2900, 2872 e 1308 cm^{-1} , o que não se observa nos espectros ampliados nos intervalos de 3200-2800 e 1400-1150 cm^{-1} . Dessa maneira, as Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 indicam espectro do gás metano não adsorvido na superfície do catalisador a várias temperaturas.

Na Figura 4.28 encontram-se os espectros de infravermelho da superfície da amostra após adsorção com corrente de CH_4/He na amostra e limpeza da câmara com corrente de He em diferentes temperaturas.

Figura 4.28 – Espectros de DRIFTS após adsorção na superfície da amostra em corrente de CH₄/He e limpeza da câmara em corrente de He a diferentes temperaturas

As principais informações que podem ser extraídas desses espectros dizem respeito a uma banda característica referente ao gás metano, que se encontra por volta de 3016 cm^{-1} . Apesar da pequena intensidade da banda, é interessante o aparecimento após a limpeza com He, isso pode indicar que parte do metano em fluxo ficou adsorvido na superfície da amostra e encontra-se remanescente na forma de gás ou encontra-se simplesmente fisissorvido. Pode-se também dizer que, se o gás metano é adsorvido na superfície do catalisador, a força de adsorção é muito pequena, de forma que ocorre rápida dessorção diante do fluxo da corrente de limpeza. Além disso, com o aumento da temperatura, a partir de 300 °C , observa-se a formação de bandas por volta de $1750\text{-}1500$ e $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, que podem corresponder a alguma formação característica da amostra ou a algum produto formado na superfície do catalisador.

É possível observar bandas entre $2500\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ e $750\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ que provavelmente se referem a certa quantidade de CO₂ formado ou presente na corrente como impureza. No entanto, as Figuras 4.25 e 4.28 mostram espectros, respectivamente, em corrente de CH₄/He e em limpeza com corrente de He, notam-

se que as bandas referentes ao CO_2 , o que elimina a possibilidade da presença de CO_2 como impureza. Além disso, se observa alteração do formato da banda de CO_2 com o aumento da temperatura, indicando a formação desse produto por alguma reação superficial e sua liberação após 350-400 °C.

Na Figura 4.29 podem-se observar os espectros ampliados para a banda de CO_2 após a limpeza da câmara em corrente de He.

Figura 4.29 – Espectros de DRIFTS ampliados para a banda característica de CO_2 após limpeza da câmara em corrente de He

De 50 °C a 200 °C, observa-se o mesmo formato da banda de CO_2 , com picos por volta de 2360 e de 2341 cm^{-1} , sendo que, a partir de 250 °C, observa-se o deslocamento de tais picos para 2358 e 2343 cm^{-1} , além da formação de picos em 2329 cm^{-1} na temperatura de 300 °C. Em 350 °C, observa-se um deslocamento do pico de 2343 para 2345 cm^{-1} , além do surgimento de picos em 2323 e 2312 cm^{-1} . Sabe-se que para as temperaturas até 200 °C, o CO_2 encontra-se fisissorvido na forma de gás na superfície do catalisador. Tal constatação se corrobora diante da permanência da banda de CO_2 nos espectros após limpeza da câmara com He. Saussey, Lavalley e Bovet (1982) indicam a presença de CO_2 fisissorvido de forma linear em ZnO com bandas de infravermelho por volta de 2358, 1370 e 638 cm^{-1} .

Nos espectros obtidos, observa-se somente o equivalente às bandas de 2358 e 638 cm^{-1} , porém deslocadas. Já a partir de 250 °C, os picos das bandas de CO_2 observados não encontram forte respaldo teórico na literatura para definição das espécies específicas formadas. A partir do trabalho de Galhotra (2010), que estudou as reações de CO_2 na superfície de óxido de zinco, sabe-se que esse gás pode ser adsorvido na superfície do catalisador na forma de espécies tais como carbonatos, bicarbonatos e carboxilatos, além de CO_2 fisissorvido. Além disso, o autor diz que a presença de água e CO_2 na superfície do catalisador pode levar à formação de intermediários de carbonatos e bicarbonatos. Os espectros de infravermelho apresentados por Galhotra (2010) nas faixas de 2400-2200 cm^{-1} , em presença de CO_2 e água, indicam comportamento similar às bandas apresentadas na Figura 4.29. As bandas apresentadas por Galhotra (2010) aparecem em 2355, 2340, 2324 e 2309 cm^{-1} . Para as bandas apresentadas pela Figura 4.29 para a temperatura de 350 °C, tem-se 2358, 2345, 2329, 2323 e 2312 cm^{-1} . Apesar das diferenças, os resultados de Galhotra (2010) proporcionam evidências diante do que se observa nos espectros da Figura 4.29, ou seja, a possibilidade da adsorção de CO_2 e água na superfície do catalisador com a formação de espécies carbônicas.

A Figura 4.30 apresenta os espectros da corrente de mistura ampliados para as faixas de 2000-1400 cm^{-1} , em que se poderiam observar bandas referentes às espécies carbônicas mencionadas anteriormente. Conforme ilustrado na Figura 4.30, as possíveis bandas são observadas nos espectros referentes às temperaturas de 50 a 300 °C, sendo a banda mais intensa localizada em 1540 cm^{-1} , o que poderia indicar algum tipo de carboxilato (SAUSSEY; LAVALLEY; BOVET, 1981), ou a presença de água gasosa. No entanto, os picos representados na Figura 4.30 possuem pequena intensidade, indicando que, se há formação de espécies carbônicas, isso ocorre em pequena quantidade. A partir de 350 °C pode-se dizer que ocorrem alterações das espécies na superfície do catalisador, sobressaindo uma banda a 1580 cm^{-1} , o que pode indicar presença de carbonatos bidentados (SAUSSEY; LAVALLEY; BOVET, 1981; GALHOTRA, 2010). Tais observações reforçam a hipótese de que, mesmo que não haja CO_2 fisissorvido na superfície da amostra, pode haver a presença desses compostos referentes à interação entre o CO_2 e a presença de água, conforme indicam os espectros para a temperatura de 450 °C nas Figuras 4.29 e 4.30. De maneira geral, a partir dos espectros da

interação do metano com o catalisador, há evidências da presença de metano e CO_2 fisissorvido, e da possível formação de espécies tais como carbonatos e carboxilatos, devido à interação entre CO_2 e água na superfície do catalisador.

Figura 4.30 – Espectros de DRIFTS ampliados entre 2000-1400 cm^{-1} da corrente de CH_4/He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas

O experimento com adsorção de metano também foi acompanhado por um espectrômetro de massas (E.M.) quando o sistema se encontrava em fluxo com câmara aberta. Os dados mais relevantes obtidos dizem respeito às etapas de aumento da temperatura, tendo em vista que se pode acompanhar os sinais do E.M. com estabilidade diante da abertura e fechamento da câmara realizada ao longo do experimento. Nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33, são apresentados os gráficos referentes às faixas de temperaturas específicas, que resumem as principais informações que se podem retirar desse método de análise.

Na Figura 4.31, para a faixa de temperatura de 50 °C a 100 °C, pode-se observar a formação de gases CO_2 , O_2 , CO e H_2 , além da liberação e consumo de H_2O . O sinal de metano permanece aproximadamente constante, com variações comuns ao sinal do E.M. Dentre os gases observados, sabe-se que ocorre alguma reação para a formação de CO_2 , O_2 , CO e H_2 , possivelmente provenientes da adsorção do metano e da presença de água no sistema.

Figura 4.31 - Sinais do espectrômetro de massas (E.M.) referentes ao fluxo corrente de mistura de CH_4/He em câmara aberta para a faixa de temperatura de 50 °C a 100 °C

Na Figura 4.32, para a faixa de temperatura de 200 °C a 250 °C, pode-se observar a formação de gases CO_2 , O_2 , CO e H_2 , além da liberação e consumo de H_2O . O sinal de metano permanece aproximadamente constante, com variações comuns ao sinal do E.M. Dentre os gases observados, sabe-se que ocorre alguma reação para a formação de CO_2 , O_2 , CO e H_2 , possivelmente provenientes das

reações resultantes da adsorção do metano e da presença de água no sistema. Diferentemente da Figura 4.31, o sinal de CO_2 apresenta-se mais bem definido e intenso, assim como o sinal de O_2 apresenta-se menos intenso e definido.

Figura 4.32 - Sinais do espectrômetro de massas (E.M.) referentes ao fluxo corrente de mistura de CH_4/He em câmara aberta para a faixa de temperatura de 200 °C a 250 °C

Na Figura 4.33, para a faixa de temperatura de 350 °C a 400 °C, pode-se observar a formação de gases CO_2 , CO e H_2 , além do consumo de H_2O . O sinal de metano permanece aproximadamente constante, com variações comuns ao sinal do

E.M. Dentre os gases observados, sabe-se que ocorre alguma reação para a formação de CO_2 , CO e H_2 , possivelmente provenientes da adsorção do metano e da presença de água no sistema. Diferentemente das Figuras 4.31 e 4.32, não se observa sinal de O_2 , mostrando que o processo que o liberava não ocorre mais. Além disso, após 250 °C, observa-se que há somente consumo de água no sistema.

Figura 4.33 - Sinais do espectrômetro de massas (E.M.) referentes ao fluxo corrente de mistura de CH_4/He em câmara aberta para a faixa de temperatura de 350 °C a 400 °C

Com base nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33, destaca-se a liberação de H_2 , CO , além da presença de O_2 e H_2O , informações que não haviam sido obtidas nos espectros de infravermelho. No entanto, a presença de tais gases mostra-se incomum sendo que o experimento em questão envolve somente análise de metano

na superfície do catalisador. Dessa maneira, constata-se que o catalisador em questão assume um papel ativo no desenvolvimento do comportamento observado.

