

Utilização de catalisadores de Pt e Ni suportados em óxido de grafeno reduzido na oxidação do tolueno

Aron S. T. Rodrigues², Laise F do Couto¹, Maiara S. Ferreira¹, Andressa A. A. da Silva¹, Leandro V. Pontual¹, Yutao Xing¹, Flávio C. Colman³, Martin Schmal² e Rita de C. Colman^{1*}

¹ Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo

² Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química

³ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Mecânica

* ritacolman@id.uff.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente estudo teve por objetivo sintetizar óxido de grafeno reduzido (OGR) a partir do grafite pelo método de Hummers com subsequente processo de expansão e redução térmica. A impregnação úmida foi adotada como método para adição dos metais (platina e níquel) ao suporte. As caracterizações evidenciaram a formação de um material com características heterogêneas, com a morfologia base do suporte sendo mantida na estrutura de ambos os catalisadores. Os testes catalíticos foram realizados a 200, 300 e 400°C e com relação a eliminação do tolueno, o catalisador 1Pt/OGR apresentou melhor desempenho eliminando 99% do tolueno enquanto o 10Ni/OGR eliminou 55%.

Palavras-chave: COV, tolueno, Pt/OGR, Ni/OGR

ABSTRACT - The present study aimed to synthesize reduced graphene oxide (RGO) from graphite by the Hummers method with subsequent thermal expansion and reduction processes. Wet impregnation was adopted as the method for adding metals (platinum and nickel) to the support. The characterizations showed the formation of a material with heterogeneous characteristics, with the base morphology of the support being maintained in the structure of both catalysts. The catalytic tests were performed at 200, 300 and 400°C and regarding the elimination of toluene, the Pt/RGO catalyst presented the best performance, eliminating 99% of the toluene while the Ni/RGO eliminated 55%.

Keywords: VOC, toluene, Pt/OGR, Ni/OGR

Introdução

A preocupação com os impactos provenientes da poluição ambiental foi crescendo ao longo do século XX, especialmente ao se deparar com grandes desastres com impactos diretos na atmosfera. Em 1930, a região do vale de Meuse, Bélgica, foi encoberta por um período de cinco dias por uma neblina de poluição que causou a morte de mais de 60 pessoas (1). Em 1952 em Londres, uma densa neblina de poluição cobriu a região resultando em, aproximadamente, 4500 mortes ao final do episódio (2).

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são uma categoria de poluentes atmosféricos que causam grande preocupação. Por causa de sua elevada pressão de vapor, os COVs evaporam de maneira rápida, espalhando-se por extensas regiões, contribuindo para a poluição da água, do solo e do ar (3).

Diante deste cenário, o desenvolvimento de tecnologias de eliminação de poluentes é muito importante, sendo um caminho que desperta muito interesse dos pesquisadores (3-5). Uma alternativa que se destaca de forma promissora é a

oxidação catalítica. Este método utiliza um catalisador em presença de oxigênio para oxidar o COV produzindo água e CO₂ (4), possuindo como pilares fundamentais a viabilidade econômica e a remoção eficiente de COVs. No entanto, devido à grande variedade de COVs, este método esbarra em um obstáculo muito importante: o desenvolvimento e a seleção dos melhores catalisadores diante de uma variedade de COVs existentes (4).

Diferente dos processos de absorção e de condensação, que transferem o poluente de uma fase para outra, a oxidação catalítica tem como foco a eliminação dos COVs, em um intervalo de temperatura bem inferior ao da combustão térmica. A utilização de um intervalo de temperatura menor faz com que haja a diminuição na quantidade necessária de combustível e, por consequência, uma economia de energia (5).

Diversos estudos já foram conduzidos com o objetivo de avaliar a reação de decomposição destes compostos: tolueno (6, 7), propeno (8), benzeno (9, 10), propan-2-ol (11) e metano (12) são exemplos de COVs cuja remoção foi avaliada por meio da oxidação catalítica.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo sintetizar óxido de grafeno reduzido (OGR) a partir do grafite utilizando o método de Hummers modificado (13) e utilizá-lo como suporte para catalisadores de níquel e platina altamente dispersos na reação de oxidação catalítica do tolueno.

Experimental

Síntese do óxido de grafeno reduzido (OGR) e catalisadores.

O óxido de grafeno reduzido foi sintetizado em duas etapas: primeiro, a síntese do óxido de grafeno a partir do grafite, utilizando a variação do método de Hummers (13); depois, a expansão térmica do óxido de grafeno em óxido de grafeno reduzido.

