



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

LUCAS RODRIGUES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE NANOCATALISADORES DE PALÁDIO SUPORTADOS EM
DERIVADOS DO GRAFENO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA
DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO**

Recife
2023

LUCAS RODRIGUES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE NANOCATALISADORES DE PALÁDIO SUPOSTADOS EM
DERIVADOS DO GRAFENO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA
DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros

Orientador Externo: Profa. Dra. Natalia Lukasik

Coorientadora: Profa. Dra. Joanna Elzbieta Kulesza

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

O48s Oliveira, Lucas Rodrigues de
Síntese de nanocatalisadores de paládio suportados em derivados do grafeno para produção de hidrogênio via decomposição do ácido fórmico / Lucas Rodrigues de Oliveira. – 2023.
95 f.: il., fig., tab.

Orientador: Bráulio Silva Barros.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2023.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais não metálicos. 2. Produção de hidrogênio. 3. Óxido de grafeno. 4. Nanopartículas de paládio. 5. Catalisadores. 6. Aminoácidos. I. Barros, Bráulio Silva (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 146

LUCAS RODRIGUES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE NANOCATALISADORES DE PALÁDIO SUPORTADOS EM
DERIVADOS DO GRAFENO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA
DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Aprovado em: 14/02/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernandez (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Dr. Kléber Goncalves Bezerra Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba - UFPE

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem suas misericórdias eu não estaria aqui. Agradeço pelas oportunidades concedidas e pelos milagres realizados em minha vida.

Aos meus pais, Carmem Lúcia Minervino de Meira de Oliveira e José Rodrigues de Oliveira Neto, por terem me dado a oportunidade de estudar e de fazer com que o estudo fosse a minha prioridade. Agradeço pelos ensinamentos, por nunca ter faltado nada na minha vida e por sempre buscarem o melhor para mim. Todas as escolhas que fiz vocês sempre ficaram ao meu lado e me apoiaram em tudo. Muito obrigado! Vocês me inspiram muito e essa conquista eu dedico aos dois.

Aos professores Bráulio Barros, Joanna Kulesza e Natalia Lukasik, por toda a paciência e apoio durante esses anos e pelo carinho/respeito que sempre tiveram comigo. Sou muito grato por ter excelentes orientadores, os quais posso chamar de pais acadêmicos.

Ao grupo Suprammat, que me acolheu tão bem e está sendo a minha segunda casa durante essa trajetória. Agradeço a todos os integrantes pelo carinho, apoio e companheirismo.

Aos meus amigos André, Daniel, Davi, Lia e Fabi, pelo companheirismo, amizade e momentos incríveis que vivenciamos. Sou muito grato a Deus por ter colocado vocês em minha vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PPGMTR).

Ao Departamento de Química Fundamental (DQF).

À universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

À Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE).

E à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

RESUMO

O hidrogênio é considerado por muitos o vetor energético do futuro, capaz de desempenhar um papel de grande importância na descarbonização da matriz energética mundial. Entretanto, seu uso ainda é limitado devido a indisponibilidade de tecnologias de armazenamento mais eficazes e seguras comparadas as comercialmente disponíveis. Dentre as novas tecnologias de armazenamento e transporte de hidrogênio em desenvolvimento, o uso de líquidos orgânicos como containers moleculares de hidrogênio ganhou destaque nos últimos anos. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de nanocatalisadores a base de paládio suportado em derivados de grafeno e seu emprego na reação de desidrogenação do ácido fórmico (AF) para a produção de hidrogênio. Assim, o óxido de grafeno foi previamente preparado a partir do método de Hummers modificado, seguido da funcionalização com arginina (GO-ARG) e (3-aminopropil)triétoxissilano (GO-APTES). Estas amostras foram usadas como suportes para nanopartículas de paládio originando três sistemas catalíticos, Pd/rGO, Pd/ARG-rGO, Pd/APTES-rGO, que foram caracterizados por DRX, FTIR, MEV e EDS. Os resultados confirmaram a obtenção do óxido de grafeno e o sucesso da funcionalização com arginina e APTES, indicando também que a funcionalização proporcionou uma melhor dispersão e controle do tamanho das nanopartículas de paládio posteriormente depositadas nestes suportes. Além disso, de acordo com os dados obtidos por cromatografia gasosa, os dois catalisadores modificados apresentaram uma excelente seletividade para a rota de desidrogenação do ácido fórmico, inibindo completamente a formação de CO. Em contraste, o catalisador Pd/rGO apresentou um maior tamanho de nanopartícula metálica, o que afetou significativamente o desempenho deste sistema. Assim, dentre os três sistemas avaliados, o catalisador modificado com arginina apresentou o melhor resultado, produzindo um total de 78 mL de gás em 45°C (60 minutos de reação), com valor de energia de ativação aparente de 19,93 KJ.mol⁻¹ e taxa de produção de hidrogênio equivalente a 65 mL.H₂.min⁻¹.g⁻¹. Em testes de reciclagem, o catalisador apresentou atividade até o 4º ciclo reacional.

Palavras-chave: produção de hidrogênio; óxido de grafeno; nanopartículas de paládio; catalisadores; aminoácidos.

ABSTRACT

Hydrogen is considered by many to be the energy vector of the future, capable of playing a significant role in the decarbonization of the world's energy matrix. However, its use still needs to be improved due to the unavailability of more effective and secure storage technologies than commercially available ones. Among the new hydrogen storage and transport technologies under development, organic liquids as molecular hydrogen containers have gained prominence in recent years. In this context, this work aims to develop nanocatalysts based on palladium supported by graphene derivatives and their use in the formic acid (FA) dehydrogenation reaction for hydrogen production. Thus, graphene oxide was previously prepared using the modified Hummers method, followed by functionalization with arginine (GO-ARG) and (3-aminopropyl)triethoxysilane (GO-APTES). These samples were used as supports for palladium nanoparticles originating three catalytic systems, Pd/rGO, Pd/ARG-rGO, and Pd/APTES-rGO, characterized by XRD, FTIR, SEM, and EDS. The results confirmed the obtainment of graphene oxide and the success of the functionalization with arginine and APTES, also indicating that the functionalization provided a better dispersion and control of the size of the palladium nanoparticles later deposited on these supports. Furthermore, according to the data obtained by gas chromatography, the two modified catalysts showed excellent selectivity for the formic acid dehydrogenation route, completely inhibiting the formation of CO. In contrast, the Pd/rGO catalyst showed a larger metallic nanoparticle size, which significantly affected the performance of this system. Thus, among the three evaluated systems, the catalyst modified with arginine presented the best result, producing a total of 78 mL of gas at 45°C (60 minutes of reaction), with an apparent activation energy value of 19.93 KJ.mol⁻¹ and hydrogen production rate equivalent to 65 mL.H₂.min⁻¹.g⁻¹. In recycling tests, the catalyst showed activity up to the fourth reaction cycle.

Keywords: hydrogen production; graphene oxide; palladium nanoparticles; catalysts; amino acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação do armazenamento e liberação de hidrogênio via LOHCs	21
Figura 2 -	Representação do ciclo ácido fórmico/dióxido de carbono para armazenamento e transporte de hidrogênio	24
Figura 3 -	Proposta do mecanismo para a desidrogenação do AF sobre o catalisador NiAuPd/NH ₂ -CNTs	27
Figura 4 -	Estrutura do grafite formada pelo empilhamento de folhas individuais de grafeno	28
Figura 5 -	Representação da obtenção do grafeno a partir da técnica CDV.	30
Figura 6 -	Representação da obtenção do grafeno por esfoliação mecânica	30
Figura 7 -	Ilustração da estrutura do grafite após processo oxidativo	32
Figura 8 -	Controle da temperatura durante a adição de KMnO ₄	35
Figura 9 -	Efervescência observada após adição do peróxido de hidrogênio na mistura	36
Figura 10 -	Filme do óxido de grafeno obtido após secagem	37
Figura 11 -	Sistema de refluxo utilizado durante a síntese do GO funcionalizado com arginina	38
Figura 12 -	Obtenção da folha de GO funcionalizada com arginina após secagem	38
Figura 13 -	Pó formado após secagem do GO funcionalizado com APTES .	39
Figura 14 -	Solução de Na ₂ PdCl ₄ após 3h de agitação	40
Figura 15 -	Ilustração do sistema de medição de gás produzido	42
Figura 16 -	Caminho proposto para obtenção do GO a partir do grafite (reação química)	46
Figura 17 -	Representação da conversão do grafite em GO. As três etapas caracterizam a formação dos intermediários (Grafite + espécies intercaladas e óxido de grafite) e obtenção do GO	48
Figura 18 -	Síntese do GO via método de Hummers modificado	49

Figura 19 -	Funcionalização do óxido de grafeno por APTES. (a) Hidrólise da molécula de APTES e (b) reação química covalente entre o silano formado e os grupos OH presentes no GO	50
Figura 20 -	Funcionalização do GO por APTES: Abertura dos grupos epóxidos pelo ataque nucleofílico das aminas	51
Figura 21 -	Representação da forma zwitteriônica da arginina em meio aquoso (pH entre 6-7)	52
Figura 22 -	Mecanismo proposto para a funcionalização do GO com arginina após refluxo a 95°C por 24h	52
Figura 23 -	Padrões de DRX do grafite e dos suportes catalíticos sintetizados	53
Figura 24 -	Espectros de infravermelho dos suportes catalíticos sintetizados	55
Figura 25 -	Micrografias da amostra de GO com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes	57
Figura 26 -	Micrografias da amostra de GO-ARG com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes	58
Figura 27 -	Micrografias da amostra de GO-APTES com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes	58
Figura 28 -	Análise da composição química do GO por EDS	59
Figura 29 -	Análise da composição química do rGO-ARG por EDS	60
Figura 30 -	Análise da composição química do GO-APTES por EDS	60
Figura 31 -	Mecanismo proposto para a síntese do catalisador de Pd/ARG-rGO	61
Figura 32 -	Mecanismo proposto para a síntese do catalisador de Pd/APTES-rGO	61
Figura 33 -	Padrões de DRX dos catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO	62
Figura 34 -	Micrografias da amostra de Pd/rGO com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes	63
Figura 35 -	Análise da composição química do catalisador Pd/rGO por EDS	64
Figura 36 -	Micrografias da amostra de Pd/ARG-rGO com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes	65

Figura 37 -	Análise da composição química do catalisador Pd/ARG-rGO por EDS	65
Figura 38 -	Micrografias da amostra de Pd/APTES-rGO com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes	66
Figura 39 -	Análise da composição química do catalisador Pd/APTES-rGO por EDS	66
Figura 40 -	Cromatogramas gasosos de (a) H ₂ , (b) CO ₂ e (c) CO, contendo os gases de referência (padrões) e o gás liberado da desidrogenação do AF sobre Pd/ARG-rGO ($n_{pd}/N_{AF} = 0,00188$, 318K)	67
Figura 41 -	Cromatogramas gasosos de (a) H ₂ , (b) CO ₂ e (c) CO, contendo os gases de referência (padrões) e o gás liberado da desidrogenação do AF sobre Pd/APTES-rGO ($n_{pd}/N_{AF} = 0,00188$, 318K)	68
Figura 42 -	Volume de gás produzido (CO ₂ + H ₂) em função do tempo durante a desidrogenação do AF ($N_{Pd}/N_{AF} = 0,00188$) sobre Pd/rGO, Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO a 25°C	69
Figura 43 -	Presença de gás na superfície do catalisador Pd/rGO. Imagem registrada por um microscópio USB digital com magnificação de 1600x	70
Figura 44 -	Mecanismo de reação proposto para a produção de H ₂ a partir da desidrogenação do AF sobre os catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO	71
Figura 45 -	Gráficos de gás gerado (CO ₂ + H ₂) durante a desidrogenação do ácido fórmico ($n_{pd}/n_{af} = 0,00188$) sobre os catalisadores (a) Pd/ARG-rGO e (b) Pd/APTES-rGO a 25°C, 35°C e 45°C	73
Figura 46 -	Gráficos de Arrhenius obtidos para os catalisadores (a) Pd/ARG-rGO e (b) Pd/APTES-rGO	74
Figura 47 -	Teste de reutilização do catalisador Pd/ARG-rGO para geração de H ₂ a partir de uma solução de AF (1,0 M) a 45°C	77
Figura 48 -	Padrões de DRX dos catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO após primeiro uso	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Reagentes utilizados durante as sínteses dos catalisadores e suportes	34
Tabela 2 -	Valores da taxa de formação de hidrogênio para os catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO durante a desidrogenação do AF em diferentes temperaturas	73
Tabela 3 -	Rendimentos obtidos para os catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO durante a desidrogenação do ácido fórmico a 25°C, 35°C e 45°C	75
Tabela 4 -	Dados das amostras de grafite, GO, rGO-ARG e rGO-APTES calculados a partir da técnica de DRX	91
Tabela 5 -	Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H ₂ (duplicata) a 25°C para o catalisador Pd/ARG-rGO	92
Tabela 6 -	Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H ₂ (duplicata) a 35°C para o catalisador Pd/ARG-rGO	92
Tabela 7 -	Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H ₂ (duplicata) a 45°C para o catalisador Pd/ARG-rGO	93
Tabela 8 -	Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H ₂ (duplicata) a 25°C para o catalisador Pd/APTES-rGO	94
Tabela 9 -	Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H ₂ (duplicata) a 35°C para o catalisador Pd/APTES-rGO	94
Tabela 10 -	Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H ₂ (duplicata) a 45°C para o catalisador Pd/APTES-rGO	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácido fórmico
APTES	(3-aminopropil)trietoxisilano
APTES-GO	Óxido de grafeno funcionalizado com APTES
ARG	Arginina
ARG-rGO	Óxido de grafeno funcionalizado e reduzido com arginina
DRX	Difração de raios-x
EDS	Espectroscopia de raios-x por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GC	Cromatografia gasosa
GO	Óxido de grafeno
H ₂	Hidrogênio
LOHCs	Carreadores orgânicos líquidos de hidrogênio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NPs	Nanopartículas
TOF	<i>Turnover frequency</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivos gerais.....	17
2.2	Objetivo específico.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Armazenamento e transporte de hidrogênio	18
3.2	Carreadores de hidrogênio.....	19
3.3	Carreadores orgânicos líquidos de hidrogênio	20
3.4	Ácido fórmico.....	23
3.5	Catalisadores heterogêneos.....	25
3.6	Do grafite ao grafeno.....	28
3.7	Síntese química GO.....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Materiais	34
4.2	Síntese dos suportes catalíticos	34
4.2.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	34
4.2.2	ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM ARGININA.....	37
4.2.3	ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM APTES	39
4.3	Catalisadores	40
4.3.1	SÍNTESE DO PRECURSOR METÁLICO	40
4.3.2	SÍNTESE DE PD/ARG-RGO E PD/APTES-RGO (5% EM PESO DE PD)...	40
4.4	Atividade catalítica	41
4.5	Dados cinéticos	42
4.6	Técnicas de caracterização	44

4.6.1	DRX.....	44
4.6.2	FTIR	45
4.6.3	MEV-EDS.....	45
4.6.4	CROMATOGRAFIA GASOSA (GC).....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1	Síntese dos Suportes	46
5.1.1	ÓXIDO DE GRAFENO	46
5.1.2	GO/APTES E RGO/ARG.....	49
5.1.2.1	Funcionalização do GO com APTES.....	50
5.1.2.2	Funcionalização do GO com arginina.....	51
5.2	Caracterização dos suportes.....	53
5.2.1	DRX: GRAFITE, GO, APTES-GO E ARG-RGO.....	53
5.2.2	FTIR: GRAFITE, GO, APTES-GO E ARG-RGO	55
5.2.3	MEV: GRAFITE, GO, APTES-GO E ARG-RGO.....	57
5.2.4	EDS: GO, ARG-RGO E APTES-GO	59
5.3	Síntese dos catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO	60
5.4	Caracterização dos catalisadores	62
5.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	62
5.4.2	MEV E EDS.....	63
5.4.3	CROMATOGRAFIA GASOSA.....	67
5.5	Produção de Hidrogênio via decomposição do ácido fórmico	68
5.5.1	PRODUÇÃO DE H ₂ COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.....	72
5.5.2	DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR E TESTES DE RECICLAGEM	76
6	PERSPECTIVAS	79
7	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS.....	81

APÊNDICE A – EQUAÇÃO DE SCHERRER	90
APÊNDICE B – TEMPOS MÉDIOS OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE H₂.....	92

1 INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis como petróleo, gás natural e carvão, são recursos naturais que estão sendo usados atualmente para atender grande parte da demanda global de energia (OLIVEIRA; BESWICK; YAN, 2021). Contudo, esses recursos não renováveis são finitos, e os poluentes resultantes da queima desses combustíveis levam a fenômenos indesejáveis como o efeito estufa, destruição da camada de ozônio, chuvas ácidas e uma infinidade de riscos à saúde humana (YUE et al., 2021). Assim, há uma necessidade imediata de substituir os combustíveis fósseis por recursos mais limpos, mitigando os prejuízos ambientais relacionados ao uso dessas fontes (MEGIA et al., 2021).

