

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Síntese de catalisadores à base de grafeno sistematicamente
modificados para eletrocatalise**

THAMIRES MARIANO

ARARAQUARA
2021

THAMIRES MARIANO

Síntese de catalisadores à base de grafeno sistematicamente modificados para eletrocatalise.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi

ARARAQUARA

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

M333s Mariano, Thamires
 Síntese de catalisadores à base de grafeno
 sistematicamente modificados para eletrocatalise /
 Thamires Mariano. – Araraquara : [s.n.], 2021
 75 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Química
 Orientador: Denis Ricardo Martins de Godoi

 1. Catalisadores. 2. Nanopartículas. 3. Grafeno.
 4. Platina. 5. Eletroquímica. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Síntese de catalisadores à base de grafeno sistematicamente modificados para eletrocatalise"

AUTORA: THAMIRES MARIANO

ORIENTADOR: DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

COORIENTADOR: DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

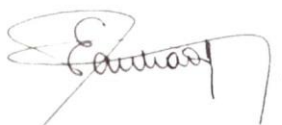
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI (Participação Virtual)
Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. CECILIO SADAQ FUGIVARA (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Profa. Dra. ELISABETE INACIO SANTIAGO (Participação Virtual)
Centro de células a combustível e Hidrogênio / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo

Araraquara, 24 de fevereiro de 2021

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Thamires Mariano

Nome em citações bibliográficas: MARIANO, T.

Nascimento: 24/05/1995

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Araraquara-SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- | | |
|--------------------|--|
| 2018 - 2021 | Mestrado em Química
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP –
Instituto de Química
Dissertação: Eletrocatalise de espécies de relevância ambiental em
catalisadores à base de grafeno sistematicamente modificados
Orientador: Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi |
| 2013 - 2017 | Graduação em Licenciatura em Química
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, UFTM, Minas Gerais, Brasil
Título: Desenvolvimento de misturas de grafite, polipirrol e polímero ABS
com potencial para aplicação em sistema de impressão 3D
Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes |

AGRADECIMENTOS

Gostaria de ressaltar que sou imensamente grata à todas as pessoas que estiveram comigo ao longo deste período árduo e de alguma forma contribuíram no desenvolvimento deste trabalho. Em especial à minha família que sempre me motivou a ir atrás dos meus sonhos.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi por toda a atenção e orientação com o meu trabalho, paciência para me ensinar detalhadamente cada processo e pela amizade que construímos. À tudo isso, minha profunda gratidão.

Aos professores doutores Miguel Jafelicci Junior e Rodrigo Fernando Costa Marques por compartilharem o Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides (LMMC) para a realização das sínteses e contribuírem significativamente no desenvolvimento deste trabalho, juntamente com os demais alunos de pós-graduação e graduação vinculados ao LMMC.

Aos doutores Guilherme Nunes Lucena e Rodolfo Deboni Piazza por toda a ajuda no LMMC, desde os ensinamentos básicos até técnicas de caracterizações, e por toda a paciência comigo durante o mestrado.

Aos técnicos Sérgio Luís Scarpari, Marina Magnani e Diego Luiz Tita por realizarem as caracterizações das amostras deste trabalho no Instituto de Química da Unesp.

Às professoras doutoras Maria Valnice Boldrin e Joelma Perez por participarem como banca do meu exame de qualificação, as quais compartilharam observações pertinentes para o aprimoramento do trabalho.

Às minhas meninas do IQ Angélica Luz, Camila Zoca, Letícia Verdicchio e, em especial, Gabriele Freitas por todo o companheirismo, carinho, choros, risadas e uma linda amizade que criamos. Vou levar vocês comigo para sempre!

Ao meu “bonde” de Uberaba-MG, Ana Laura Azevedo, Bianca Ferreira, Bruno Damasceno e Taynara Oliveira, por estarem ao meu lado me apoiando mesmo com a distância física entre nós.

RESUMO

O trabalho visa aperfeiçoar métodos de síntese de baixo custo para preparar catalisadores à base de grafeno modificados com metais de transição para serem utilizados como eletrocatalisadores de algumas reações de interesse ambiental como a redução de oxigênio, de nitrogênio e eletro-oxidação de álcoois. A proposta de pesquisa é de cunho fundamental e está relacionada ao desenvolvimento de materiais simples e baratos com importância tecnológica e ambiental. Propôs-se sintetizar os catalisadores e avaliar sistematicamente a influência da rota de síntese nas propriedades caracterizadas. O grafeno foi preparado a partir do óxido de grafeno obtido pelo método adaptado de Marcano e colaboradores, para ser posteriormente modificado com platina pelo método do poliol com etilenoglicol. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopias eletrônicas de varredura (MEV-FEG) e transmissão (MET), análise térmica (TG-DTA), espectroscopia Raman e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). A caracterização eletroquímica geral foi realizada por voltametria cíclica (CV) em meio ácido e por cronoamperometria em meio ácido contendo metanol. Os métodos empregados produziram grafeno de alta qualidade e mostraram-se vantajosos pois a formação das partículas de platina e a redução do grafeno puderam ser realizadas em uma mesma etapa. Os resultados demonstram que foi possível obter partículas muito pequenas (1,5 nm), com alto grau de monodispersão e com excelente distribuição sobre o suporte de grafeno por meio de um método simples e barato. Espera-se que os resultados do projeto permitam estabelecer correlações entre propriedades e atividade catalítica de reações de interesse, contribuindo assim para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para serem aplicados a sistemas de interesse ambiental.

Palavras-chave: eletrocatalise, nanopartículas, grafeno, poliol, platina, eletroquímica ambiental.

ABSTRACT

This work aims to improve low-cost synthesis methods to prepare graphene-based catalysts modified with transition metals to be used as electrocatalysts for some reactions of environmental interest such as the oxygen and nitrogen reductions, and electro-oxidation of alcohols. This is a fundamental research related to the development of simple and inexpensive materials with technological and environmental importance. It was proposed to synthesize the catalysts and systematically evaluate the influence of the synthesis on the characterized properties. Graphene was prepared from graphene oxide obtained by the adapted method of Marcano and coworkers, to be later modified with platinum by the polyol method with ethylene glycol. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM), thermal analysis (TG-DTA), Raman spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The general electrochemical characterization was performed by cyclic voltammetry (CV) in an acidic medium and by chronoamperometry (CA) in methanol acidic solution. The methods employed produced high-quality graphene and proved to be advantageous since the formation of platinum particles and the reduction of graphene could be carried out in the same step. The results demonstrate that it was possible to obtain very small particles (1.5 nm), with a high monodispersion degree and with excellent distribution on the graphene support by means of a simple and inexpensive method. It is expected that the results of the project will make it possible to establish correlations between properties and catalytic activity of reactions of interest, and therefore contribute to the development of more efficient catalysts to be applied to systems of environmental significance.

Keywords: electrocatalysis, nanoparticles, graphene, polyol, platinum, environmental electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação das diferentes dimensionalidades que o grafeno (a) pode apresentar, como: (b) o empilhamento para formar grafite, (c) o enrolamento para formar nanotubos e (d) o embrulhamento para formar fulerenos.....16
- Figura 2.** Representação estrutural do grafeno.....17
- Figura 3.** Representação da estrutura do óxido de grafeno com exemplos de grupos funcionais que podem ficar ligados ao óxido de grafeno.....18
- Figura 4.** Comparação da abordagem de Ranjan et al com os métodos existentes para a síntese de GO usando KMnO_4 como agente oxidante.....19
- Figura 5.** Mudanças na coloração da síntese de óxido de grafeno ao longo do procedimento, sendo (a) mistura dos flocos de grafite + KMnO_4 + solução ácida; (b) após 24h a 65°C ; (c) após adicionar peróxido de hidrogênio, ocorrendo a formação de GO; (d) GO após adicionar água ultrapura; (e) GO após liofilizado e (f) GO após macerado.....31
- Figura 6.** Processo de síntese da platina IV ancorada em óxido de grafeno, posteriormente reduzidos por etileno glicol.....32
- Figura 7.** Procedimento da síntese de redução do óxido de grafeno por etileno glicol e ancoragem com o precursor de platina IV.....33
- Figura 8.** Processo de síntese de coloide de platina e redução do óxido de grafeno por etileno glicol.....34
- Figura 9.** Microscopia eletrônica de alta resolução do compósito Pt/rGO C1 magnificado 50.000x.....39
- Figura 10.** Microscopia eletrônica de alta resolução do compósito Pt/rGO C1 magnificado 200.000x mostrando partículas de platina.....40

Figura 11. Microscopia eletrônica de transmissão do compósito Pt/rGO C1 com escala de 500 nm.....	41
Figura 12. Microscopia eletrônica de transmissão do compósito Pt/rGO C1 com escala de 50 nm.....	42
Figura 13. Difratoograma de raios X obtido dos flocos de grafite.....	43
Figura 14. Difratoograma de raios X obtido do GO e rGO.....	43
Figura 15. Difratoograma de raios X obtido d catalisador Pt/rGO C1.....	45
Figura 16. Difratoograma de raios X obtido d catalisador Pt/rGO C2.....	45
Figura 17. Difratoograma de raios X obtido d catalisador Pt/rGO C3.....	46
Figura 18. Espectro de EDX das amostras Pt/rGO C1, Pt/rGO C2 e Pt/rGO C3.....	47
Figura 19. Espectro Raman da amostra de flocos de grafite.....	49
Figura 20. Espectro Raman da amostra de óxido de grafeno C.....	50
Figura 21. Espectro Raman da amostra de compósito Pt/rGO C1.....	51
Figura 22. Curva termogravimétrica (TG) dos flocos de grafite, óxido de grafeno C e óxido de grafeno reduzido	52
Figura 23. Curva termogravimétrica (TG) dos catalisadores Pt/rGO C1, Pt/rGO C2 e Pt/rGO C3.....	54
Figura 24. Curva termogravimétrica derivada (DTG) do óxido de grafeno.....	56
Figura 25. Curva termogravimétrica derivada (DTG) do compósito Pt/rGO C1.....	57

Figura 26. Curva termogravimétrica derivada (DTG) do compósito Pt/rGO C2.....	57
Figura 27. Curva termogravimétrica derivada (DTG) do compósito Pt/rGO C3.....	58
Figura 28. Curva da análise térmica diferencial (DTA) do óxido de grafeno C.....	59
Figura 29. Perfil do sinal de ondulação de uma voltametria cíclica.....	60
Figura 30. Voltamograma do fio de platina.....	61
Figura 31. Voltamograma do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.....	63
Figura 32. Voltamograma dos catalisadores Pt/rGO C1, Pt/rGO C2 e Pt/rGO C3.....	64
Figura 33. Comparação entre a voltametria cíclica do suporte de grafeno e do catalisador modificado com platina Pt/rGO C3.....	65
Figura 34. Cronoamperometrias de oxidação de metanol dos catalisadores Pt/rGO C1, Pt/rGO C2 e Pt/rGO C3. Salto potencioestático de 0,05 V a 0,7 V em solução de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALA	Alanina
<i>DAFC</i>	<i>Direct Alcohol Fuel Cell</i>
DRX	Difratometria de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EDX	Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva
GO	Óxido de grafeno
Gr-O	Óxido de grafite
rGO	Óxido de grafeno reduzido
rGO-N	Óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Alta Definição
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<i>PEMFC</i>	<i>Proton Exchange Membran Fuel Cell</i>
Pt/rGO	Platina acoplada à óxido de grafeno reduzido
RRO	Reação de Redução de Oxigênio
TG	Análise Termogravimétrica
VC	Voltametria Cíclica
WD	<i>Working distance</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Eletroquímica: uma alternativa para melhorar o cenário ambiental do planeta.....	14
1.2	Grafeno.....	15
1.3	Óxido de grafeno.....	17
1.4	Métodos de obtenção de grafeno.....	19
1.5	Modificação do grafeno.....	21
2	REAÇÕES DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL.....	23
2.1	Reação de redução de oxigênio (RRO).....	23
2.2	Reação de redução de nitrogênio (RRN).....	24
2.3	Eletro-oxidação de álcoois.....	26
3	OBJETIVO.....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1	Óxido de grafeno.....	30
4.2	Compósitos de platina/óxido de grafeno reduzido (Pt ⁰ /rGO)	32
	4.2.1 Platina IV ancorada em óxido de grafeno, posteriormente reduzidos por etileno glicol (EG).....	32
	4.2.2 Síntese de redução de óxido de grafeno por etileno glicol e ancoragem com o precursor de platina IV.....	33
	4.2.3 Síntese de coloide de platina e redução de óxido de grafeno por etileno glicol, ancoragem dos materiais.....	34
5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA.....	36
5.1	Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEV-FEG).....	36
5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	36
5.3	Difratograma de raios X (DRX).....	36
5.4	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).....	37
5.5	Espectroscopia Raman.....	37

5.6	Análise Termogravimétrica (TG – DTA e DTG)	37
5.7	Preparação do eletrodo com a camada ultrafina.....	37
5.8	Voltametria Cíclica (VC).....	37
5.9	Cronoamperometria.....	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
6.1	Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEV-FEG).....	39
6.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	40
6.3	Difratograma de raios X (DRX).....	42
6.4	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).....	47
6.5	Espectroscopia Raman.....	48
6.6	Análise Termogravimétrica (TG – DTA e DTG)	52
6.8	Voltametria Cíclica (VC).....	59
6.9	Cronoamperometria.....	66
7	CONCLUSÃO.....	68
8	REFERÊNCIAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 Eletroquímica: uma alternativa para melhorar o cenário ambiental do planeta

A população mundial vem cada vez mais discutindo e se conscientizando sobre os impactos ambientais que produzimos com a finalidade de se manter sustentável a vida na Terra. O homem necessita fazer uso de energia elétrica para o seu desenvolvimento, porém precisa buscar modos de utilizar essa energia de forma limpa, agredindo minimamente o meio ambiente¹.

Uma alternativa de tecnologia mais limpa para várias aplicações é o uso de processos eletroquímicos, os quais se apresentam como uma das melhores alternativas para a solução de problemas relacionados ao meio ambiente. A ciência que atende a essas questões ambientais é denominada Eletroquímica Ambiental, cujos processos podem ser empregados, por exemplo, na descontaminação de águas residuais, como também de solos e gases; reciclar metais por meio de eletrodeposição seletiva; atuar como fontes alternativas de conversão de energia, convertendo energia armazenada em combustíveis em energia elétrica através do uso de células a combustível; dentre outras^{2,3}. A conversão de energia interna para energia elétrica através deste mecanismo é um método mais eficiente e ecológico, visto que é praticamente zero a emissão de substâncias prejudiciais à atmosfera quando comparado a mecanismos que utilizam de fontes não renováveis, por exemplo: petróleo, carvão mineral, etc.; que conseqüentemente emitem gases poluentes que impactam na saúde, gerando doenças respiratórias, e no meio ambiente causando o aquecimento da Terra devido ao efeito estufa⁴.

Esses processos podem oferecer diversas vantagens: são ambientalmente compatíveis, versáteis, seguros, operam à temperatura e pressão consideravelmente mais baixas quando comparados aos equivalentes não eletroquímicos, possuem excelente seletividade e relação custo-eficácia⁵. Assim, a Eletroquímica permanece como uma das alternativas centrais para a criação e desenvolvimento de tecnologias alternativas direcionadas à preservação e descontaminação do meio ambiente.

Materiais inovadores são sempre investigados a fim de melhorar o desempenho dos dispositivos existentes ou criar novas tecnologias disruptivas, tecnologias estas que provocam rupturas com padrões ou modelos já estabelecidos no

mercado. Grafeno e materiais à base de carbono trazem novas promessas aos sistemas eletroquímicos, já que são muitas as vantagens do grafeno para dispositivos eletroquímicos⁶.

Muitos trabalhos utilizam materiais à base de carbono para estudos eletroquímicos e eletrocatalíticos, e um desses materiais, comumente utilizado, é o carbono Vulcan^{7,8,9}. Mesmo apresentando propriedades interessantes, como uma boa área superficial e condutividade elétrica, o grafeno supera consideravelmente essas propriedades¹⁰, possuindo condutividade elétrica de até $2 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$, enquanto a do carbono Vulcan é aproximadamente $2,77 \text{ S cm}^{-1}$, e elevada área superficial de até $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo a do carbono Vulcan cerca de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por esses motivos, e outros, que o grafeno é um material muito estudado e desperta grande interesse na comunidade científica.

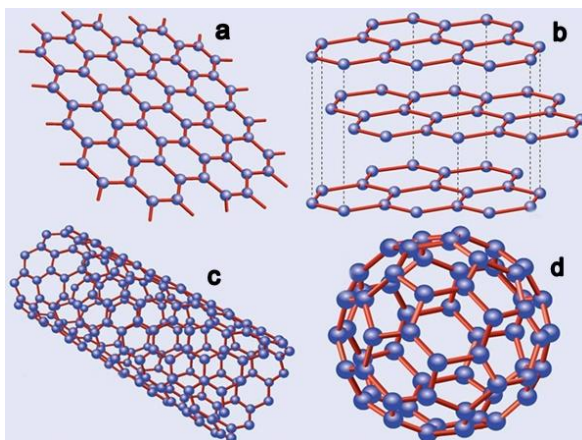
Os processos eletroquímicos envolvendo a aplicação de materiais nanoestruturados já é um assunto muito discutido na comunidade científica, e o grafeno é um dos materiais considerado promissor.

1.2 Grafeno

Nanociência e nanotecnologia é uma área da Ciência bastante conhecida e discutida devido a ela se basear no fato de que as propriedades da matéria não dependem só de sua composição e estrutura, mas também de seu formato e tamanho. Na nanotecnologia, o grafeno ganhou grande destaque devido a algumas de suas propriedades, as quais permitem aplicações bastantes diversificadas como em sensores, biosensores, filmes finos, na energia (armazenamento, transmissão e conversão de energia), catálise, dentre outras¹¹.

O grafeno foi descoberto pela primeira vez em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester – Reino Unido, descoberta esta que os rendeu o prêmio Nobel em Física no ano de 2010. Antes da descoberta do grafeno, esse material era meramente teórico, pois acreditava-se que a sua estrutura não seria estável e que o grafeno servia apenas para explicar a formação das outras formas alotrópicas do carbono, como: fulerenos, nanotubos e grafite (Figura 1)^{10,12}.

Figura 1. Representação das diferentes dimensionalidades que o grafeno (a) pode apresentar, como: (b) o empilhamento para formar grafite, (c) o enrolamento para formar nanotubos e (d) o embrulhamento para formar fulerenos¹³.

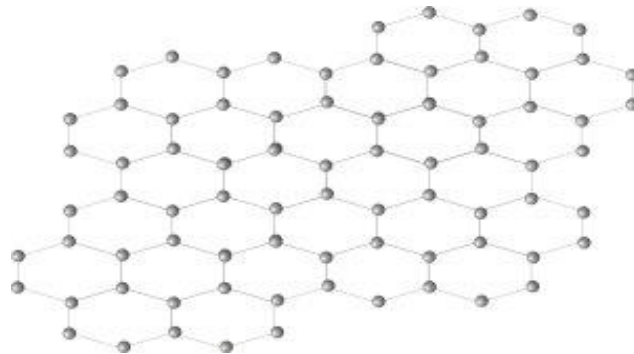


Fonte: Página InfoEscola

O grafeno é constituído de pequenos fragmentos esfoliados e isolados da grafite. Pesquisas e análises verificaram que o grafeno nada mais é que uma estrutura de uma única camada de átomos de carbono, sua estrutura hexagonal, similar à de um favo de mel, é formada por átomos de carbono de hibridização sp^2 e organizados em um retículo bidimensional (Figura 2). Além disso, esse material possui boa transparência, são flexíveis, resistentes mecanicamente, condutores elétricos e térmicos^{14,15} e apresentam alta área superficial¹⁰.