Os catalisadores 1Pt/OGR e 10Ni/OGR foram preparados pelo método de impregnação úmida, de modo a obter 1% (m/m) de platina e 10% (m/m) de níquel em OGR. Posteriormente, foi feita uma secagem em estufa a 90°C por 24 h e calcinação sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min) a 500°C para o Pt/OGR e 300°C para o Ni/OGR por 5h.

Caracterização do suporte e catalisadores.

As análises de difração de raios X (DRX) foram obtidas em difratômetro Rigaku Miniflex II com CuK α ($\lambda = 1,540$ Å, 30 kV, 15 mA). A faixa 2 θ utilizada foi entre 5 e 80°, utilizando uma velocidade de varredura de 0,05° e um tempo de varredura de 1s passo⁻¹. A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro Raman Witec – Alpha 300 ($\lambda = 532$ nm). As análises de transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) foi registrada em um espectrofotômetro Thermo Nicolet FTIR iS50 - equipado com um ATR integrado (cristal de diamante) na faixa entre 4000 e 600 cm⁻¹. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando o equipamento JEOL JSM 7100F.

Testes catalíticos.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro sob pressão atmosférica. Inicialmente, as amostras foram reduzidas em H₂ (30 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 400 °C para o 1Pt/OGR e 500°C para o 10Ni/OGR e mantidas nesta temperatura por 1 h. Na sequência, os catalisadores foram avaliados por 12h nas temperaturas de 200, 300 e 400 °C com uma mistura (20% O₂, 1000 ppm de tolueno e hélio), com vazão de 150 mL/min. Os produtos foram analisados em cromatógrafo Agilent 7890A, equipado FID e TCD, usando uma coluna Porapak N.

Resultados e Discussão

Os perfis de DRX obtidos para os catalisadores podem ser visualizados na Figura 1.

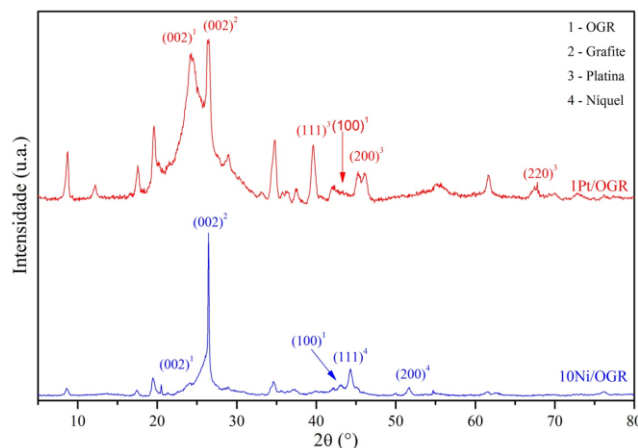


Figura 1. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores 1Pt/OGR e 10Ni/OGR.

O perfil do catalisador 1Pt/OGR apresentou os picos referentes ao grafite em $2\theta = 26,30$, ao OGR em $2\theta = 24,05$ e $43,10$ e a platina em $2\theta = 39,7$ (1 1 1), $46,8$ (2 0 0) e $67,2$ (2 2 0). O catalisador 10Ni/OGR apresentou os mesmos picos para o grafite e o OGR e também os picos referentes ao níquel em $2\theta = 22,4$ (1 1 1) e $51,8$ (2 0 0). Comparando os perfis dos catalisadores com os perfis do OG e do OGR (não apresentados), foi possível observar a mudança no perfil da estrutura do material após a impregnação através da manutenção dos picos referentes às amostras de grafite e OGR, assim como o aparecimento dos picos referentes aos respectivos metais. Adicionalmente, observou-se que o pico referente ao OGR ficou mais intenso.

A Figura 2 apresenta os perfis de espectroscopia Raman do OG e OGR e a Figura 3 dos catalisadores sintetizados.

A análise dos perfis apresentados na Figura 3 pelos catalisadores traz novamente a presença das bandas D e G, como na Figura 2. A manutenção das bandas D e G após o procedimento de impregnação implica, no caso da banda D, na permanência dos defeitos presentes na estrutura após a adição dos metais, e, no caso da banda G, a conservação das ligações C=C na estrutura do suporte dos catalisadores formado.

Ao comparar o valor dos picos apresentados pela banda G foi possível observar um discreto deslocamento dos picos em cada etapa da síntese. Partindo do deslocamento do grafite (1585 cm⁻¹) observou-se que este deslocamento passou para um valor mais alto no caso do OG (1602 cm⁻¹) e depois foi se deslocando para valores mais baixos no decorrer das etapas subsequentes.