Dentre as alternativas aos combustíveis fósseis, o hidrogênio molecular é sem dúvidas uma das soluções mais relevantes para o progresso de um sistema energético neutro em carbono. Apesar de não ser facilmente encontrado livre na terra, o H_2 pode ser obtido a partir de processos renováveis como biomassas ou por eletrólise da água via energia eólica e solar (TEICHMANN et al., 2011).

Em termos energéticos, o H_2 apresenta um valor de energia gravimétrica de $143MJ.Kg^{-1}$, sendo esse número três vezes mais que os valores apresentados pelos combustíveis líquidos à base de hidrocarboneto (MAZLOOMI; GOMES, 2012; NAVLANI-GARCÍA et al., 2022). Todavia, a ampla aplicação do hidrogênio como combustível ainda é limitada, principalmente devido aos riscos e perdas energéticas oriundos dos armazenamentos em estado líquido e gasoso. Dessa maneira, encontrar rotas alternativas para armazenar o H_2 produzido é fundamental para estabelecer plenamente a economia do hidrogênio (FERLIN et al., 2021; RAO; YOON, 2020; TANG et al., 2020).

Os carreadores orgânicos líquidos de hidrogênio (LOHCs) podem oferecer vantagens em relação aos métodos convencionais de armazenamento de H_2 , sendo mais seguros, econômicos e totalmente compatíveis com a infraestrutura de combustível existente (FERLIN et al., 2021; TANG et al., 2020). Entre os diferentes tipos de LOHCs, o ácido fórmico tem recebido devido destaque por exibir uma alta densidade de energia, biodegradabilidade e baixa inflamabilidade. Além disso, o AF pode ser produzido a partir da biomassa ou pela hidrogenação do dióxido de carbono

(CO₂), promovendo um armazenamento de H₂ sustentável e reversível (FERLIN et al., 2021; NAVLANI-GARCÍA et al., 2022; NIERMANN et al., 2019).

A reação de desidrogenação do AF é um processo que não ocorre naturalmente em condições ambientes de temperatura e pressão. Assim, a decomposição seletiva do AF para obtenção do H₂ tem sido realizada por catalisadores homogêneos e heterogêneos (HAFEEZ et al., 2022; NAVLANI-GARCÍA et al., 2019, 2022). Contudo, devido à possibilidade de recuperação do material, grande parte dos esforços recentes estão sendo direcionados aos sistemas heterogêneos (NAVLANI-GARCÍA et al., 2019).

Dentre os catalisadores já estudados, sistemas monometálicos e multimetálicos à base de Pd têm apresentado os melhores desempenhos para a desidrogenação do AF em condições ambientes (HONG et al., 2019; KIM et al., 2021; MORI; DOJO; YAMASHITA, 2013; ZHAO et al., 2020a). No entanto, as partículas metálicas de forma isoladas tendem a se aglomerar facilmente durante a reação, resultando em um decaimento na atividade catalítica. À vista disso, grande parte dos sistemas utilizados para a produção de H₂ são imobilizadas em suportes catalíticos, sendo os materiais baseados em carbono os mais investigados (HONG et al., 2019; JULKAPLI; BAGHERI, 2015; NAVLANI-GARCÍA et al., 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar nanocatalisadores de paládio suportados em derivados do grafeno, assim como analisar seu desempenho na produção de hidrogênio via decomposição do ácido fórmico.

2.2 Objetivo específico

- ❖ Sintetizar e caracterizar os suportes catalíticos.
- ❖ Consolidar uma metodologia simples, porém eficaz para a síntese de nanocatalisadores de Pd suportados em materiais carbonáceos.
- ❖ Caracterizar os sistemas catalíticos sintetizados.
- ❖ Comparar a atividade catalítica dos diferentes sistemas na reação de desidrogenação do ácido fórmico.
- ❖ Avaliar o efeito da introdução de grupos funcionais no suporte com relação à atividade e durabilidade dos catalisadores, bem como na dispersão e crescimento das nanopartículas.
- ❖ Compreender os mecanismos envolvidos nas reações.
- ❖ Avaliar a durabilidade dos catalisadores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Armazenamento e transporte de hidrogênio

Atender as demandas energéticas e reduzir a poluição ambiental ocasionada por fontes não renováveis, exigirá uma mudança significativa no que diz respeito a forma que produzimos, distribuimos e armazenamos essa energia. Uma etapa fundamental nesse processo é substituir os combustíveis fósseis baseados em carbono por alternativas limpas e renováveis (GRAETZ, 2009; ZHU; XU, 2015).

O hidrogênio molecular obtido a partir da energia renovável é uma alternativa promissora em relação aos combustíveis fósseis, sendo um dos elementos mais abundantes na natureza e com valor de densidade de energia três vezes maior que a da gasolina (120MJ.Kg^{-1} para o H_2 e 44MJ.Kg^{-1} para gasolina) (FERLIN et al., 2021). Além disso, o H_2 pode ser considerado um vetor energético ideal, uma vez que sua combustão apenas produz energia e água (YUE et al., 2021).

Todavia, a transição para uma economia de hidrogênio exige alguns avanços tecnológicos necessários. Atualmente, a maior rota tecnológica de produção de H_2 é pelo processo de reforma do gás natural. No entanto, essa forma de produção é dependente do petróleo e de outras fontes não renováveis, gerando emissões de CO_2 em sua planta de síntese (FERREIRA et al., 2021)

Melhorias na produção do H_2 são de fato essenciais no desenvolvimento de uma energia limpa, porém, um dos maiores problemas na aplicação desse combustível é quanto ao seu armazenamento e transporte (FERLIN et al., 2021; MIAO et al., 2022; RAO; YOON, 2020; WANG et al., 2022b).

Embora o hidrogênio exiba um excelente valor de densidade gravimétrica, por ser um gás leve, a sua baixa densidade volumétrica gera desafios técnicos de armazenamento (BISWAS et al., 2020). Assim, aumentar a densidade energética por volume exige elevadas pressões para armazenamento em estado gasoso, ou temperaturas criogênicas para armazenamento em estado líquido (ABE et al., 2019; FERLIN et al., 2021).

O armazenamento do hidrogênio em estado gasoso normalmente é feito em tanques cilíndricos constituídos de aço (20 MPA) ou de materiais compósitos reforçados com fibra (35 a 70 MPA) (ABE et al., 2019; FERLIN et al., 2021). Entretanto

os tanques de alta pressão apresentam riscos, uma vez que a compressão do gás é um processo complexo e perigoso (RAO; YOON, 2020)

Com relação ao armazenamento em estado líquido, essa rota aparenta ser a mais atraente, visto que a relação massa de hidrogênio por volume do tanque é maior do que em relação ao armazenamento do H₂ gasoso. Contudo, apesar do aumento, a liquefação do hidrogênio ocorre em temperaturas muito baixas, e isso requer sistemas complexos e custos elevados (FERLIN et al., 2021)

Além disso, os tanques de hidrogênio líquido devem ser isolados a fim de evitar aquecimentos, pois um aumento na temperatura levaria ao aumento da pressão interna do recipiente e, portanto, seria necessário retirar o hidrogênio vaporizado, ocasionando perdas de energia (RAO; YOON, 2020)

Nesse contexto, o desenvolvimento de sistemas eficientes e de baixo custo, baseados na liberação de hidrogênio sob demanda, e que estão relacionados com um baixo risco e alta compatibilidade com a infraestrutura existente, têm despertado grande interesse, como é o caso das moléculas transportadoras de hidrogênio.

3.2 Carreadores de hidrogênio

Os carreadores de hidrogênio são alternativas viáveis aos métodos convencionais de armazenamento. Nesse sistema, o hidrogênio é imobilizado e armazenado em moléculas no estado sólido ou líquido através de interações de quimissorção e/ou fisissorção, sendo mais seguro e prático do que as rotas tecnológicas usuais (FERLIN et al., 2021).

Para o armazenamento de hidrogênio via fisissorção, novos materiais estruturais têm sido produzidos com uma alta porosidade e grandes áreas de superfície interna (Hirscher et al., 2020), como é o caso das estruturas metal-orgânicas (MOFs), estruturas orgânicas covalentes (COFs), estruturas aromáticas porosas (PAFs) e materiais de carbono nanoporosos (FERLIN et al., 2021).

Para esses grupos, a quantidade de hidrogênio armazenado em peso está diretamente relacionada com a área de superfície da estrutura, embora temperaturas criogênicas sejam necessárias para uma taxa considerável (FERLIN et al., 2021). E de fato, por existir interações fracas entre a molécula de H₂ e o material, o hidrogênio

fisissorvido pode escapar espontaneamente em temperaturas mais elevadas (NØRSKOV et al. 2004).

De maneira distinta, o armazenamento por quimissorção ocorre quando ligações químicas são formadas entre o material (em estado sólido ou líquido) e o hidrogênio (NØRSKOV et al, 2004), o que propicia os transportadores químicos oferecerem altas densidades de armazenamento de H₂ em baixas pressões (Ferlin et al., 2021).

Com relação à liberação do hidrogênio quimissorvido, este processo ocorre a partir de reações químicas em condições específicas; contudo, podem apresentar baixa reversibilidade, cinética de reação lenta e exigir altas temperaturas de desidrogenação (DALEBROOK et al., 2013; FERLIN et al., 2021).

Os hidretos metálicos como hidreto de magnésio (MgH₂), hidreto de lítio (LiH) e hidreto de alumínio (AlH₃), são exemplos de sistemas sólidos que armazenam o hidrogênio via reações de quimissorção. Outros exemplos são os hidretos complexos e hidretos químicos. Tais compostos à base de hidretos geralmente são reativos com o oxigênio e água, exibindo comportamento pirofórico. Ademais, podem ter uma baixa reversibilidade em condições brandas e alta estabilidade térmica (FERLIN et al., 2021; ZHU; XU, 2015).

Além dos carreadores químicos sólidos, moléculas orgânicas em estado líquido à temperatura ambiente e que são capazes de armazenar hidrogênio de forma segura, têm sido alvos de investigações recentes (FERLIN et al., 2021; NIERMANN et al., 2019; RAO; YOON, 2020).

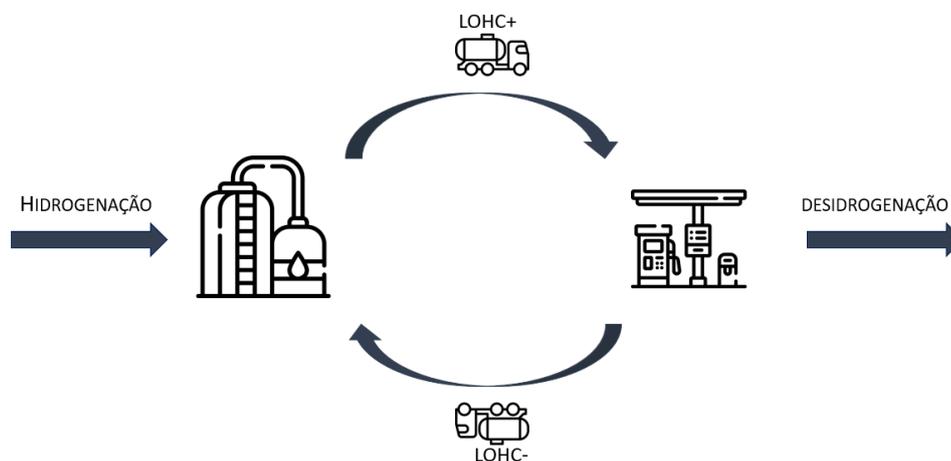
Essas moléculas, também conhecidas como carreadores orgânicos líquidos de hidrogênio (LOHCs), podem oferecer compatibilidade com a infraestrutura atual de combustível e opções de armazenamento sob condições ambientais. Além disso, permitem o manuseio do hidrogênio na forma de líquidos, o que reduz os riscos oferecidos quando comparado ao armazenamento convencional (FERLIN et al., 2021; MARKIEWICZ et al., 2015).

3.3 Carreadores orgânicos líquidos de hidrogênio

LOHCs são moléculas orgânicas que armazenam hidrogênio em estado líquido sob reações de hidrogenação. Depois de armazenado, o H₂ pode ser transportado de forma segura e liberado a partir de reações de desidrogenação. A grande vantagem

dessa tecnologia é que a molécula utilizada para esse transporte pode ser recuperada, possibilitando a utilização em um novo ciclo (figura 1).

Figura 1 - Representação do armazenamento e liberação de hidrogênio via LOHCs.



Fonte: O autor (2022).

Os LOHCs são materiais seguros e relativamente baratos (Rao & Yoon, 2020). Além disso, propiciam um armazenamento de energia a longo prazo sem perdas de hidrogênio, assim como um transporte com baixas barreiras operacionais (FERLIN et al., 2021).

Neste sistema, o H_2 é armazenado de maneira reversível por reações catalíticas exotérmicas, sendo liberado por desidrogenação catalítica em condições ideais de temperatura e pressão (RAO; YOON, 2020).

Notavelmente, os LOHCs têm exibido resultados satisfatórios em relação à gravimetria e armazenamento volumétrico de hidrogênio em pequenas moléculas, apresentando vantagens significativas em geração de energia limpa, compatibilidade com as estruturas de abastecimento e transportes atuais, bem como operações sob condições ambientes (AAKKO-SAKSA et al., 2018; FERLIN et al., 2021; RAO; YOON, 2020).

Entretanto, investigações prévias são necessárias a fim de averiguar a viabilidade da molécula. Nesse contexto, para que um sistema LOHC seja considerado um bom candidato para aplicações práticas, torna-se necessário atender às seguintes exigências (RAO; YOON, 2020):

- Apresentar testes de ecotoxicologia aceitáveis para manuseio e transporte.
- Ter ponto de fusão favorável a fim de evitar uma mudança no sistema de combustível para uma base sólida e/ou adição de solventes.
- Possuir ponto de ebulição alto e baixa viscosidade dinâmica, propiciando a purificação do hidrogênio e o fácil bombeamento, respectivamente.
- Apresentar gravimetria (maior que 6% em peso) e densidade volumétrica (maior que 56kg/m³) razoavelmente altas.
- Apresentar uma entalpia de desidrogenação (ΔH) tal que a energia livre de Gibbs (ΔG) para a reação seja próxima de zero na temperatura de operação, uma vez que moléculas com ΔH muito elevado requerem uma alta energia no processo de desidrogenação (endotérmico), sendo desfavorável tanto cinética quanto termodinamicamente (TANG et al., 2020).
- Exibir reações de adsorção-dessorção capazes de liberar hidrogênio puro ao longo de vários ciclos, além de evitar rotas indesejadas.
- Ser razoavelmente estável.