A descoberta do grafeno possibilitou que este material fosse aplicado como suporte para metais catalíticos, já que apresenta propriedades semelhantes às do carbono. Os metais catalíticos necessitam estar homoganeamente distribuídos sobre um suporte, então são usados materiais suportados em carbono ou semelhantes, como o grafeno, já que as propriedades físico-químicas destes suportes são fortemente dependentes da natureza inicial do material e das condições de tratamento¹⁶.

Figura 2. Representação estrutural do grafeno¹⁷.



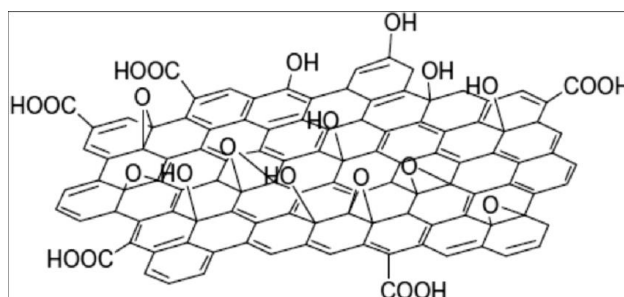
Fonte: Página Em Síntese

1.3 Óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno é uma forma altamente oxidada de grafeno, e o processo de obtenção pode depender, ou não, de rotas químicas. Ao partir da oxidação química do grafite, óxido de grafite será gerado e a esfoliação desse óxido produzirá óxido de grafeno¹⁸.

O GO é considerado favorável a vários tipos de aplicações devido a sua funcionalidade superficial, característica essa proveniente da sua estrutura química e da grande variedade de grupos funcionais, como hidroxilas (R-OH), alcóxi (R-O-R), ácidos carboxílicos (R-COOH), por exemplo, e outros (Figura 3)¹⁹. Esses grupos oxigenados são responsáveis por muitas vantagens do grafeno, incluindo maior solubilidade e a possibilidade de funcionalização da superfície, ou seja, maneira esta eficaz e muitas vezes mais simples de alterar as propriedades da superfície de um material para obter objetivos específicos²⁰. Por causa da sua estrutura química e da grande área superficial, similares às do grafeno, possivelmente pode-se realizar várias modificações químicas deste óxido^{21,22}.

Figura 3. Representação da estrutura do óxido de grafeno com exemplos de grupos funcionais que podem ficar ligados ao óxido de grafeno²³.



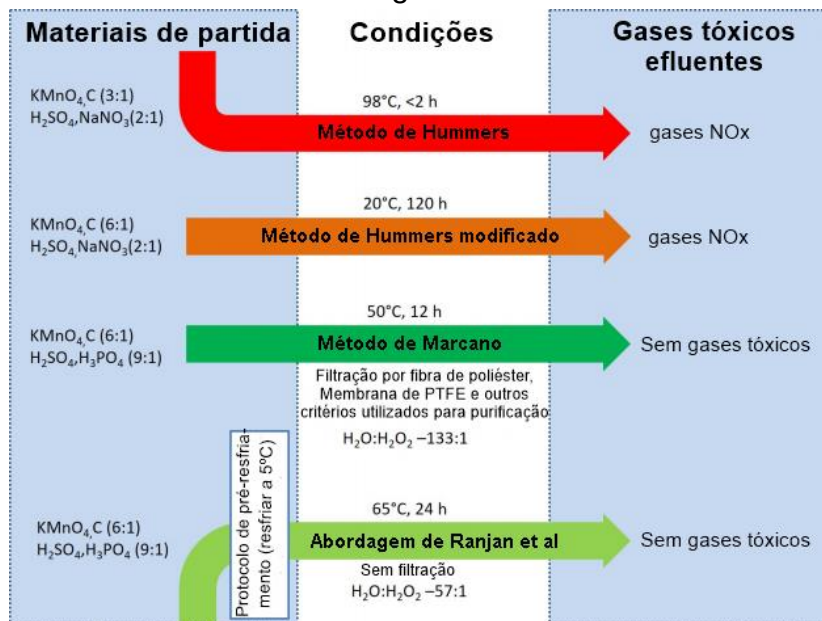
Fonte: CARMAGOS, J. S. F. *et al*, 2017.

Neste trabalho, o óxido de grafeno será preparado, segundo o método de Marcano *et al*²⁴ modificado por Ranjan *et al*²⁵, para que em seguida seja reduzido à grafeno. O método proposto por Ranjan *et al* apresenta um caminho barato de síntese de óxido de grafeno, e, além disso o GO produzido pode ter aplicações como: adsorção de corantes para finalidades de remediação ambiental, armazenamento de energia (super capacitores), fabricação de dispositivos eletrônicos, entre outras^{25,27}.

Um dos métodos mais conhecidos até hoje para a produção de óxido de grafeno se dá pelo o método de Hummers, porém, apesar desse processo reduzir a natureza explosiva da reação, ele causa sérios problemas ambientais pela emissão de gases tóxicos, como NO₂ e N₂O₄, e pela contaminação por resíduos de manganês (Mn) proveniente do permanganato de potássio utilizado.

Marcano e colaboradores apresentaram um processo de produção de GO de alta qualidade, e alegam que esse procedimento não faz lançamento de gases tóxicos para a atmosfera. Entretanto, devido à extensivas e específicas lavagens do óxido de grafeno gerado, levou-os ao uso de membranas de filtração caras, então Ranjan e seus colaboradores modificaram o método inicial de Marcano sem o uso de qualquer protocolo de filtração sofisticada, e sem afetar a qualidade do rendimento final (Figura 4).

Figura 4. Comparação da abordagem de Ranjan et al com os métodos existentes para a síntese de GO usando KMnO_4 como agente oxidante.



Fonte: adaptado da referência 26.

1.4 Métodos de obtenção de grafeno

Há vários métodos de produção de grafeno e alguns deles é realizado pela microesfoliação mecânica, técnica pouco eficiente onde o grafeno pode ser retirado de um cristal de grafite pirolítico altamente orientado por meio de uma fita adesiva, por exemplo, já que a interação das camadas de grafeno com a estrutura da grafite é muito fraca; a técnica em si consiste em atritar micropilares de grafite através de uma ponta afiada de vidro, depositando o material no local pretendido. Uma vantagem desta técnica, usando fita, é que se pode escolher o local de depósito do grafeno, mas, em contrapartida, a amostra poderá conter resíduos da fita adesiva na qual precisará de tratamento térmico para a sua retirada¹⁴.

Outra maneira seria por deposição química a vapor, no qual o grafeno é obtido por meio direto da sua sobreposição em substratos sólidos. A técnica pode ocorrer de duas maneiras, ou seja, pela decomposição térmica de carbetos, onde o crescimento de grafeno acontece na superfície de carbetos de silício por sublimação do silício em elevadas temperaturas, ou pelo crescimento de grafeno em substratos metálicos de níquel, por exemplo, por deposição química a vapor. Além do baixo custo, a técnica produz dispositivos de alto desempenho, mas não é capaz de gerar grafeno em alta escala^{14,15}.

Por exfoliação do grafite *bulk*, segmentos de grafite são oxidados (química ou termicamente) para formar óxido de grafite (Gr-O), e então esse óxido é agregado à água, via banho de ultrassom, a fim de romper a estrutura do Gr-O e gerar dispersões estáveis formadas de folhas individuais, ou seja, óxido de grafeno (GO). Por fim, há a redução deste óxido por meio de agentes redutores como a hidrazina e o borohidreto de sódio, resultando então no óxido de grafeno reduzido (rGO), ou simplesmente grafeno. A técnica apresenta alto rendimento e baixo custo em relação aos outros métodos de produção, mas por outro lado o rGO apresenta estrutura de baixa qualidade por causa dos defeitos na rede, além de conter vários grupamentos oxigenados unidos à ela¹⁵.

A redução química do óxido de grafeno é uma das grandes rotas promissoras para a obtenção de grafeno em larga escala para aplicações comerciais, por exemplo, e, é um método bastante versátil, podendo ser feito tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Além da redução química do GO ser escalável, ela é também economicamente barata, produzindo grafeno com propriedades e estrutura similares as do grafeno puro^{28,29,30,31,32}. Porém, muitos dos agentes redutores usados na redução do GO são venenosos, por isso há a necessidade de encontrar métodos de obter grafeno de modo fácil, ecológico e escalável^{28,32}.

Além da hidrazina e do borohidreto de sódio, mencionados anteriormente, há vários métodos, usando outros agentes redutores, para redução do óxido de grafeno. Um método ecologicamente correto para gerar grafeno foi relatado por Wang e colaboradores²⁸, o qual usaram uma biomolécula (alanina – ALA) para tal redução. Esse estudo foi realizado em várias condições operacionais, verificando vários tempos de tratamento, concentração dos reagentes e temperatura, a fim de encontrar a melhor condição para se obter grafeno. A redução foi realizada basicamente a partir da mistura de GO com uma solução aquosa de alanina, deixada sob agitação, temperatura e tempo determinados. A lavagem do óxido de grafeno reduzido (rGO) foi feita com água deionizada para retirar o excesso de alanina e, então, levado à uma estufa para secar e realizar as posteriores caracterizações. As caracterizações confirmaram a desoxigenação do GO e, segundo autores, o grafeno produzido por essa rota apresenta alto potencial para produção de biomateriais.

Outro método ambientalmente amigável para a redução do GO é descrito por De Silva e colaboradores³³ usando ácido ascórbico. Neste trabalho, os autores

mostram que o uso do ácido ascórbico para reduzir óxido de grafeno produz materiais com condutividade elétrica maior ou similar, comparado ao uso de hidrazina. Além disso, o método é mais adequado para várias aplicações, como, por exemplo, em sensores³⁴, células solares³⁵ e fibras de grafeno flexíveis³⁶. Para o processo de redução, segundo autores, foi preparada uma suspensão de GO seco em água destilada e em seguida uma quantidade determinada de ácido ascórbico foi adicionada, junto ao ácido foi adicionada uma solução de amônia, para que o pH da mistura se ajustasse para aproximadamente 10, a fim de consolidar a estabilidade coloidal. A mistura foi deixada sob agitação, temperatura e tempo determinados e, então, lavada, filtrada e seca para as futuras caracterizações. Por fim, as caracterizações mostraram uma boa desoxigenação do óxido de grafeno, com uma produção escalável de grafeno, ecológica e de forma barata.

Foi demonstrado, por Tavakoli e colaboradores³⁷, que o sumo de romã pode ser usado para reduzir o óxido de grafeno e, por ser extraído de um fruto, pode ser considerado um agente verde de redução. Para tal redução, uma quantidade determinada de óxido de grafeno foi misturada com suco de romã, gerando uma mistura não homogênea. A mesma foi agitada em tempos variáveis, e, após agitação, foi sonicada e levada à uma estufa a vácuo por tempo e temperatura determinados. Diferentes caracterizações foram realizadas com a amostra para a confirmação do processo de redução.

A expressão redução verde vem chamando a atenção de muitos pesquisadores, tanto que muitos se concentram em encontrar cada vez mais novos agentes redutores. Isso pode ser confirmado pelas inúmeras publicações a respeito desse assunto, como agentes redutores provenientes de extratos vegetais, ácidos orgânicos, micro-organismos, açúcares, proteínas, aminoácidos e outros³⁸.

1.5 Modificação do grafeno

Como mencionado acima, o grafeno é um material que apresenta uma série de particularidades, como alta área superficial, boa condutividade elétrica e térmica, entre outras, e a fim de aumentar ainda mais a durabilidade e a atividade catalítica de catalisadores à base de grafeno, uma alternativa seria modificar a estrutura desses materiais inserindo metais como a platina (Pt).

O grafeno, ou óxido de grafeno reduzido que será feito neste trabalho, é um material muito versátil e de baixo custo para ancorar platina, porém pode ocorrer algumas limitações ao tentar agregar o metal sobre este suporte. A natureza inerte dos planos basais com baixa quantidade de defeitos impede a imobilização eficiente e distribuição uniforme da platina, uma vez que os defeitos são locais para a nucleação e crescimento de cristalitos do metal durante o processo de formação do catalisador³⁹. A fim de avaliar esta questão, neste trabalho foi analisado três métodos de ancoragem da platina sobre o suporte, com a intenção de verificar qual método é mais eficaz.

Uma boa ligação entre a platina e o suporte de grafeno é necessária para melhorar o desempenho do eletrocatalisador⁴⁰. Neste trabalho, a modificação do óxido de grafeno reduzido com platina foi realizada juntando esse metal ao suporte utilizando etileno glicol por meio da reação do poliol modificado, que é um método barato e necessário para diminuir consideravelmente as espécies oxigenadas do GO.

Um outro elemento comumente utilizado para modificação de grafeno é o nitrogênio, que é um elemento muito próximo do carbono na tabela periódica dos elementos químicos. Apresenta raio atômico muito similar ao do carbono ($N = 0,70 \text{ \AA}$ e $C = 0,77 \text{ \AA}$) e uma eletronegatividade maior, facilitando a sua incorporação no plano basal do grafeno⁴¹. Várias substâncias ricas em nitrogênio, como amônia e sais de amônio, vêm sendo utilizadas como precursoras de nitrogênio para dopagem. Pesquisas na Literatura indicam que a dopagem do grafeno com nitrogênio melhora consideravelmente a atividade catalítica^{41,42,43,44}. Diferentes métodos de dopagem do grafeno com nitrogênio são relatados com sucesso na Literatura, e alguns são mencionados abaixo.

A abordagem descrita por Li e colaboradores⁴⁵ utiliza ureia como fonte de nitrogênio para a dopagem. Os autores informaram que a abordagem foi realizada por recozimento do grafeno em elevada temperatura com ureia, uma vez que em altas temperaturas a ureia libera amônia e ácido ciânico, os quais são absorvidos e reagem com o grafeno. O processo de recozimento ocorre basicamente inserindo o grafeno no fundo de um tubo de quartzo, com diâmetro e comprimento específicos, e então uma quantidade de ureia é colocada sobre o grafeno. O tudo de quartzo contendo as duas substâncias é fechado por outro grande tudo de quartzo e levado para um forno de alumina (mufla) por tempo e temperatura determinados, e então é resfriado gradativamente até a temperatura ambiente.

No trabalho apresentado por Li, e seus colaboradores⁴⁴, a dopagem com nitrogênio é realizada de maneira diferente, ou seja, a nitração ocorre junto com o processo de redução do óxido de grafeno, gerando como produto final óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio (rGO-N). O processo ocorreu adsorvendo monômero de pirrol na superfície do óxido de grafeno, o qual foi polimerizado pela adição de uma solução aquosa de FeCl₃ gota a gota. Posteriormente à polimerização, a amostra foi sujeita à pirólise sob atmosfera de dinitrogênio a fim de se obter o óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio.

Modificações com nitrogênio não serão realizadas neste trabalho, porém pesquisas futuras envolvendo esse elemento não são descartadas, já que o mesmo apresenta muitos benefícios em relação ao melhoramento de catalisadores à base de grafeno.

A nossa pesquisa tem interesse em avaliar a atividade catalítica dos catalisadores produzidos em alguns processos de relevância ambiental, como a eletro-oxidação de álcoois, reação de redução de oxigênio e reação de redução de nitrogênio.

2 REAÇÕES DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL

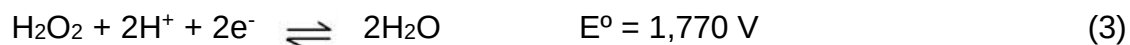
2.1 Reação de redução de oxigênio (RRO)

Com o desenvolvimento e a tecnologia das células a combustível, muitos grupos de pesquisas ainda se dedicam ao estudo da eletroquímica da reação de redução de oxigênio (RRO), devido a sua importância nestes dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Platina e ligas de platina são bastante utilizadas em eletrólitos ácidos, e são tidas como as melhores opções para a RRO, além de promover a necessária estabilidade em uma célula a combustível, elas promovem os mais baixos sobrepotenciais essenciais para acontecer a reação⁴⁶.

De modo geral, pode-se reduzir o oxigênio, em soluções aquosas ácidas, por eletrocatalise via dois mecanismos: direto/4-elétrons (eq. 1) ou via peróxido/2-elétrons (eq. 2).



No mecanismo de 2-elétrons, após a formação do peróxido, ele ainda pode ser reduzido (eq. 3) ou se decompor quimicamente (eq. 4):



Pode acontecer a formação de peróxido via mecanismo de redução direta, se o mesmo não se decompor e ficar adsorvido na superfície do eletrodo, ocorrendo em seguida a sua redução. Quando isso ocorre o método é também chamado de 4-elétrons, entretanto define-se como mecanismo em série. Assim, há uma certa dificuldade em distinguir os mecanismos citados acima por causa da formação de peróxido ao invés de água. Existe uma técnica usada para verificar e diferenciar o mecanismo de 2-elétrons do de 4-elétrons, que é através de eletrodos de disco-anel rotatório, no qual estes eletrodos permitem monitorar somente a produção de peróxido provenientes dos eletrodos de disco, porém não se distingue o mecanismo direto do mecanismo em série.

Há também o chamado mecanismo paralelo, que consiste na dupla ocorrência do mecanismo de 2-elétrons com o de 4-elétrons, quando há potenciais mais negativos. Esse mecanismo acontece sobre eletrocatalisadores de platina, mas o mecanismo que prevalece nesses eletrocatalisadores é o por via de 4-elétrons⁴⁷.

Trabalhos encontrados na Literatura mostram que a aplicação de grafeno, posteriormente dopado com nitrogênio, melhora significativamente a atividade eletrocatalítica quanto a reação de redução de oxigênio⁴⁸. Segundo Yu e colaboradores⁴⁹, a estrutura modificada do grafeno favorece a atividade desta reação já que o arranjo 2D do material possui maior acessibilidade aos locais ativos. Mesmo não havendo uma opinião coincidente, entre os pesquisadores, sobre os tipos de nitrogênio que aprimoram a atividade das reações de redução de oxigênio, alguns deles observaram que o aumento da concentração de nitrogênio quartenário resulta numa melhoria da atividade catalítica da RRO⁵⁰.

2.2 Reação de redução de nitrogênio (RRN)

Dentre todos os compostos que apresentam nitrogênio, o dinitrogênio (N₂) é o mais abundante entre eles e ao mesmo tempo o menos reativo. Além disso, vários

compostos nitrogenados, como os explosivos, fertilizantes, plásticos, dentre outros, são derivados desta fonte farta⁵¹.

Como dito anteriormente, o N₂ é muito utilizado na produção de amônia a fim de fabricar fertilizantes, e o processo industrial usado até hoje para a produção de amônia é o de Haber-Bosch, o qual reage dihidrogênio (H₂) e dinitrogênio (N₂) à elevadas pressões e temperaturas, originando amônia em grandes quantidades. A reação da síntese pode ser descrita de acordo com a equação 5⁵²:



O método utilizado por Haber-Bosch apresenta algumas desvantagens já que utiliza altas temperaturas para que o mesmo ocorra, queimando carvão e liberando gases para a atmosfera. Desta maneira, há a necessidade de se continuar produzindo amônia, porém agredindo o mínimo o meio ambiente. Deste modo, catalisadores à base de complexos de alguns metais de transição são uma boa alternativa, pois exibem propriedades interessantes para ativar o dinitrogênio em pressões e temperaturas brandas.