Em primeiro lugar, sabe-se que, apesar de haver um pré-tratamento da amostra antes do início do experimento com o objetivo de se eliminar a quantidade de água adsorvida na amostra, tal pré-tratamento não elimina a possibilidade de ocorrer liberação de água posteriormente, muito provavelmente devido a quantidades de água remanescentes nos pequenos poros da própria estrutura do suporte de grafeno do catalisador. Em segundo lugar, a liberação de H_2 pode ser proveniente da decomposição de metano na superfície do catalisador, conforme o esquema (15) abaixo. Ou ainda devido à decomposição da própria água liberada, formando H_2 e O_2 , o que é mais difícil, tendo em vista a tendência dos sinais de H_2O , H_2 e O_2 , além do desaparecimento do sinal de O_2 a partir de 350 °C.

Em terceiro lugar, as formações de CO e de CO_2 podem ser resultantes de uma reação da forma carbônica do metano decomposto com a água liberada pela própria amostra (reações 16 e 17), ou ainda pela interação com grupos funcionais remanescentes da síntese do próprio grafeno. É possível que tais gases sejam originados pela decomposição do próprio suporte de catalisador, com a liberação de grupos funcionais remanescentes na forma de CO_2 e CO. No entanto, tal possibilidade é remota diante do tratamento térmico (até 500 °C) pelo qual a amostra foi submetida no processo de síntese do catalisador. Além disso, a formação de O_2 muito provavelmente tem relação com a decomposição de CO_2 a CO (reação 18).

Em quarto lugar, pode-se observar uma preferência da formação de CO e H_2 a temperaturas mais baixas, uma vez que o CO_2 formado encontra-se envolvido em outras reações, ou simplesmente adsorvido na superfície do catalisador em sua forma fisissorvida, ou na forma de carbonatos e carboxilatos. Já a temperaturas mais elevadas ocorre maior liberação de CO_2 , com formação ainda presente de CO e H_2 .

Tal liberação de CO_2 pode ser proveniente da dessorção desse gás adsorvido na superfície do catalisador. Além disso, a liberação de carbonatos e de carboxilatos pode ocorrer com suas decomposições nas formas de CO_2 , CO e H_2 , de maneira que tais gases possuem perfis bem similares a temperaturas mais elevadas.

Assim, com o experimento realizado, pode-se observar o comportamento da amostra no contato com o gás metano, bem como os mecanismos consequentes possíveis com essa interação.

4.2.2.2. Adsorção de CO_2

Na Figura 4.34 encontram-se os espectros de infravermelho da corrente de CO_2/He em contato com a amostra e a diferentes temperaturas; o que se observa diz respeito à superfície da amostra. As principais informações que podem ser extraídas desses espectros dizem respeito às bandas características referentes ao CO_2 , que se encontram nos seguintes intervalos: 4000-3500, 2500-2000 e 750-500 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura, observa-se a formação de bandas largas por volta de 3500-3000 e 1250-1000 cm^{-1} , que podem estar relacionadas a alguma formação característica da amostra ou a algum produto formado na superfície do catalisador. Além disso, para a faixa de 2000-1200 cm^{-1} e com o aumento de temperatura, é possível observar a formação de bandas que podem se referir a espécies de carbonatos, carboxilatos ou água presentes na superfície do catalisador.

Na Figura 4.35, podem-se observar os espectros ampliados para a faixa de 2500-2100 cm^{-1} , de maneira que é possível constatar as diferenças para a banda característica de CO_2 em cada temperatura de análise.

Figura 4.34 – Espectros de DRIFTS para a corrente de CO_2/He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas

Figura 4.35 – Espectros de DRIFTS ampliados entre 2500-2100 cm^{-1} da corrente de CO_2/He em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas

Analisando a Figura 4.35, observam-se duas bandas largas a 50 °C, por volta de 2360 e 2340 cm^{-1} , e outra menor a 2273 cm^{-1} . A 100 °C, vê-se a transformação de uma banda mais larga em mais estreita a 2341 cm^{-1} , além do leve deslocamento da banda a 2273 para 2277 cm^{-1} . A 150 °C, tem-se a banda em 2341 cm^{-1} com menor intensidade, além de uma pequena banda a 2327 cm^{-1} e o desaparecimento da banda a 2277 cm^{-1} . A 200 °C e 250 °C, ocorre maior definição da banda a 2327 cm^{-1} , além da formação de uma pequena banda 2310 cm^{-1} . A 300 °C e 350 °C há um deslocamento da banda de 2341 para 2343 cm^{-1} . A 400 °C ocorre a definição da banda a 2358 cm^{-1} e, em 450 °C, observa-se a formação de uma pequena banda a 2331 cm^{-1} , além do deslocamento da banda de 2310 para 2308 cm^{-1} . Diante da análise de tal cenário retratado nos espectros da corrente de CO_2/He em contato com o catalisador, percebe-se que definitivamente há interação ocorrendo de tal gás com a superfície do catalisador, tendo em vista a diferença nos espectros apresentados a cada temperatura.

Assim, na Figura 4.36, pode-se observar, em câmara fechada, a interação do CO_2 remanescente na superfície após a limpeza da câmara sob fluxo de He. Constata-se que a banda referente ao CO_2 não é observada até 250 °C, apesar da presença de bandas (destacadas na Figura 4.36) por volta de 2000-1200 cm^{-1} , o que pode indicar a presença de carboxilatos e água a temperaturas mais baixas (50 °C), e, a temperaturas mais elevadas, a presença de carbonatos. Dessa forma, se há adsorção na superfície do catalisador em temperaturas mais baixas e/ou formação de carboxilatos, pode-se dizer que a força de adsorção é fraca, tendo em vista que não se observa a presença desses compostos em temperaturas inferiores a 250 °C. A partir de 300 °C, é possível observar a presença de bandas referentes a algum composto na superfície do catalisador, muito provavelmente alguma forma adsorvida de CO_2 , já que tais bandas localizam-se na mesma faixa de comprimento de onda das bandas usuais referentes ao CO_2 , além da evidência da formação mais expressiva da banda que indica a presença de carbonatos bidentados.

A Figura 4.37 mostra os espectros ampliados para a faixa 2500-2100 cm^{-1} de número de onda para as temperaturas de 300 °C a 450 °C, com o objetivo de se investigar mais detalhadamente as bandas formadas e suas possíveis alterações.

Figura 4.36 – Espectros de DRIFTS obtidos em câmara fechada após limpeza da câmara em fluxo de He após a adsorção em corrente de CO₂/He a diferentes temperaturas

Dessa forma, a 300 °C tem-se a formação de bandas em 2381, 2306 e 2298 cm⁻¹. Em 350 °C, ocorrem a formação de uma banda em 2348 cm⁻¹, o início de formação de uma banda a 2318 cm⁻¹ e o deslocamento da banda de 2306 cm⁻¹ para 3208 cm⁻¹. Em 400 °C, ocorre a consolidação das bandas já mencionadas. E, finalmente, em 450 °C, observa-se o deslocamento das bandas de 2381 cm⁻¹ para 2379 cm⁻¹, respectivamente. Além disso, há a formação de uma banda adicional a 2329 cm⁻¹. Para a faixa de comprimento de onda de 750 a 600 cm⁻¹, observa-se a formação de bandas em 719, 690, 669 e 663 cm⁻¹ à medida que se aumenta a temperatura de 300 °C para 450 °C.

Figura 4.37 – Espectros de DRIFTS ampliados para as faixas de 2500-2100 e 750-600 cm^{-1} obtidos em câmara fechada após limpeza da câmara em fluxo de He após a adsorção em corrente de CO_2/He a diferentes temperaturas

Com base nos resultados obtidos, ficam claras as diferenças dos espectros das Figuras 4.29 e 4.37, que indicam informações referentes ao contato do gás CO_2 com a superfície do catalisador. Para a Figura 4.29, os espectros dizem respeito ao CO_2 formado na superfície do catalisador e à interação desse gás em pequenas quantidades nesta superfície. Para a Figura 4.37, os espectros dizem respeito a grandes quantidades CO_2 em fluxo e em contato com a superfície do catalisador. Para o primeiro caso, observa-se a presença de CO_2 na superfície do catalisador desde temperaturas mais baixas até ocorrer a liberação desse gás adsorvido, a temperaturas mais elevadas. Já para o segundo caso, não se observa interação visível do CO_2 em fluxo com a superfície do catalisador a temperaturas mais baixas (apesar da possível formação de carboxilatos a 50 °C), sendo que, a temperaturas mais elevadas, observa-se a presença de CO_2 na superfície do catalisador. A partir do estudo proposto por Galhotra (2010), sabe-se que a presença de variadas bandas por volta de 2400-2300 cm^{-1} indica a interação de CO_2 adsorvido da amostra em presença de água. É possível que, tanto em um caso como em outro, pode-se

observar o mesmo fenômeno ocorrendo em proporções diferentes, tendo em vista a quantidade de CO_2 presente, por exemplo.

Os dados obtidos a partir do acompanhamento do E.M. dos gases efluentes da câmara não apresentaram informações relevantes para análise em questão. Mesmo assim, a partir dos dados de infravermelho, os mecanismos que envolvem a interação do CO_2 com o catalisador podem ser investigados.