Um carreador orgânico líquido é ideal quando sua molécula é razoavelmente estável. Essa estabilidade pode ser afetada pelo processo de hidrogenação e pela energia fornecida para a desidrogenação do sistema catalítico. Neste último caso, a alta energia necessária para ocorrer a desidrogenação de uma molécula poderá levar a formação de produtos secundários, reduzindo a estabilidade e o tempo de vida do carreador orgânico. Por outro lado, os catalisadores adequados de alta atividade podem minimizar o efeito da temperatura, conferindo estabilidade ao sistema e um tempo de uso maior (RAO; YOON, 2020).

Além do desenvolvimento de um catalisador ativo e seletivo, estudos toxicológicos e a biodegradabilidade dos materiais LOHCs também devem ser avaliados antes de sua aplicação, minimizando o impacto à saúde humana e ao meio ambiente. Outros fatores como inflamabilidade, temperatura de ignição, densidade, viscosidade e tensões de superfície devem ser averiguados da mesma forma, uma vez que há pretensões de substituir o sistema de combustível atual utilizando a infraestrutura já existente (RAO; YOON, 2020).

3.4 Ácido fórmico

A busca por materiais que armazenam hidrogênio de forma eficiente e segura tem sido um dos principais focos de estudos durante os últimos anos. Alguns exemplos de moléculas que podem ser utilizadas como potenciais transportadores de H₂ incluem, metanol (CH₃OH), borohidreto de sódio (NaBH₄), hidreto de magnésio (MgH₂) e ácido fórmico (CH₂O₂), contendo em peso 12,6%, 10,8%, 7,6% e 4,4% de hidrogênio, respectivamente (NAVLANI-GARCÍA et al., 2019).

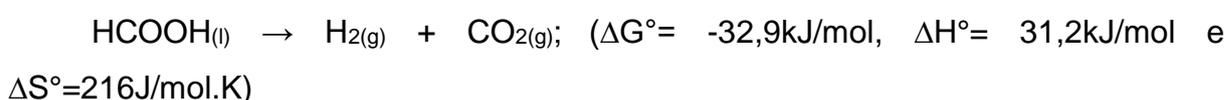
Todavia, a aplicação de algumas dessas moléculas como transportadoras de hidrogênio torna-se limitada devido à baixa eficácia na liberação do H₂, alta estabilidade termodinâmica e toxicidade. (NAVLANI-GARCÍA et al., 2019). Além disso, é pouco atraente uma mudança na infraestrutura atual de combustível para um sistema utilizando moléculas em estado sólido, o que exigiria altos custos para a viabilidade de um novo modelo (FERLIN et al., 2021).

O ácido fórmico é atualmente considerado um dos candidatos mais promissores como LOHCs (FERLIN et al., 2021). Embora possua um teor de H₂ (4,4% em peso) relativamente menor em relação às outras espécies, o AF supera a maioria dos materiais físicos de última geração propostos para armazenar hidrogênio (IGUCHI et al., 2016).

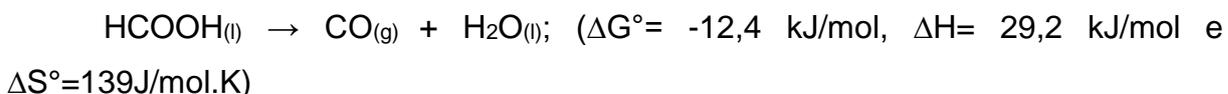
Entre as virtudes do AF como transportador de energia, pode-se destacar seu alto volume de 53g de H₂ por litro, o que equivale a uma densidade de energia de 1,77 kW.h/L. Esse valor energético, por exemplo, excede os tanques comerciais de pressão de hidrogênio de 70MPa, como é o caso do veículo Toyota Mirai (1,74 kW.h/L). Além disso, apresenta toxicidade relativamente baixa, biodegradabilidade e não é inflamável (IGUCHI et al., 2016).

Quanto à decomposição do ácido fórmico, é bem conhecido que a sua reação catalisada pode gerar dois tipos de vias que competem entre si, a desidrogenação e a desidratação (NAVLANI-GARCÍA et al., 2019; WANG et al., 2022b), representadas pelas reações I e II abaixo.

Reação I



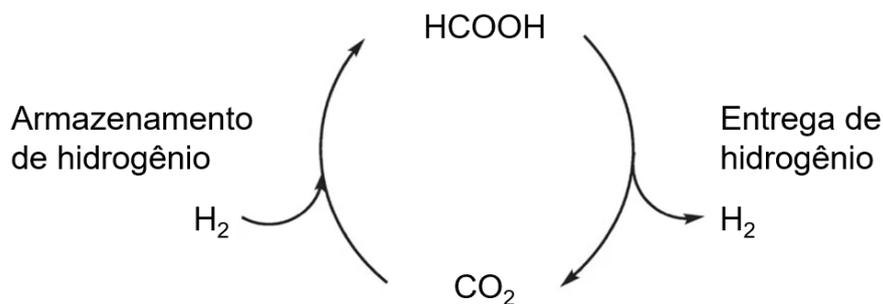
Reação II



Na desidrogenação do AF, exibida pela reação I, os gases gerados no sistema podem ser utilizados diretamente como uma fonte de alimentação de H_2 , sendo essa rota altamente desejada na reação catalisada. Por outro lado, a reação de desidratação (reação II) é um caminho indesejado, pois o monóxido de carbono formado durante o processo provoca o envenenamento do catalisador, diminuindo sua vida útil (NAVLANI-GARCÍA et al., 2019; SANTOS et al., 2020).

Um aspecto importante da reação de desidrogenação é a possibilidade de regenerar a molécula do ácido fórmico alimentando o CO_2 com gás hidrogênio (figura 2).

Figura 2 - Representação do ciclo ácido fórmico/dióxido de carbono para armazenamento e transporte de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Moret, Dyson e Laurency (2014)

Esse recurso alternativo, além de interessante, pode ser considerado barato, uma vez que há abundância desse gás na terra e é uma alternativa ao CO_2 produzido por processos não renováveis (ÁLVAREZ et al., 2017).

Todavia, para que se torne possível o uso do ácido fórmico como transportador de hidrogênio, catalisadores ativos e seletivos são necessários, uma vez que a reação de desidrogenação do AF não ocorre naturalmente em condições próximas à ambiente.

Assim, muitas pesquisas envolvendo catalisadores ativos e seletivos têm sido realizadas (HONG et al., 2019; LI et al., 2017; NAVLANI-GARCÍA et al., 2019), mas

atingir um desempenho significativo para a decomposição do ácido fórmico ainda é uma tarefa desafiadora.

Dentre as alternativas investigadas, os catalisadores heterogêneos baseados em paládio (Pd) têm sido opções promissoras para o processo de desidrogenação do AF. O destaque não fica apenas porque são tolerantes ao CO que pode ser formado da reação lateral (desidratação), mas também por terem resultados satisfatórios na conversão e seletividade de hidrogênio sob temperaturas moderadas (NAVLANI-GARCÍA et al., 2019).

3.5 Catalisadores heterogêneos

Atividade catalítica notavelmente alta e seletividade para a desidrogenação do ácido fórmico podem ser alcançados utilizando catalisadores homogêneos, como os de Rutênio (KAR et al., 2021) e Irídio (IGUCHI et al., 2016), por exemplo. Contudo, de forma inevitável, a adição desses catalisadores ao sistema de reação apresenta barreiras no que diz respeito a separação, controle e reciclagem (WANG et al., 2022a).

À vista disso, pesquisadores interessados em utilizar o AF como transportador de energia têm dedicado enormes esforços para entender e melhorar os sistemas heterogêneos, devido sua fácil preparação e capacidade de serem reciclados (WANG et al., 2022a).

Vários progressos foram alcançados no processo de desidrogenação seletiva do AF em catalisadores heterogêneos (HONG et al., 2019; WEI et al., 2012; ZHAO et al., 2020b), todavia, algumas propriedades termodinâmicas e cinéticas precisam ser desenvolvidas, principalmente na busca de sua durabilidade e da não adição de aditivos ao sistema (SANTOS et al., 2021).

Até agora, entre os sistemas heterogêneos já estudados, catalisadores monometálicos e multimetálicos à base de Pd têm apresentado os melhores desempenhos para a desidrogenação do AF em condições ambientes (HONG et al., 2019; LI et al., 2017; NAVLANI-GARCÍA et al., 2019). Entretanto, as partículas metálicas adicionadas de forma isolada tendem a se aglomerar facilmente durante a reação, resultando em um decaimento na performance catalítica.

A maioria dos sistemas heterogêneos sintetizados para a desidrogenação do ácido fórmico são suportados em carbono (BISWAS et al., 2020; YAN et al., 2018;

ZHAO et al., 2020b). Entre eles, o carvão ativado é o mais utilizado, o que se deve a sua alta área superficial, permitindo a obtenção de nanopartículas metálicas altamente dispersas e distribuídas, acessíveis às moléculas envolvidas na reação (NAVLANI-GARCÍA et al., 2019). Além do carvão ativado, o óxido de grafeno (GO) também têm apresentado propriedades interessantes como suporte em recentes investigações (GRAD et al., 2021; WANG et al., 2022a; ZHAO et al., 2020a).

O óxido de grafeno tem atraído várias atenções devido as suas características estruturais. Por possuir grupos funcionais oxigenados como hidroxilas, epoxilas, carboxilas e cetonas em sua superfície, o GO é dispersível em água e em outros solventes polares. Além disso, esses grupos são reativos e auxiliam na funcionalização com outras moléculas, concedendo novas características ao material (JULKAPLI; BAGHERI, 2015; LIU et al., 2017; SINGH; KUMAR; SINGH, 2016a).

Averiguando a influência dos grupos funcionais na produção de hidrogênio a partir de uma solução mista de AF e formato de sódio (FS) a 298K, Zhao e colaboradores (2020a) compararam a atividade de catalisadores de Pd suportado em óxido de grafeno reduzido (Pd/rGO) e Pd suportado em GO funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES).

O catalisador Pd/OGr na ausência do grupo funcional produziu apenas 25mL de gás em um tempo de 30 minutos, apresentando uma baixa atividade catalítica.

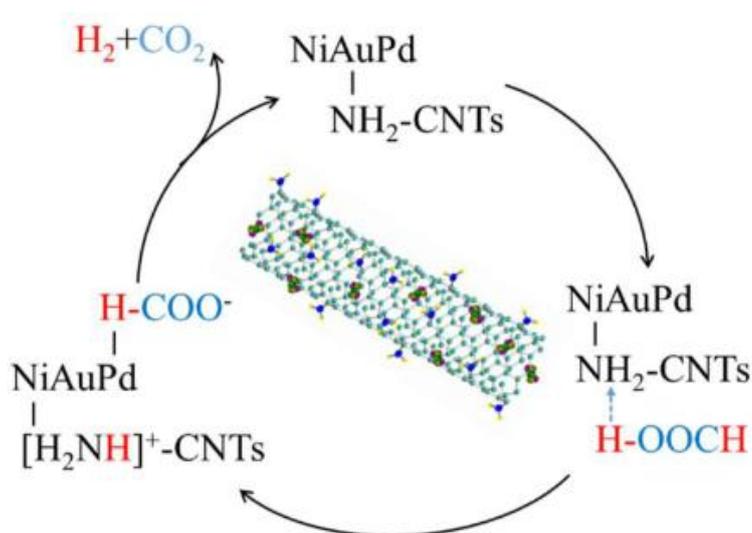
Por outro lado, o catalisador funcionalizado com APTES (Pd/NH₂-OGr) exibiu uma alta atividade, produzindo 237mL de gás em 6,4 minutos, o que equivale a uma frequência de *turnover* (TOF) de 767 h⁻¹. De acordo com os autores, o efeito de ancoragem do grupo amina desempenhou um papel significativo na decomposição do ácido fórmico, o que está atribuído à redução do tamanho e a dispersão das Nps de paládio na superfície.

Zhang e colaboradores (2021) investigaram o desempenho catalítico de NPs trimetálicas constituídas de Ni, Au e Pd, suportadas em nanotubos de carbono (CNT) funcionalizado com APTES na decomposição do AF.

O efeito sinérgico da liga trimetálica e a forte interação entre o suporte e as NPs possibilitou a formação de uma superfície de Pd rica em elétrons, propiciando assim sítios mais ativos e com maior atividade catalítica (Zhang et al., 2021). Assim, foram produzidos um total de 245mL de gás em 14,8 minutos a partir de uma solução mista de AF/SF a 303K (TOF de 1522,9 h⁻¹).

Também foi constatado que a imobilização das NPs nos grupos NH_2 aumentou substancialmente a atividade do catalisador, o que pode estar atribuído à alta dispersão e tamanho das nanopartículas. Além disso, segundo os autores, os grupos NH_2 funcionaram como uma espécie de base de Bronsted, capturando o próton do ácido fórmico para gerar ânions formiato e acelerar o processo de decomposição do AF (figura 3).

Figura 3 - Proposta do mecanismo para a desidrogenação do AF sobre o catalisador NiAuPd/ NH_2 -CNTs.



Fonte: Zhang e colaboradores (2021).

Averiguando a funcionalização com moléculas de aminoácidos, Hong e colaboradores (2019) produziram um catalisador com NPs de Pd suportadas em carbono mesoporoso modificado com L-arginina (Arg) para a decomposição do AF.

O catalisador sintetizado exibiu uma alta atividade catalítica, produzindo 450mL de gás em 6 minutos a partir de uma solução mista de AF/SF a 303K (TOF de 1227 h^{-1}).

De acordo com os autores, os grupos NH_2 das moléculas da arginina podem se coordenar com os íons metálicos, formando espécies de complexos metal-aminoácidos. Assim, durante o processo de redução, o aminoácido pode controlar a nucleação e crescimento das nanopartículas, conferindo tamanho menores as NPs metálicas.

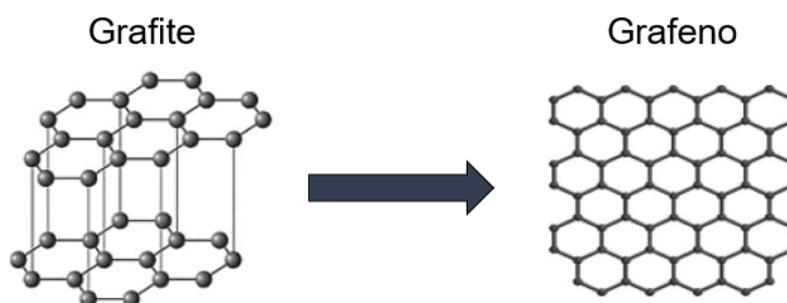
Além disso, as moléculas de arginina podem alterar as estruturas eletrônicas das NPs aderidas na superfície, o que possibilita regular e melhorar o desempenho catalítico do sistema heterogêneo (HONG et al., 2019)

Nessa conjuntura, é evidente que os principais estudos sobre a produção de H₂ baseados na decomposição do AF, têm como objetivo projetar catalisadores com nanopartículas em sua superfície. Para isso, suportes catalíticos funcionalizados com grupos NH₂ podem ser utilizados, a fim de proporcionar um menor tamanho e dispersão uniforme dessas NPs metálicas.