Vários compostos que participam do ciclo do nitrogênio, como: amônia, hidroxilamina, ácido nítrico, hidrazina, óxido nitroso e nitrato de amônio, são de importância econômica notável, sendo produzidos em grandes quantidades pela indústria química. O controle das emissões de espécies do tipo NO_x é outra importante área da química do nitrogênio, na qual a catálise heterogênea (em fase gasosa) desempenha um papel essencial. Nitrato de amônio é comumente utilizado como explosivo e, na agricultura, como fertilizante rico em nitrogênio. Por outro lado, elevadas concentrações de nitrato em águas subterrâneas representam uma séria ameaça para a saúde humana e, como consequência, a descontaminação desse recurso natural tornou-se tema de grande preocupação ambiental⁵³.

A eletrocatalise desempenha um papel importante em praticamente todas as transformações que ocorrem no ciclo do nitrogênio. Muitas dessas reações ocorrem em meio aquoso e temperatura ambiente, condições que se aproximam bastante daquelas em que esses processos são catalisados por enzimas. Devido à importância do ciclo do nitrogênio e alguns dos seus intermediários, a detecção de compostos como, óxido nítrico, nitrito e nitrato representa um campo ativo na área de eletroanalítica⁵⁴, para a qual o conhecimento detalhado do comportamento eletroquímico desses compostos é indispensável.

Entender os aspectos fundamentais da eletrocatalise, que ocorrem nas reações de espécies do ciclo do nitrogênio, é necessário para a aplicação de processos eletroquímicos, que contribuem para a extração de espécies poluidoras envolvendo nitrogênio do meio ambiente, assim como para obter espécies tecnologicamente importantes^{55,56}.

2.3 Eletro-oxidação de álcoois

Em pleno século XXI, e com toda tecnologia desenvolvida até então, os combustíveis fósseis ainda são a principal fonte para a geração de calor e energia, apesar das inúmeras desvantagens relacionadas ao seu uso. Em virtude a isso, empenha-se cada vez mais por pesquisas e estudos que possam oferecer opções mais eficazes e ambientalmente amigáveis para a produção de energia⁵⁷. Uma possibilidade mais limpa se faz pelo uso de células a combustível, que são dispositivos eletroquímicos que convertem, continuamente, energia interna de um combustível em energia elétrica, de modo espontâneo, pelo consumo de um comburente (O_2) de modo mais eficiente e ecológico⁵⁸.

Atualmente, há diferentes tipos de células a combustível, e a célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC = *Proton Exchange Membran Fuel Cell*), utiliza hidrogênio como combustível para a geração de energia. Porém, esse tipo de combustível deve ser muito bem manuseado a fim de evitar acidentes, como explosões, já que o mesmo é armazenado sob elevada pressão. Além disso, o hidrogênio é uma substância altamente inflamável, tornando o seu transporte e armazenamento um grande problema⁵⁹.

Em contrapartida, as células a combustível álcool direto (DAFC = *Direct Alcohol Fuel Cell*) emprega álcoois como fontes de hidrogênio, e são grandes promissoras no quesito de gerar maior densidade de energia, além do fácil transporte e armazenamento do combustível. Os álcoois mais usados como fonte para esses tipos de células são metanol e etanol⁶⁰.

A oxidação desses álcoois é realizada em meio ácido e, também, em meio alcalino, já que esta condição apresenta algumas vantagens em relação ao meio ácido, como: envenenamento minimizado e maior produtividade dos processos catódicos e anódicos. Entretanto, a compreensão do mecanismo da reação de

oxidação de álcoois ainda não é clara, já que depende de fatores como temperatura, eletrólito e do metal usado como catalisador^{60,61}.

O uso do metanol em células a combustível é conveniente devido à essa substância ser relativamente barata, biodegradável, estável e de fácil transporte^{60,62}, e como o metanol apresenta apenas um carbono em sua estrutura é mais fácil de ser oxidado na superfície do catalisador. O emprego do etanol também pode ser bastante vantajoso do ponto de vista econômico, já que o mesmo é produzido em grande escala por meio da cana de açúcar, recurso farto no Brasil. Além de ser gerado por fontes renováveis, o etanol é menos tóxico que o metanol, porém a sua oxidação completa à CO_2 é mais complicada pelo fato da ligação C-C deste álcool ser mais difícil de se romper⁶³.

Apesar do mecanismo de oxidação de álcoois ser um assunto muito pesquisado e estudado em todo o mundo, ele ainda é amplamente debatido em razão a algumas dificuldades apresentadas ao longo da reação⁶⁴, como a formação de intermediário por exemplo monóxido de carbono (CO), que adsorve sobre o metal de transição envenenando a superfície e diminuindo sua atividade catalítica⁶⁵.

É muito escasso os materiais em que metanol e etanol possam se adsorver, tanto em condições ácidas quanto em condições alcalinas. Materiais como platina (Pt) e ligas de platina são os mais comuns de serem usados para esse tipo de reação, adsorvendo os álcoois em ambas as condições. Apresentaram sensibilidade à reação de oxidação dos mesmos, estabilidade no processo de operação e são mais eficientes. Este é um dos principais motivos pelo qual a maioria dos estudos se concentram nesses tipos de materiais⁶¹, porém são caros e podem ser envenenados por intermediários da reação.

A atividade catalítica da reação de oxidação de álcoois pode ser melhorada agregando um segundo metal à platina, ou seja, catalisadores binários e/ou ternários^{66,67}, desde que o metal inserido seja capaz de gerar espécies oxigenadas a fim de remover os venenos catalíticos que ficam adsorvidos nos sítios ativos da platina e inibem a adsorção do álcool na mesma, por meio de dois processos principais: o mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico. O mecanismo bifuncional exerce na reação de oxidação do CO adsorvido por causa da formação de espécies oxi-hidróxi em potenciais menores que aqueles fundamental para Pt, sendo necessária a presença de tais espécies para a eliminação do CO como CO_2 . Assim, o mecanismo

bifuncional é essencialmente relacionado ao mecanismo de oxidação do CO. O efeito eletrônico é relacionado ao deslocamento da energia da banda 5d da Pt, o que pode levar ao enfraquecimento da adsorção do CO na superfície⁶⁸.

Outro álcool de grande interesse para a aplicação em células a combustível é o glicerol. Diferente de outros álcoois, os produtos de oxidação do glicerol podem ser vantajosos do ponto de vista econômico, como a formação do ácido fórmico para a aplicação em alimentos como conservante; do ácido oxálico na aplicação de produtos de limpeza como alvejantes; entre outros produtos⁶⁹. O glicerol apresenta a vantagem de ter baixa toxicidade quando comparado com o metanol, baixa volatilidade quando comparado com o etanol e apresentar uma densidade energética relativamente alta^{70,71}.

3 OBJETIVO

Desenvolver uma avaliação sistemática de alguns métodos de produção de compósitos de platina em grafeno, com o objetivo de produzir eletrocatalisadores à base de grafeno modificado com sítios ativos nanoarquitetados, como clusters ou pequenas partículas monodispersas em bem distribuídas sobre o suporte.

Especificamente, buscou-se:

- (i) realizar sínteses de óxido de grafeno partindo de flocos de grafite;
- (ii) ancorar na estrutura do grafeno, metal de transição como a platina, a fim de compreender a função desse metal ao ser inserido como sítio catalítico nos suportes;
- (iii) verificar como o método de síntese influencia as propriedades finais dos catalisadores preparados.
- (iv) reduzir a quantidade de metais nobres utilizados, a fim produzir sítios ativos nanoarquitetados, como clusters, e investigar novas propriedades eletrocatalíticas que esses materiais possam oferecer.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Óxido de Grafeno (GO)

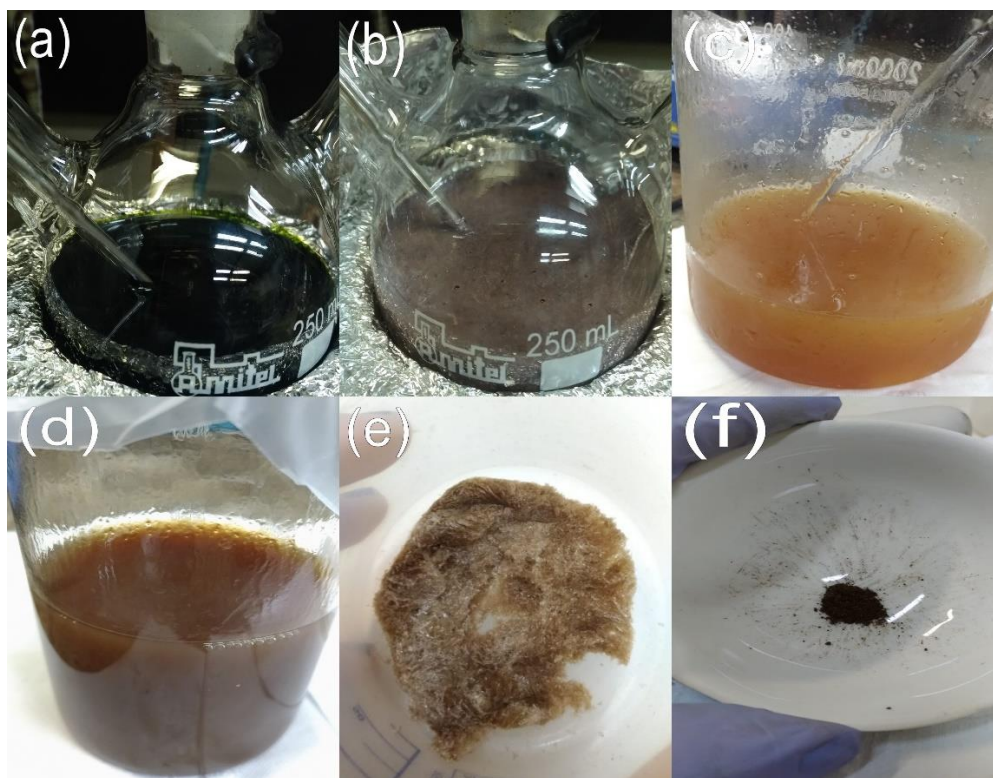
Para a preparação do óxido de grafeno, misturou-se 1000 mg de flocos de grafite com 6000 mg de permanganato de potássio (KMnO_4) e macerou até que ficassem bem homogêneos. Em seguida, preparou-se uma solução ácida concentrada de H_2SO_4 e H_3PO_4 de quantidades 120,0 mL e 13,3 mL, respectivamente, e colocou-a em um banho de gelo até que atingisse a temperatura de 5 °C. Então, transferiu a mistura sólida para um balão de fundo redondo de três bocas e adicionou, sob agitação magnética, a solução ácida pré-resfriada. Nesta etapa da síntese, observou que a suspensão tornou-se verde escuro. Em seguida, o controlador de temperatura foi ajustado manualmente, aumentando a temperatura em intervalos de 3°C até que atingisse 65 °C, e assim permaneceu durante 24 horas.

Passado o período determinado, observou uma nova coloração da suspensão, marrom claro, então desligou os equipamentos e deixou-a esfriar à temperatura ambiente. Após esfriar, transferiu-se a suspensão para um béquer contendo 400 mL de gelo de água ultrapura e agitou com um bastão de vidro até que o gelo derretesse por completo. Então, adicionou 7 mL de peróxido de hidrogênio 30% e observou a coloração amarelo ouro, caracterizando a formação do óxido de grafeno. Após cinco minutos, adicionou-se 200 mL de água ultrapura e esperou decantar por uma hora.

Foram realizadas extensivas lavagens na suspensão, três vezes com água ultrapura, duas vezes com ácido clorídrico 30%, três vezes com etanol e três vezes com água ultrapura, seguidas de centrifugação a 7000 rpm por 20 minutos cada lavagem. Deixou-se a suspensão em água e a colocou em um ultrafreezer à -80 °C por 4 horas, em seguida colocou para liofilizar.

A liofilização foi sugerida pela mestrandia junto com seu coorientador, uma vez que apresenta muitas vantagens. Esse processo previne reações de oxidação uma vez que ocorre na ausência de oxigênio, além disso permite que a estrutura do material permaneça inalterada e é um processo não poluidor, emitindo apenas água⁷². A Figura 5 apresenta as mudanças de coloração da síntese após específicas etapas e também o óxido de grafeno após a liofilização e após macerado. O material obtido foi identificado como GO.

Figura 5. Mudanças na coloração da síntese de óxido de grafeno ao longo do procedimento, sendo (a) mistura dos flocos de grafite + KMnO_4 + solução ácida; (b) após 24h a 65°C ; (c) após adicionar peróxido de hidrogênio, ocorrendo a formação de GO; (d) GO após adicionar água ultrapura; (e) GO após liofilizado e (f) GO após macerado.



Fonte: elaborada pela autora.

Utilizou o método de Ranjan e colaboradores pois a síntese abordada trata de um processo não explosivo e de baixo custo para a sintetizar óxido de grafeno. Além disso, não utiliza de membranas caras para a filtração e expõe de um protocolo de pré-resfriamento a fim de controlar a natureza explosiva das reações altamente exotérmicas durante o processo de oxidação. De acordo com os autores, isso deixa de necessitar o uso de membranas caras e elimina a natureza explosiva das etapas de reação intermediárias quando comparadas à métodos já existentes²⁵.

4.2 Compósitos de platina/óxido de grafeno reduzido (Pt/rGO)

4.2.1 Platina IV adsorvida em óxido de grafeno, posteriormente reduzidos por etileno glicol (EG)

Para a síntese misturou-se, em um erlenmeyer e na ordem a seguir, 152 mL de etileno glicol, 8 mL de água ultrapura e 160 mg de óxido de grafeno preparado com o óxido de grafeno identificado GO. Deixou sonicar em um ultrassom por 2 horas. Passado esse tempo, preparou-se uma solução de platina 20%, ou seja, misturou 105,26 mg de hexacloroplatínico em 4,8 mL de água ultrapura, e adicionou à mistura. Deixou em agitação por 12 horas e, no outro dia, transferiu a mistura para um balão de fundo redondo de três bocas e adicionou, sob agitação constante, 40 mL de solução de NaOH em etileno glicol 1 mol L⁻¹. Colocou-se fluxo de gás argônio na mistura e deixou borbulhando por 10 minutos. Em seguida, o controlador de temperatura foi ajustado manualmente, aumentando a temperatura em intervalos de 10°C até que atingisse 130°C, e assim permaneceu durante 4 horas.

Passadas as horas, desligou o aquecimento e deixou o gás borbulhando até que a mistura esfriasse. Após esfriar, desligou-se o gás e deixou a mistura agitando até o outro dia. Para a etapa de lavagem, fez-se centrifugações diluindo a suspensão em etanol destilado em uma proporção de 1:2 (v/v), respectivamente. Ao descartar o sobrenadante, retirou o sólido decantado com acetona. Por fim, fez-se filtração a vácuo lavando o sólido com consideráveis quantidades de acetona e etanol destilado. Colocou-se o sólido para secar em uma estufa a 80°C por 3 horas. A amostra foi identificada como Pt/rGO C1. A Figura 6 apresenta resumidamente o processo de síntese deste material.

Figura 6. Processo de síntese da platina IV adsorvida em óxido de grafeno, posteriormente reduzidos por etileno glicol.

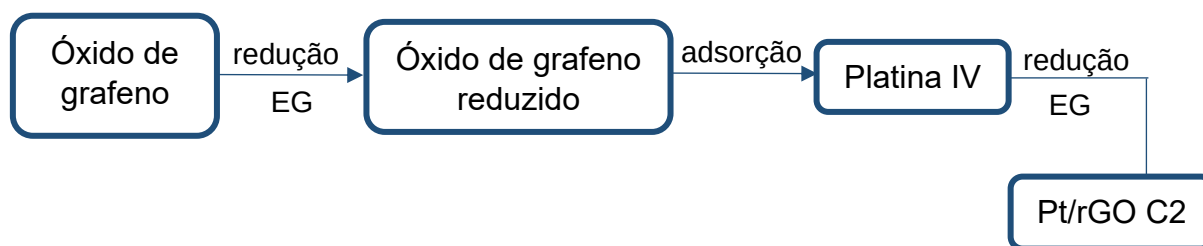


Fonte: elaborada pela autora.

4.2.2 Síntese de redução do óxido de grafeno por etileno glicol e adsorção do precursor de platina IV após redução do GO

Para a síntese de redução do óxido de grafeno, baseou-se na metodologia da síntese 4.2.1, porém com a inserção da platina IV após redução do GO. A Figura 7 mostra um esquema simplificado do processo de síntese.

Figura 7. Procedimento da síntese de redução do óxido de grafeno seguida da redução de platina IV por etileno glicol.



Fonte: elaborada pela autora.

Para a redução do óxido de grafeno, misturou-se em um erlenmeyer, e na ordem a seguir, 200 mL de etileno glicol, 10,5 mL de água ultrapura e 500 mg de óxido de grafeno. Deixou-se a suspensão em sonicação por 2 horas em um ultrassom. Então, a suspensão permaneceu sob agitação magnética até o outro dia. Passado esse tempo, transferiu-se a suspensão para um balão de fundo redondo de três bocas e adicionou, sob agitação constante, 50 mL de solução NaOH em etileno glicol 1 mol L⁻¹. Colocou-se o fluxo de gás argônio na mistura e deixou borbulhando por 10 minutos. Em seguida, o controlador de temperatura foi ajustado manualmente, aumentando a temperatura em intervalos de 10°C até que atingisse 130°C, e assim permaneceu durante 4 horas.

Passadas as horas, desligou o aquecimento e deixou o gás borbulhando até que a mistura esfriasse. Após esfriar, desligou-se o gás e deixou a mistura agitando até o outro dia. No outro dia, fez-se centrifugações para retirar o solvente etileno glicol e lavou o sólido com consideráveis quantidades de água ultrapura, etanol, acetona e água ultrapura novamente. Deixou-se o sólido em água e o colocou em um ultrafreezer por 4 horas para processo de liofilização. O material foi identificado como rGO. Com o rGO liofilizado e macerado, fez-se a adsorção com a platina IV para posteriormente ser reduzida à platina 0 (zero) por etileno glicol.