4.2.2.3. Reação de metano com CO_2

Na Figura 4.38, encontram-se os espectros de infravermelho da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a amostra a diferentes temperaturas, tendo como base o *background* de fluxo de He, de maneira que o que se observa diz respeito à superfície da amostra. As principais informações que podem ser extraídas desses espectros dizem respeito às bandas características referentes ao metano e CO_2 , que se encontram nos seguintes intervalos: 3200-2800, 1400-1200 cm^{-1} e 4000-3500, 2500-2000, 750-500 cm^{-1} , respectivamente. Apesar de os intervalos de temperatura analisados serem diferentes, os picos específicos tanto para o metano como o para o CO_2 correspondem à tendência dos valores mencionados nos dois últimos tópicos em que foi estudada a adsorção dos dois gases separadamente em contato com o catalisador. Com o aumento da temperatura, observa-se a formação de bandas mais intensas por volta de 2100 cm^{-1} , que muito provavelmente dizem respeito a algum produto formado na superfície do catalisador. Além disso, para a faixa de 2000-1200 cm^{-1} , é possível observar-se a formação de bandas que, a baixas temperaturas (30 °C e 100 °C), podem dizer respeito a espécies de carboxilatos ou a água presentes na superfície do catalisador e, a temperaturas mais elevadas, podem dizer respeito à presença de espécies tais como carbonatos bidentados na superfície do catalisador. A presença de bandas menos intensas por volta 1000-900 cm^{-1} (Figura A.2), não observada nos espectros dos experimentos anteriores, indica a possível ocorrência de carbonatos bidentados e monodentados (SAUSSEY; LAVALLEY; BOVET, 1981; GALHOTRA, 2010).

Figura 4.38 – Espectros de DRIFTS para a corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (*background He*)

Na Figura 4.39, têm-se os espectros ampliados para a faixa de comprimento de onda de 3000 a 1500 cm^{-1} , em que é possível observar as bandas formadas a partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pode-se observar que as bandas formadas na faixa de número de onda indicada na Figura 4.39 estão localizadas por volta de 2177 e 2107 cm^{-1} . Sabe-se que tais bandas podem corresponder a CO adsorvido na superfície do catalisador, conforme Hussain (2009), que mostrou o aparecimento de picos por volta de 2185 e 2105 cm^{-1} após o contato de CO por cinco minutos com ZnO. No entanto, o formato das bandas referentes ao CO na Figura 4.39 assemelha-se ao formato das bandas de CO gasoso. Portanto, a partir dos espectros analisados, sabe-se que CO é formado a partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e que pode estar presente tanto na sua forma adsorvida como na forma de gás.

Figura 4.39 – Espectros de DRIFTS ampliados em 3000-1500 cm^{-1} da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (*background* He)

Na Figura 4.40, encontram-se os espectros de infravermelho da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a amostra a diferentes temperaturas, tendo como base o *background* da própria corrente de mistura (a 30 °C), sendo que o que se observa diz respeito às espécies formadas na superfície da amostra. Como o *background* utilizado diz respeito à corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ a 30 °C, na Figura 4.40 não se encontra o espectro referente a tal temperatura.

A partir dos espectros observados na Figura 4.40, pode-se constatar a presença de bandas por volta de 3000 cm^{-1} , referentes à interação do metano com a superfície do catalisador, além das bandas de CO por volta de 2100 cm^{-1} e pequenas bandas por volta de 1000-900 cm^{-1} (Figura A.2), referentes à presença de diferentes espécies de carbonatos na superfície da amostra.

Nas Figuras 4.41 e 4.42, são apresentados os espectros com as faixas de comprimento de onda ampliadas por volta de 3000 cm^{-1} e 2100 cm^{-1} .

Figura 4.40 – Espectros de DRIFTS para a corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (*background* da corrente de mistura)

Figura 4.41 – Espectros de DRIFTS ampliados em $3200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (*background* da corrente de mistura)

Na Figura 4.41, é possível observar os espectros a diferentes temperaturas para a faixa de comprimento de onda referente às bandas de metano. Dentre as bandas presentes, a 100 °C destaca-se a presença de uma banda mais intensa a 3012 cm^{-1} e outra banda menor a 2993 cm^{-1} . A 200 °C ocorre o descolamento de tais bandas para 3010 e 2994 cm^{-1} . A 350 °C há o deslocamento da banda mais intensa para 3008 cm^{-1} , assim permanecendo nas temperaturas seguintes. Conforme já mencionado, Scarano *et al.* (2001) indicam que para o metano adsorvido em óxido de zinco ocorre um deslocamento da banda de 3020 cm^{-1} para 2989 cm^{-1} e a formação de bandas características por volta de 2900, 2872 e 1308 cm^{-1} . No caso do experimento realizado, tem-se o deslocamento da banda característica do metano de 3016 cm^{-1} para 3008 cm^{-1} . Porém, não se observa a presença das bandas características mencionadas por Scarano *et al.* (2001). Tais autores também indicam nos seus experimentos que, à medida que se aumenta a presença de metano em contato com a superfície do óxido de zinco, observa-se a formação de duas bandas referentes ao metano adsorvido, uma banda em 3000 cm^{-1} e outra banda já mencionada em 2989 cm^{-1} . A aproximação das bandas de 3012 e 2993 cm^{-1} (a 100 °C) para 3008 e 2994 cm^{-1} (a partir de 350 °C) pode ser entendida como o mesmo processo observado pelos autores citados.

Com isso, pode-se dizer que, apesar das limitações comparativas com os casos observados na literatura, há evidências de interação do metano com a superfície do catalisador, que pode ocorrer através da adsorção e decomposição desse gás na superfície da amostra ou simplesmente através de uma fisissorção. O deslocamento da banda característica do metano representa a justificativa mais consistente em relação à adsorção do metano na amostra.

Na Figura 4.42 têm-se novamente os espectros a diferentes temperaturas ampliados para as faixas de número de onda de 3000 a 1500 cm^{-1} . De maneira semelhante aos espectros da Figura 4.39, as bandas observadas encontram-se por volta de 2173 e 2107 cm^{-1} , que provavelmente correspondem à formação de CO na superfície do catalisador.

Figura 4.42 – Espectros de DRIFTS ampliados em 3000-1500 cm^{-1} da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (*background* da corrente de mistura)

Além dos dados de infravermelho, o experimento foi acompanhado com um E.M. para a análise da corrente da saída da câmara ao longo do tempo. As informações obtidas dos sinais do E.M. são importantes para a complementação dos dados obtidos dos espectros de infravermelho e são apresentados na Figura 4.43.

Na Figura 4.43 encontram-se os sinais do E.M. para os gases H_2 , CH_4 , H_2O , CO , O_2 , CO_2 , que apresentam variações significativas e indicam caminhos para a elucidação da reação que ocorre. Os sinais estão apresentados ao longo do tempo, sendo que, no eixo do gráfico, são especificados os intervalos de tempo em que a temperatura encontra-se constante. Dessa maneira, os intervalos de tempo em que há uma temperatura especificada significam que tal temperatura é constante ao longo de tal intervalo e os intervalos de tempo em que não há uma temperatura especificada significam que ocorre variação de temperatura (da temperatura do intervalo adjacente anterior para a temperatura do intervalo adjacente posterior) ao longo de tal intervalo.

Figura 4.43 - Sinais do E.M. ao longo do tempo para a corrente de saída da câmara, com a especificação dos intervalos de tempo em que a temperatura da câmara encontra-se constante

O sinal de CO₂ indica o consumo desse gás ao longo de todo o experimento, o que confirma novamente a forte interação desse gás na superfície do catalisador. A presença de oxigênio, conforme evidenciado pelo sinal de O₂, indica o consumo desse gás ao longo de todo o experimento, principalmente de maneira mais intensa a partir do intervalo de 200-300 °C. Os sinais de CO, H₂O e H₂ indicam a formação desses gases ao longo do experimento, ocorrendo de maneira mais intensa a partir

do mesmo intervalo de 200-300 °C. Já o sinal de CH₄ indica pouca variação desse gás na corrente; o que se observa é um pequeno consumo por volta de 200-300 °C, sendo que o sinal retorna à sua linha base nas temperaturas mais elevadas. Tal comportamento do sinal de metano tem se mostrado comum nos experimentos realizados, o que indica a maior dificuldade na interação desse gás com a superfície do catalisador.

É possível observar que o padrão de consumo/formação com o aumento da temperatura e estabilização do sinal com a temperatura constante são fatores comuns aos sinais de H₂, H₂O, CO, O₂, que provavelmente estão relacionados ao mesmo conjunto de reações que pode ocorrer. Além dos sinais do E.M. apresentados na Figura 4.43, outros sinais apresentaram tendência semelhante, podendo fornecer informações úteis na análise dos resultados do experimento realizado. Os sinais mencionados são os que apresentam razão m/z de 19, 27, 30 e 60, cujos perfis são apresentados na Figura A.3 do apêndice deste trabalho. O sinal de número 19 diz respeito a um dos fragmentos relativos à presença de água no sistema. Os sinais de número 27 e 30 podem dizer respeito à formação de hidrocarbonetos, tais como etano (C₂H₆). Já o sinal de número 60 pode indicar a possível formação de um composto de alto valor agregado como ácido acético (CH₃COOH) a 300 °C. Assim, a seguir estão listadas as possíveis reações que podem ocorrer diante das evidências que os resultados do experimento fornecem, bem como a discussão de cada uma delas.