3.6 Do grafite ao grafeno

A estrutura do grafite é constituída pelo empilhamento de folhas de carbono, organizadas em uma rede bidimensional e mantidas em união por interações de van der Waals. Tais folhas são consideradas independentes e são nomeadas de grafeno (SINGH; KUMAR; SINGH, 2016b).

Figura 4 - Estrutura do grafite formada pelo empilhamento de folhas individuais de grafeno.



Fonte: Marcano e colaboradores (2010).

Em 2004, os pesquisadores André Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, conseguiram pela primeira vez isolar o grafeno puro. Através de uma técnica de esfoliação simples utilizando fita adesiva, os cientistas obtiveram uma fina camada de grafite com espessura de apenas alguns átomos, denominado de grafeno (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

E em virtude da relevância desse estudo, os autores foram devidamente agraciados com o prêmio Nobel de física em 2010, por seus “experimentos inovadores

com grafeno”. Desde então, o número de publicações acadêmicas relacionadas ao grafeno tem aumentado substancialmente, o que demonstra o impacto desse material no âmbito científico (LEE et al., 2017).

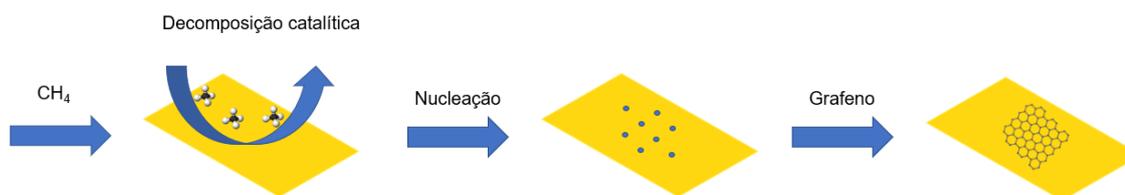
O interesse no grafeno está relacionado às propriedades únicas. Sua estrutura é constituída por uma única folha plana de átomos de carbono organizados em um arranjo hexagonal com hibridização do tipo sp^2 (SINGH; KUMAR; SINGH, 2016b).

Essa configuração intrínseca do material proporciona propriedades potenciais como, área superficial teórica de $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, sendo esse valor superior em comparação ao nanotubo de carbono ($1300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e grafite ($10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), excelente condutividade térmica, podendo atingir $5000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ em temperaturas ambientes (em termos de comparação, o cobre apresenta valor de $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), Módulo de Young (1100 GPa) e resistência à tração (125 GPa) maiores que o aço (210 GPa e $0,4 \text{ GPa}$ respectivamente), excelente transparência óptica (superior a 90%), alta mobilidade do elétron de $200.000 \text{ cm}^2.\text{v}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (enquanto o silício apresenta valor de $1400 \text{ cm}^2.\text{v}^{-1}.\text{s}^{-1}$) e boa estabilidade térmica e química (CHEN; FENG; LI, 2012; CHUA; PUMERA, 2014; GEIM; NOVOSELOV, 2007; JULKAPLI; BAGHERI, 2015; SINGH; KUMAR; SINGH, 2016b).

No que diz respeito à sua síntese, o grafeno pode ser obtido por diversas técnicas (CHOI et al., 2010), mas os principais métodos de preparação incluem deposição química de vapor (CDV), esfoliação mecânica, esfoliação em fase líquida e síntese química (SINGH; KUMAR; SINGH, 2016b).

O método CDV (figura 5) consiste na utilização de substratos metálicos que possuem compatibilidade com a estrutura molecular do grafeno. Assim, o surgimento do grafeno ocorre na superfície do substrato através da utilização de gases precursores contendo carbono, como por exemplo o metano (CHEN; ZHANG; CHEN, 2015). Dessa maneira, o carbono proveniente da decomposição dos gases é depositado na superfície metálica, produzindo grafeno sob condições específicas de temperatura e pressão (BAZYLEWSKI; FANCHINI, 2019).

Figura 5 - Representação da obtenção do grafeno a partir da técnica CDV.



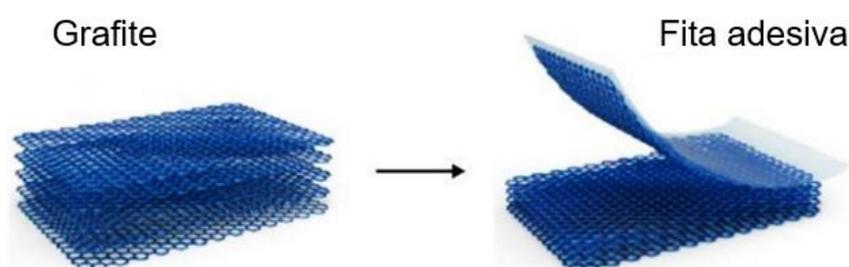
Fonte: Adaptado de Chen et al. (2019).

A técnica via CDV propicia a síntese de uma monocamada (ou poucas camadas) de grafeno de alta qualidade e poucos defeitos em sua estrutura cristalina, como grupos funcionais, vacâncias ou mudanças na hibridização do carbono sp^2 . Além do mais, permite a formação do material em folhas relativamente grandes (BAZYLEWSKI; FANCHINI, 2019).

O mecanismo da síntese do grafeno por essa técnica é dependente do substrato de crescimento, no entanto, tipicamente se inicia com a decomposição do precursor em átomos de carbono e hidrogênio (ocasionado pela alta temperatura), seguido da nucleação e crescimento nos locais ativos do substrato (PAPAGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Com relação à esfoliação mecânica (figura 6), essa técnica consiste na utilização de uma fita adesiva para separar as camadas do grafite até que sejam obtidas folhas individuais ou múltiplas de grafeno (UZOMA et al., 2020). Este método de preparo sintetiza cristais com elevada qualidade, todavia, não é propício para uma produção em larga escala (PAPAGEORGIU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Figura 6 - Representação da obtenção do grafeno por esfoliação mecânica.



Fonte: Adaptado de Uzoma et al. (2020).

Já na esfoliação em fase líquida, o grafite é inicialmente disperso em um solvente (ou surfactante) e esfoliado, sendo a última etapa do processo a purificação por meio da separação do material não esfoliado e de resquícios do solvente (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017). Esse método permite a produção de grafeno com excelente qualidade, principalmente devido a inexistência de defeitos (BAZYLEWSKI; FANCHINI, 2019).

3.7 Síntese química GO

O processo de síntese química é baseado na oxidação das folhas do grafite através do tratamento com ácidos fortes e agentes oxidantes, ocasionando a quebra das ligações sp^2 e a introdução de grupos oxigenados como epóxi, hidroxilas ou carboxilas (MURAL et al., 2015).

O óxido de grafite (como denominado o material resultante da oxidação do grafite) pode ser produzido principalmente pelos métodos de Hummers, Brodie e Staudenmaier (DREYER et al., 2010). Brodie propôs em seu método uma combinação de clorato de potássio ($KClO_4$) com ácido nítrico (HNO_3) e grafite, sendo composto de quatro ciclos de processos de oxidação. Já Staudenmaier melhorou o método de Brodie com a adição de ácido sulfúrico concentrado ao processo, o que levou a obtenção do óxido de grafite com alto grau de oxidação em um único ciclo (CHEN; FENG; LI, 2012; CHUA; PUMERA, 2014; DREYER et al., 2010).

Todavia, os dois métodos supracitados possuem desvantagens no que diz respeito a formação de gases tóxicos, como o dióxido de nitrogênio (NO_2), tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) de dinitrogênio e o dióxido de cloro (ClO_2) (SINGH; KUMAR; SINGH, 2016b).

O método de Hummers consiste na adição do grafite em um meio extremamente ácido e oxidante, empregando-se uma mistura de permanganato de potássio, ácido sulfúrico concentrado e nitrato de sódio, sendo o grau de oxidação final dependente da pureza dos materiais iniciais e das condições do processo (DREYER et al., 2010).

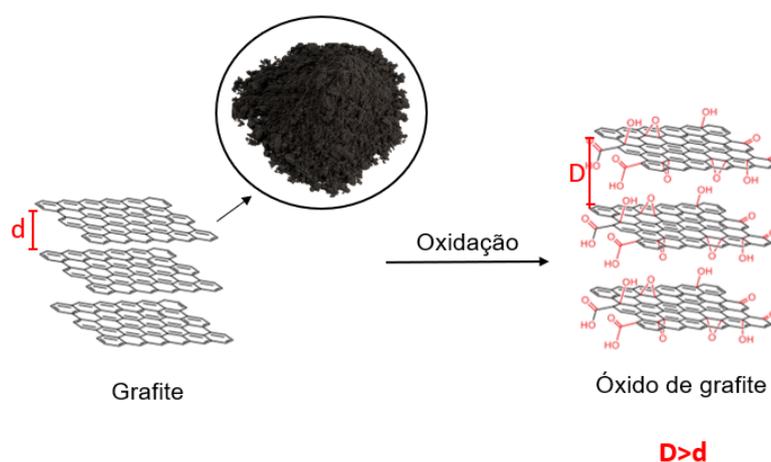
Essa metodologia apresenta benefícios em relação aos métodos de Brodie e Staudenmaier por ser menos tóxico. No entanto, ainda é considerado perigoso, uma

vez que há a liberação de gases tóxicos e a presença de resíduos gerados durante o processo (ALAM; SHARMA; KUMAR, 2017).

Dessa forma, melhorias na síntese do GO foram propostas, como o método de Hummers modificado e o método de Hummers melhorado, a fim de otimizar o rendimento da síntese e diminuir a produção de gases tóxicos durante o processo (MARCANO et al., 2010).

A estrutura do óxido de grafite pode ser descrita como o empilhamento de múltiplas camadas de óxido de grafeno. Apesar de estarem conectadas através de interações de Van der Waals, a introdução dos grupos oxigenados entre as folhas de GO ocasiona um aumento no espaçamento das camadas do material (quando comparado ao grafite de partida), o que possibilita a separação das camadas do óxido de grafite e a obtenção de folhas de GO por etapas de esfoliação, conforme ilustrada na figura 7 (YU et al., 2020).

Figura 7 - Ilustração da estrutura do grafite após processo oxidativo.



Fonte: Adaptado de Kol et al. (2020)

A diferença entre o óxido de grafeno e o grafeno está na sua estrutura, principalmente pela existência dos grupos funcionais na sua superfície, como carbonilas, hidroxilas, epóxidos e ácidos carboxílicos (YU et al., 2020)

A presença dos grupos oxigenados também afeta fortemente as propriedades do material, exibindo uma baixa resistência mecânica (módulo de Young de 207GPa), elétrica (resistividade de $1,64 \times 10^4 \Omega \cdot m$) e térmica (entre $0,5$ e $1 \text{ W} \cdot m^{-1} \cdot k^{-1}$) (SMITH et al., 2019; SUK et al., 2010).

Uma alternativa viável para obter parte das características do grafeno é por meio da produção do óxido de grafeno reduzido, que consiste na remoção dos grupos oxigenados da superfície do GO através do tratamento químico ou térmico (SMITH et al., 2019; SUK et al., 2010).

Em contrapartida, a presença dos grupos funcionais na superfície do GO pode ser favorável. Diferente do grafeno, o GO é hidrofílico e isso se deve aos grupos oxigenados presentes em sua estrutura, favorecendo à dispersão do material em diferentes solventes polares (YU et al., 2020).

Além disso, os grupos oxigenados e os defeitos gerados durante a síntese fornecem locais ainda mais ativos (diferentemente do grafeno que é quimicamente inerte), o que propicia a funcionalização de diferentes moléculas em sua superfície concedendo novas características ao material (JULKAPLI; BAGHERI, 2015; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; YU et al., 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo se encontra dividido em duas partes principais, sendo (I) a síntese e caracterização dos materiais, e (II) a aplicação dos sistemas catalíticos na produção de hidrogênio via decomposição do ácido fórmico.

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados na síntese dos suportes e catalisadores estão listados na Tabela 1, sendo usados como recebido dos fabricantes sem nenhuma modificação ou purificação adicional.

Tabela 1 - Reagentes utilizados durante as sínteses dos catalisadores e suportes.

Reagente	Pureza	Fornecedor
Grafite em pó	99%	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico	P.A	Química Moderna
Ácido fórmico	98%	Sigma-Aldrich
Permanganato de potássio	P.A	Dinâmica
Peróxido de hidrogênio	P.A	Neon
L-Arginina	98,5%	Vetec
3-aminopropiltrietoxissilano (APTES)	98%	Sigma-Aldrich
Cloreto de sódio	P.A	Dinâmica
Cloreto de paládio	99%	Sigma-Aldrich
Borohidreto de sódio	98%	Sigma-Aldrich

Fonte: O autor (2022).

4.2 Síntese dos suportes catalíticos

4.2.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno foi preparado utilizando o método de Hummers modificado (MARCANO et al., 2010). Para tal propósito, 27 mL de ácido sulfúrico concentrado

seguido de 1g de grafite foram adicionados a um béquer de 500mL sob banho de gelo, permanecendo em agitação magnética por 15 minutos.

Em seguida, ainda sob banho de gelo, 3,0g de permanganato de potássio foram adicionados lentamente à mistura, mantendo-se em agitação por mais 15 minutos. Durante essa etapa, a temperatura interna do béquer foi medida regularmente para que não excedesse 10°C (figura 8).

Figura 8 - Controle da temperatura durante a adição de KMnO_4 .



Fonte: O autor (2022).

Na etapa seguinte, o béquer foi retirado do banho de gelo e a mistura foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 4h.

Transcorrido esse tempo, 50mL de água destilada foram acrescentados cuidadosamente ao béquer, o que ocasionou um aumento na temperatura interna do recipiente para ~65°C. Nesse momento, a temperatura da chapa foi elevada para 95°C, no qual manteve-se sob agitação por 15 minutos. Posteriormente, a temperatura da chapa foi desligada e mais 140mL de água foram acrescentados, seguido da adição de 10mL de peróxido de hidrogênio (figura 9).

Figura 9 - Efervescência observada após adição do peróxido de hidrogênio na mistura.

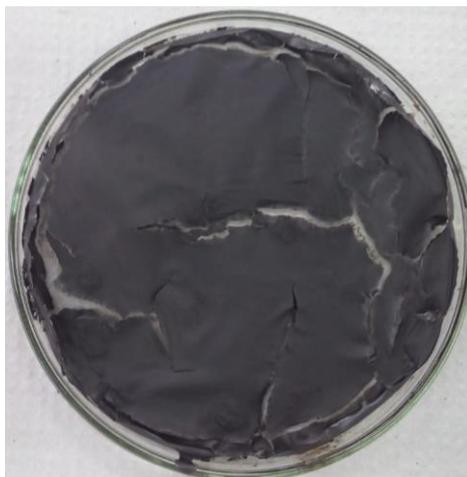


Fonte: O autor (2022).

A mistura foi então centrifugada e o sólido resultante lavado 4 vezes com água destilada. Ao fim da lavagem, a suspensão foi transferida para um béquer de 100mL e sonicada por 50 minutos à temperatura ambiente, com amplitude de 40% e em ciclos de seis segundos de sonda ligada (6s on) e dois segundos de sonda desligada (2s off). Após a sonicação, todo o material foi despejado em uma placa de Pétri e seco em uma estufa a 95°C por 12 horas.

Por fim, o filme de óxido de grafeno obtido (figura 10) foi macerado com o auxílio de almofariz e pistilo para a obtenção do pó GO.