Para a síntese, misturou-se em um erlenmeyer, e na ordem a seguir, 76 mL de

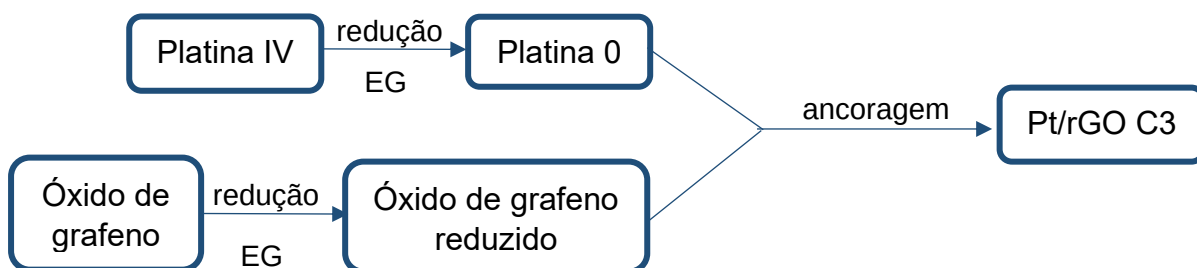
etileno glicol ,4 mL de água ultrapura e 80 mg de óxido de grafeno reduzido. Deixou-se a suspensão sonicando por 1 hora em um ultrassom. Pegou-se 1,25 mL de uma solução concentrada de H_2PtCl_6 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que foi diluída em 1,15 mL de água ultrapura, e adicionou na suspensão. Deixou sob agitação até o outro dia. No outro dia, transferiu-se a suspensão para um balão de fundo redondo de três bocas e adicionou, sob agitação constante, 20 mL de solução NaOH em etileno glicol 1 mol L^{-1} . Colocou-se fluxo de gás argônio na mistura e deixou borbulhando por 10 minutos.

Em seguida, o controlador de temperatura foi ajustado manualmente, aumentando a temperatura em intervalos de 10°C até que atingisse 130°C , e assim permaneceu durante 4 horas. Passadas as horas, desligou o aquecimento e deixou o gás borbulhando até que a mistura esfriasse. Após esfriar, desligou-se o gás e deixou a mistura agitando até o outro dia. Para a etapa de lavagem, fez-se centrifugações diluindo a suspensão em etanol destilado em uma proporção de 1:2 (v/v), respectivamente. Ao descartar o sobrenadante, retirou o sólido decantado com acetona. Por fim, fez-se filtração a vácuo lavando o sólido com consideráveis quantidades de acetona e etanol destilado. Colocou-se o sólido para secar em uma estufa a 80°C por 3 horas. Identificou-se a amostra como Pt/rGO C2.

4.2.3 Síntese de coloide de platina e redução do óxido de grafeno por etileno glicol, ancoragem dos materiais

Para a síntese de coloide de platina, baseou-se na metodologia da síntese 4.2.1, porém sem a inserção do óxido de grafeno. A Figura 8 mostra um esquema simplificado do processo de síntese.

Figura 8. Processo de síntese de coloide de platina e redução do óxido de grafeno por etileno glicol.



Misturou-se em um erlenmeyer, e na ordem a seguir, 76 mL de etileno glicol, 4 mL de água ultrapura e 1,25 mL de uma solução concentrada de H_2PtCl_6 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ posteriormente diluída em 1,15 mL de água ultrapura. Deixou a mistura em agitação constante até o outro dia. Passado esse tempo, transferiu-se a mistura para um balão de fundo redondo de três bocas e adicionou-se, sob agitação constante, 20 mL de solução NaOH em etileno glicol 1 mol L^{-1} . Colocou-se o fluxo de gás argônio na mistura e deixou borbulhando por 10 minutos. Em seguida, o controlador de temperatura foi ajustado manualmente, aumentando a temperatura em intervalos de 10°C até que atingisse 130°C , e assim permaneceu durante 4 horas. Observou-se uma mudança na cor da solução, passando de amarelo claro para marrom bem escuro.

Passadas as horas, desligou o aquecimento e deixou o gás borbulhando até que a mistura esfriasse. Após esfriar, desligou-se o gás e deixou a mistura agitando até o outro dia. Reservou-se a mistura. Com o coloide de platina e o óxido de grafeno reduzido prontos, fez-se a ancoragem dos materiais. Pesou-se 80 mg do rGO e misturou-se, em um erlenmeyer, 76 mL de etileno glicol. Deixou-se sonicar por 1 hora em um ultrassom. Passado esse tempo, adicionou-se, à suspensão de rGO, o coloide de platina e deixou sob agitação magnética por três dias. Para a etapa de lavagem, fez-se centrifugações diluindo a suspensão em etanol destilado em uma proporção de 1:2 (v/v), respectivamente. Ao descartar o sobrenadante, retirou o sólido decantado com acetona. Por fim, fez-se filtração a vácuo lavando o sólido com consideráveis quantidades de acetona e etanol destilado. Colocou-se o sólido para secar em uma estufa a 80°C por 3 horas. Identificou-se a amostra como Pt/rGO C3.

5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

O equipamento utilizado para a avaliação morfológica das amostras foi da marca JEOL JSM 7500F com software de operação PC-SEM equipado com detectores de elétrons secundários, retroespalhados e análise química. O microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG) está instalado no Laboratório de Microscopia Avançada (LMA) no prédio do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Protocolos em Nanotecnologia (CCDPN) do Instituto de Química da UNESP- Araraquara. O microscópio foi programado para operar a 25 kV em uma distância de trabalho (WD – *working distance*) de 6,9 mm, resolução da morfologia de 100 nm e ampliações de 50, 100, 150 e 200x.

5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Usando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi possível observar as partículas e a distribuição delas no catalisador de platina. A caracterização foi realizada no Instituto de Química da USP de São Carlos no Laboratório de Microscopia Eletrônica. O equipamento usado é um microscópio da marca JEOL, modelo JEM2100, o qual possui energia de 200 kV e um filamento de LaB6. Os histogramas de distribuição de tamanho de partículas foram construídos estimando-se o tamanho de todas as partículas em uma região previamente determinada da imagem MET, cerca de 200 partículas por micrografia. O tamanho médio de partícula foi estimado pelo máximo de uma curva gaussiana ajustada ao histograma de distribuição de tamanho.

5.3 Difratometria de raios X (DRX)

O óxido de grafeno e os compósitos de platina/óxido de grafeno reduzido foram caracterizados por difratometria de raios X utilizando-se de um difratômetro da marca Rigaku modelo ULTIMA IV instalado na USP São Carlos. Os difratogramas foram obtidos usando uma radiação $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0,15406$ nm, energizado em 40 kV e 30 mA.

5.4 Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Foi realizada a técnica de EDX para verificar a razão entre grafeno e platina em cada uma das três amostras. O equipamento usado foi da marca Zeiss-Leica com detector de SiLi.

5.5 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman foi elaborada utilizando-se um espectrômetro Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon. Os espectros foram obtidos com espalhamento Raman de 50 a 3000 cm^{-1} e laser de 632,8 nm.

5.6 Análise Termogravimétrica (TG - DTA e DTG)

Os materiais foram avaliados por análise termogravimétrica utilizando-se de um TA Instruments modelo STD-Q600. As amostras foram analisadas em atmosfera de ar sintético em cadinho aberto de alumina. As amostras foram aquecidas à razão (rampa) de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, no intervalo de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$.

5.7 Preparação do eletrodo com a camada ultrafina

Os catalisadores foram depositados na forma de camada fina sobre um eletrodo de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro. Preparou-se inicialmente uma suspensão do catalisador adicionando-se uma quantidade apropriada do pó ao uma mistura de álcool isopropílico e solução alcoólica de Nafion (Aldrich, 5% em massa). A mistura foi mantida em um banho ultrassônico por 20 minutos. Determinada quantidade da suspensão foi então depositada sobre o carbono vítreo, o qual foi seco em temperatura ambiente⁷³.

5.8 Voltametria Cíclica (VC)

A técnica de voltametria cíclica foi realizada utilizando-se um bipotenciostato analógico da marca PINE modelo AFRDS. As voltametrias foram realizadas numa

célula de três eletrodos em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ num intervalo de potencial de 0,05 a 1,4V. A velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV s^{-1} . O eletrodo de trabalho utilizado foi o de carbono vítreo, o eletrodo auxiliar de platina platinizado e o eletrodo de referência foi o reversível de hidrogênio.

5.9 Cronoamperometria

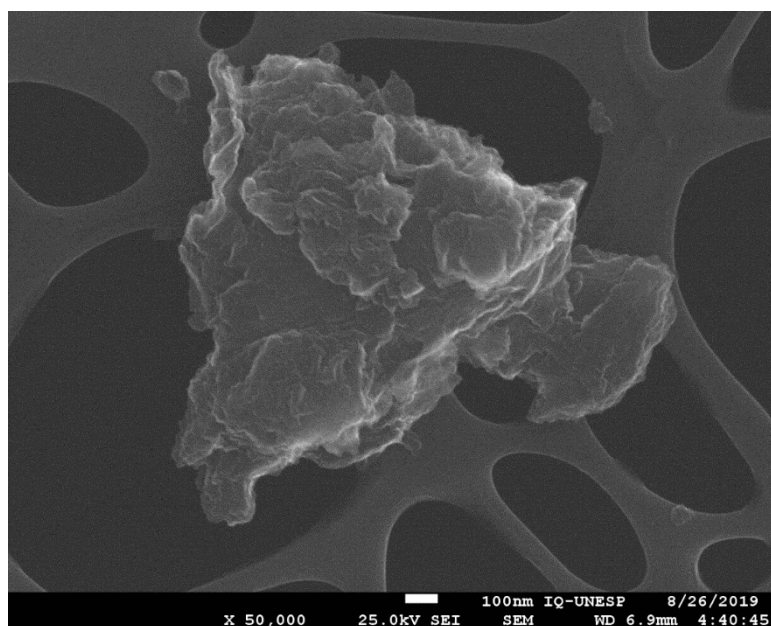
A caracterização de cronoamperometria foi feita através de um bipotenciostato da marca PINE modelo AFRDS. As cronoamperometrias foram realizadas em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ numa célula de três eletrodos num salto potencioestático de 0,05 V a 0,7 V.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEV-FEG)

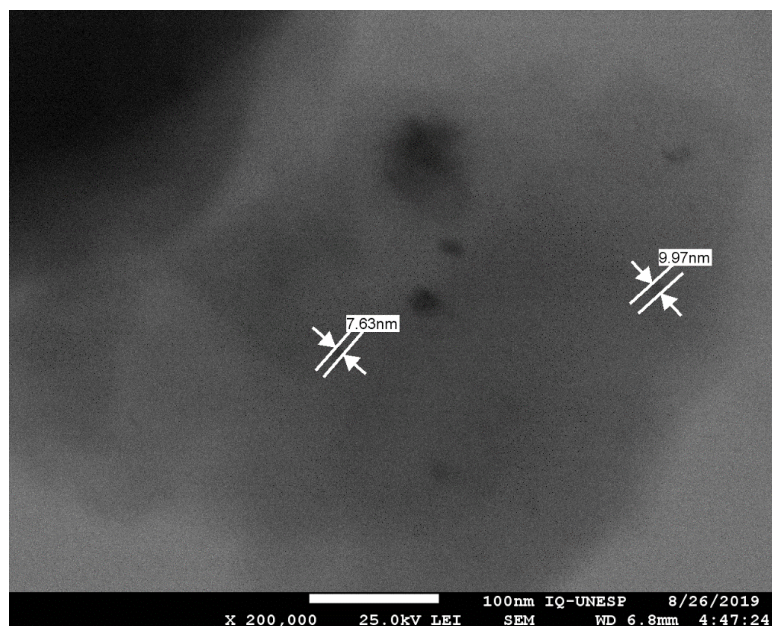
Foi realizada a microscopia eletrônica de alta resolução (MEV-FEG) no compósito Pt/rGO C1 para analisar a morfologia da estrutura e a presença de partículas de platina. Pode-se observar através da Figura 9 que o compósito de platina apresentou morfologia de folhas, já que o material estudado envolve óxido de grafeno reduzido em sua composição e que funciona como um suporte de alta área superficial para ancorar as partículas de platina.

Figura 9. Microscopia eletrônica de alta resolução do compósito Pt/rGO C1 magnificado 50.000x.



Na Figura 10 é possível observar prováveis aglomerados de platina com tamanhos de entre 7,5 e 10 nm, além de agregados maiores do metal. Não foi possível observar partículas de tamanho menor que 5 nm. Por esse motivo, o compósito foi estudado por MET para se investigar a presença de partículas ou cluster de Pt menores que os tamanhos verificados por MEV.

Figura 10. Microscopia eletrônica de alta resolução do compósito Pt/rGO C1 magnificado 200.000x mostrando partículas de platina.

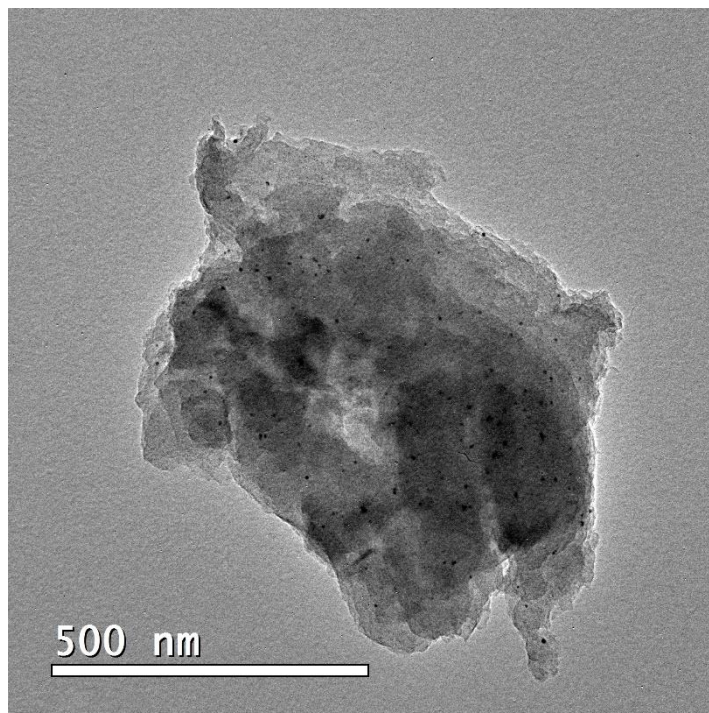


6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para se ter melhor visualização sobre as estruturas de platina presentes sobre o suporte de grafeno e uma melhor resolução da estrutura do material como um todo e do tamanho das partículas, realizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A Figura 11 mostra a imagem MET da amostra Pt/rGO C1 na qual observam-se pequenos pontos pretos muito bem distribuídos por todo o compósito, podendo ser atribuídos à platina sobre óxido de grafeno reduzido. Como dito anteriormente, mas agora com uma melhor nitidez, observa-se as folhas de óxido de grafeno reduzido por meio dos tons de sobreposição umas nas outras, sem dizer dos aspectos mais liso e menos rugoso das folhas do compósito comparadas ao carbono Vulcan⁷³.

Figura 11. Microscopia eletrônica de transmissão do compósito Pt/rGO C1 com escala de 500 nm.

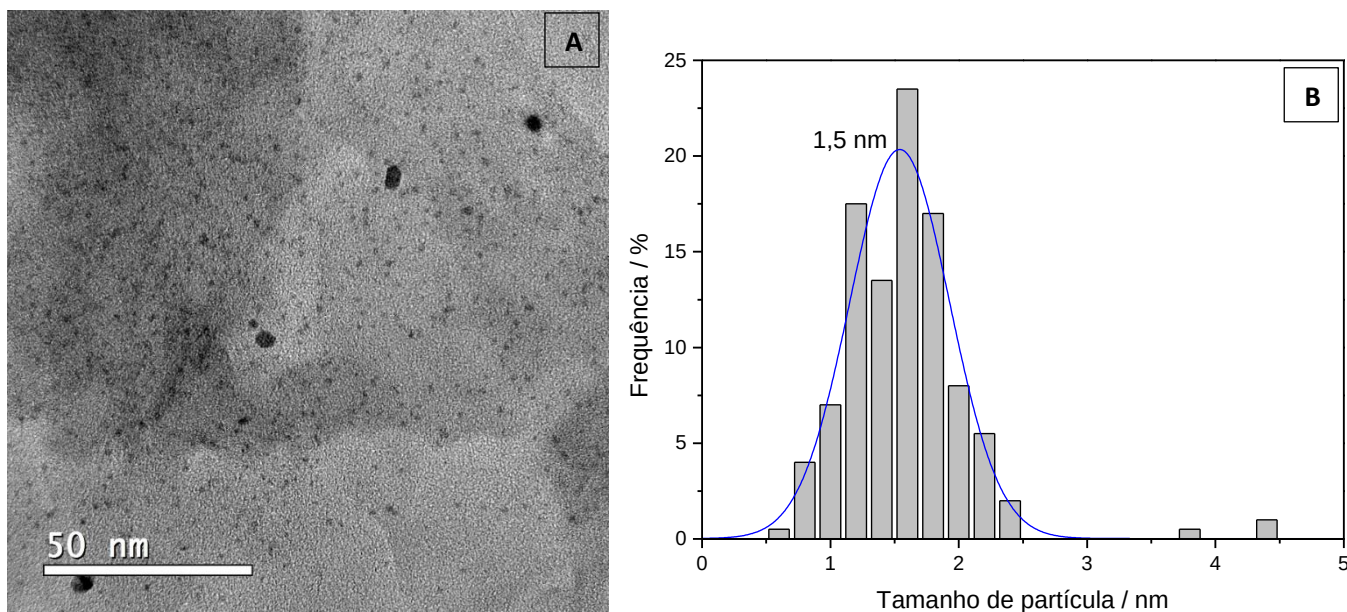


As partículas de platina são mais bem observadas na Figura 12(A), onde é possível presenciar uma grande quantidade de pequenos sinais pretos de tamanho consideravelmente pequeno sobre toda a estrutura do suporte. Observa-se também a existência de algumas poucas partículas de tamanho maior (em média 60 nm). Como a imagem apresentou aglomeração mínima das partículas, indica-se que as partículas de platina estão ancoradas uniformemente por toda a superfície do óxido de grafeno. Além disso, as partículas apresentaram diâmetros muito pequenos, aproximadamente de 1,5 nm como mostra o histograma de distribuição de tamanho da imagem de TEM (Figura 12(B)), o evidencia o caráter monodisperso do conjunto de partículas sintetizado. De outro modo, o rGO atuou como um excelente suporte para platina.

Este resultado se mostrou excepcionalmente interessante pois evidencia que a rota sintética escolhida produziu partículas muito menores do que se costuma observar quando se emprega o método do poliol convencional com etilenoglicol. Partículas nesta faixa de tamanho geralmente só podem ser obtidas por meio do emprego de métodos de síntese em meio totalmente anidro e muito mais custosos, como o método do poliol modificado que utiliza dioctiléter como solvente e hexadecanodiol como agente redutor⁷⁴. No trabalho aqui apresentado, excelente

dispersão e tamanho pequeno foram alcançados sem a necessidade da utilização de um solvente de alto custo e agente redutor adicional.

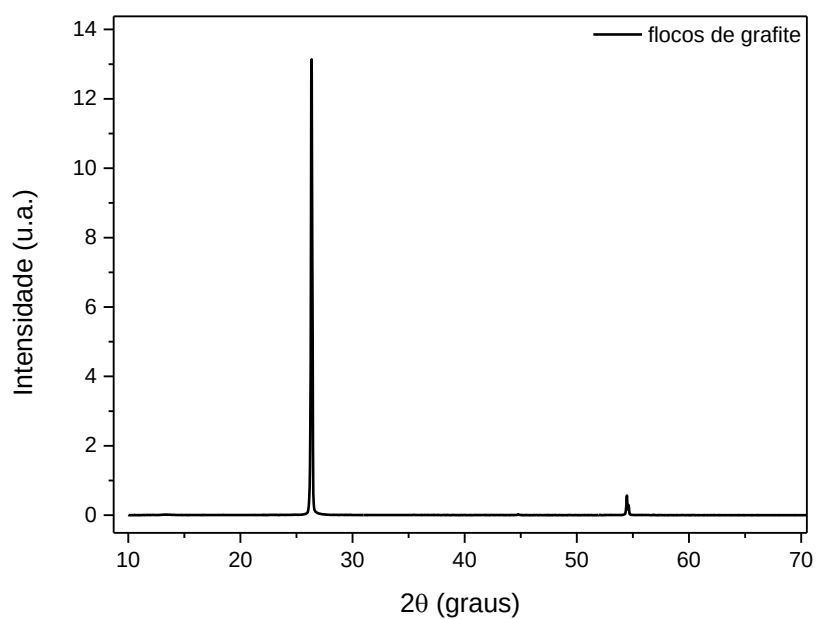
Figura 12. Microscopia eletrônica de transmissão do compósito (A) Pt/rGO C1 com escala de 50 nm e (B) histograma de distribuição de partículas obtido da imagem de MET.