As equações acima indicam possibilidades referentes ao contato do metano e do CO₂ com o catalisador. Para o metano, pode ocorrer uma dissociação desse gás na superfície do catalisador, formando espécies CH_x ou até espécies carbônicas (C), com liberação de H₂. As espécies CH_x podem interagir entre si e formar hidrocarbonetos, tais como etano. As evidências para tais caminhos correspondem à interação do metano com a superfície do catalisador, observada nos espectros da Figura 4.41, e também com a liberação de H₂, observada na Figura 4.43. A formação

de gás etano evidenciada pelo E.M. é um caminho possível, que, no entanto, levanta dúvidas pelo não aparecimento de bandas relativas a esse gás nos espectros da Figura 4.40, talvez devido à pequena presença desse gás na câmara e a sua rápida dessorção da amostra. Para o CO₂, pode ocorrer a reação desse gás com as espécies carbônicas formadas na superfície do catalisador para a formação de CO. Pode ocorrer também a reação de decomposição de CO₂ em CO e O₂. A presença de CO na superfície da amostra e a sua consequente liberação é um fato corroborado tanto pelos dados obtidos nos espectros de infravermelho como pelos dados obtidos no E.M. Sabe-se que ocorre interação de CO₂ com a superfície da amostra, o que pode levar tanto a uma reação indicada como a outra. Segundo Davydov (2003), CO₂ pode se decompor na superfície reduzida de óxidos de metais de transição, oxidando a superfície e produzindo CO. A partir dessa perspectiva, é possível existir algum sítio na superfície do catalisador com o metal reduzido, ou com vacâncias de oxigênio, que possibilite o caminho da decomposição do CO₂. No entanto, o caminho da reação com as espécies carbônicas provenientes da decomposição do metano compreende um mecanismo reacional envolvendo os dois reagentes em questão. Sabe-se que há CO e O₂ no sistema, tendo em vista que um é formado e outro é consumido, e para tanto devem ser formados em algum momento, já que não é um dos reagentes adicionados no sistema. As reações listadas representam explicações possíveis para tais observações.

Na Figura 4.43, constata-se que o sinal de O₂ diminui, implicando que há consumo desse gás. Uma vez que as possíveis causas da formação de tal gás foram discutidas, cabe mencionar os fatores que envolvem o consumo desse gás. As reações (22-24) indicam possíveis caminhos. A primeira reação diz respeito à oxidação do H₂ para a formação de H₂O, a segunda reação diz respeito à oxidação das espécies carbônicas a CO, já a terceira diz respeito à oxidação das espécies CH_x a CO₂ e H₂O. Os dois primeiros caminhos se sustentam mais firmemente diante das evidências dos dados do E.M. Porém, com base nos espectros de infravermelho, pode-se notar uma preferência para a segunda reação, tendo em

vista que não se nota a presença de água a partir da análise de tais dados. Já o terceiro caminho é possível diante dos diferentes mecanismos que acontecem, com a ressalva de que não há evidência da liberação de CO_2 a partir dos dados do E.M. Assim, com base nos mecanismos citados, pode-se ter uma variedade de reações ocorrendo na superfície do catalisador e que são sustentadas pelos dados obtidos com o experimento. Assim, por exemplo, as reações 25 a 29:

Os mecanismos citados (19-24) não são completamente compreendidos simplesmente pelas equações (25-29) apresentadas, podendo ocorrer uma variedade maior de reações. No entanto, a apresentação de tamanha quantidade de reações demonstra os inúmeros processos que podem ocorrer na superfície do catalisador, com diversos processos inesperados, como a presença de O_2 no meio. Dessa maneira, outra forma de apresentar as possibilidades é por meio da Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Mecanismos que envolvem a formação dos produtos observados para a reação de metano com CO_2

Formação de H_2		
$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$	$CH_4 \longrightarrow C_2H_6 + H_2$	
Formação de CO		
$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$	$2CO_2 \longrightarrow 2CO + O_2$	$2C + O_2 \longrightarrow 2CO$
Formação de H_2O		
$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$	$CH_x + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$	

Os principais produtos obtidos estão apresentados na Tabela 4.8. O principal fato a se observar é em relação aos diferentes mecanismos presentes na formação de CO, o que justifica a maior liberação desse gás com base no sinal do E.M. e

também em ser possível identificá-lo nos espectros de infravermelho. Tal tendência pode dizer respeito a uma preferência do CO_2 em interagir com a superfície do catalisador a despeito do metano, conforme os próprios experimentos de adsorção de cada um desses gases evidenciaram.

Foi realizado um teste reacional para a amostra de rGO-T, sem a presença de ZnO, para verificar a influência do suporte diante dos resultados obtidos. Os resultados estão anexados no apêndice com os mesmos gráficos apresentados para a amostra de ZnO/rGO-T. O teste realizado indica o papel ativo do suporte de grafeno nos resultados observados para a reação de metano com CO_2 com a amostra de ZnO/rGO-T. Tal afirmação justifica-se por meio da análise dos gráficos do teste para a amostra de rGO-T, representados nas Figuras A.4-A.10, que apresentam perfis muito próximos aos perfis das Figuras 4.38-4.43. Assim, os dados de infravermelho indicam a interação de metano com a superfície do suporte, além da presença de CO a temperaturas mais elevadas. Os dados obtidos pelo E.M. indicam a evolução de CO, H_2 e H_2O , além do consumo de O_2 e CO_2 . Ou seja, a mesma discussão realizada para a amostra com ZnO pode ser realizada para a amostra sem ZnO. Tal fato leva à confirmação de algumas das propriedades do grafeno como suporte: a alta capacidade de adsorção de reagentes e a presença de sítios adicionais na sua superfície (NAVALON et al., 2016). No entanto, diante da semelhança nos espectros referentes às bandas de metano (Figuras A.7 e 4.41), que indica interação desse gás com a superfície das amostras, pode-se concluir que o suporte de grafeno tem influência nesse processo, possivelmente até inibindo a atividade do zinco na dissociação do metano, questão que necessita ainda ser esclarecida. Assim, pode-se questionar a efetividade do papel de ZnO como material ativo diante dos resultados apresentados neste trabalho. Porém, as diferenças dos resultados para as amostras de rGO-T e ZnO/rGO-T podem dar indícios da atividade tanto do metal como do suporte, principalmente em relação às bandas referentes ao CO nos dados de infravermelho, menos definidas no teste com rGO-T que no experimento com ZnO/rGO-T. Além disso, as bandas referentes à presença de carbonato e água também mostram um padrão diferente em relação aos testes com metal ZnO, diante da presença de carbonatos a temperaturas mais baixas e água a temperaturas mais elevadas. Nota-se que, até então, as bandas presentes por volta de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ eram relacionadas à presença de água ou de carboxilatos. A

mencionada inversão da formação de tais espécies indica que tais bandas correspondem à água gasosa liberada dos poros do grafeno e que permanecem na superfície do suporte. Por essa razão, optou-se por considerar a presença de água na superfície em detrimento da formação de carboxilatos. Dessa forma, pode-se investigar mais especificamente a diferença dos resultados obtidos para as duas amostras.

5. Considerações finais

Diante das caracterizações realizadas para o catalisador proposto, pode-se confirmar a formação de grafeno, bem como a deposição de nanopartículas de ZnO sobre a sua superfície. O suporte de grafeno apresentou estabilidade térmica, com a manutenção da sua estrutura diante de diferentes tratamentos térmicos, conforme indicam os gráficos de DRX na Figura 4.6. Além disso, os gases liberados do tratamento térmico foram analisados, sendo resultantes principalmente da decomposição de compostos remanescentes da síntese do catalisador, além de liberação de funções oxigenadas ainda presentes na estrutura de rGO. Tais análises indicaram a necessidade da realização de um pré-tratamento térmico nas amostras, por volta de 500 °C, a qual não seria atingida nos experimentos reacionais. Assim, exclui-se a possibilidade de que compostos liberados por reações específicas ao catalisador, sem a presença de reagentes, possam ter influência significativa nos resultados obtidos. Além disso, antes do início de cada experimento, foi realizado um procedimento de secagem, de maneira a liberar a maior quantidade de água possível ainda presente e adsorvida na superfície e estrutura do catalisador.