Figura 10 - Filme do óxido de grafeno obtido após secagem.



Fonte: O autor (2022).

4.2.2 ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM ARGININA

A síntese de funcionalização do óxido de grafeno com arginina (Arg-GO) foi baseada na metodologia proposta por Cai e colaboradores (2017).

Em um béquer de 150mL, 200mg de óxido de grafeno foram sonicados à temperatura ambiente em 100mL de água por 10 minutos, com amplitude de 40% e ciclos de 6s on e 2s off.

Em seguida, 500mg de arginina foram adicionados à suspensão de GO ($2\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) e sonicados por mais 10 minutos nas mesmas condições de potência e pulso.

Posteriormente todo o material foi colocado em um balão de 200mL e refluxado por 24h em banho de óleo a 95°C , como ilustrado na figura 11.

Figura 11 - Sistema de refluxo utilizado durante a síntese do GO funcionalizado com arginina.



Fonte: O autor (2022).

O produto resultante do refluxo foi então lavado e centrifugado três vezes com água destilada. Por fim, o material foi transferido para uma placa Pétri e seco em uma estufa a 60°C por 12 horas (figura 12).

Figura 12 - Obtenção da folha de GO funcionalizada com arginina após secagem.



Fonte: O autor (2022).

4.2.3 ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM APTES

Para a síntese do óxido de grafeno funcionalizado com APTES, adaptou-se a metodologia proposta por Biswas e colaboradores (2020)

Primeiramente, em um béquer de 100mL, 200mg de óxido de grafeno foram sonicados a temperatura ambiente em 60mL de água por 10 minutos, com amplitude de 40% e pulso de 6s on e 2 off.

Em seguida, 0,211mL de APTES foram adicionados à suspensão e sonicados por mais 10 minutos, utilizando as mesmas condições de potência e pulso.

Após a dispersão, a mistura foi levada para um agitador magnético e mantida por 24h sob agitação moderada. Ao fim desse tempo, o material foi lavado e centrifugado três vezes com água destilada.

Por último, todo o produto foi transferido para uma placa de Pétri e seco em uma estufa a 60°C por 12 horas (figura 13).

Figura 13 - Pó formado após secagem do GO funcionalizado com APTES.



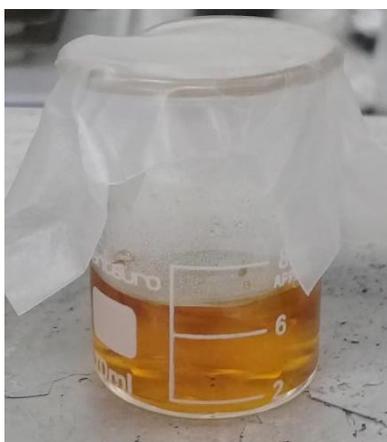
Fonte: O autor (2022).

4.3 Catalisadores

4.3.1 SÍNTESE DO PRECURSOR METÁLICO

A solução de 0,02M de Na_2PdCl_4 (figura 14) foi preparada previamente dissolvendo NaCl (0,141mmol) e PdCl_2 (0,0705mmol) em 3,5mL de água destilada com agitação magnética por 3h (YAN et al., 2018).

Figura 14 - Solução de Na_2PdCl_4 após 3h de agitação.



Fonte: O autor (2022).

4.3.2 SÍNTESE DE PD/ARG-RGO E PD/APTES-RGO (5% EM PESO DE PD)

Os catalisadores foram obtidos utilizando o procedimento adotado por Zhao e colaboradores (2020a). Em um processo típico, 142,5mg do suporte foram dispersos em 36mL de água e sonicados a temperatura ambiente por 10 minutos, com amplitude de 40% e pulso de 6s on e 2off. Em seguida, 3,5mL da solução de Na_2PdCl_4 (0,02M) foram adicionados à suspensão e sonicados por mais 10 minutos nas mesmas condições de temperatura, potência e pulso.

Após esse processo, a mistura foi colocada em agitação magnética e mantida por 40 minutos a 25°C.

Transcorrido esse tempo, 14mL de uma solução 0,2M de NaBH_4 foram introduzidos gota a gota na mistura, permanecendo por mais 90 minutos em agitação magnética.

O sólido foi então separado por centrifugação e lavado seis vezes, sendo três vezes com água destilada e três vezes com metanol. Por fim, todo o material foi transferido para uma placa de Pétri e seco a 60°C em uma estufa à vácuo por 12h.

Para comparação dos dados, um catalisador de paládio suportado em óxido de grafeno reduzido (Pd/rGO) também foi preparado utilizando o mesmo método de impregnação das partículas.

4.4 Atividade catalítica

A metodologia adotada para analisar o desempenho catalítico foi baseada no procedimento proposto por Zhao e colaboradores (2020a).

Os experimentos de produção de H₂ foram realizados nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, usando o método típico de deslocamento do volume de água. Tal técnica foi desenvolvida por Zanchetta e colaboradores (2007), sendo um sistema eficiente e simples para a detecção do hidrogênio gerado.

Inicialmente, 20mg do catalisador foram adicionados em um balão de fundo redondo de duas bocas. Em seguida, o balão foi conectado a um sistema de produção de hidrogênio para medir o volume de H₂ produzido durante o processo, sendo registrado pelo deslocamento de água em uma proveta (figura 15). Assim, o monitoramento do hidrogênio produzido foi realizado através do tempo em que o volume de água dentro da proveta diminuía em 1mL, sendo esse o menor volume que pôde ser verificado na vidraria.

Figura 15 - Ilustração do sistema de medição de gás produzido.



Fonte: O autor (2022).

A reação catalítica foi iniciada quando 5mL da solução aquosa de HCOOH (1,0M) foi injetada no balão com forte agitação magnética sob atmosfera ambiente. Para os testes nas temperaturas de 35°C e 45°C, tanto a solução quanto o frasco foram aquecidos previamente antes da reação. Todas as análises foram realizadas pelo menos duas vezes a fim de diminuir os erros sistemáticos e determinar o desvio padrão dos valores obtidos.

Com relação a vida útil do catalisador, as reações catalíticas foram repetidas através de ciclos. Assim, depois que a geração de hidrogênio foi concluída (45°C), o catalisador em análise foi mantido no balão e mais 5mL da solução de AF (1,0M) foi adicionado ao frasco, repetindo esse processo até o sistema parar de apresentar variações no volume da proveta.

4.5 Dados cinéticos

A partir dos dados obtidos nos experimentos a 25°C, 35° e 45°C, é possível calcular a taxa de formação de hidrogênio e a energia de ativação aparente dos sistemas, bem como o rendimento da reação em cada uma dessas temperaturas.

A taxa de formação de hidrogênio (r) nos fornece informações sobre a atividade catalítica dos sistemas e pode ser calculada pela seguinte equação (equação 1)(DOU et al., 2021):

(Eq. 1)

$$r = \frac{V_{H_2}}{t \cdot M_{cat}}$$

Onde V_{H_2} é o volume total de água deslocada na bureta (mL), t equivale ao tempo total da reação em minutos e M_{cat} é a massa de catalisador utilizado em gramas.

Uma vez obtida as taxas de formação de H_2 para os catalisadores nas três temperaturas estimadas, os valores das energias de ativação aparente podem ser definidos a partir da equação de Arrhenius (equação 2) (TAMARANY et al., 2021):

(Eq. 2)

$$K = Ae^{-Ea/RT}$$

Em que K é a constante de velocidade específica, A é o fator pré-exponencial, Ea é a energia de ativação aparente, R é a constante universal dos gases e T a temperatura.

Ao aplicarmos o logaritmo na equação acima podemos obter a expressão de uma reta (equação 3):

(Eq. 3)

$$\ln K = -\frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Dessa forma, o gráfico $\ln K$ versus $1/T$ fornece uma reta cuja inclinação é igual a $-Ea/R$, sendo o valor de K diretamente proporcional a temperatura.

Com relação ao rendimento teórico da reação, podemos obtê-lo partindo da equação de desidrogenação do ácido fórmico:



A partir da reação é possível perceber que há uma relação de 1:1 entre o número de mols de HCOOH e H₂. Além disso, a relação entre H₂ e CO₂ também é de 1:1, significando que o gás gerado no processo é uma mistura equimolar de hidrogênio e gás carbônico. Assim, quando 0,005 mol de ácido fórmico for adicionado ao sistema, teremos, em teoria, a produção de 0,005 mol de H₂ e 0,005 mol de CO₂.

Para calcularmos o volume teórico de hidrogênio produzido em relação ao número de mols de AF adicionado, utilizamos a equação dos gases ideais, PV=nRT, sendo a pressão (P) igual a 1 atm, T a temperatura em análise no sistema (25°C, 35°C ou 45°C) e R a constante universal dos gases (0,082 L. atm. K⁻¹. mol⁻¹). Neste caso, o volume teórico será utilizado para calcularmos o rendimento prático obtido em cada ensaio realizado.

4.6 Técnicas de caracterização

4.6.1 DRX

As análises de difração de raios-X pelo método de pó foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, utilizando radiação CuK α (λ = 1,5406 Å) com um filtro de níquel, tensão de 40kV e corrente elétrica de 30 mA.

Os difratogramas foram obtidos com uma configuração de velocidade de medição de 2°/min com faixa de 5° a 45°.

O equipamento para a realização da técnica foi disponibilizado pelo Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM), localizado na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.6.2 FTIR

Os espectros foram obtidos a partir de um espectrômetro Bruker modelo IFS-66 disponibilizado pela Central Analítica do departamento de Química Fundamental (DQF), localizado na UFPE.

As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) e analisadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.6.3 MEV-EDS

As amostras foram analisadas no equipamento Mira3 Tescan de alta resolução, acoplado a um espectrômetro para análise microelementar (EDS) Oxford, localizado no laboratório de microscopia do INTM-UFPE.

Antes da análise, as amostras em pó foram fixadas em um filme fino de carbono e metalizadas com ouro e paládio em um equipamento para pulverização Quoron SC7620.

4.6.4 CROMATOGRAFIA GASOSA (GC)

A análise por cromatografia gasosa foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás HP 5890 series II com detector de condutividade térmica (TCD), situado no Laboratório de cromatografia instrumental no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE.

A detecção de CO_2 foi realizada utilizando uma coluna porapak-N com um detector de condutividade térmica e nitrogênio como gás de arraste. Já a análise de hidrogênio e monóxido de carbono (CO) foram realizadas utilizando uma peneira molecular 5A com um detector de condutividade térmica, sendo nitrogênio como gás de arraste para o H_2 e hidrogênio como gás de arraste para o CO. A temperatura do forno do equipamento foi fixada em 50°C para todas as análises.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

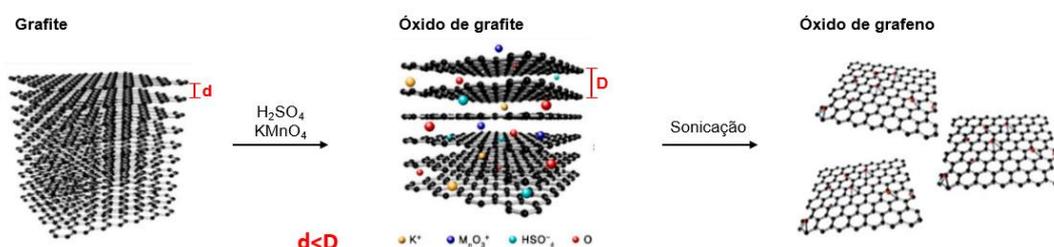
5.1 Síntese dos Suportes

5.1.1 ÓXIDO DE GRAFENO

De modo típico, a síntese do óxido de grafeno é baseada no método de Hummers. Neste trabalho, o GO foi obtido pelo método de Hummers modificado, que consiste em uma variante do método tradicional com uma proposta de inibir a produção de gases tóxicos durante o processo (MARCANO et al., 2010).

Do ponto de vista prático, a produção do óxido de grafeno acontece em três etapas, sendo (i) a intercalação de espécies de H_2SO_4 (H_2SO_4 e HSO_4^-) nas camadas do grafite, oriundos do contato do material com o meio ácido (ii) a oxidação do grafite e (iii) a obtenção do GO pelo processo de esfoliação (DIMIEV et al., 2014; DREYER et al., 2010), conforme ilustrado na figura 16.

Figura 16 - Caminho proposto para obtenção do GO a partir do grafite (reação química).



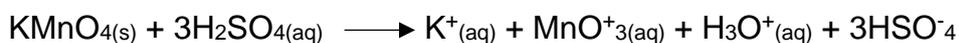
Fonte: Adaptado de An et al. (2018).

Durante o processo de oxidação, grupos contendo oxigênio são inseridos nas camadas do grafite, formando uma espécie mais hidrofílica e com um maior distanciamento interlamelar. Dessa forma, tais características estruturais permitem que o material seja facilmente disperso e esfoliado em água, dando origem as folhas do GO (CHEN; FENG; LI, 2012).

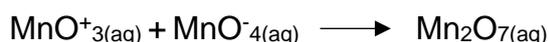
Com relação ao mecanismo da reação, representado pelas reações 1, 2 e 3, é sugerido que a formação do óxido de grafite aconteça devido à produção da espécie

ativa heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7), um oxidante forte e que é formado a partir da reação do KMnO_4 em H_2SO_4 (DREYER et al., 2010).

Reação 1



Reação 2



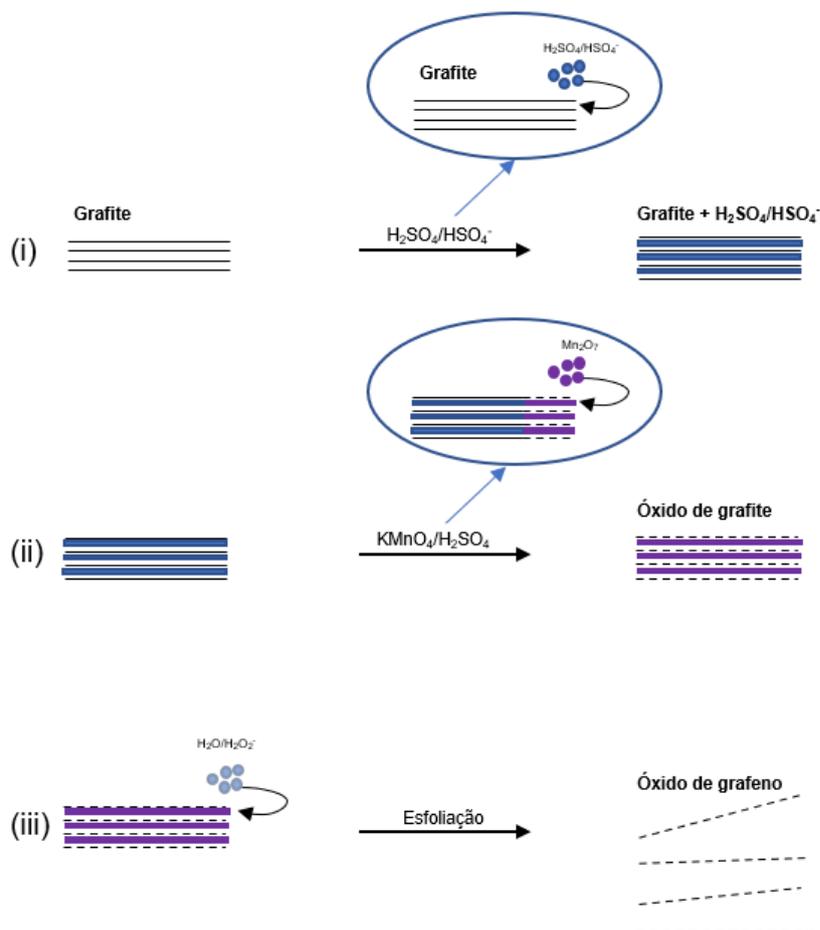
Reação 3



Segundo Dimiev e colaboradores (DIMIEV et al., 2014), o Mn_2O_7 é extremamente reativo e tem capacidade oxidante em temperaturas acima de 55°C ou quando colocado em contato com compostos orgânicos.