6.3 Difratometria de raios X (DRX)

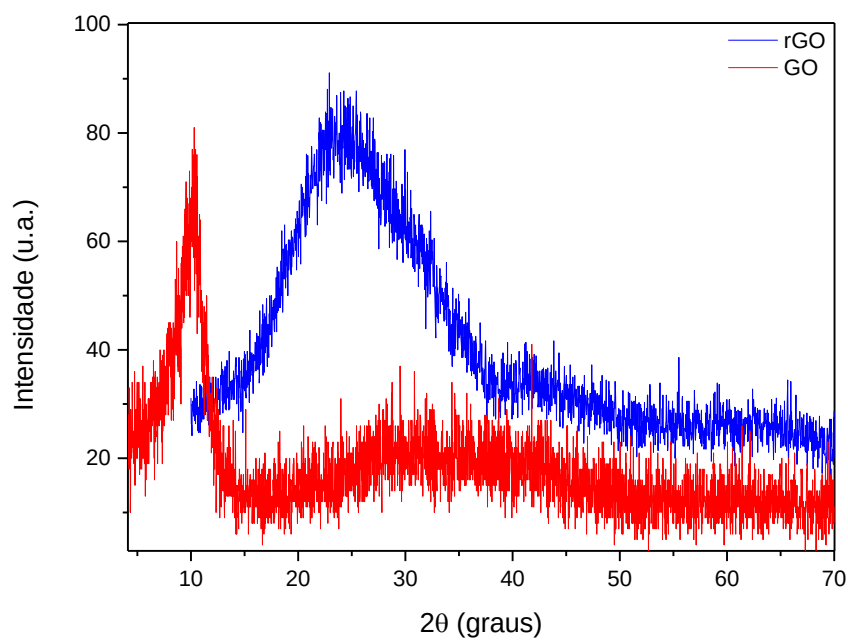
O padrão de difração de raios X para os flocos de grafite está mostrado na Figura 13. Analisando o difratograma da amostra é possível observar um pico de alta intensidade localizado em regiões de baixos ângulos $2\theta = 26,35^\circ$ seguido de um pico a $54,51^\circ$ ambos característicos da grafite^{75,76}.

Figura 13. Difrátograma de raios X obtido dos flocos de grafite.



A técnica também foi realizada nas amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, mostrado na Figura 14.

Figura 14. Difrátograma de raios X obtido do GO e rGO.



Pode-se observar que para GO o pico de difração 2θ corresponde a $10,26^\circ$, o que é característico deste material e refere-se ao aumento da distância das camadas de grafeno após a inserção dos grupos oxigenados. O desaparecimento do pico a $26,35^\circ$ do grafite puro e o aparecimento do pico em $10,26^\circ$ em GO salienta que o material se encontra altamente oxidado e a síntese produziu o material de interesse^{62,77}. Outro aspecto que evidencia que ocorreu uma mudança na estrutura do material refere-se a largura dos picos de grafite puro e de GO, pode observar que a largura do pico da amostra de GO é maior quando comparada a de grafite puro, e isso demonstra que o cristalito do GO é pequeno, isto é, quanto maior a largura do pico menor será o tamanho do cristalito.

Em relação ao perfil de DRX do óxido de grafeno reduzido (rGO), mostrado em azul, o sinal de difração encontra-se em $2\theta = 24,33^\circ$, indicando uma menor distância entre as camadas de grafeno, pois a mudança nos picos de difração do GO para o rGO sugere que o material foi bem reduzido⁷⁸. Isto reforça que o etileno glicol serviu como um excelente redutor dos grupos funcionais de oxigênio. Adicionalmente, ambos materiais, GO e rGO, apresentaram picos largos o que evidencia que são constituídos de cristalitos pequenos o que corrobora com os dados de MET.

Os picos de difração de raios X das amostras Pt/rGO C1, Pt/rGO C2 e Pt/rGO C3 são mostrados nos difratogramas abaixo identificados como Figura 15, Figura 16 e Figura 17, respectivamente.

Figura 15. Difratoograma de raios X obtido do catalisador Pt/rGO C1.

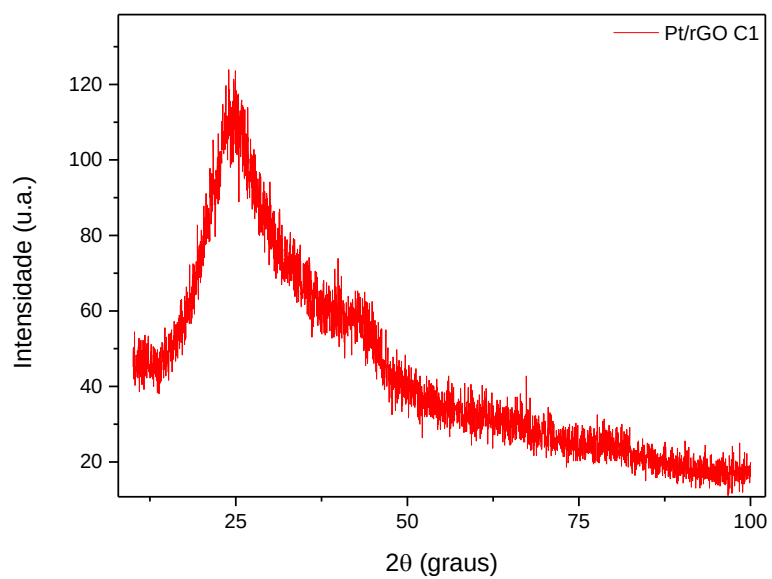


Figura 16. Difratoograma de raios X obtido do catalisador Pt/rGO C2.

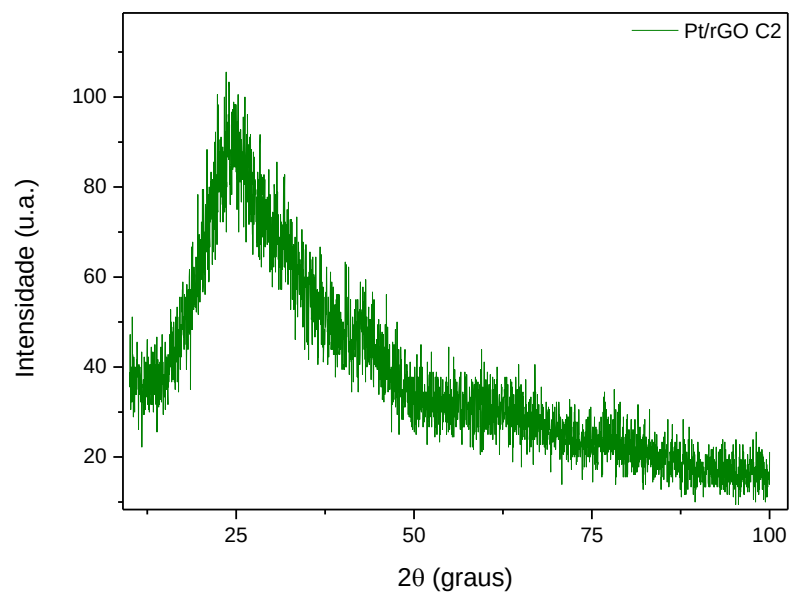
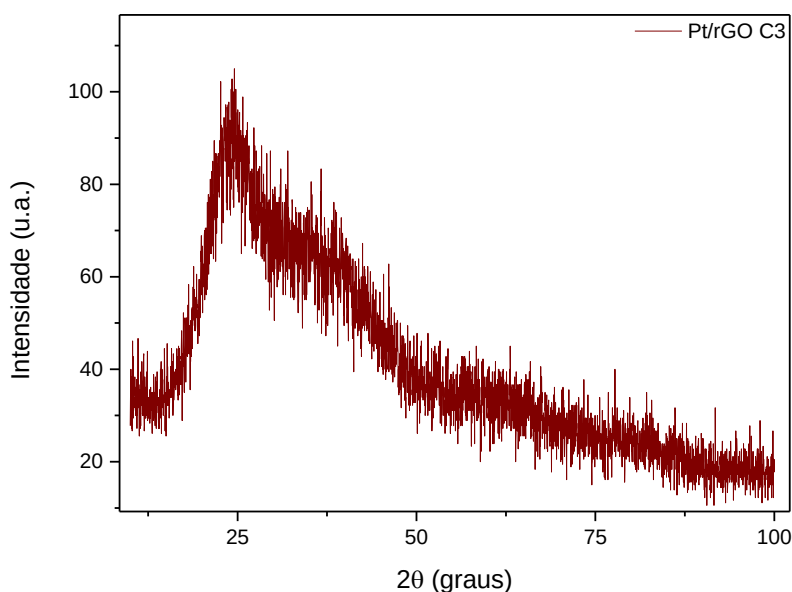


Figura 17. Difratoograma de raios X obtido do catalisador Pt/rGO C3.



Os sinais de difração em todos os difratogramas são semelhantes, em torno de 25° e com picos largos, característicos de óxido de grafeno reduzido, porém em nenhum deles aparece os picos de difração dos planos [111], [200], [220] e [311] característicos da platina, associados a estrutura cúbica de face centrada da platina JCPDS 4-802⁷³. O fato de não evidenciar os sinais de difração nos difratogramas não significa que os catalisadores não apresentam platina associada ao grafeno, e sim que o tamanho dessas partículas de platina está muito pequena e a maior parte dos átomos estarem na superfície e não estruturados, e isso pode ser corroborado com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão que mostrou partículas de platina minúsculas espalhadas sobre material, e com a espectroscopia de raios X por energia dispersiva que será discutida posteriormente.

Além disso, é válida a discussão a respeito da predominância dessas partículas muito pequenas de platina sobre a estrutura do grafeno, ou seja, se houvesse a prevalência de partículas grandes, seria possível observar os picos de difração característicos da Pt, no entanto não é possível observar esses picos característicos, confirmando o domínio das partículas minúsculas de platina e quantidade de partículas maiores desprezíveis.

6.4 Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Figura 18 apresenta os espectros de EDX dos três catalisadores.

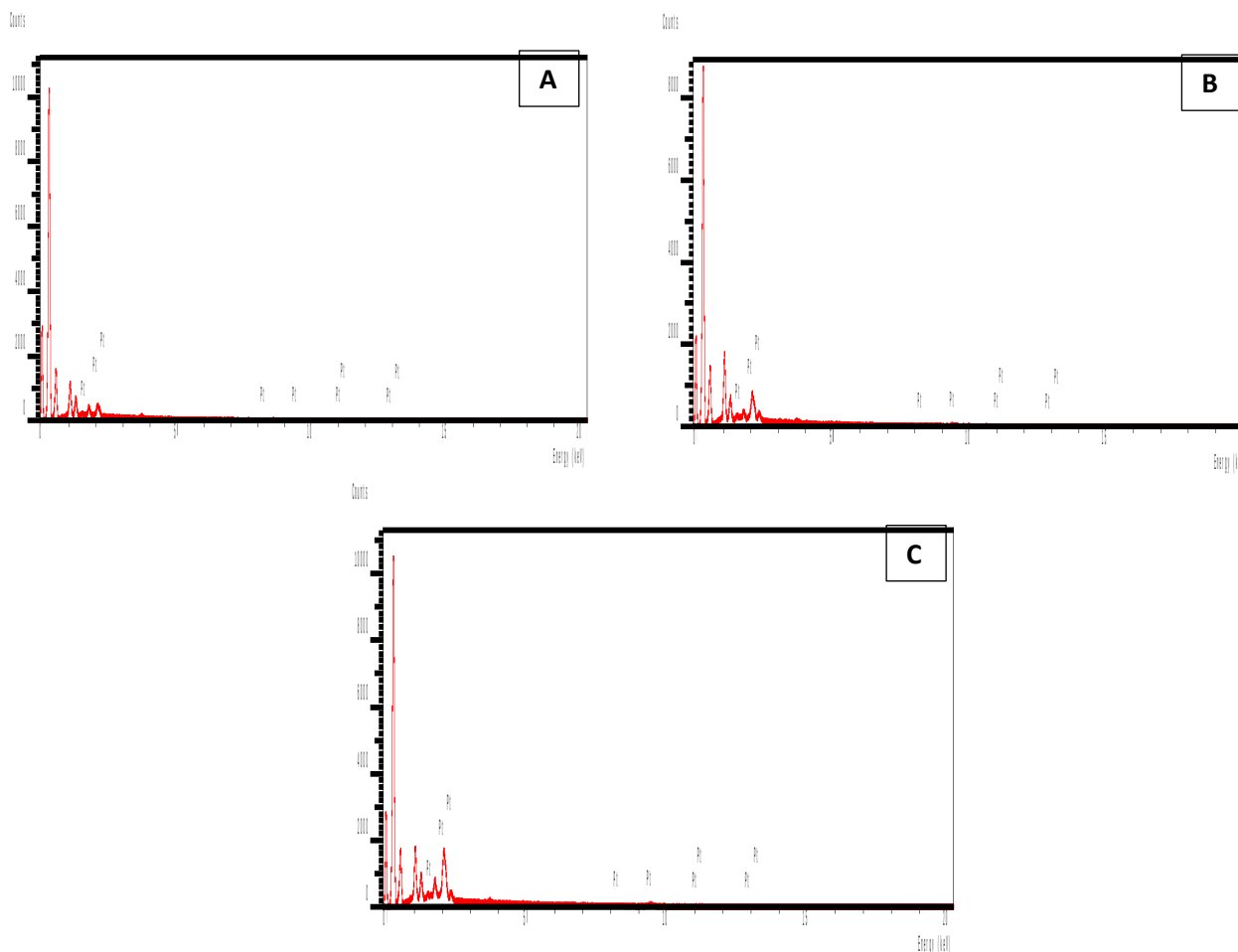


Figura 18. Espectros de EDX das amostras (A) Pt/rGO C1, (B) Pt/rGO C2 e (C) Pt/rGO C3, respectivamente.

A análise por EDX mostrou uma proporção bem distinta entre Pt:rGO (em massa) nos três catalisadores, apresentando composição média das partículas de platina no catalisador Pt/rGO C1, no Pt/rGO C2 e no Pt/rGO C3, como mostra a Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Proporção em massa de platina suportada em óxido de grafeno reduzido.

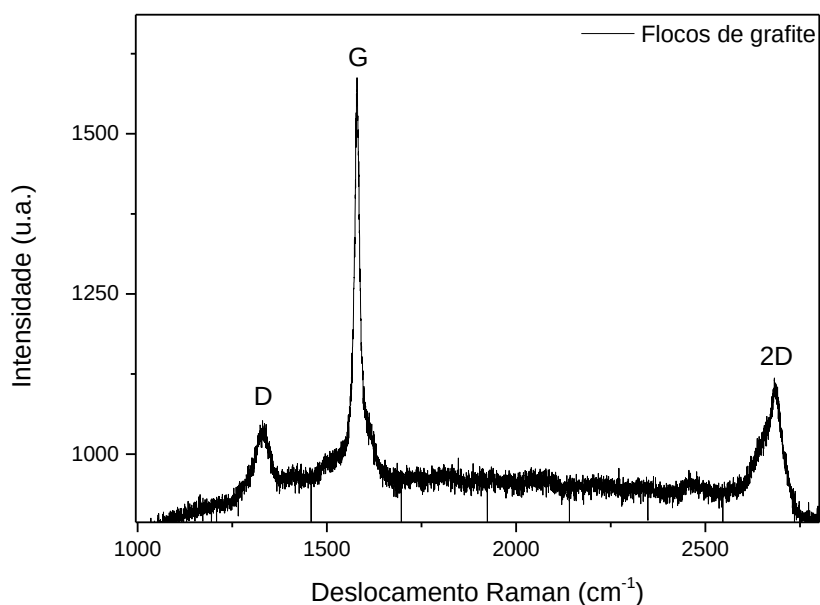
Catalisador	%Pt	%rGO
Pt/rGO C1	6,47%	93,53%
Pt/rGO C2	10,51%	89,49%
Pt/rGO C3	19,71%	80,29%

Os resultados mostram que houve uma variação considerável da carga metálica de platina dependendo da rota de síntese escolhida para a preparação dos materiais. É interessante verificar que quando se procede com a redução do GO suporte e do precursor metálico separadamente, aumenta-se consideravelmente o teor de platina suportada, atingindo-se o valor nominal com a amostra Pt/rGO C3. Assim sendo, este trabalho revela que para a síntese de compósitos de grafeno e Pt, deve-se dar preferência a rotas sintéticas onde as etapas de redução do suporte e formação das partículas do metal de transição sejam realizadas separadamente. A ancoragem deve ser feita por adsorção simples.

6.5 Espectroscopia Raman

Para os estudos das caracterizações por espectroscopia Raman, foram obtidos os espectros apresentados nas figuras abaixo. A Figura 19 mostra o espectro Raman de uma amostra de flocos de grafite onde é possível observar as bandas D e G, que são características de materiais à base de carbono. De acordo com Ramya et al⁷⁹, a banda D está relacionada com os defeitos da estrutura do material em função dos grupos funcionais associados à oxidação, o que é típico de carbono de hibridização sp^3 , enquanto a banda G fornece informações sobre a vibração no plano dos átomos de carbono de hibridização sp^2 .

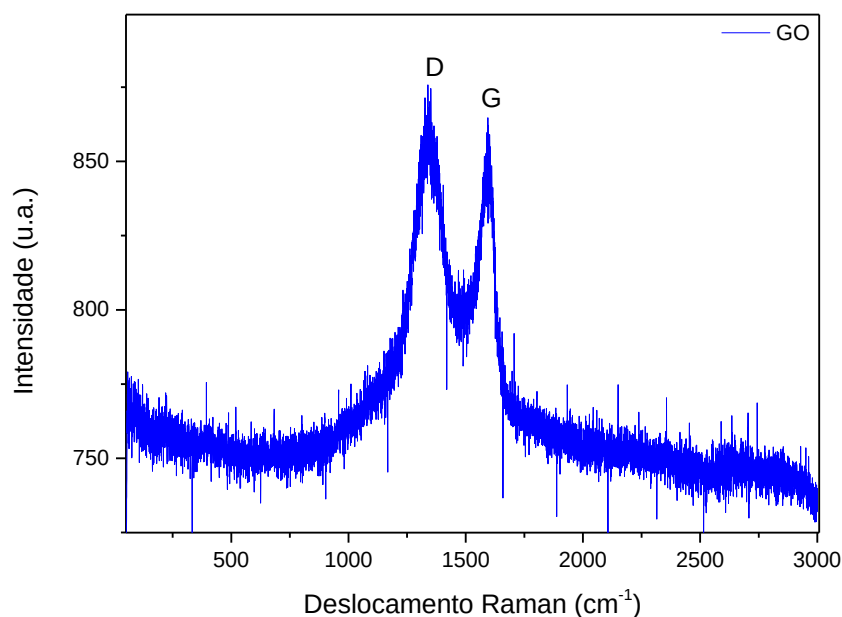
Figura 19. Espectros Raman da amostra de flocos de grafite.