A escolha do metal de zinco na sua forma de óxido como parte ativa do catalisador tem a sua justificativa diante de trabalhos disponíveis na literatura (WU et al., 2013; PATIL et al., 2014). O desafio que se segue é discutir as conclusões obtidas por tais trabalhos em comparação com os resultados obtidos para o catalisador estudado no presente estudo. Wu et al. (2013), a partir de testes espectroscópicos, analisaram o mecanismo de formação de ácido acético a partir da ativação seletiva do metano em Zn-CH₃ (com liberação de prótons H•) e a inserção de CO₂ sob a forma de carbonatos superficiais, de forma que venha a ser inserido na ligação Zn-C e, mediante a transferência de prótons H•, ocorra a formação do ácido. O processo de ativação seletiva do metano para o catalisador de zeólita modificada com zinco (Zn/H-ZSM-5) foi analisado por Kazansky, Serykh e Pidko (2004) a partir de experimentos de DRIFTS, com o aparecimento de bandas por volta de 2816 e 2980 cm⁻¹ para o grupo CH₃ formado. Patil et al. (2014), a partir de testes espectroscópicos e catalíticos, analisaram o processo de ativação do metano em um catalisador de heteropoliácido modificado com zinco e suportado em sílica (Zn-HPW/SiO₂) na oxidação seletiva a metanol (com O₂) e a ácido acético (com CO₂). Os testes espectroscópicos indicaram a formação de espécies Zn-CH₃

na adsorção de metano a 25 °C e também de ácido acético, no aquecimento de metano e CO₂ a 300 °C. Já os testes catalíticos indicaram, para o teste somente com metano, a evolução de gases como H₂ e CO₂, sendo que a presença de H₂ sugere a ativação do metano, e, para o teste com metano e CO₂, a formação da fase gasosa de ácido acético, observado a partir do E.M. (m/z = 60). Testes com moléculas marcadas em metano e CO₂ levaram os autores a propor um mecanismo muito próximo ao proposto por Wu *et al.* (2013): ativação seletiva do metano a Zn-CH₃, formação de carbonatos na superfície diante da adsorção de CO₂, inserção dessas espécies na ligação Zn-C e transferência de próton para a formação de ácido acético. A maior diferença encontra-se no fato de que a transferência do próton pode ser oriunda do próton liberado da ativação do metano ou do complexo Zn-HPW, indicando a influência do sistema catalítico ao qual o íon Zn²⁺ está inserido. Além disso, os autores concluem que o melhor desempenho do sistema Zn-HPW em relação à HPW tem a ver com o aumento da área superficial e com a introdução de acidez adicional no sistema.

Assim sendo, os dois trabalhos mencionados dão base para uma discussão mais profunda dos resultados obtidos para o catalisador de ZnO/rGO-T, estudado nesta pesquisa a partir de testes de TPSR (acompanhamento pelo E.M.) e de testes de DRIFTS (monitoramento por espectroscopia no infravermelho e pelo E.M.). Em primeiro lugar, pode-se dizer que há evidências da ativação do metano na superfície de ZnO/rGO-T, tendo em vista que foi observada, tal qual Patil *et al.* (2014), a evolução de gases como H₂ e CO₂, e, diferentemente de Patil *et al.* (2014), de H₂O e CO, conforme representado nas Figuras 4.31-4.33. A evolução de H₂ indica ser decorrência da dissociação do metano na superfície do catalisador (PATIL *et al.*, 2014), conforme equação (15). Já a liberação de CO₂ no experimento de adsorção de metano não é justificada por Patil *et al.* (2014), quando claramente há ocorrência de alguma reação com o catalisador ou com outros compostos não mencionados para que a liberação desse gás seja possível. O mesmo efeito foi observado no experimento de adsorção de metano relatado no presente trabalho, sendo as reações envolvendo o carbono superficial decorrentes da dissociação do metano (equação 15) e água remanescente da etapa de secagem ou funções oxigenadas do suporte de grafeno, remanescentes do processo de redução do óxido de grafite. As equações (15)-(18) representam possíveis detalhamentos do mecanismo que

justifica a presença dos gases citados. Tais resultados indicam que, se o metano se dissocia na superfície do catalisador, isso não ocorre seletivamente de maneira a formar somente espécies CH_3 , conforme Wu *et al.* (2013) e Patil *et al.* (2014) declaram ocorrer em seus mecanismos. Os espectros de infravermelho obtidos confirmam que não há dissociação seletiva do metano, sendo que as bandas observadas não indicam a formação de espécies CH_3 conforme relatado por Kazansky, Serykh e Pidko (2004). Diante da comparação dos espectros da corrente de adsorção e dos espectros obtidos após limpeza da câmara (Figuras 4.25-4.28), pode-se dizer que a observação da banda de metano nos espectros da Figura 4.28 revela a presença desse gás fisissorvido na superfície da amostra. Dessa maneira, pode-se dizer que, no contato de gás metano com a superfície de ZnO/rGO-T, pode ocorrer dissociação desse gás a carbono superficial (equação 15), ou fisissorção desse gás na superfície da amostra.

Além disso, os espectros de infravermelho, a partir das Figuras 4.29 e 4.30, confirmam a presença de CO_2 . A comparação das bandas de CO_2 a cada temperatura de análise revela que a baixas temperaturas há formação de CO_2 fisissorvido na superfície da amostra e, com o aumento da temperatura, a interação desse gás com água remanescente da amostra resulta em espécies tais como carboxilatos, além da possível interação com as funções oxigenadas presentes no suporte de grafeno. Os indícios da presença das espécies mencionadas estão nos espectros da Figura 4.30, com a ressalva da dificuldade de se interpretar a região apresentada nos espectros, sendo que a ocorrência de água e/ou carboxilatos são os fatores mais prováveis. Analisando ainda os espectros da Figura 4.30, vê-se que as espécies indicadas não aparecem a temperaturas mais elevadas, ocorrendo a partir daí a formação de espécies de carbonatos. Mesmo assim, a presença de poucas bandas relacionadas à formação de espécies carbônicas na superfície da amostra devido à interação do CO_2 e suas variações com o aumento da temperatura indicam a instabilidade de tais compostos. Assim, a partir dos espectros de infravermelho e do monitoramento dos gases por E.M., constata-se as diferentes interações do metano com a superfície do catalisador, bem como as possíveis reações que ocorrem a partir de tais interações.

Em segundo lugar, o experimento de adsorção de CO_2 , não realizado nos trabalhos de Wu *et al.* (2013) e Patil *et al.* (2014), revela informações importantes

quanto às interações desse gás com a superfície do catalisador. Observa-se maior interação do CO_2 com o catalisador a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$, em que se constata a formação da banda característica desse gás em câmara fechada, ocorrendo um processo parecido de interação entre CO_2 , água e superfície, mencionado no último parágrafo. Assim, percebe-se a forte interação desse gás com a superfície do catalisador a partir dos espectros de infravermelho. No entanto, a partir do monitoramento dos gases por E.M., não se observa a formação de gases além de CO_2 e H_2O . Tal fato indica que, apesar da interação do CO_2 com a superfície do catalisador, não se observa a formação de espécies reativas no contato desse gás com o catalisador.

Em terceiro lugar, o experimento de reação de metano com CO_2 revela mecanismos de interação do metano com a superfície do catalisador (Figura 4.41), formação de CO na superfície do catalisador (Figura 4.42) pelos espectros de infravermelho, além da evolução de gases como H_2 , CO, H_2O e consumo de CO_2 e O_2 pelo monitoramento do E.M. Tais informações levaram à sugestão de um possível mecanismo, apresentado na Tabela 4.8, que pode explicar os dados observados. Dentre as reações (19) a (24) elencadas, as reações (19) e (20) apresentam maior embasamento dos dados obtidos tanto pelo infravermelho quanto pelo E.M. Dessa forma, diferentemente de Wu *et al.* (2013) e Patil *et al.* (2014), que obtiveram evidências claras da formação de ácido acético a partir da interação do metano e do CO_2 com a superfície dos catalisadores analisados nesses trabalhos, na presente pesquisa a maior evidência da possível formação desse composto se dá no gráfico disponível no apêndice, obtido pelo E.M. para a relação $m/z = 60$, característica do ácido acético, e da possibilidade da presença de indícios de acetatos nos espectros de infravermelho. No entanto, diante da instabilidade do sinal obtido pelo E.M. e do ruído presente no espectro de infravermelho, não se pode confirmar a obtenção de tal composto. Pode-se discutir, portanto, que, se há formação de algum composto tal como ácido acético, a quantidade obtida deve ser instável, dissociando-se nos compostos claramente observados, e até imperceptível. Porém, se em termos gerais, observa-se o mesmo padrão de interação do metano e do CO_2 com a superfície do catalisador como nos trabalhos dos autores Wu *et al.* (2013) e Patil *et al.* (2014), por que não há a obtenção do mesmo resultado que tais artigos apresentam? Além das diferenças metodológicas, experimentais e do que já

foi afirmado, como a dissociação não seletiva do metano na superfície de ZnO/rGO-T, responsável pela posterior liberação de gases como H_2 e CO, a reatividade do metano em comparação com a não reatividade do CO_2 ao interagir com a superfície do catalisador compõe um fato determinante, que dificulta a aplicação do mecanismo indicado por Wu *et al.* (2013) e Patil *et al.* (2014). Dessa forma, se nos testes de adsorção individual de cada gás foi detectada certa diferença de reatividade dos compostos formados na superfície do catalisador, no experimento com os dois gases em conjunto deve haver uma competição dos reagentes pelos sítios de adsorção disponíveis no catalisador, de maneira que os sítios ocupados pelo metano irão possibilitar o mecanismo já especulado e os sítios ocupados pelo CO_2 irão formar espécies que tornarão tais sítios inativos. Além disso, a evidência do sinal de ácido acético no E.M. e os indícios de ativação do metano e presença de carboxilatos e carbonatos na superfície do catalisador levam a concluir que há certa formação de tal produto.