Nessa conjuntura, a oxidação prossegue lentamente das bordas para o centro das camadas de grafeno, sendo esta etapa determinada pela difusão. Assim, há a substituição gradativa das espécies intercalantes ácidas pelos oxidantes, os quais reagem rapidamente com os átomos de carbono próximo dando origem ao óxido de grafite (figura 17)(DIMIEV et al., 2014)

Figura 17 - Representação da conversão do grafite em GO. As três etapas caracterizam a formação dos intermediários (Grafite + espécies intercaladas e óxido de grafite) e obtenção do GO.



Fonte: Adaptado de Dimiev et al. (2014).

Como mencionado anteriormente, a esfoliação do óxido de grafite leva à formação do GO. Entretanto, antes dessa etapa, torna-se necessário a remoção do excesso de KMnO_4 do meio, o que inibe possíveis contaminações em processos futuros. Nesse contexto, o KMnO_4 é neutralizado após a adição do H_2O_2 , conforme apontam as reações 4,5 e 6, as quais mostram que o íon manganês (VII) é reduzido para manganês (II), enquanto o H_2O_2 é oxidado produzindo oxigênio (O_2) (YOO; PARK, 2019).

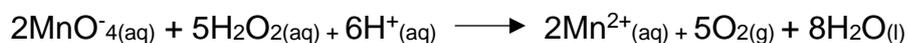
Reação 4 (semi-reação de redução)



Reação 5 (semi-reação de oxidação)



Reação 6 (reação global)



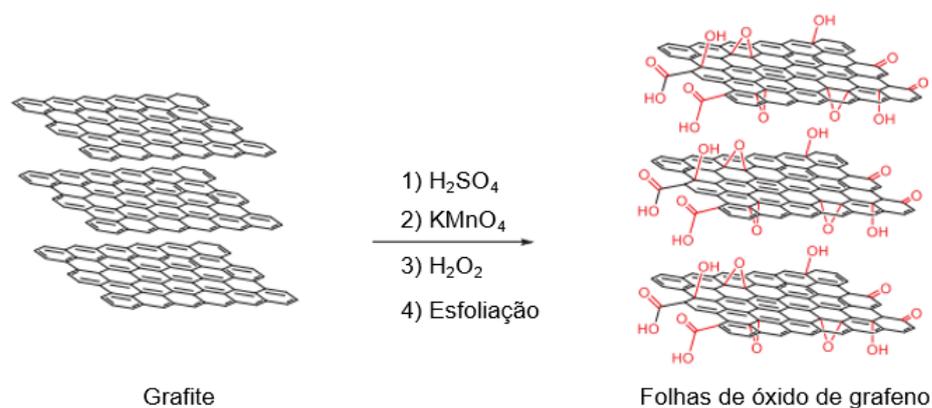
Após a adição do peróxido de hidrogênio à mistura, observou-se uma violenta efervescência no meio (desprendimento do gás O_2), seguido da mudança de cor da suspensão (de marrom escuro para marrom claro), conforme ilustrado na figura 9.

Finalmente, o óxido de grafite é submetido ao tratamento com ondas ultrassônicas a fim de esfoliar e obter as monocamadas de óxido de grafeno (DIMIEV et al., 2014).

5.1.2 GO/APTES E RGO/ARG

Sob o tratamento de oxidantes fortes, grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas e epóxis podem ser formados nos planos basais e nas bordas das camadas do grafeno. Esses grupos são reativos e permitem a funcionalização com uma gama de moléculas orgânicas e inorgânicas, concedendo nova estrutura e características ao material (figura 18).

Figura 18 - Síntese do GO via método de Hummers modificado.



Fonte: Adaptado de Kol et al. (2020).

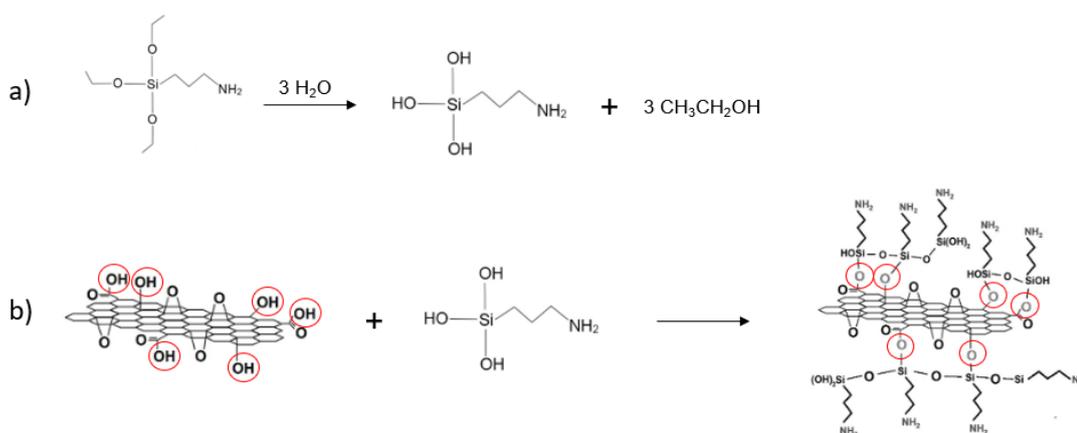
Como as moléculas de arginina e APTES são dispersíveis em meio aquoso e apresentam grupos aminas (NH_2) em suas cadeias laterais, elas foram escolhidas como agentes dispersantes para controlar a síntese das nanopartículas de paládio durante o processo de redução (HONG et al., 2019; ZHAO et al., 2020a).

Além disso, o óxido de grafeno funcionalizado com arginina é um material promissor amplamente utilizado como drug delivery e biosensores, com excelentes resultados nessas áreas de pesquisa. Contudo, a síntese de nanocatalisadores constituído de GO-aminoácidos-metal para a desidrogenação do AF é uma investigação nova e que até o momento não foi relatado na literatura.

5.1.2.1 Funcionalização do GO com APTES

O mecanismo da modificação do GO com APTES (figura 19) geralmente é descrito envolvendo os grupos OH da superfície do GO com o silício do APTES, formando ligações Si-O-C (MUNGUÍA-CORTÉS et al., 2017; SERODRE et al., 2019; WANG et al., 2013)

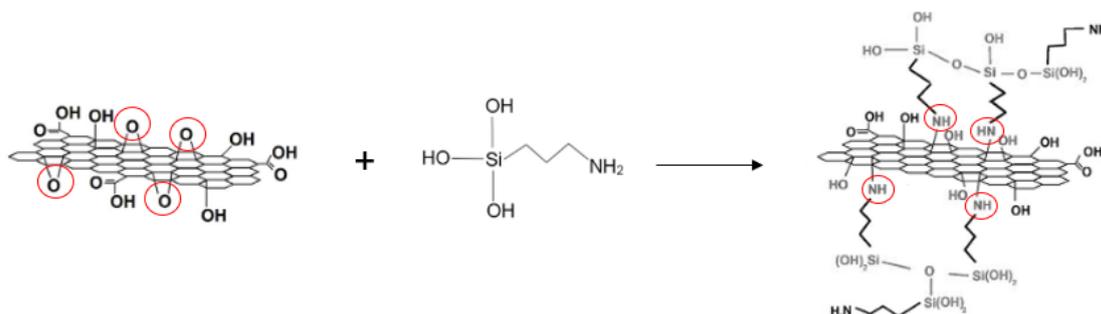
Figura 19 - Funcionalização do óxido de grafeno por APTES. (a) Hidrólise da molécula de APTES e (b) reação química covalente entre o silano formado e os grupos OH presentes no GO.



Fonte: Adaptado de Serodre et al. (2019).

Também é possível que a funcionalização ocorra envolvendo os grupos epóxi do GO com a amina do APTES, levando à formação de aminas secundárias, como exibido na figura 20 (CHIONG; GOH; ISMAIL, 2017; SERODRE et al., 2019).

Figura 20 - Funcionalização do GO por APTES: Abertura dos grupos epóxidos pelo ataque nucleofílico das aminas.



Fonte: Adaptado de Serodre et al. (2019).

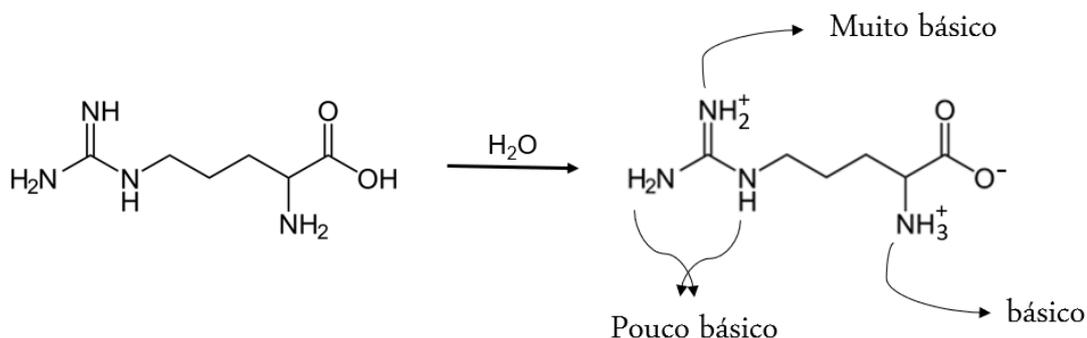
Nos dois casos, as moléculas funcionalizadas na superfície do GO podem reagir com outras moléculas de APTES (Si-O-Si), produzindo uma espécie similar à sílica na superfície do material (KIM et al., 2021; SERODRE et al., 2019).

Portanto, de acordo com Serodre e colaboradores (2019), ambas as reações ocorrem durante a funcionalização do GO com APTES, dando origem a um híbrido contendo aminas e silanóis em sua superfície.

5.1.2.2 Funcionalização do GO com arginina

A funcionalização do GO por arginina é dada através da formação de grupos zwitteriônicos, que consiste na transferência intramolecular de prótons em uma molécula. Neste caso, em condições específicas de pH (entre 6-7), prótons (H^+) são transferidos do grupo carboxílico para a amina lateral da cadeia, conforme exibido na figura 21 (IM et al., 2008).

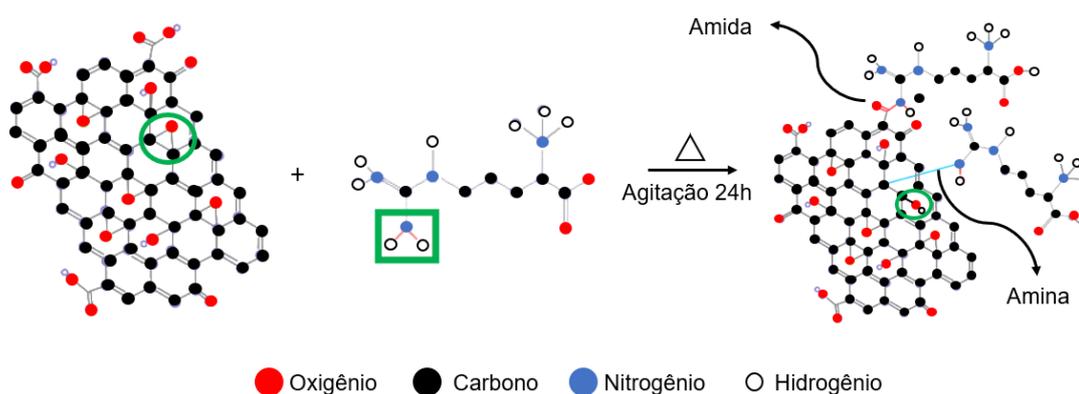
Figura 21 - Representação da forma zwitteriônica da arginina em meio aquoso (pH entre 6-7).



Fonte: O autor (2022).

A partir dessa condição é possível obter uma ligação C-N realizada entre os grupos epóxidos das folhas de GO e a amina primária do aminoácido, conforme destacado na figura 22. Essa interação química é formada através do ataque nucleofílico do nitrogênio ao carbono do grupo epóxido do GO, gerando uma ligação química do tipo covalente (CASTELLANOS ESPINOZA et al., 2021; KHABNADIDEH; MIRZAEI; AMIRI-ZIRTOL, 2022)

Figura 22 - Mecanismo proposto para a funcionalização do GO com arginina após refluxo a 95°C por 24h.



Fonte: Adaptado de Castellanos Espinoza et. al (2021).

Após o ataque, o desequilíbrio das cargas produzido no carbono ocasiona o acúmulo de carga negativa no oxigênio, levando à desprotonação do nitrogênio e a

formação do grupo hidroxila no plano basal das folhas de GO. Também é possível que a funcionalização da arginina ocorra pela formação de amidas, ocasionada pela interação do ácido carboxílico do GO com o grupo NH_2 (CASTELLANOS ESPINOZA et al., 2021).

Finalmente, a redução do GO por arginina ocorre a partir da protonação da hidroxila seguido da restauração do anel aromático com a liberação de água (CASTELLANOS ESPINOZA et al., 2021).

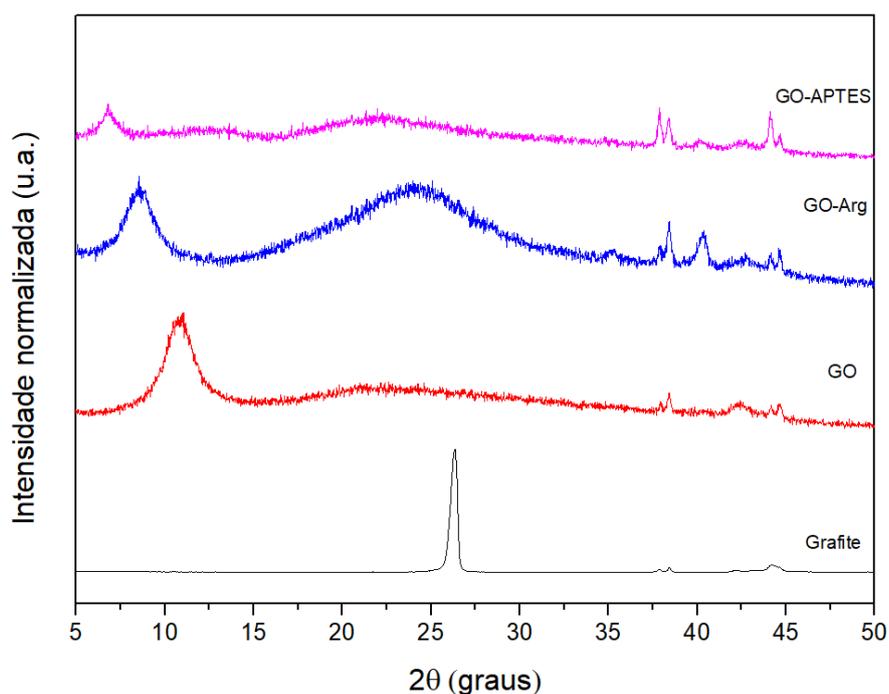
5.2 Caracterização dos suportes

5.2.1 DRX: GRAFITE, GO, APTES-GO E ARG-RGO

A técnica de difração de raios-x pelo método de pó foi utilizada para identificar as fases presentes nas amostras, assim como determinar as distâncias interplanares e estimar o número de planos empilhados (Anexo A).