Como o grafite é um material formado pelo empilhamento das camadas de átomos de carbono, e há poucos defeitos em sua estrutura, a característica da banda G é muito mais intensa do que a da banda D. Observa-se também o aparecimento de outra banda característica deste material, localizada em aproximadamente 2690 cm⁻¹, conhecida como 2D ou ordem de empilhamento, que, com o surgimento desta banda torna-se possível a identificação de monocamadas de grafeno²⁴.

O espectro Raman da amostra de óxido de grafeno está apresentado na Figura 20, o qual mostra as bandas D e G características, porém com aspectos diferentes das bandas do espectro dos flocos de grafite.

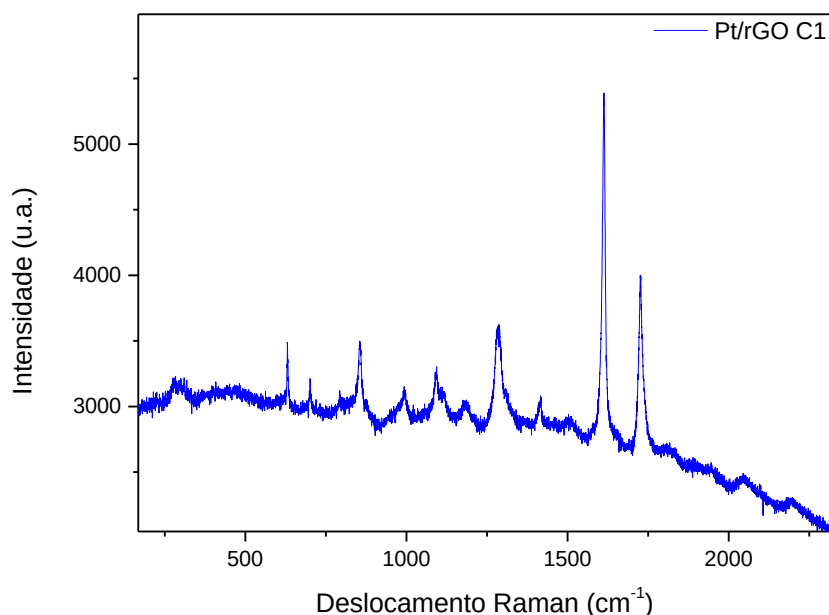
Figura 20. Espectros Raman da amostra de óxido de grafeno.



De acordo com os trabalhos de Jabbar⁸⁰ e Yasin⁸¹, o deslocamento Raman do GO é de aproximadamente 1350 cm^{-1} para a banda D e 1590 cm^{-1} para a banda G, o qual é bem parecido com o da banda obtida em GO. É possível observar que o deslocamento Raman das bandas é praticamente equivalente ao dos flocos de grafite, contudo a intensidade da banda D apresentou-se alterada devido a inserção dos grupos oxigenados, provocando uma desestruturação na superfície do material de partida e o oxidando.

O catalisador de platina foi preparado através do óxido de grafeno, e como visto na Figura 21.

Figura 21. Espectro Raman da amostra do compósito Pt/rGO C1.



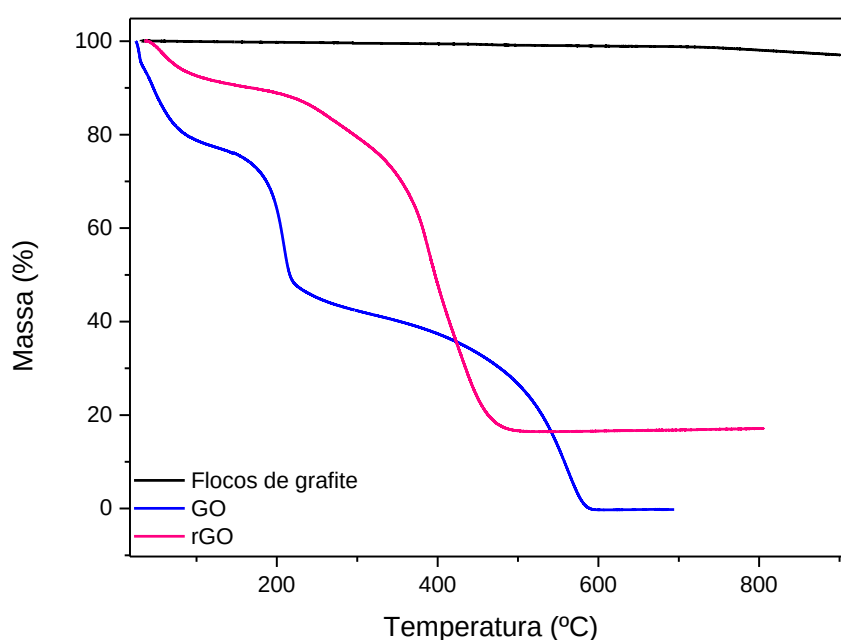
A inserção da platina na estrutura do óxido mudou praticamente todo o perfil em relação aos espectros das amostras de GO puro. É possível observar alguns sinais que possivelmente estão associados a presença de óxidos de platina, como no deslocamento Raman de 630 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , referentes ao PtO e Pt_3O_4 , respectivamente⁸². Como dito anteriormente, no espectro de GO aparecem as bandas típicas de grafeno e quando há a inserção de platina no óxido de grafeno reduzido ocorre o surgimento de uma banda em 1612 cm^{-1} a qual é atribuída à uma característica Raman, ou seja, à dupla ressonância induzida por desordem em materiais carbonáceos, defeitos ou intercalações de átomos⁸³.

Além disso, observa-se o aparecimento de uma banda em 1727 cm^{-1} que provavelmente está associada à adsorção da Pt sobre o grafeno, porém este sinal ainda não foi desvendado. Não foi encontrada nenhuma referência na literatura correspondente ao pico de 1727 cm^{-1} , sugerindo que a mesma está relacionada com os defeitos criados na estrutura do óxido de grafeno reduzido pela inserção dos átomos de platina. Ou seja, as partículas de Pt criaram esses defeitos na estrutura do material, fazendo com que as bandas D e G do GO desaparecessem.

6.6 Análise termogravimétrica (TG – DTG e DTA)

Uma investigação sobre a decomposição dos flocos de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido por análise termogravimétrica (TG) foi realizada. As curvas termogravimétricas das três amostras são mostradas na Figura 22.

Figura 22. Curva termogravimétrica (TG) dos flocos de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.



Os flocos de grafite apresentaram baixíssimas perdas de massa, cerca de 2,77% na faixa de temperatura de 30-900 °C. Ao analisar a curva do GO é possível observar três regiões de perda de massa, ou seja, a primeira na temperatura de aproximadamente 100 °C, relacionada à perda de água da amostra, equivalente a 20% da massa total; a segunda região entre 100-220 °C, relativa à degradação dos grupos oxigenados presentes na estrutura, tais como hidroxilas, carbonilas, carboxilas, etc., representando 30% da massa; já a terceira ocorreu entre 220-530 °C e está associada à combustão dos anéis aromáticos de carbono, com uma perda de massa de aproximadamente 47,5%. Oliveira *et al*⁸⁴ e Mehl *et al*⁸⁵ observaram comportamentos semelhantes em seus trabalhos envolvendo análise térmica do óxido de grafeno. E em relação à curva de rGO é possível observar o desaparecimento da segunda queda relacionada aos grupos oxigenados do GO, observando apenas a

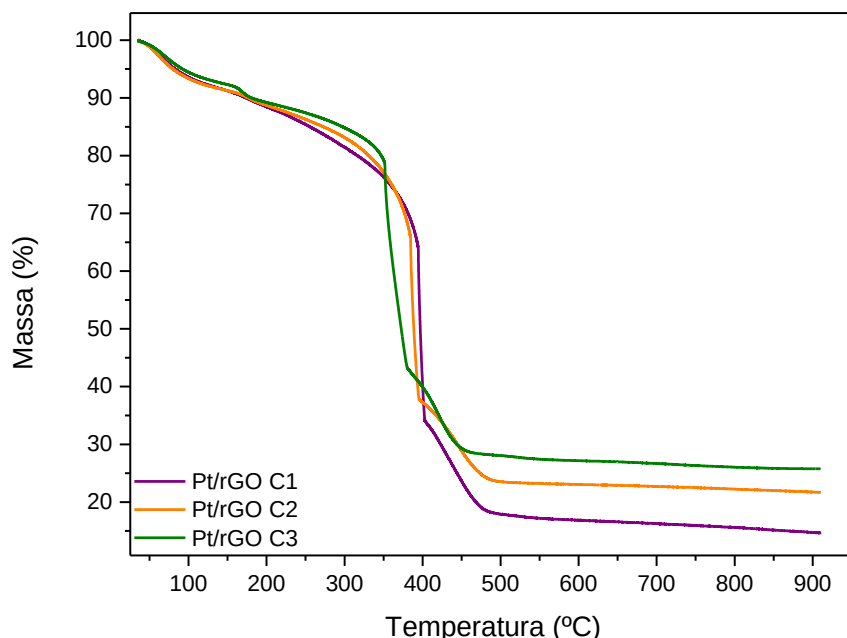
primeira região de perda de massa, em 100 °C, relacionado a água e também a perda associada à combustão dos anéis aromáticos de carbono em torno de 220 °C. É evidente que o etileno glicol conseguiu eficientemente reduzir o GO para rGO, pois não houve a queima dos grupos oxigenados.

As curvas de termogravimetria mostram uma diferença significativa entre as amostras, podendo entender que quanto maior o conteúdo de oxigênio presente na amostra, maior será a facilidade de queima do material, pois materiais com grandes quantidades de oxigênio tendem a queimar em temperaturas menores, ou seja, materiais como óxido de grafeno tem a sua combustão iniciada antes em relação à óxido de grafeno reduzido. Além disso, a técnica termogravimétrica mostra que não foi realizada a remoção total dos grupos oxigenados do GO, pois se todo o conteúdo de óxido fosse removido, observar-se-ia o comportamento da curva semelhante ao grafite puro.

Este estudo demonstra, e corrobora com alguns dados da literatura, que a redução do óxido de grafeno leva o material à uma condição oxidativa mais reduzida, mesmo ainda apresentando grupos oxigenados em sua estrutura. Isso pode ser evidenciado nos dados de TEM e EDX, onde observa-se partículas extremamente bem distribuídas devido a esses grupos oxigenados ancorarem as partículas de platina, verificando uma carga metálica muito próxima à carga nominal de 20% no catalisador Pt/rGO C3.

Ao inserir platina na estrutura do suporte, observou-se que tal processo foi capaz de alterar significativamente a curva termogravimétrica do GO inicial, Figura 23.

Figura 23. Curva termogravimétrica (TG) dos catalisadores Pt/rGO C1, Pt/rGO C2 e Pt/rGO C3.



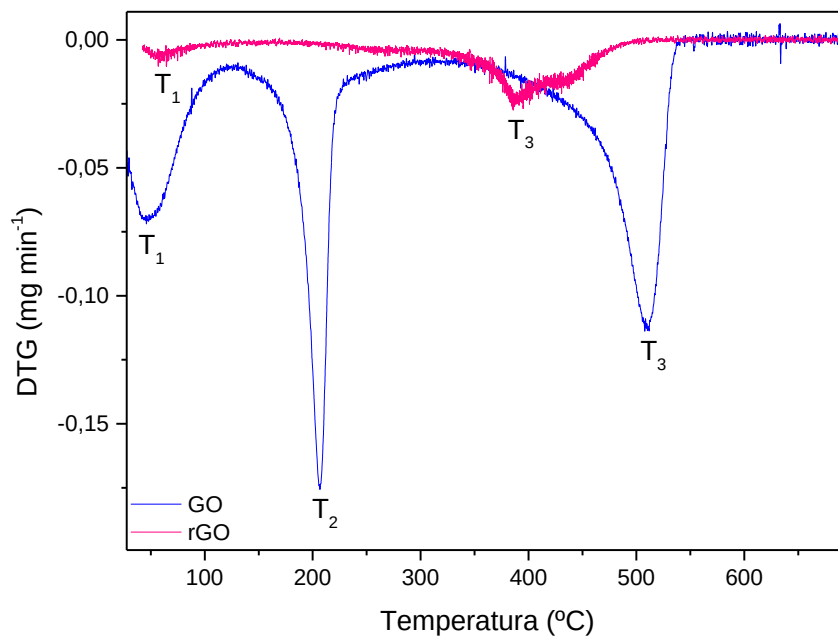
Ao analisar as três curvas, aparentemente, observa-se momentos de perdas de massas semelhantes, a primeiro por volta de 100°C referente a água, o segundo momento na faixa de temperatura de 100-387°C, associado aos anéis aromáticos de carbono e a terceira perda, visível na região entre 377-474°C, relacionado possivelmente à espécies refratárias de carbono.

É possível observar que a perda da massa total do compósito Pt/rGO C3 é menor do que a do Pt/rGO C2, que é menor que a do Pt/rGO C1, restando a porcentagem de 25,8%, 21,7% e 14,5% respectivamente, isso ocorreu devido a incorporação da platina sobre o suporte de óxido de grafeno reduzido em proporções diferentes, ou seja, as porcentagens restantes de cada compósito refere-se a quantidade de platina agregada. A perda da massa total dos compósitos de platina mostrou-se menor quando comparada a de GO, sendo atribuído a diminuição dos grupos funcionais oxigenados, afirmando a redução de GO para rGO. Observou-se também que a massa da amostra de óxido de grafeno não foi totalmente decomposta, restando em torno de 2,5% da massa total, isso pode ter ocorrido em consequência da não combustão completa do grafite e/ou da possibilidade de haver resíduos da síntese na estrutura do material.

Outra questão importante a ser discutida diz respeito à temperatura em que a massa do grafeno, associado à platina, deixa de variar devido a combustão do material, ou seja, enquanto na curva de GO a temperatura varia até aproximadamente 530°C, nas curvas dos compósitos essa temperatura varia entre 457-481°C, podendo sugerir que a platina funciona como catalisador na decomposição térmica do grafeno. Isso também pode ser evidenciado ao analisar a brusca queda da massa dos compósitos entre as temperaturas de 348-402°C.

Os espectros envolvendo as curvas termogravimétrica derivada (DTG) são mostrados nas figuras a seguir. Realizou-se a curva de DTG para obter informações a respeito da quantidade de etapas da decomposição térmica e investigar em quais temperaturas ocorre o início e o término da decomposição de cada substância presente nos materiais analisados⁸⁶. A Figura 24 mostra a DTG do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido e, como previsto pela TGA, é possível observar três curvas referentes às temperaturas de decomposição das substâncias contidas na estrutura da amostra de GO, confirmando a perda de água (T_1), dos grupos funcionais oxigenados (T_2) e dos anéis aromáticos de carbono (T_3). Assim como é possível observar os momentos de perdas do rGO.

Figura 24. Curva termogravimétrica derivada (DTG) do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.



Já nos espectros da curva de DTG dos compósitos de platina, apresentados nas figuras a seguir, 25, 26 e 27, respectivamente, pode-se observar aparentemente três curvas, uma em baixas temperaturas, denominada T₄, referente à perda de água, T₅ em relação a decomposição dos anéis aromáticos de carbono e T₆ associado a queima dos óxidos ligados na platina.

Figura 25. Curva termogravimétrica derivada (DTG) do compósito Pt/rGO C1.

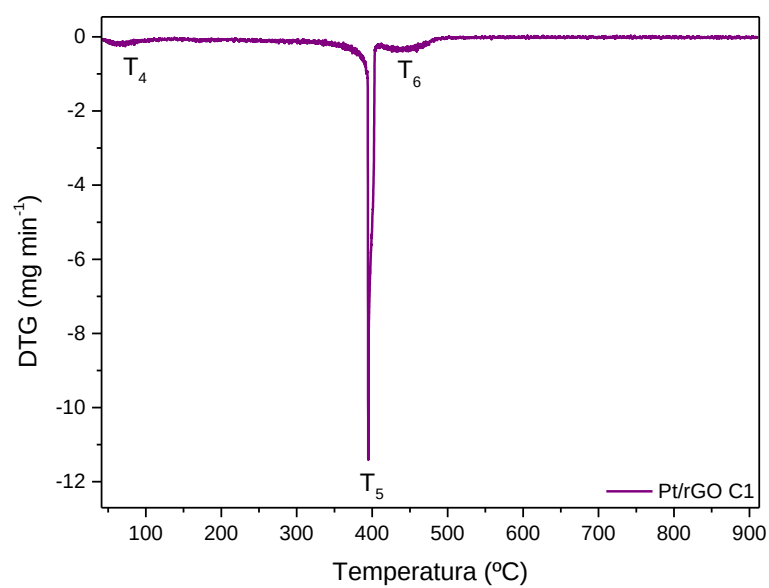


Figura 26. Curva termogravimétrica derivada (DTG) do compósito Pt/rGO C2.