Em quarto lugar, deve-se mencionar ainda a impressionante atividade do suporte rGO-T na reprodução do mesmo experimento reacional realizado para ZnO/rGO-T. Tal atividade pode provocar o questionamento do papel de ZnO nos experimentos realizados. No entanto, ao analisar as diferenças entre os resultados obtidos com as duas amostras, principalmente nos espectros de infravermelho, nota-se menor intensidade nas bandas referentes ao CO. Ou seja, o processo que envolve a formação de CO (reações 19 e 20), âmbito da reatividade apresentada, ocorre mais facilmente com a presença de ZnO. Além disso, os processos de formação de espécies carboxilatos a baixas temperatura, presença de água a altas temperaturas na superfície da amostra e a não formação do ácido acético a partir da análise do sinal $m/z = 60$ no E.M. são outros pontos que revelam as diferenças dos resultados obtidos pela amostra sem metal ZnO. Pode-se dizer, então, que tanto o suporte (rGO-T) como o metal (ZnO) apresentam reatividade no catalisador formado. Com base nos suportes utilizados por Wu *et al.* (2013) e Patil *et al.* (2014), vê-se que suas funções restringem-se à incorporação do zinco nas suas estruturas e no auxílio da transferência de prótons para a formação final do ácido acético. No trabalho de Patil *et al.* (2014) menciona-se a possibilidade do suporte agir como doador de prótons, ou seja, atuando na atividade do composto formado, sendo que os autores destacam a alta área superficial e a acidez do catalisador como determinantes na

atividade obtida. Diante disso, a utilização do suporte de grafeno, pensada devido a alta área superficial, a interação metal e suporte e a presença de sítios adicionais ativos, mostrou-se de fato determinante nos resultados obtidos, com destaque para a sua atividade sem a presença do metal, diferentemente do papel dos suportes nos trabalhos de Wu *et al.* (2013) e Patil *et al.* (2014). Dos aspectos mencionados como justificativa para escolha do grafeno como suporte, a interação do metal (ZnO) com o suporte (rGO-T) e seus efeitos nos caminhos da reação estudada ainda necessitam maiores esclarecimentos, de forma que se possa compreender especificamente o papel de cada parte do catalisador nos resultados obtidos.

6. Conclusões

Diante dos resultados elencados e discutidos, pode-se concluir que se obteve sucesso na síntese do grafeno como suporte, conforme indicam as análises de BET, DRX, Raman e MET. Algumas melhorias poderiam ser implementadas ao processo de síntese desse material. No entanto, tal ênfase foge do escopo deste trabalho. As análises de DRX ainda evidenciaram a estabilidade térmica do grafeno submetido a temperaturas elevadas. Além disso, pode-se observar ainda a estrutura do catalisador de óxido de zinco suportado em grafeno, sendo as duas fases do catalisador claramente identificadas nos difratogramas de raios-X. Nesse sentido, pode-se dizer que se obteve sucesso na deposição do metal sobre a superfície do suporte. As análises de DRX mostraram também a importância do tratamento térmico da amostra, sendo essencial para atingir a estrutura requerida para o catalisador.

Os tratamentos térmicos a temperatura programada sob o fluxo de Hélio (TPHe) tornaram possível definir o tratamento térmico adequado a ser aplicado às amostras, bem como identificar compostos liberados pela amostra ao longo do tratamento. Os testes de redução à temperatura programada (TPR) com H_2 foram importantes para se concluir que o zinco não é reduzido à sua forma metálica no catalisador proposto nas condições experimentais necessárias, encontrando-se então na sua forma de óxido (ZnO).

Os testes de TPSR com ZnO/rGO-T indicaram a formação de CO, H_2 e água a partir do metano e do CO_2 . Os testes em presença de O_2 não se mostraram eficazes diante da decomposição do suporte de grafeno a partir de 300 °C. Um catalisador padrão de Pt/ Al_2O_3 foi testado nas mesmas condições com o objetivo de observar o seu comportamento nas mesmas condições de análise que o catalisador de zinco e os mesmos gases foram liberados, porém em maior quantidade.

Como nos testes de TPSR não foi constatado um claro consumo dos reagentes na formação dos produtos observados, os testes de DRIFTS tiveram vital importância na investigação dos fatores que levam à interação do metano e do CO_2 em contato com a superfície. O teste de adsorção de metano mostrou que há fraca adsorção desse gás na superfície do catalisador e que possivelmente o metano adsorvido se decompõe (liberando H_2) e reage com a água liberada pela amostra,

formando CO_2 , CO e possibilitando outras reações. O teste também indicou que o metano não se dissocia seletivamente na formação de espécies CH_3 na superfície do catalisador, ocorrendo possivelmente a dissociação completa com a formação de carbono superficial. Já o teste de adsorção de CO_2 evidenciou a forte interação desse gás com a superfície da amostra. Os testes com metano e com CO_2 revelaram diferentes aspectos da interação do CO_2 com a superfície do catalisador, indicando ainda a formação de espécies como carbonatos na superfície da amostra de ZnO/rGO-T . Porém, não se observa o desencadeamento de reações diversas, tais como o teste com metano. Diante da comparação dos espectros obtidos percebe-se que a presença de água e metano e a quantidade de CO_2 presente em contato com a amostra têm papel importante na definição das espécies adsorvidas, bem como das reações ocasionadas.

Os testes de DRIFTS para a reação de metano com CO_2 a diversas temperaturas proporcionaram resultados que novamente evidenciaram a presença e pequena adsorção de metano na superfície da amostra, bem como a presença de CO e carbonatos na superfície da amostra de ZnO/rGO-T . O acompanhamento a partir do E.M. indicou também a formação principal de gases como H_2 , H_2O , além do consumo de CO_2 e O_2 . O sinal de E.M. característico de ácido acético foi observado em pequena quantidade, indicando a possível momentânea formação desse composto a 300°C . Os diversos mecanismos que envolvem o comportamento observado foram discutidos, concluindo-se que, a partir dos dados, observa-se maior liberação de CO que de H_2 e H_2O , o que evidencia uma preferência ao CO_2 em ocupar os sítios disponíveis na superfície do catalisador em comparação com o metano. Tal diferença na ocupação dos sítios, a dissociação não seletiva do metano e a instabilidade dos compostos formados (carbonatos e ácido acético) tem relação com a formação expressiva de outros produtos além do esperado. Além disso, o suporte de grafeno (rGO-T) apresentou atividade na reação de metano com CO_2 , tendo sido apontadas diferenças expressivas dos resultados obtidos para as amostras com e sem metal, indicando que o ZnO e o rGO-T atuam em conjunto na atividade da amostra de ZnO/rGO-T , mecanismo que ainda necessita ser esclarecido.

Quanto aos possíveis passos na continuação e aprofundamento deste estudo, sugere-se a análise da influência da quantidade de metal impregnado no suporte do

catalisador, bem como a influência do suporte em comparação com outros suportes usualmente utilizados. Pode-se investigar com maior precisão a influência da relação entre a quantidade de metano e CO_2 em contato com a amostra analisada, bem como a ordem de adição desses reagentes: em separado ou em conjunto.

O principal mérito deste estudo consiste em ter possibilitado compreender os diferentes aspectos que envolvem a síntese do catalisador e também os mecanismos que envolvem a interação dos gases reagentes em contato com a superfície do catalisador, contribuindo, assim, para o desenvolvimento de novos catalisadores voltados à produção de compostos de interesse a partir de metano e CO_2 .

7. Bibliografia

- AL-SHAFEI, E. N. et al. *Direct Reaction of CO₂ with C-H Bond Activation of Methane to Produce Chemicals*. In: Proceedings 24th Saudi Japan Annual Symposium Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals, Dhahran, Saudi Arabia, 2014.
- AMARIGLIO, A. et al. Oxygen-free Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons through a Dual-Temperature Two-Step Reaction Sequence on Platinum and Ruthenium. *Journal of Catalysis*, v. 177, p. 113-120, 1998.
- AMARIGLIO, H.; PARÉJA, P.; AMARIGLIO, A. Periodic operation of a catalyst as a means of overcoming a thermodynamic constraint. The case of methane homologation on metals. *Catalysis Today*, v. 25, p. 113-125, 1995.
- AMARIGLIO, H.; SAINT-JUST, J.; AMARIGLIO, A. Homologation of methane under non-oxidative conditions. *Fuel Processing Technology*, v. 42, p. 291-323, 1995.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, v. 39, p. 301-312, 2010.
- ANDONOVIC, B. et al. 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, p. 545-550, 2014.
- ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A. The contribution of the utilization option to reducing the CO₂ atmospheric loading: research needed to overcome existing barriers for a full exploitation of the potential of the CO₂ use. *Catalysis Today*, v. 98, p. 455-462, 2004.
- ARORA, A. K. et al. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles. *Oriental Journal of Chemistry*, v. 30, p. 1671-1679, 2014.
- ASAMI, K. et al. Conversion of methane with carbon dioxide into C₂ hydrocarbons over metal oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 126, p. 245-255, 1995.
- AZARANG, M. et al. Effects of graphene oxide concentration on optical properties of ZnO/RGO nanocomposites and their application to photocurrent generation. *Journal of Applied Physics*, v. 116, p. 1-6, 2014.
- BELGUED, M. et al. Conversion of methane into higher hydrocarbons on platinum. *Nature*, v. 352, p. 789-790, 1991.