Os padrões de DRX das amostras em pó de grafite, GO, APTES-GO e Arg-rGO foram comparados e exibidos na figura 23.

Figura 23 - Padrões de DRX do grafite e dos suportes catalíticos sintetizados.



Fonte: O autor (2022).

Conforme relatado na literatura e confirmado pelo difratograma, o grafite natural revela um pico intenso e fino em $2\theta=26,6^\circ$, atribuído ao plano de reflexão basal (002) e que está relacionado aos espaçamentos entre as camadas. Para o grafite, a distância interplanar calculada é da ordem de 3,35 Å (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Por sua vez, o GO possui um pico de reflexão característico em $2\theta=10,27^\circ$, o qual é atribuído ao plano (002). Entende-se, portanto, que o deslocamento do pico de $26,6^\circ$, do grafite, para $10,27^\circ$ no GO, está relacionado ao aumento da distância entre as folhas (8,6 Å), gerado pela introdução dos grupos oxigenados na sua borda e plano basal (XUE et al., 2015).

Após a modificação do GO com APTES e L-arginina, o padrão mostra que o plano de reflexão (002) foi movido para um ângulo ainda menor nas amostras de APTES-rGO ($2\theta=6,81^\circ$) e Arg-rGO ($2\theta=8,9^\circ$) em relação ao GO puro, o que indica a funcionalização covalente bem-sucedida de sua superfície com arginina e APTES (BISWAS et al., 2020; KHABNADIDEH; MIRZAEI; AMIRI-ZIRTOL, 2022).

Neste caso, os grupos funcionais adicionados às camadas do óxido de grafeno induziram uma pequena expansão entre os espaçamentos das folhas de APTES-GO (12,97 Å) e ARG-rGO (9,93 Å), conferindo novas estruturas aos suportes.

Além disso, um pico amplo e intenso é visto em $2\theta=23,21$ para a amostra funcionalizada com arginina, o que pode indicar que o GO também foi parcialmente reduzido (pico característico do óxido de grafeno reduzido) durante a preparação do material, diminuindo o número de grupos oxigenados entre as camadas do suporte. Esse comportamento mais amorfo sinaliza a restauração parcial das estruturas de carbonos de hibridização sp^2 (ALAM; SHARMA; KUMAR, 2017; CAI et al., 2017; CALIMAN et al., 2018; SINGH; KUMAR; SINGH, 2016b).

Por fim, pode-se calcular o número de folhas (n) formadas ao relacionarmos a espessura e o espaçamento das camadas (t/d).

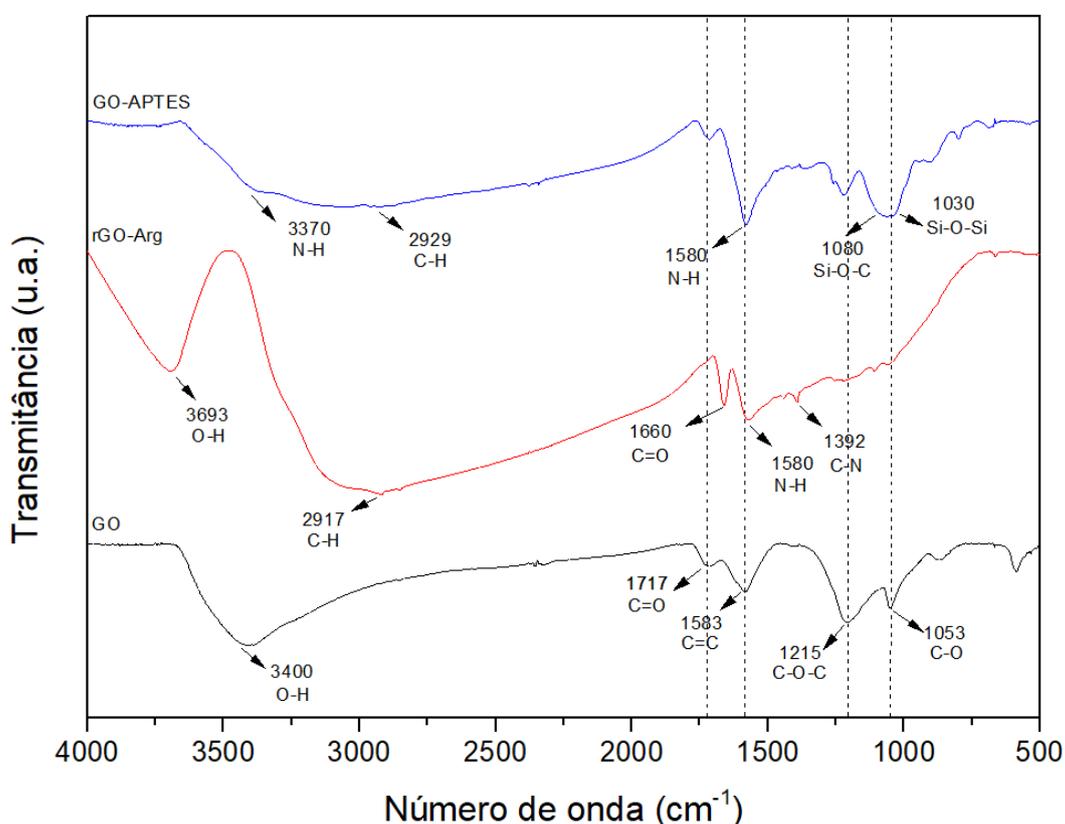
Para o grafite, foi calculado um total de 58,22 camadas, sendo esse valor de “n” superior ao de GO (3,55), GO-APTES (3,80) e rGO-Arg (2,38), o que confirma a esfoliação dos materiais em poucas camadas durante a síntese (SHARMA; CHADHA; SAINI, 2017).

5.2.2 FTIR: GRAFITE, GO, APTES-GO E ARG-RGO

A técnica de FTIR fornece informações a respeito dos modos vibracionais das ligações presentes na estrutura do material em análise. Dessa forma, é possível confirmar a existência de grupos funcionais introduzidos no GO após o processo de oxidação e funcionalização (ȚUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016).

Os espectros das amostras de GO, ARG-rGO e APTES-rGO foram comparados e exibidos na figura 24.

Figura 24 - Espectros de infravermelho dos suportes catalíticos sintetizados.



Fonte: O autor (2022).

O espectro de infravermelho para a amostra de GO evidencia uma banda larga e intensa localizada por volta de 3400 cm^{-1} , que corresponde às vibrações de alongamento do grupo OH e moléculas de água adsorvidas no GO. Já a banda pequena em 1717 cm^{-1} está associada ao alongamento das ligações C=O, confirmando a presença de grupos carboxílicos. Por conseguinte, a banda localizada

em 1583 cm^{-1} corresponde ao alongamento das ligações C=C, relacionada ao esqueleto grafitico não oxidado. Em 1215 cm^{-1} , a absorção está associada ao alongamento de grupos epóxis (C-O-C), enquanto a banda em torno de 1053 cm^{-1} é característica de alongamento C-OH (SERODRE et al., 2019; ȚUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016)

Esse resultado confirma a existência de grupos oxigenados na superfície do GO, sendo hidroxilas e epóxis presentes no plano basal, e grupos carboxilas, carbonilas e fenóis na borda da folha, conforme a estrutura proposta por Lerf-Klinowski (DREYER et al., 2010)

Com relação ao espectro de infravermelho do rGO-ARG, o pico agudo localizado em 1660 cm^{-1} está associado ao alongamento da ligação C=O, referente ao grupo amida (Obreja et al., 2013). Em 1580 cm^{-1} há um pico agudo e largo que corresponde à flexão fora do plano do grupo NH_2 (SAWOSZ et al., 2015). Já em 1392 cm^{-1} a banda está relacionada ao alongamento C-N, sugerindo a funcionalização covalente da arginina com as folhas de GO (CAI et al., 2017; CASTELLANOS ESPINOZA et al., 2021; KUMAR; KHANDELWAL, 2014).

Também é possível observar que a maioria das bandas características do GO desapareceram ou diminuíram significativamente, o que evidencia a redução e a funcionalização do óxido de grafeno pelas moléculas de arginina (CASTELLANOS ESPINOZA et al., 2021; KUMAR; KHANDELWAL, 2014).

Em contrapartida, a amostra de GO-APTES ainda apresenta picos referentes aos grupos hidroxilas e carboxilas mesmo após a funcionalização, embora sua intensidade seja reduzida devido ao consumo parcial desses grupos (SERODRE et al., 2019).

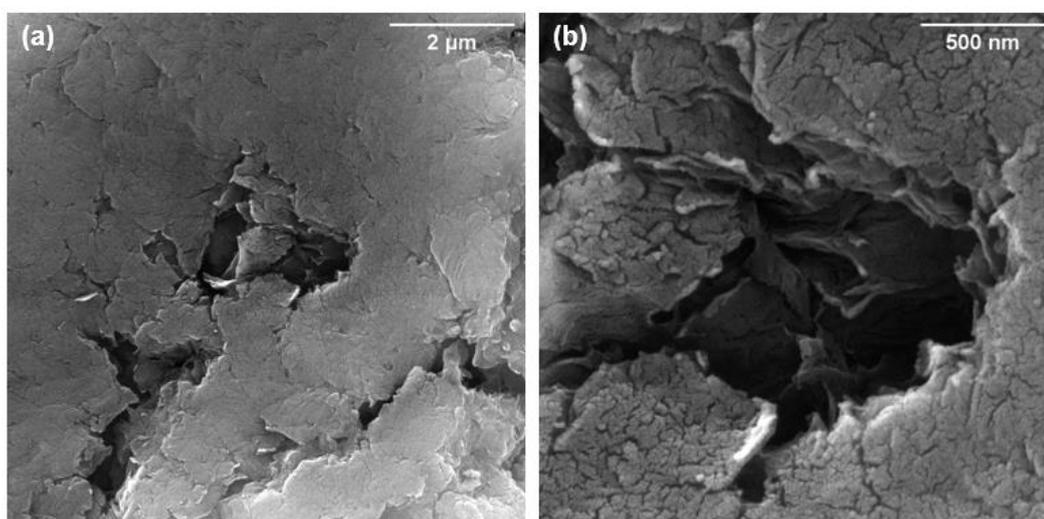
Nessa conjuntura, é possível verificar o surgimento de novas bandas em 3370 cm^{-1} , correspondendo à vibração de estiramento N-H em amins e em 2929 cm^{-1} , referente ao alongamento C-H em grupos CH_2 alifáticos. Além dessas, também é possível observar bandas em 1580 cm^{-1} , que corresponde à vibrações de amins primárias, 1080 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , pertencentes às vibrações Si-O-C e Si-O-Si respectivamente, evidenciando a hidrólise e condensação de APTES para produção da rede de silicato (SERODRE et al., 2019; ZHAO et al., 2020a).

5.2.3 MEV: GRAFITE, GO, APTES-GO E ARG-RGO

A morfologia das folhas de GO, APTES-GO e ARG-rGO foram investigadas através do MEV.

Na figura 1 é possível observar micrografias obtidas a partir do MEV da amostra de GO, revelando camadas bem definidas e interligadas, constituídas de uma superfície rugosa (Chuah et al., 2020).

Figura 25 - Micrografias da amostra de GO com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes.

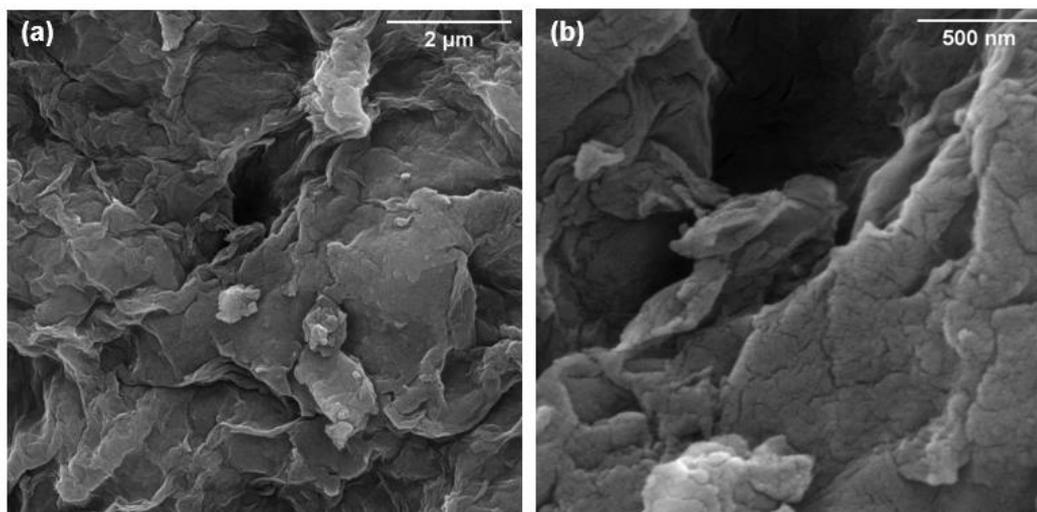


Fonte: O autor (2022).

Após a reação do óxido de grafeno com APTES e arginina, foi perceptível uma mudança significativa na morfologia estrutural do GO, o que indica a introdução de grupos funcionais em sua superfície (KHABNADIDEH; MIRZAEI; AMIRI-ZIRTOL, 2022).

Para o ARG-rGO (figura 26), as imagens mostram uma superfície totalmente enrugada e sinuosa, com aspecto de folhas amassadas, característico da morfologia do óxido de grafeno reduzido.

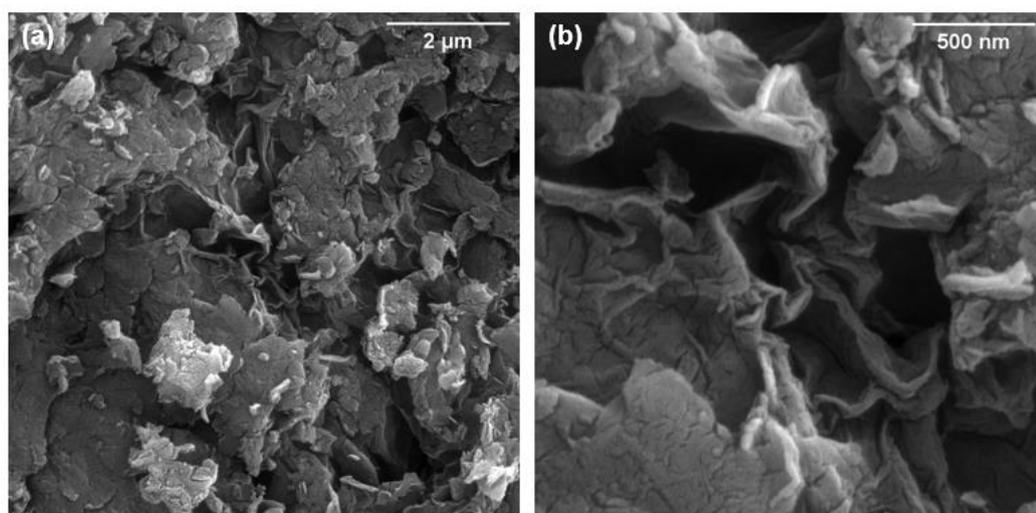
Figura 26 - Micrografias da amostra de GO-ARG com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes.



Fonte: O autor (2022).

Já para a amostra APTES-GO (figura 27) pode-se observar folhas bastante descascadas com rugosidade em suas bordas, indicando que o tratamento da superfície com o grupo silano também inibiu de forma efetiva o empilhamento do GO (ZHAO et al., 2020a)

Figura 27 - Micrografias da amostra de GO-APTES com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes.