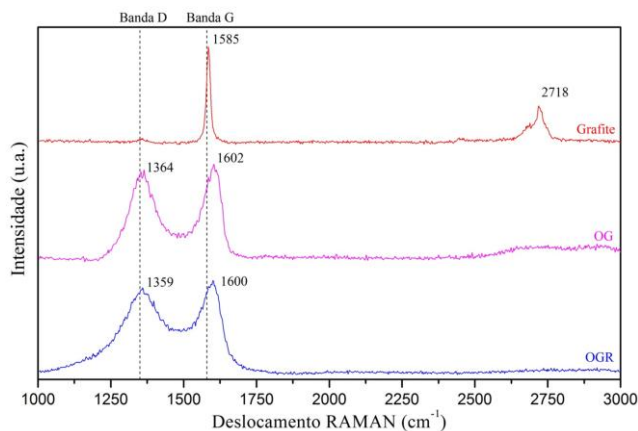


Figura 2. Espectros Raman do grafite, OG e OGR.

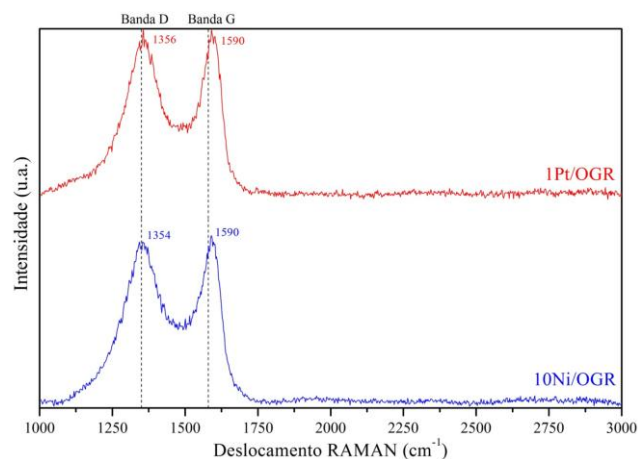


Figura 3. Espectros Raman dos catalisadores 1Pt/OGR e 10Ni/OGR.

Pelos resultados apresentados neste trabalho, foi possível verificar o comportamento já descrito na literatura (6, 7, 14), mostrando assim que houve uma reestruturação de ligações do tipo sp^2 durante o processo de redução do OG e também durante o procedimento de impregnação do material.

As análises de MEV foram utilizadas para avaliar a morfologia das estruturas estudadas. Nas Figuras 4 (a), (b) e (c) são apresentadas as imagens de MEV obtidas para o suporte OGR e para os catalisadores. Por meio da imagem obtida para o catalisador de 1Pt (Figura 4b), foi possível observar, ao fundo, uma superfície enrugada bem semelhante à apresentada pelo suporte individualmente (Figura 4a). Adicionalmente, foi possível observar uma partícula esférica suportada na folha do OGR, indicando se tratar de uma partícula de platina.

No caso do catalisador 10Ni/OGR (Figura 4c), observa-se novamente que a morfologia base do suporte se manteve presente na estrutura. No entanto, ao avaliar esta micrografia, foi possível observar que, ao contrário do

catalisador 1Pt/OGR que apresentou uma grande partícula sobre a folha de OGR, a amostra de níquel possui pequenos grãos dispersos ao longo da folha de suporte, indicando assim que houve uma melhor dispersão do metal.

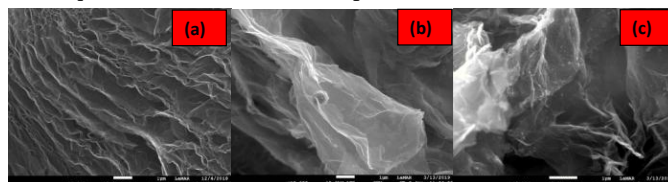


Figura 4. Micrografias do OGR (a), do catalisador 1Pt/OGR (b) e do catalisador 10Ni/OGR (c).

A técnica de FTIR é uma caracterização muito útil a fim de avaliar quais são os grupos funcionais presentes em uma amostra (15). Portanto utilizou-se esta técnica para investigar quais são os grupos funcionais presentes nas amostras de grafite, OG e OGR; podendo assim avaliar o progresso da síntese através da presença/ausência de determinados grupos funcionais. A Figura 5 apresenta o espectro das amostras de grafite, OG e OGR obtido pela técnica de FTIR.