- BISCARDI, J. A. et al. Structure and Density of Active Zn Species in Zn/H-ZSM5 Propane Aromatization Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 179, p. 192-202, 1998.
- BORYSIUK, J. et al. Transmission electron microscopy investigations of epitaxial graphene on C-terminated 4H-SiC. *Journal of Applied Physics*, v. 108, p. 1-6, 2010.
- BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ Reforming of CH₄. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 41(1), p. 1-42, 1999.
- CEYER, S. T. Translational and collision-induced activation of CH₄ on Ni (111): Phenomena connecting ultra-high-vacuum surface science to high-pressure heterogeneous catalysis. *Langmuir*, v. 6, p. 82-87, 1990.
- CORDEIRO, G. et al. *Síntese química e caracterização de grafeno*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 59., Aracaju. Anais..., 2015.
- CHOI, S. M. et al. Synthesis and characterization of graphene-supported metal nanoparticles by impregnation method with heat treatment in H₂ atmosphere. *Synthetic Metals*, v. 161, p. 2405-2411, 2011.
- DAVYDOV, A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, p. 139, 2003.
- DING, Y.-H.; HUANG, W.; WANG, Y.-G. Direct Synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ by a step-wise route over Pd/SiO₂ and Rh/SiO₂ catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 319-324, 2007.
- DU, Q. et al. Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 3897-3903, 2010.
- FERNÁNDEZ-MERINO, M. J. et al. 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.
- FRENNET, A. Chemisorption and Exchange with Deuterium of Methane on Metals. *Catalysis Review-Science England*, v. 10, p. 37-68, 1974.
- GABRIENKO, A. A. et al. Methane Activation and Transformation on Ag/H-ZSM-5 Zeolite Studied with Solid-State NMR. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 7690-7702, 2013.

- GABRIENKO, A. A. et al. Methane Activation on In-Modified ZSM-5: The State of Indium in the Zeolite and Pathways of Methane Transformation to Surface Species. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 8034-8043, 2014.
- GABRIENKO, A. A. et al. Methane Activation on Zn^{2+} - Exchanged ZSM-5 Zeolites. The Effect of Molecular Oxygen Addition. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, p. 24910-24918, 2015.
- GALHOTRA, P. *Carbon Dioxide Adsorption on Nanomaterials*. Iowa, 2010. p. 77-100. Tese de Doutorado.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. Londres: Academic Press Inc, p. 303, 1982.
- GUCZI, L.; VAN SANTEN, R. A.; SARMA, K. V. Low-Temperature Coupling of Methane. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 38(2), p. 249-296, 1996.
- HAVRAN, V.; DUDUKOVIC, M. P.; LO, C. S. Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Value Products. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 7089-7100, 2011.
- HOLMEN, A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. *Catalysis Today*, v. 142, p. 2-8, 2009.
- HUANG, W. et al. Possibility of Direct Conversion of CH_4 and CO_2 to High-Value Products. *Journal of Catalysis*, v. 201, p. 100-104, 2001.
- HUANG, W. et al. Direct Synthesis of Acetic Acid from CH_4 and CO_2 in the Presence of O_2 over a $\text{V}_2\text{O}_5\text{-PdCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 13, p. 113-115, 2004.
- HUANG, W.; SUN, W. Z.; LI, F. Efficient Synthesis of Ethanol and Acetic Acid from Methane and Carbon Dioxide with a Continuous, Stepwise Reactor. *AIChE Journal*, v. 56, p. 1279-1284, 2009.
- HUH, S. H. Thermal reduction of graphene oxide. Physics and Applications of Graphene - Experiments, Dr. Sergey Mikhailov (Ed). p. 73-90, 2011.
- HUSSAIN, G. Oxidation of CO by O_2 over ZnO Studied by FTIR Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, v. 31, p. 718-725, 2009.
- IUPAC Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.

- JULKAPLI, N. M.; BAGHERI, S. Graphene Supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 948-979, 2015.
- KAZANSKY, V. B.; SERYKH, A. I.; PIDKO, E. A. DRIFT study of molecular and dissociative adsorption of light paraffins by HZSM-5 zeolite modified with zinc ions: methane adsorption. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 369-373, 2004.
- KEMBALL, C. The catalytic Exchange of Hydrocarbons with Deuterium. *Advances in Catalysis*, v. 11, p. 223-262, 1959.
- KING, A. A. K. et al. A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene Oxide and its Derivatives. *Nature*, v. 6, p. 1-6, 2016.
- KOERTS, T.; DEELEN, M. J. A. G.; VAN SANTEN, R. A. Hydrocarbon Formation from Methane by a Low-Temperature Two-Step Reaction Sequence. *Journal of Catalysis*, v. 138, p. 101-114, 1992.
- KUBOKAWA, M. The activated adsorption of methane on reduced nickel. *The Review of Physical Chemistry of Japan*, v. 12(3), p. 157-167, 1938.
- KUIJPERS, E. G. M. et al. Chemisorption of methane on silica-supported nickel catalysts: A magnetic and infrared study. *Journal of Catalysis*, v. 72, p. 210-217, 1981a.
- KUIJPERS, E. G. M. et al. The reversible decomposition of methane on a Ni/SiO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 72, p. 75-82, 1981b.
- KUIJPERS, E. G. M. et al. Chemisorption of methane on Ni/SiO₂ catalysts and reactivity of the chemisorption products toward hydrogen. *Journal of Catalysis*, v. 81, p. 429-439, 1983.
- KUMAR, S. S. et al. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *International Nano Letters*, v. 3, p. 1-6, 2013.
- KURIOKA, M. et al. Palladium-Catalyzed Acetic Acid Synthesis from Methane and Carbon Monoxide or Dioxide. *Chemistry Letters*, v. 3, p. 244, 1995.
- LI, J. et al. Activation of Methane and Carbon Dioxide Mediated by Transition-Metal Doped Magnesium Oxide Clusters [MMgO]^{+0/-} (M=Sc-Zn). *Chemistry – A European Journal*, v. 21, p. 7780-7789, 2015.
- LIN, M.; HOGAN, T. E.; SEN, A. Catalytic Carbon-Carbon and Carbon-Hydrogen Bond Cleavage in Lower Alkanes. Low-Temperature Hydroxylations and Hydroxycarbonylations with Dioxygen as the Oxidant. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, p. 4574-4580, 1996.

- LIN, M.; SEN, A. Oxidation and Oxidative Carbonylation of Methane and Ethane by Hexaoxo- μ -peroxodisulfate(2-) Ion in Aqueous Medium. A Model for Alkane Oxidation through the Hydrogen-atom Abstraction Pathway. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, v. 12, p. 892-893, 1992.
- LIN, M.; SEN, A. Direct catalytic conversion of methane to acid acetic in an aqueous medium. *Nature*, v. 368, p. 613-615, 1994.
- MACHADO, B. F.; SERP, P. Graphene-based materials for catalysis. *Catalysis Science & Technology*, v. 2, p. 54-75, 2012.
- MARCANO, D.C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano.*, v. 4, p. 4806- 4814, 2010.
- MARTINS, R. L. et al. The effect of support on methane activation over Pt catalysts in the presence of MoO₃. *Applied Catalysis A: General*, v. 318, p. 207-212, 2007.
- MARTINS, R. L.; SCHMAL, M. Activation of Methane on NiO Nanoparticles with Different Morphologies. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, p. 2399-2408, 2014.
- McMURDIE, H. F. et al. Standard X-Ray Diffraction Powder from The JCPDS Research Associateship. *Powder Diffraction*, v. 1, p. 334-345, 1986.
- MORIKAWA, K.; BENEDICT, W. S.; TAYLOR, H. S. Catalytic Exchange of Deuterium and Methane. *Journal of American Chemical Society*, v. 57, p. 592-593, 1935.
- MORIKAWA, K.; BENEDICT, W. S.; TAYLOR, H. S. The Activation of Specific Bonds in Complex Molecules at Catalytic Surfaces. I: The Carbon-Hydrogen Bond in Methane and Methane-d₄. *Journal of American Chemical Society*, v. 58, p. 1445-1449, 1936.
- MOYA, S. F. et al. Nanostructured supported palladium catalysts – Non-oxidative methane coupling. *Applied Catalysis A: General*, v. 411-412, p. 105-113, 2012.
- NAKATA, K. et al. Palladium(II) and/or copper(II)-catalyzed carboxylation of small alkanes such as methane and ethane with carbon monoxide. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 473, p. 329-334, 1994.
- NAVALON, S. et al. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 312, p. 99-148, 2016.

- NISHIGUCHI, T. et al. Transition Metal Catalyzed Acetic Acid Synthesis from Methane and CO. *Chemistry Letters*, v. 7, p. 1141-1142, 1992.
- NIZOVA, G. V. et al. Carboxylation of methane with CO or CO₂ in aqueous solution catalyzed by vanadium complexes. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, v. 17, p. 1885-1886, 1998.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, p. 666-669, 2004.
- ODA, A. et al. An Important Factor in CH₄ Activation by Zn Ion in Comparison with Mg Ion in MFI: The Superior Electron-Accepting Nature of Zn²⁺. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 15234-15241, 2014.
- PANJAN, W. et al. The conversion of CO₂ and CH₄ to acetic acid over the Au-exchanged ZSM-5 catalyst: a density functional theory study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, p. 16588-16594, 2012.
- PATIL, U. et al. Low temperature activation of methane over a zinc-exchanged heteropolyacid as an entry to its selective oxidation to methanol and acetic acid. *Chemical Communications*, v. 50, p. 12348-12351, 2014.
- PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, p. 1276-1291, 2007.
- PRAKASH, A; MISRA, S. K.; BAHADUR, D. The role of reduced graphene oxide capping on defect induced ferromagnetism of ZnO nanorods. *Nanotechnology*, v. 24, p. 1-10, 2013.
- ŞANLI, L. I. et al. Development of graphene supported platinum nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of support type and impregnation-reduction methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 3414-3427, 2016.
- SAUSSEY, J; LAVALLEY, J-C.; BOVET, C. Infrared Study of CO₂ Adsorption on ZnO. Adsorption Sites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 78, p. 1457-1463, 1982.
- SCARANO, D. et al. FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide. *Thin Solid Films*, v. 400, p. 50-55, 2001.