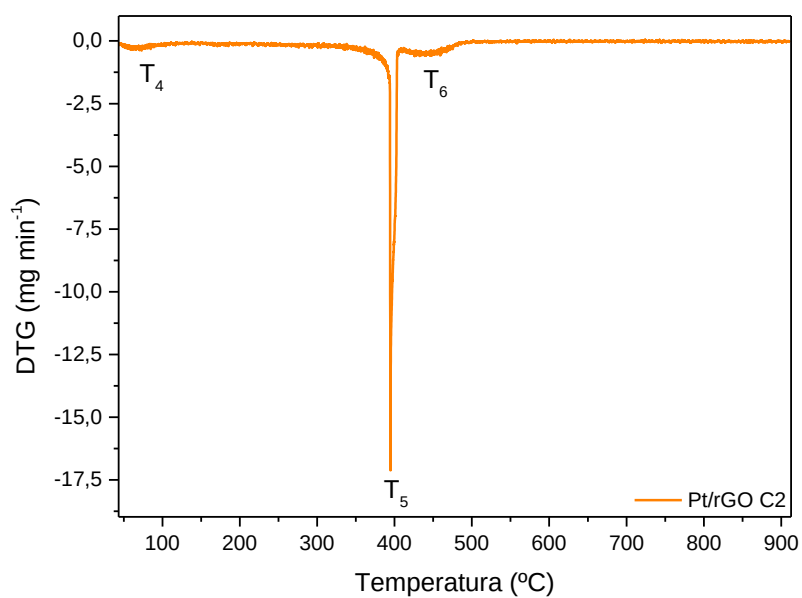
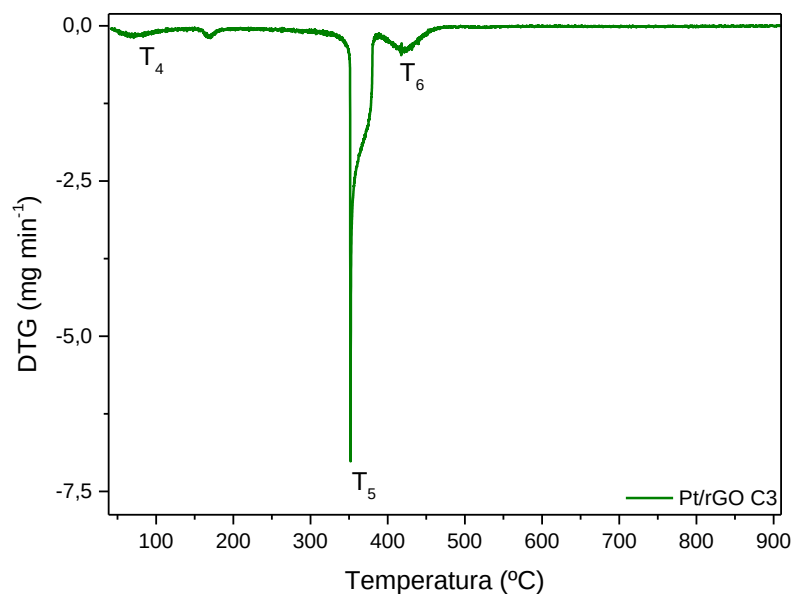
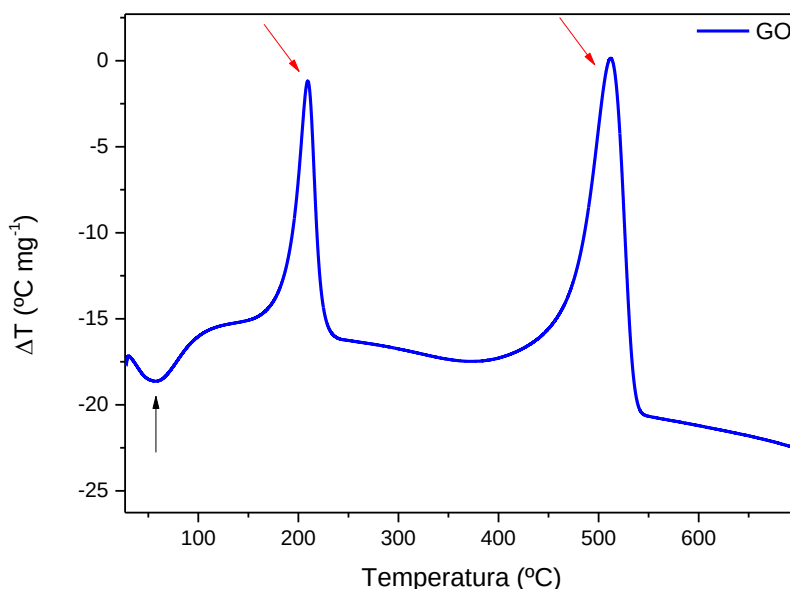


Figura 27. Curva termogravimétrica derivada (DTG) do compósito Pt/rGO C3.



A Figura 28 mostra as curvas da análise térmica diferencial (DTA) do óxido de grafeno. Essa técnica apresenta informações a respeito da diferença de temperatura entre a amostra analisada e um material de referência, que pode ser alumina em pó ou simplesmente o cadinho vazio, em função da temperatura enquanto ambos os cadinhos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A curva do espectro neste tipo de análise indica se ocorreu um fenômeno endotérmico, ou seja, quando a curva apresenta um pico para baixo, e/ou um fenômeno exotérmico, quando apresenta um pico para cima⁸⁷.

Figura 28. Curva da análise térmica diferencial (DTA) do óxido de grafeno.



A DTA relativa ao óxido de grafeno exibiu três curvas, a primeira apresentando um evento endotérmico em aproximadamente 56°C indicado pela seta preta, atribuído a remoção de água fisicamente adsorvida na amostra. E as outras duas curvas, observadas pelas setas vermelhas, indicam fenômenos exotérmicos em virtude do processo de decomposição dos grupos oxigenados e dos anéis aromáticos de carbono liberar calor.

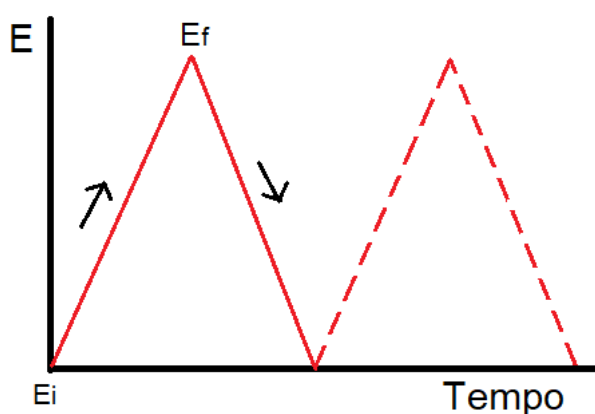
6.8 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, chamadas de voltamogramas, realizadas em uma célula eletroquímica constituída por três eletrodos, que são: eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência.

Em relação a voltametria cíclica, ela é comumente usada para obter informações qualitativas sobre processos eletroquímicos (dependendo do caso, pode fornecer informações quantitativas), além de investigar compostos intermediários para reações de oxirredução. Essa técnica é muito eficiente por fornecer informações sobre a cinética de reações heterogêneas que envolvem transferências de elétrons,

termodinâmica de processo de oxirredução e sobre as reações químicas ligadas a processos de adsorção. Na VC, a direção do potencial é invertida ao final da primeira varredura, assim o perfil de uma varredura completa tem a forma de um triângulo isósceles como é mostrado na Figura 29. Além disso as varreduras podem ser diretas ou inversas e o tempo de um ciclo varia, geralmente, entre 1 milissegundos a 100 segundos⁸⁸.

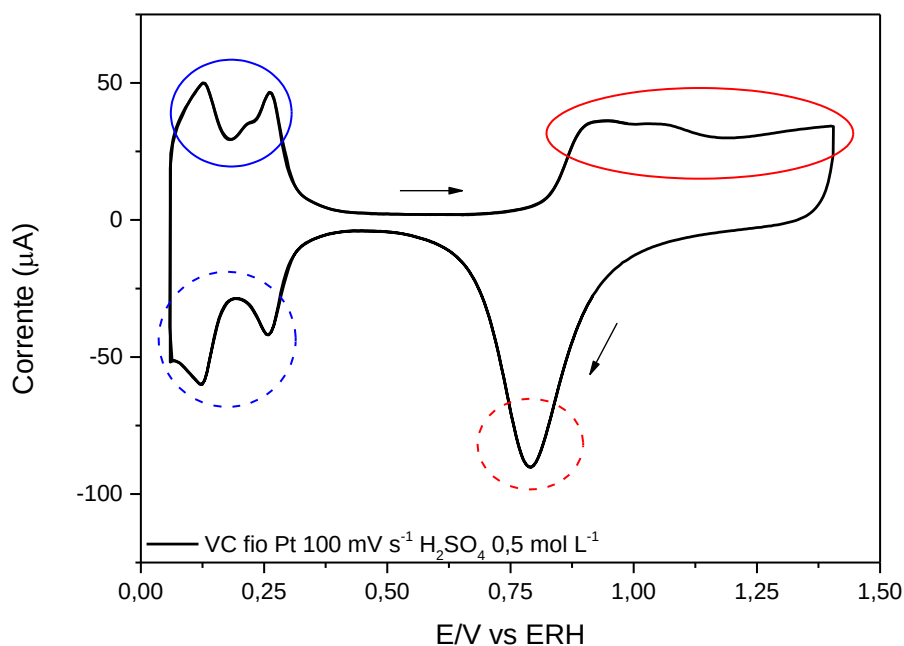
Figura 29. Perfil do sinal de ondulação de uma voltametria cíclica.



Fonte: elaborada pela autora.

Para realizar o estudo voltamétrico com as amostras preparadas, realizou-se primeiramente a voltametria cíclica do fio de platina com a intenção de verificar o potencial do eletrodo de referência. A Figura 30 mostra um voltamograma do fio de platina policristalina, feito pela autora, o qual foi gerado em meio ácido com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e em intervalos de potenciais de 0,05 a 1,4 V. O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atua como força motriz para a reação eletroquímica. Portanto, é o potencial controlado que possibilita as espécies presentes na solução ou a própria superfície de serem oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo. A medida em que o potencial se torna mais negativo, o eletrodo acaba se tornando uma fonte de elétrons favorecendo a redução das espécies na interface solução-eletrodo, já no caso de potenciais mais positivos a oxidação das espécies é favorecida. Desta maneira, quando é realizada a varredura de potencial no sentido negativo denomina-se varredura catódica, enquanto a varredura no sentido positivo chama-se varredura anódica.

Figura 30. Voltamograma do fio de platina.



Analisando o voltamograma, na região entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V tracejada em azul e em correntes negativas, ocorre o processo de adsorção de hidrogênio atômico, que é formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução na varredura catódica, já na mesma região de potencial, porém em correntes positivas, circulada em azul, ocorre a oxidação do hidrogênio adsorvido quando há a varredura anódica. Esses picos reversíveis, na mesma região de potencial, correspondem à adsorção e dessorção de uma monocamada de hidrogênio sobre átomos de platina na superfície do metal, sendo que a proporção atômica é de 1:1, ou seja, um átomo de hidrogênio para cada átomo de platina. A equação 6 mostra a reação de adsorção de hidrogênio sobre a platina, enquanto a equação 7 mostra o processo de dessorção do hidrogênio.



Na região entre 0,4 e 0,8 V, na varredura anódica, o eletrodo se encontra idealmente polarizável, e mesmo tendo um potencial aplicado a ele, não há reação de transferência de carga entre o eletrodo e a solução eletrolítica, então a resposta

voltamétrica nesta região é de uma corrente constante em função do potencial, caracterizando a dupla camada elétrica. Uma terceira região de interesse na voltametria da platina ocorre entre 0,8 e 1,4 V, circulada em vermelho, a qual corresponde ao processo de adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo e a consequente oxidação do metal base, ocorrendo também simultaneamente a dissociação da água a qual é a fonte de oxigênio dos processos. Majoritariamente, formam-se nesta região hidróxidos e óxidos de Pt(II) e Pt(IV).

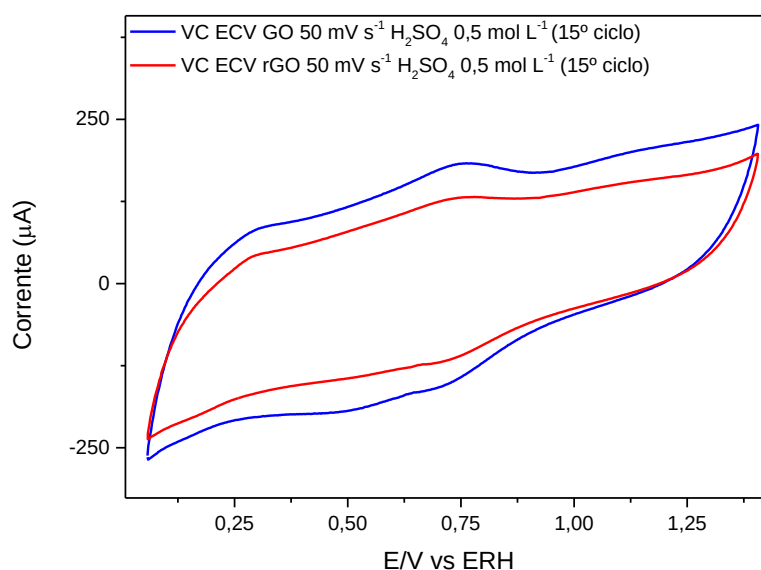
Diferente do processo de adsorção de hidrogênio, os processos que ocorrem na região dos óxidos apresentam considerável irreversibilidade eletroquímica, pois observa-se um deslocamento nos picos de máximo da corrente anódica e da corrente catódica, porém as cargas de oxidação e redução são idênticas.

Por fim, em torno de 0,8 V, e ao final do pico catódico tracejado em vermelho, há a redução das espécies oxigenadas. Por exemplo, a redução do óxido de Pt(II) que pode ser representada pela equação 9, onde observa-se a redução completa da do óxido de Pt(II) à Pt(0)⁸⁹.



Após realizar a voltametria do fio de platina, fez-se as voltametrias cíclicas das amostras preparadas. As figuras 31 e 32 mostram os voltamogramas em meio ácido do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dos catalisadores Pt/rGO C1, Pt/rGO C2 e Pt/rGO C3, respectivamente.

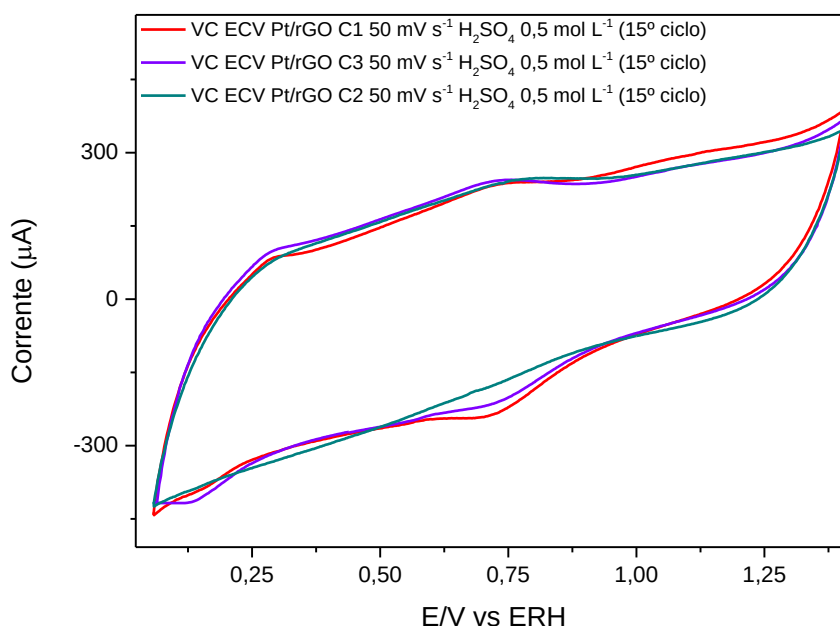
Figura 31. Voltamograma do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.



A Figura 31 exibe as varreduras de potencial nos materiais base, ou seja, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, onde não se observa diferenças significativas entre as duas amostras. O que se pode reparar é que ocorre o carregamento da dupla camada elétrica, no qual o eletrodo se comporta como um elemento de capacitância e não é observado nenhum processo faradaico, que já era de se esperar nestes tipos de materiais e em solução contendo somente ácido. Não há evidência no voltamograma de que os materiais contêm impurezas, pois não se observam sinais eletroquímicos na região de potencial estudada. Nota-se que as correntes capacitivas para o GO são ligeiramente maiores que aquelas observadas para o rGO, o que provavelmente está relacionado com a maior quantidade de espécies oxigenadas presentes no óxido de grafeno, o que se mostra com excelente concordância em relação ao estudo termogravimétrico realizado.

A Figura 32 mostra que os três compósitos de platina apresentaram curvas voltamétricas semelhantes entre si e com pouca diferença em relação ao suporte de grafeno reduzido.

Figura 32. Voltamograma dos catalisadores Pt/rGO C1, Pt/rGO C2 e Pt/rGO C3.



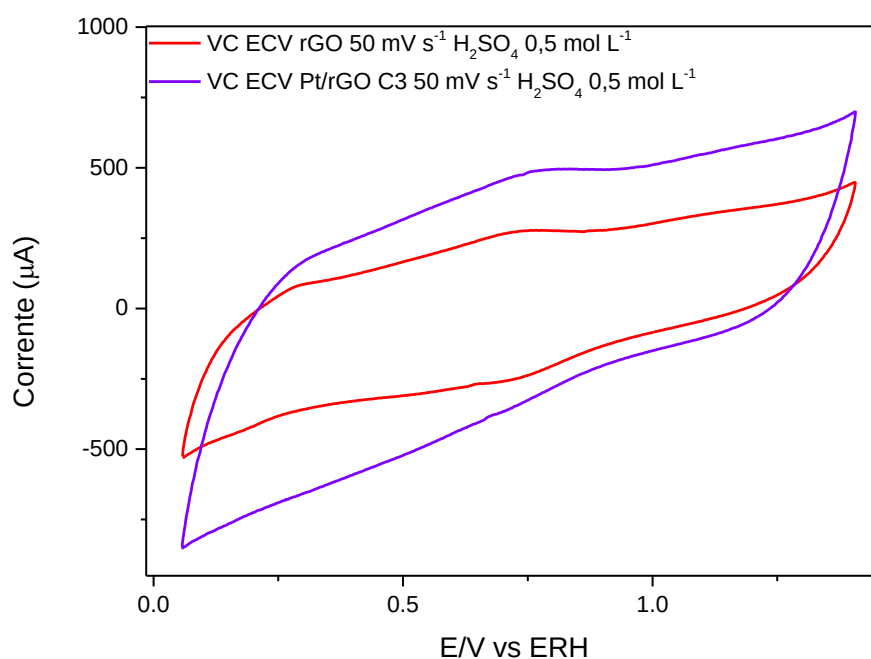
Apesar dos resultados de EDX, TEM e da análise de TGA demonstrarem a presença de Pt ancorada no suporte, os voltamogramas em meio ácido não apresentam as regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio e a região de oxidação e redução da superfície de platina. Esse resultado corrobora com fato de que partículas de tamanho muito pequeno (em torno de 1,5 nm) possuem a maioria de seus átomos na superfície, o que não permite a formação dos domínios cristalográficos no seio das partículas, que responsáveis pela exposição dos planos de baixos índices de Miller na superfície que conferem o perfil dos picos característicos na região de H no voltamograma da Pt.

Por outro lado, não se observam os processos de oxidação e redução da Pt nos catalisadores avaliados. Acredita-se que, pelo fato das nanopartículas de Pt serem muito pequenas, já se encontram oxidadas como é esperado para materiais com grande área de superfície mesmo se tratando de espécies metálicas mais nobres. Estudos anteriores realizados pelo Grupo com catalisadores à base de Pt revelam que a quantidade de Pt na forma oxidada analisada por XPS é consideravelmente grande em comparação à forma metálica reduzida^{73,90,91}. Assim, acredita-se que há forte evidência de que as nanopartículas de tamanho muito reduzido permanecem na forma oxidada mesmo em potenciais bastante negativos (entre 0,4 e 0,05 V), em uma região

onde espera-se que a fase estivesse reduzida. Essa hipótese é reforçada pelo fato de os voltamogramas apresentarem apenas correntes capacitivas na região dos óxidos. Ou seja, se a varredura catódica fosse capaz de reduzir as espécies oxidadas de Pt em baixos potenciais, deveria ser possível observar as correntes de oxidação da superfície quando a varredura é revertida no sentido anódico e os potenciais atingem valores maiores que 0,8 V. Acredita-se que esse comportamento que destoa daquele observado para materiais extensos é resultado dos conhecidos efeitos de diminuição de tamanho que conferem propriedades distintas e não usuais aos materiais de dimensões nanométricas como está largamente descrito na literatura⁹².

A Figura 33 mostra uma comparação entre as voltametrias em meios ácido para o grafeno reduzido e o catalisador modificado com Pt (Pt/rGO C3).

Figura 33. Comparação entre a voltametria cíclica do suporte de grafeno e do catalisador modificado com platina Pt/rGO C3.