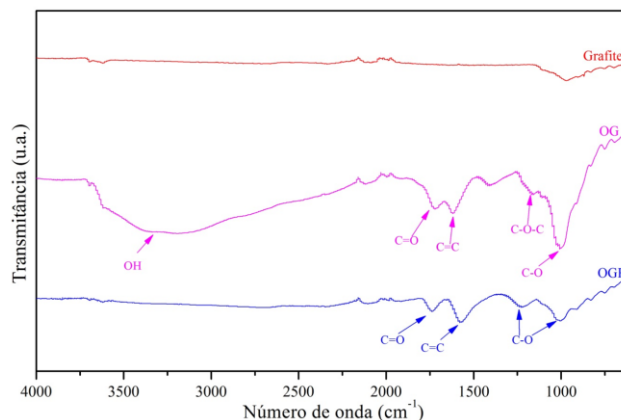


Figura 5. Espectros de FTIR do grafite, do OG e do OGR.

Ao avaliar o espectro do grafite é possível verificar a ausência de picos referentes a grupos funcionais oxigenados. Isso se deu porque a estrutura do grafite é composta por um empilhamento de camadas de estruturas comportas por átomos de carbono sem a presença de grupos funcionais oxigenados (15,16).

Através do perfil das três amostras foi possível avaliar o processo de oxidação do grafite em OG, seguido pela redução e expansão que formou do OGR. A inserção dos grupos oxigenados na estrutura do OG indicou a correta conversão do grafite em óxido de grafeno e o desaparecimento/redução destas bandas no processo de redução implicou na obtenção do óxido de grafeno reduzido.

Os testes catalíticos permitiram avaliar a conversão de tolueno em 200, 300 e 400 °C para os dois catalisadores

sintetizados (Figura 6). Em ambos os casos foi constatado apenas o CO₂ como único produto reacional. Os valores de conversão obtidos para o catalisador de platina foram de 23, 78 e 99% para as temperaturas de 200, 300 e 400°C, respectivamente; enquanto o catalisador de níquel apresentou conversões de 15, 21 e 53% respectivamente, para as temperaturas de 200, 300 e 400°C.

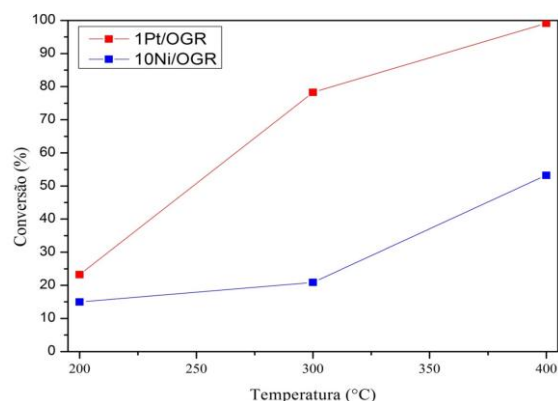


Figura 6. Conversão do tolueno para os catalisadores 1Pt/OGR e 10Ni/OGR com temperatura de reação.

A avaliação conjunta dos catalisadores mostrou que para a temperatura de 200°C eles apresentaram baixas conversões de tolueno. No entanto, à medida que a temperatura de testes foi elevada, a diferença entre a conversão obtida para cada catalisador aumentou. Foi observado que a 400°C o catalisador 1Pt/OGR apresentou 99% de conversão, enquanto o catalisador 10Ni/OGR apresentou 53%.

O perfil de estabilidade ao longo do tempo foi avaliado para os catalisadores para as reações conduzidas a 300 e 400°C. A Figura (7a) apresenta os perfis para o catalisador 1Pt/OGR e a Figura (7b) apresenta os perfis para o catalisador 10Ni/OGR.

Através do perfil apresentado para o catalisador 1Pt/OGR foi possível observar que os primeiros 170 minutos foram marcados por um período de estabilização e, passado este período, a conversão de tolueno se manteve próxima a 100% até o final do ensaio. No ensaio realizado a 300°C, houve um decréscimo na conversão do tolueno nos 120 primeiros minutos e, após este período, a conversão se manteve estável até o final do ensaio.

Em relação ao catalisador de 10Ni/OGR, foi possível observar que a 400°C observar que os 100 primeiros minutos foram marcados por um decréscimo na conversão do tolueno e, passado este período, o perfil se manteve estável até o final do ensaio. O perfil de temperatura a 300°C mostrou um comportamento bastante similar, a amostra apresentou um período de um aumento na conversão nos 100 primeiros minutos e passado este tempo, foi possível

observar uma manutenção nos valores de conversão até o final da reação.