- SPIVEY, J. J.; WILCOX, E. M.; ROBERTS, G. W. Direct utilization of carbon dioxide in chemical synthesis: Vinyl acetate via methane carboxylation. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 685-689, 2008.
- STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45(7), 1558–1565, 2007.
- TANIGUCHI, Y. et al. Vanadium-catalyzed acetic acid synthesis from methane and carbon dioxide. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 114, p. 439-442, 1998.
- TERRONES, M. et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, v. 5, p. 351-372, 2010.
- TOMÁS DE AQUINO. *Livro de orações*. São Paulo: Fonte Editorial, p. 41, 2009.
- TRENIKHIN, M. V. et al. Transmission Electron Microscopy Study of the Graphene Layer Transformation of Carbon Black under Laser Irradiation. *Nanotechnologies in Russia*, v. 9, p. 461-465, 2014.
- TUNDO, P. et al. Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview. *Pure and Applied Chemistry*, v. 72(7), p. 1207–1228, 2000.
- VEGA-POOT, A. G. et al. The nucleation kinetics of ZnO nanoparticles from ZnCl₂ in ethanol solutions. *Nanoscale*, v. 2, p. 2710-2717, 2010.
- VIÑES, F. et al. Methane Activation by Platinum: Critical Role of Edge and Corner Sites of Metal Nanoparticles. *Chemistry – A European Journal*, v. 16, p. 6530-6539, 2010.
- WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 4094-4103, 2004a.
- WEI, J.; IGLESIA, E. Reaction Pathways and Site Requirements for the Activation and Chemical Conversion of Methane on Ru-Based Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 7253-7262, 2004b.
- WEI, J.; IGLESIA, E. Structural and Mechanistic Requirements for Methane Activation and Chemical Conversion on Supported Iridium Clusters. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 43, p. 3685-3688, 2004c.

- WILCOX, E. M. et al. Direct Synthesis of Acetic Acid from Methane and Carbon Dioxide. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 4, p. 259-264, 2001.
- WILCOX, E. M.; ROBERTS, G. W.; SPIVEY, J. J. Direct catalytic formation of acetic acid from CO₂ and methane. *Catalysis Today*, v. 88, p. 83-90, 2003.
- WILCOX, E. M. *Direct Synthesis of Acetic Acid from Carbon Dioxide and Methane*. Raleigh, 2004. p. 33-72. Tese de Doutorado.
- WRIGHT, P. G.; ASHMORE, P. G.; KEMBALL, C. Dissociative Adsorption of Methane and Ethane on Evaporated Films. *Transaction Faraday Society*, v. 54, p. 1692-1702, 1958.
- WU, J-F. et al. Mechanistic Insight into the Formation of Acetic Acid from the Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide on Zinc-Modified H-ZSM-5 Zeolite. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p. 13567-13573, 2013.
- ZERELLA, M.; MUKHOPADHYAY, S.; BELL, A. T. Synthesis of Mixed Acid Anhydrides from Methane and Carbon Dioxide in Acid Solvents. *Organic Letters*, v. 5, p. 3193-3196, 2003.
- ZHANG, R. et al. The interaction mechanism of CO₂ with CH₃ and H on Cu (1 1 1) surface in synthesis of acetic acid from CH₄/CO₂: A DFT study. *Applied Catalysis A: General*, v. 443-444, p. 50-58, 2012.

A. APÊNDICE

A seguir encontram-se os gráficos com as informações referenciadas ao longo do texto da dissertação.

Figura A.1 – Perfis de TPSR para a amostra padrão de rGO-T (100 mg) em corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ (100 mL/min) até 500 °C

Na Figura A.1 pode-se observar os resultados do TPSR para a mistura de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$, que evidencia a decomposição do suporte de grafeno em contrapartida a aparente atividade do catalisador para tal mistura de reagentes.

Figura A.2 – Espectros de DRIFTS ampliados para a faixa de $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ da corrente de mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ para a amostra de ZnO/rGO-T com *background* de He (esquerda) e *background* da corrente de mistura (direita)

As imagens da Figura A.2 destacam as bandas em torno de $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, mencionadas como indicação da formação de carbonatos na superfície da amostra de ZnO/rGO-T. Nota-se a presença de tais bandas a temperaturas mais elevadas em conjunto com a banda de 1580 cm^{-1} , o que fornece indícios da confirmação do aparecimento de espécies tais como carbonatos. Ao comparar as bandas dos dois gráficos da Figura A.2, esperava-se a presença das mesmas bandas a uma mesma temperatura, o que não necessariamente ocorre, como por exemplo, para a temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso indica quanto tais espécies formadas são instáveis, de maneira que no intervalo de tempo de minutos entre a obtenção de dados de um gráfico e outro a uma mesma temperatura ocorre o desaparecimento da banda obtida.

Figura A.3 - Outros sinais do E.M. ao longo do tempo para a corrente de saída da câmara para a amostra de ZnO/rGO-T, sendo que são especificados intervalos de tempo em que a temperatura da câmara encontra-se constante

Na Figura A.3, os sinais do espectrômetro de massas (E.M.) indicam o mesmo comportamento dos principais sinais da Figura 4.43. O sinal de número 19 indica um fragmento da água. Os sinais de 27 e 30 podem representar algum hidrocarboneto formado da decomposição do metano, tal como gás etano (C_2H_6). Já o sinal de 60 pode indicar a formação de ácido acético (CH_3COOH).

Figura A.4 – Espectros de DRIFTS para a corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra de rGO-T a diferentes temperaturas (*background* He)

Figura A.5 - Espectros de DRIFTS ampliados em $3000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra de rGO-T a diferentes temperaturas (*background* He)

As Figuras A.4 e A.5 revelam espectros obtidos para a amostra de rGO-T nas mesmas condições que os espectros obtidos para a amostra de ZnO/rGO-T nas Figuras 4.38 e 4.39.

Figura A.6 - Espectros de DRIFTS para a corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra de rGO-T a diferentes temperaturas (*background* da corrente de mistura)

Figura A.7 – Espectros de DRIFTS ampliados em 3200-2800 cm^{-1} da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra de rGO-T a diferentes temperaturas (*background* da corrente de mistura)

As Figuras A.6 e A.7 revelam espectros obtidos para a amostra de rGO-T nas mesmas condições que os espectros obtidos para a amostra de ZnO/rGO-T nas Figuras 4.40 e 4.41.

Figura A.8 – Espectros de DRIFTS ampliados em 3000-1500 cm^{-1} da corrente de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ em contato com a superfície da amostra a diferentes temperaturas (*background* da corrente de mistura)

Figura A.9 – Espectros de DRIFTS ampliados para a faixa de 1000-700 cm^{-1} da corrente de mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ para a amostra de rGO-T com *background* de He (esquerda) e *background* da corrente de mistura (direita)

As Figuras A.8 e A.9 revelam espectros obtidos para a amostra de rGO-T nas mesmas condições que os espectros obtidos para a amostra de ZnO/rGO-T nas Figuras 4.42 e A.2. Comparando as Figuras A.4-A.9, referentes à análise de DRIFTS na reação de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ para a amostra de rGO-T, com os respectivos resultados para a amostra de ZnO/rGO-T, pode-se notar a intensidade das bandas referentes ao CO, menos intensas no experimento com rGO-T, indicando que o processo de

formação de CO é menos intenso para essa amostra; formação de bandas referentes a carbonatos até a temperatura de 350 °C e de bandas referentes à água ou carboxilatos a partir de 375 °C, tendência oposta ao apresentado no experimento com ZnO/rGO-T, o que pode ser consequência da diferença notada na formação de CO entre as duas amostras; semelhança nos espectros referentes as bandas de metano (Figuras A.7 e 4.41), que indica interação desse gás com a superfície das amostras, o que leva a concluir que o suporte de grafeno tem influência nesse processo, possivelmente até inibindo a atividade do zinco na dissociação do metano, questão que necessita ainda ser melhor esclarecida.

Figura A.10 - Sinais do E.M. ao longo do tempo para a corrente de saída da câmara para a amostra de rGO-T, sendo que são especificados intervalos de tempo em que a temperatura da câmara encontra-se constante

Figura A.11 - Outros sinais do E.M. ao longo do tempo para a corrente de saída da câmara para a amostra de rGO-T, sendo que são especificados intervalos de tempo em que a temperatura da câmara encontra-se constante

As Figuras A.10 e A.11 revelam espectros obtidos para a amostra de rGO-T nas mesmas condições que os espectros obtidos para a amostra de ZnO/rGO-T nas Figuras 4.43 e A.3. Os perfis apresentados na Figura A.10 demonstram a semelhança com os perfis da Figura 4.43, revelando a atividade do suporte rGO-T nas mesmas condições experimentais de reação do teste com ZnO/rGO-T. Já os

perfis apresentados na Figura A.11 não se assemelham com os perfis da Figura A.3, com exceção do sinal para $m/z = 19$. Tal fato indica que o processo de formação de hidrocarbonetos diversos ($m/z = 27,30$) ou não ocorre ou ocorre em intensidade menor. Já a formação de ácido acético ($m/z = 60$) não ocorre. A ressalva a ser mencionada diante dos dados apresentados é que os sinais do E.M. estão mais instáveis, sendo que a presença de algum produto pode não ter sido observada diante dos distúrbios (mais evidentes para o sinal $m/z = 60$) presentes.