O dado revela que as duas superfícies apresentam uma resposta eletroquímica muito semelhante e que o material modificado com Pt não apresenta os processos característicos da região de H e de óxidos como discutido anteriormente. É interessante destacar que a modificação da superfície com a platina confere maior carga capacitiva (maiores correntes) ao material o que fortalece a hipótese de que a

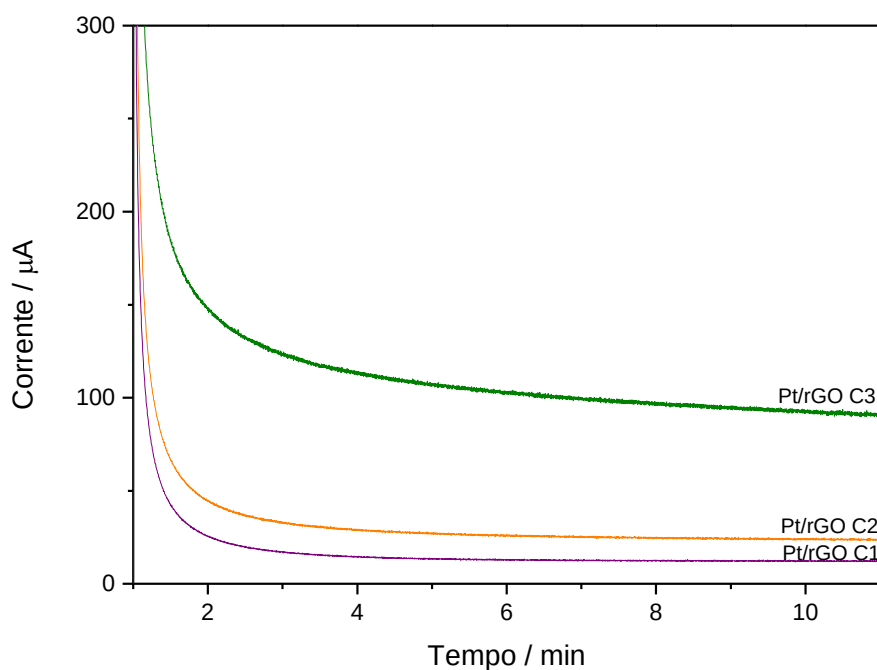
Pt permanece oxidada em todo o intervalo de potencial investigado. Finalmente, acredita-se que este material apresenta características distintas de materiais à base de Pt usualmente investigados o que oferece abertura para o estudo de diversas reações sobre óxido de Pt em baixos potenciais.

6.9 Cronoamperometria

A técnica de cronoamperometria envolve estudar a avaliação da atividade catalítica dos materiais frente a uma determinada reação. A Figura 34 mostra as curvas cronoamperométricas dos três catalisadores estudados neste trabalho.

Como esperado, as correntes dos catalisadores apresentaram-se relativamente baixas pois a oxidação de metanol sobre platina é uma reação já conhecida por ser extremamente lenta, e ocorre o processo de envenenamento do catalisador.

Figura 34. Cronoamperometrias de oxidação de metanol dos catalisadores Pt/rGO C1, Pt/rGO C2 e Pt/rGO C3. Salto potencioestático de 0,05 V a 0,7 V em solução de metanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.



As curvas dos diferentes materiais apresentaram correntes distintas devido as diferenças nas quantidades de platina. O catalisador Pt/rGO C3 apresentou maior valor de corrente que os demais, e assim sucessivamente com Pt/rGO C2 e por último Pt/rGO C1, corroborando o fato de Pt/rGO C3 exibir maior quantidade de platina suportada em óxido de grafeno reduzido, assim como Pt/rGO C2 ter maior quantidade do metal em relação a Pt/rGO C1 e menor quantidade quando comparado a Pt/rGO C3. Pretende-se investigar em trabalhos outros processos catalíticos de interesse ambiental.

7 CONCLUSÃO

Esta dissertação de mestrado assumiu como objetivo compreender como as diferentes rotas sintéticas de produção dos catalisadores influenciam na ancoragem da platina sobre o suporte de grafeno.

- Foi investigado diferentes métodos de síntese de compósitos de platina e observou, pela técnica de EDX, que a rota sintética que gerou Pt/rGO C3 foi o mais eficaz em relação à agregação da platina na estrutura do óxido de grafeno reduzido com uma porcentagem de 19,71% do metal, seguido do método que produziu o catalisador Pt/rGO C2 com 10,51% de platina agregada no suporte, e por fim o procedimento experimental menos eficiente que gerou Pt/rGO C1 com uma quantidade de 6,47% em massa da platina sobre rGO. Técnica de rota sintética bastante promissora na produção de partículas pequenas ou clusters, e pode ser melhorada para produzir estruturas menores para modificação do grafeno.

- As técnicas de MEV-FEG e MET exibiram a presença de partículas muito pequenas de platina, na escala de aproximadamente 1,5 nm, concluindo que o material preparado apresenta boa distribuição do metal sobre o suporte, afirmação esta que também pode ser vista pela técnica de voltametria cíclica (VC), onde os pequenos sinais apresentados nos voltamogramas dizem a respeito do tamanho minúsculo que as partículas de platina exibiram.

- Por meio da análise termogravimétrica foi possível concluir que a perda da massa total dos catalisadores foi menor que a do GO, evidenciando a remoção eficiente dos grupos oxigenados por etileno glicol. Além disso, conclui-se também que a platina serviu como catalisador no processo de decomposição do material, e que os três catalisadores apresentaram perfis semelhantes de decomposição, diferenciando-se na porcentagem final de cada catalisador.

- Há fortes evidências que a platina foi ancorada em óxidos, o que pode ser visto por Raman pelo deslocamento das bandas características do suporte.

- As estruturas de platina geradas são provavelmente muito refratárias, de modo que supostamente permanece na forma oxidada mesmo em potenciais negativos. Se essa hipótese for comprovada, abre a possibilidade de estudo de muitas reações sobre o óxido de platina e não sobre platina metálica.

8 REFERÊNCIAS

- 1 GOLDEMBERG, J.; VILLANUEVA, L. D. **Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento**. Edusp. São Paulo, 2003.
- 2 MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 9th ed. Boca Raton: CRC Press, p. 753, 2010.
- 3 KOPER, M. **Fuel cell catalysis: a surface science approach**. Hoboken: Wiley, p. 697, ISBN 9780470131169, 2009.
- 4 WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARD, M. Tecnologia de células a combustível. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538-545, 2000.
- 5 RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement**. San Diego: Academic Press, p. 776, 1997.
- 6 AMBROSI, A. *et al.* Electrochemistry of Graphene and Related Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 7150-7188, 2014.
- 7 PÉREZ-RODRÍGUES, S.; PASTOR, E.; LÁZARO, M. J. Electrochemical behavior of the carbono Vulcan XC-72R: Influence of the surface Chemistry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 7911-7922, 2018.
- 8 ABDEL HAMEED, R. M.; MEDANY, S. S. Improved electrocatalytic kinetics of nickel hydroxide nanoparticles on Vulcan XC-72R carbono black towards alkaline urea oxidation reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 3636-3648, 2019.
- 9 DUTEANU, N. *et al.* Effect of chemically modified Vulcan XC-72R on the performance of air-breathing cathode in a single-chamber microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5250-5255, 2010.
- 10 VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismo de produção e potenciais de aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016.
- 11 BORDONI, B. C. **Estudo de catálise de grafeno, para degradação de fenol produzidos em refinarias**. 45f. Monografia (bacharelado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2014.
- 12 NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- 13 **Grafeno**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/grafeno/>>. Acesso em: 02 abril 2019.

- 14 JESUS, K. A.; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. C. **Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas**. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/rqi/2012/737/RQI-737-pagina14-Grafeno-Aplicacoes-e-Tendencias-Tecnologicas.pdf>>. Acesso em: 13 abril 2018.
- 15 MEHL, H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução de grafite. **Quim. Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.
- 16 SALGADO, J. R. C.; TURETA, V. F. **Síntese de grafeno para ser utilizado com suporte em catalizadores para as reações em células a combustível**. Disponível em: <https://dspace.unila.edu.br/bitstream/handle/123456789/1347/EICTI%202016_274-278.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 17 abril 2018.
- 17 **Grafeno**. Disponível em: <<https://www.emsintese.com.br/2010/grafeno-com-acrilico-ou-acucar>>. Acesso em: 02 maio 2018.
- 18 ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis. **Quim. Nova**, v. 36, p. 1533-1539, 2013.
- 19 KASSAEE, M. Z.; MOTAMED, E.; MAJDI, M. Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide/polystyrene: Fabrication and characterization of a promising nanocomposite. **Chem. Eng. J.**, v. 172, p. 540-549, 2011.
- 20 SMITH, A. T. *et al.* Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, p. 31-74, 2019.
- 21 KASSAEE, M. Z.; MOTAMED, E.; MAJDI, M. Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide/polystyrene: Fabrication and characterization of a promising nanocomposite. **Chem. Eng. J.**, v. 172, p. 540-549, 2011.
- 22 LOH, K. P.; BAO, Q.; EDA, G.; CHHOWALLA, M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature Chemistry**, v. 2, p. 1015-1024, 2010.
- 23 **A ligação cruzada de óxido de grafeno e quitosana para formar membranas de tratamento de água escaláveis** – Figura Científica na ResearchGate. Disponível em: <https://www.researchgate.net/Chemical-Structure-of-Graphene-Oxide_fig1_316846322>. Acesso em: 02 maio 2018.
- 24 MARCANO, D. C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. **ACS nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.
- 25 RANJAN, P. *et al.* A low-cost non-explosive synthesis of graphene oxide for scalable applications. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 2018.

- 26 RANJAN, P. *et al.* **Supplementary material: A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications**. Disponível em: <https://static-content.springer.com/esm/art%3A10.1038%2Fs41598-018-30613-4/MediaObjects/41598_2018_30613_MOESM1_ESM.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2019.
- 27 **Improved Synthesis of Graphene Oxide**. Texas: Rice University, 2011. 4 minutos. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=sTooYDp1KD4>>. Acesso em: 10 fev. 2019.
- 28 WANG, J.; SALIHI, E. C.; SILLER, L. Green reduction of graphene oxide using alanine. **Materials Science and Engineering**, v. 72, p. 1-6, 2017.
- 29 DREYER, D. R. *et al.* The Chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.
- 30 CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014.
- 31 LI, C.; SHI, G. Three-dimensional graphene architectures. **Nanoscale**, v. 4, n. 18, p. 5549-5563, 2012.
- 32 STANKOVICH, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated grafite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.
- 33 DE SILVA, K. K. H.; HUANG, H. H.; YOSHIMURA, M. Progresso of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 338-346, 2018.
- 34 DUA, V. *et al.* All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 2154-2157, 2010.
- 35 DING, H. *et al.* Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO-TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell. **Thin Solid Films**, v. 584, p. 29-36, 2015.
- 36 LI, J. *et al.* Flexible graphene fibers prepared by chemical reduction-induced self-assembly. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, p. 6359-6362, 2014.
- 37 TAVAKOLI, F. *et al.* Green synthesis and characterization of graphene nanosheets. **Materials Research Bulletin**, v. 63, p. 51-57, 2015.
- 38 DE SILVA, K. K. H. *et al.* Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. **Carbon**, v. 119, p. 190-199, 2017.
- 39 QAZZAZIE, D. *et al.* Nanofios de platina ancorados em nanopartículas de platina com suporte de grafeno como um eletrocatalisador altamente ativo para a oxidação da glicose para aplicações em células a combustível. **Nanoscale**, v. 9, n. 19, p. 6436-6447, 2013.

- 40 SEN, F. G.; QI, Y.; ALPAS, A. T. Ancoragem de platina em grafeno usando adátomos metálicos: os primeiros princípios de investigação. **Journal of physics: condensed matter**, v. 24, 2012.
- 41 LI, D. *et al.* Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation. **Carbon**, v. 115, p. 649-658, 2017.
- 42 SHENG, Z. H. *et al.* Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis. **ACS Nano**, v. 5, p. 4350-4358, 2011.
- 43 ZHENG, Y. *et al.* Two-step boron and nitrogen doping in graphene for enhanced synergistic catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, p. 3110-3116, 2013.
- 44 LI, Z. *et al.* Low content Pt nanoparticles anchored on N-doped reduced graphene oxide with high and stable electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.
- 45 LI, X. J. *et al.* Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphene with Urea. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 25, n. 3, p. 325-329, 2012.
- 46 CHAVES, J. A. P. *et al.* Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de grafite modificados com ftalocianina tetracarboxilada de ferro. **Ecl. Quím.**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 9-20, 2003.
- 47 TICIANELLI, E. A. *et al.* Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Quim. Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- 48 LEMES, Giovanni. *et al.* Catalisadores de grafeno dopado com N com alta concentração de nitrogênio para a reação de redução de oxigênio. **Journal of Power Sources**, v. 438, 2019.
- 49 Z. Yu, J. Piao , Z. Liang. Síntese de catalisador de carbono mesoporoso dopado com nitrogênio 2D para reação de redução de oxigênio. **Materiais**, v. 10, p. 1 – 10, 2017.
- 50 B. Zheng, J. Wang, F. Wang, X. Xia. Síntese de grafeno dopado com nitrogênio com alta atividade eletrocatalítica em direção à reação de redução de oxigênio. **Electrochem. Comum**, v. 28, p. 24 – 26, 2013.
- 51 NUNES, F. S. *et al.* Fixação de nitrogênio: estrutura, função, e modelagem bioinorgânica das nitrogenases. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, p. 872-879, 2003.
- 52 RIBEIRO, D. Processo de Haber-Bosch. **Ciência Elementar**, v. 1, n.1, 2013.
- 53 CANTER, L. W. Nitrates in groundwater. **Boca Raton: CRC Lewis**, p. 263, 1997.

- 54 MOORCROFT, M. J.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. **Talanta**, v. 54, n. 5, p. 785-803, 2001.
- 55 XIE, Juan. *et al.* Informações computacionais sobre a reação de redução de nitrogênio catalisada por grafeno dopado com metal de transição: investigações comparativas. **Materials Chemistry and Physics**, v. 243, 2020.
- 56 YANG, Yulu. *et al.* Grafeno incorporado de complexo de metal-dinitrogênio de transição para reação de redução de nitrogênio. **The European Society Journal for Catalysis**, v. 11, p. 2821 – 2827, 2019.
- 57 GASCHO, J. L. S. *et al.* Graphene Oxide Films Obtained by Vacuum Filtration: X-Ray Diffraction Evidence of Crystalline Reorganization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, p. 1-12, 2019.
- 58 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001.
- 59 ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. **International Journal of hydrogen Energy**, v. 42, p. 10142-10157, 2017.
- 60 RUIZ-CAMACHO, B. *et al.* Pt supported on mesoporous material for methanol and ethanol oxidation in alkaline medium. **International Journal of hydrogen Energy**, 2019.
- 61 OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZÁLEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 55-62, 2003.
- 62 GASCHO, J. L. S. *et al.* Graphene Oxide Films Obtained by Vacuum Filtration: X-Ray Diffraction Evidence of Crystalline Reorganization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, p. 1-12, 2019.
- 63 OLIVEIRA NETO, O. *et al.* Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh preparados pelo método de redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2006.
- 64 HACK, R. *et al.* Caracterização de nanofolhas de grafeno obtidas por um método modificado de Hummers. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.
- 65 GONZÁLEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- 66 CHOI, J. H. *et al.* Methanol oxidation on Pt/Ru, Pt/Ni and Pt/Ru/Ni anode electrocatalysts at different temperatures for DMFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 7, p. A973-A978, 2003.
- 67 CHOI, J. H. *et al.* Methanol electrooxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2-3, p. 787-790, 2004.

- 68 LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. Estudo do efeito de tratamento térmico em catalisadores de Pt/Ru/C frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 2007.
- 69 JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The glycerin Glut: Options for the Value-added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. **Environmental Progress**, v. 26, n. 4, p. 338-348, 2007.
- 70 SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUNTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 93, p. 354–362, 2010.
- 71 WANGA, Z. X.; ZHUGE, J.; FANGA, H.; PRIOR, B. A. Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**. v. 19, p. 201–223, 2001.
- 72 TERRONI, H. C. *et al.* Liofilização. **Revista Científica UNILAGO**, p. 271-284. Disponível em: <<http://www.unilago.edu.br/revista/edicaoanterior/Sumario/2013/downloads/2013/LIOFILIZA%C3%87%C3%83O.pdf>>. Acesso em: 10 abril 2019.
- 73 GODOY, D. R. M. **Estudo das reações de oxidação de metanol e etanol sobre catalisadores bimetálicos suportados preparados por métodos coloidais**. 2011. 142 f. Tese (doutorado em Química). Universidade Estadual Paulisa, São Paulo, 2011.
- 74 SANTIAGO, E. I. *et al.* Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 3146-3151, 2007.
- 75 GASCHO, J. L. S. *et al.* Graphene Oxide Films Obtained by Vacuum Filtration: X-Ray Diffraction Evidence of Crystalline Reorganization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, p. 1-12, 2019.
- 76 HACK, R. *et al.* Caracterização de nanofolhas de grafeno obtidas por um método modificado de Hummers. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.
- 77 VENUGOPAL, G. *et al.* An investigation of the electrical transport properties of graphene oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 29-33, 2012.
- 78 SOME, S. *et al.* High-Quality Reduced Graphene Oxide by a Dual-Function Chemical Reduction and Healing Process. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1929, 2013.
- 79 ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis. **Quim. Nova**, v. 36, p. 1533-1539, 2013.
- 80 JABBAR, A. *et al.* Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings: effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance. **RSC Advances**, v. 7, p. 31100-31109, 2017.

- 81 YASIN, G. *et al.* Exploring the nickel-graphene nanocomposite coatings for superior corrosion resistance: manipulating the effect of deposition current density on its morphology, mechanical properties, and erosion-corrosion performance. **Advanced Engineering Materials**, 2018.
- 82 SUGIMURA, F. *et al.* In-situ observation of Pt oxides on the low index planes of Pt with surface enhanced Raman spectroscopy. *The Royal Society of Chemistry*, v. 19, n. 40, p. 27570-27579, 2013.
- 83 TIAN, Z. *et al.* Nitrogen- and oxygen-functionalized carbon nanotubes supported Pt-based catalyst for the selective hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 506, p. 134-142, 2015.
- 84 OLIVEIRA, M. *et al.* Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial. **Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada**, v. 3, n. 6, 2018.
- 85 MEHL, H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.
- 86 Como interpretar curvas de TGA e DSC. Disponível em: <<http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>>. Acesso em: 10 ago. 2019.
- 87 NASCIMENTO, E. S.; DA SILVA, M. G. Técnicas de análise térmica diferencial. Disponível em: <<https://www.doccity.com/pt/dta-4/4790787/>>. Acesso em: 10 ago. 2019.
- 88 PACHECO, W. F. *et al.* Voltametria. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, 2013.
- 89 SANTOS, V. P.; FILHO, G. T. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalizados Pt (111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, 2001.
- 90 GODOY, D. R. M. **Estudo das propriedades de eletrocatalisadores de Pt-Ru nanoparticulados preparados via microemulsão para oxidação de metanol**. 2007. 66 f. Dissertação (mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2007.
- 91 OLIVEIRA, L. A. C. **Estudo da eletro-oxidação de glicerol sobre platina nanoestruturada em suportes híbridos de carbono-óxido**. Araraquara: Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Instituto de Química, 2017.
- 92 TOMA, H. E. *Nanotecnologia Molecular – Materiais e Dispositivos*. 1 ed. Blucher, 2019.