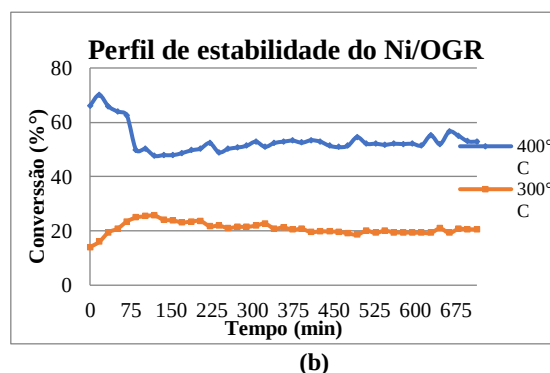
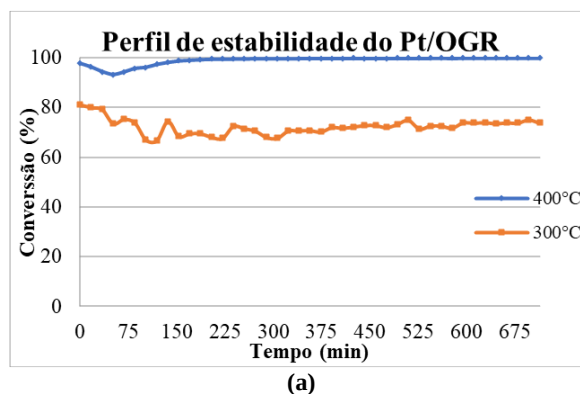


Figura 7. (a) Perfil de estabilidade do 1Pt/OGR e (b) Perfil de estabilidade do 10Ni/OGR.

No caso do catalisador de platina, a obtenção de elevadas porcentagens de conversão para 300 e 400°C mostrou que o catalisador apresentou boa atividade catalítica assim como foi reportado por outros estudos na literatura (7,14), no entanto vale ressaltar que os resultados aqui apresentados foram obtidos para reações contendo 100 mg de catalisador enquanto nos demais estudos os autores realizaram as reações utilizando 200 mg de catalisador.

Conclusões

Com base na metodologia aplicada, foi possível concluir que o método aplicado a partir da oxidação do grafite pelo método de Hummers melhorado sem o uso do NaNO₃ com posterior expansão e redução simultâneas pelo método térmico foi adequado. Além disso, a etapa de oxidação do grafite foi crucial para a obtenção do OGR, uma vez que a separação das folhas bidimensionais ocorreu pela rápida remoção dos diversos grupos oxigenados do OG foi possível obter o OGR.

As caracterizações evidenciaram a formação de um material com características heterogêneas, com a

morfologia base do suporte sendo mantida na estrutura de ambos os catalisadores. Por fim, os testes catalíticos mostraram que o catalisador 1Pt/OGR apresentou os melhores resultados de conversão, atingindo 99% enquanto o catalisador de níquel obteve uma taxa de conversão de 55%.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ e ao CNPq pelo auxílio financeiro e bolsas de estudos.

Referências

1. M. Meena; P. Sonigra; G. Yadav, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2021**, 28, 2485-2508.
2. M. Bell; D. Davis; T. Fletcher, *Environ Health Perspect.* **2004**, 112, 263–268.
3. F. Khan; A. Ghoshal, *J. Loss Prev. Process Ind.* **2000**, 13, 527–545.
4. S. Ojala, *et al. Top. Catal.*, **2011**, 54, 1224–1256.
5. J. Xian; D. Sun; W. Xu; Y. Han; J. Zheng; J. Peng; S. Yang, *Env. Pol.* **2020**, 258, Article 113696.
6. H. Wang; W. Yang; P. Tian; J. Zhou; W. Wus, *Appl Catal., A* **2017**, 529, 60-67.
7. H. Wu, *et al. Catal. Commun.* **2011**, 12, 859–865.
8. M. Ousmane *et al. Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, 101, 629–637.
9. P. Yang; J. Li; S. Zuo, *Chem. Eng. Sci.* **2017**, 162, 218–226.
10. S. Zuo *et al. Catal. Commun.* **2017**, 94, 52–55.
11. R. Fiorenza *et al. J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, 415, 56–64.
12. P. Yang; J. Li; S. Zuo, *Chem. Eng. Sci.* **2017**, 162, 218–226.
13. J. Chen; B. Yao; C. Li; G. Shi, *Carbon*. **2013**, 64, 225–229.
14. Z. Ji, *et al. J. Mater. Chem.* **2012**, 3471–3477.
15. K. Krishnamoorthy *et al. Carbon*, **2013**, 53, 38–49.
16. B. Lesiak *et al. J. Mater. Sci.* **2021**, 56, 3738–3754.