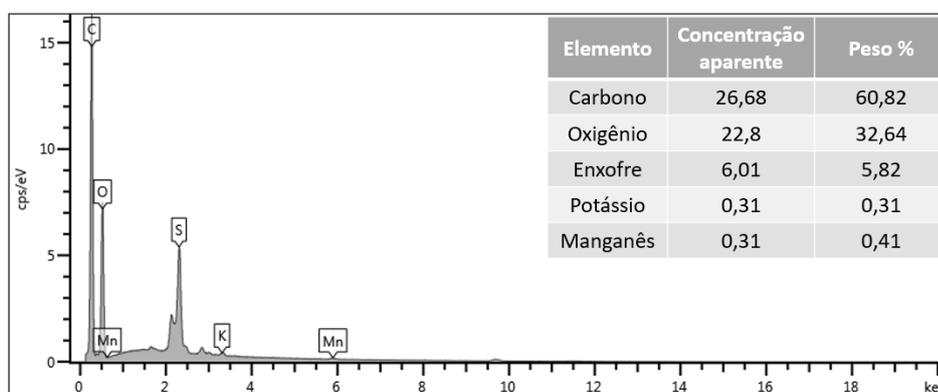
Fonte: O autor (2022).

5.2.4 EDS: GO, ARG-RGO E APTES-GO

O mapeamento elementar por EDS permitiu identificar dados a respeito da composição das amostras de GO, ARG-rGO e APTES-GO.

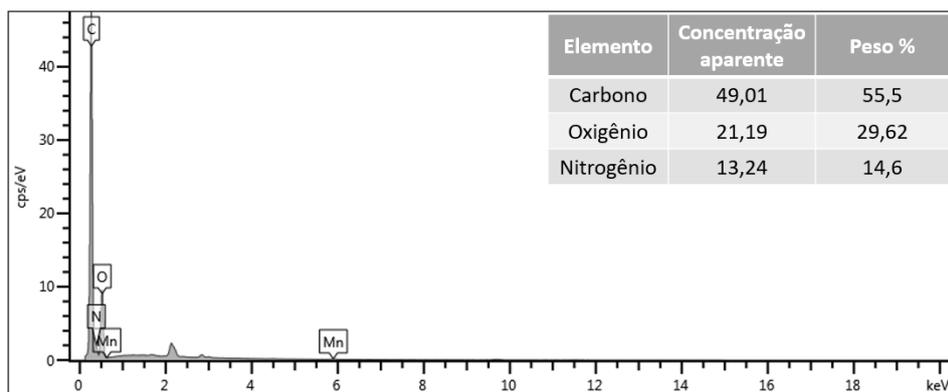
No espectro obtido para o GO (figura 28) é possível observar uma alta concentração dos elementos de carbono e oxigênio, sendo este último inserido após o processo de oxidação. Também é possível verificar uma baixa concentração dos elementos manganês, potássio e enxofre, provenientes dos reagentes utilizados na síntese e que não foram totalmente removidos durante o processo de lavagem.

Figura 28 - Análise da composição química do GO por EDS.



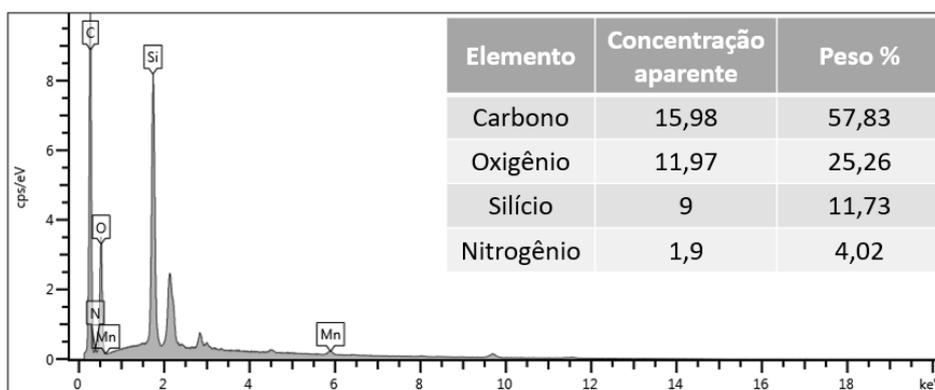
Fonte: O autor (2022).

Após a reação do GO com arginina é possível verificar que houve um aumento na concentração de carbono acompanhado do aparecimento do pico referente à existência de nitrogênio, indicando a presença do aminoácido na estrutura do material (figura 29) (KHABNADIDEH; MIRZAEI; AMIRI-ZIRTOL, 2022).

Figura 29 - Análise da composição química do rGO-ARG por EDS.

Fonte: O autor (2022).

Finalmente, a análise do GO-APTRES (figura 30) indicou a existência de átomos incluindo carbono, nitrogênio, silício e oxigênio, evidenciando a funcionalização bem-sucedida por APTRES principalmente pela detecção do silício e nitrogênio (AMERI et al., 2020).

Figura 30 - Análise da composição química do GO-APTRES por EDS.

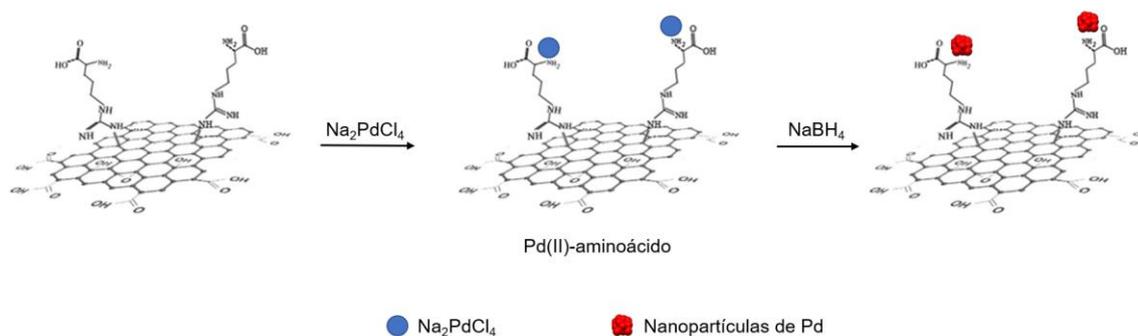
Fonte: O autor (2022).

5.3 Síntese dos catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTRES-rGO

Após a obtenção dos suportes catalíticos, os materiais sintetizados foram utilizados para ancorar as NPs do metal. Assim, os modelos propostos para os

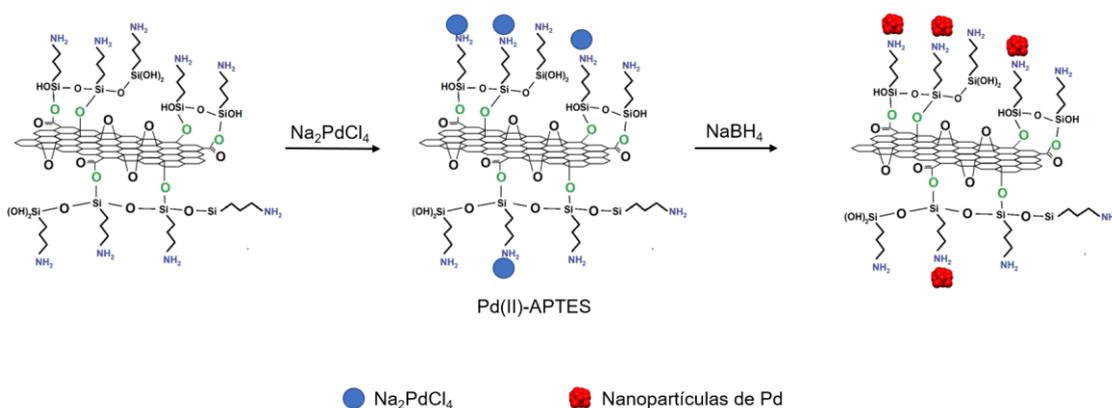
catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO após a impregnação das NPs de Pd são exibidos nas figuras 31 e 32.

Figura 31 - Mecanismo proposto para a síntese do catalisador de Pd/ARG-rGO.



Fonte: Adaptado de Haghshenas et al. (2021).

Figura 32 - Mecanismo proposto para a síntese do catalisador de Pd/APTES-rGO.



Fonte: Adaptado de Serodre et al. (2019).

Os intermediários de coordenação Pd(II)-aminoácido e Pd(II)-APTES foram formados após a adição da solução aquosa de Na_2PdCl_4 às respectivas suspensões de ARG-rGO e APTES-GO. Em seguida, NaBH_4 aquoso foi usado para reduzir o Pd^{2+} a Pd^0 , gerando os catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO (HONG et al., 2019).

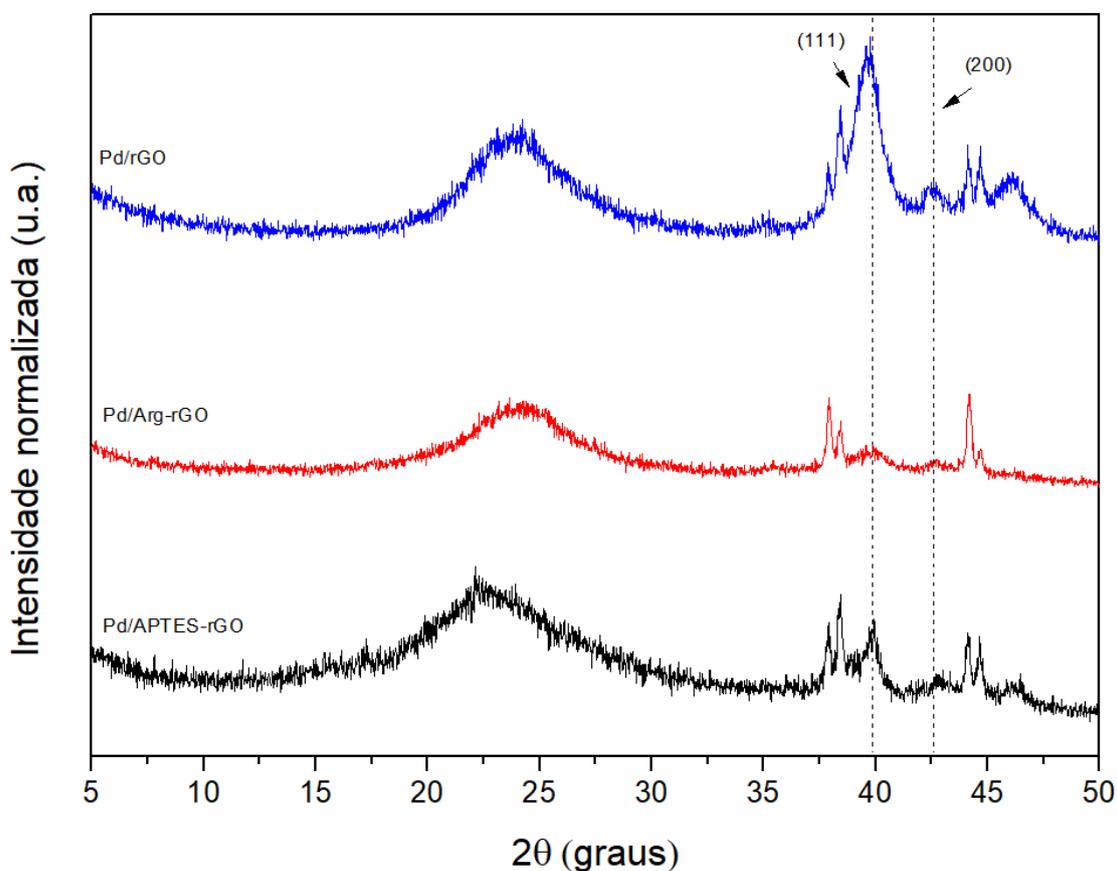
Além disso, a nucleação e o crescimento das NPs de Pd foram controlados pelos grupos amina presentes na superfície do suporte, levando à formação de NPs pequenas e altamente dispersas (HONG et al., 2019; ZHAO et al., 2020a).

5.4 Caracterização dos catalisadores

5.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os perfis de difração obtidos para as amostras de Pd/rGO, Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO são exibidos na figura 33.

Figura 33 - Padrões de DRX dos catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO.



Fonte: O autor (2022).

Observa-se que após a impregnação das NPs de Pd nos suportes GO, ARG-rGO e APTES-GO, os picos característicos referentes aos planos (002) desapareceram e um novo pico amplo surgiu entre $2\theta = 20^\circ$ e 25° , indicando que o GO foi simultaneamente reduzido durante a preparação dos catalisadores (MIRZA-AGHAYAN et al., 2020; ZHAO et al., 2020a).

Além do mais, dois novos picos em $2\theta=40^\circ$ e $2\theta=46,26^\circ$ apareceram, referentes respectivamente aos planos (111) e (200) de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) de Pd, confirmando a presença de Pd⁰ nos catalisadores (MIRZA-AGHAYAN et al., 2020).

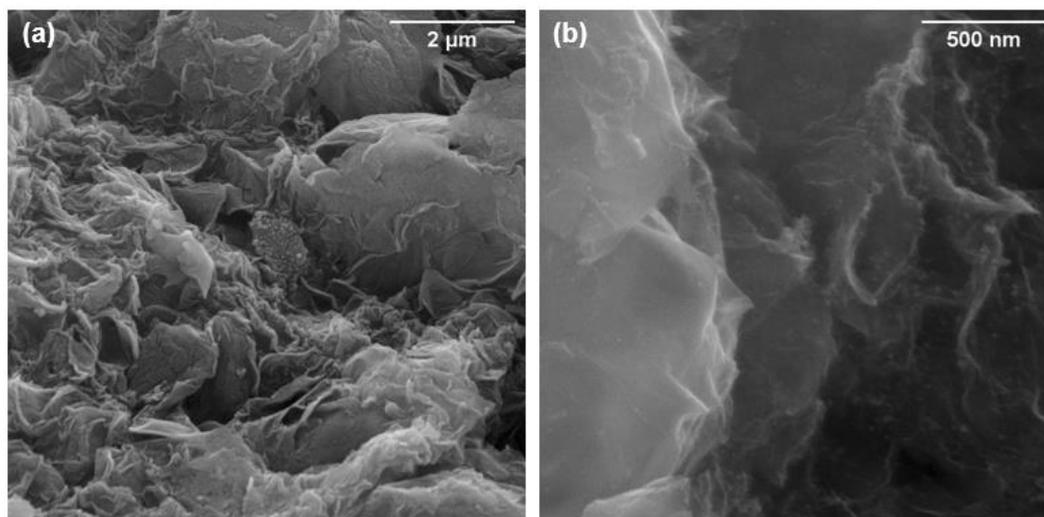
5.4.2 MEV E EDS

As técnicas de MEV e EDS para os catalisadores de Pd/rGO, Pd/APTES-rGO e Pd/ARG-rGO foram realizadas com o propósito de investigar a morfologia das folhas de GO, bem como obter dados elementares após síntese das NPs de Pd.

Como evidenciado pelo DRX, o uso do NaBH₄ para redução das NPs de Pd ocasionou simultaneamente a redução do óxido de grafeno, levando à remoção dos grupos oxigenados presentes em sua estrutura.

Em vista disso, a partir das micrografias obtidas para a amostra de Pd/rGO (figura 34), foi possível constatar que a remoção dos átomos de oxigênio da superfície do suporte gerou a aglomeração das folhas do GO, acompanhado de mudanças drástica na morfologia do material, como o aparecimento de rugas e ondulações em todas as folhas.

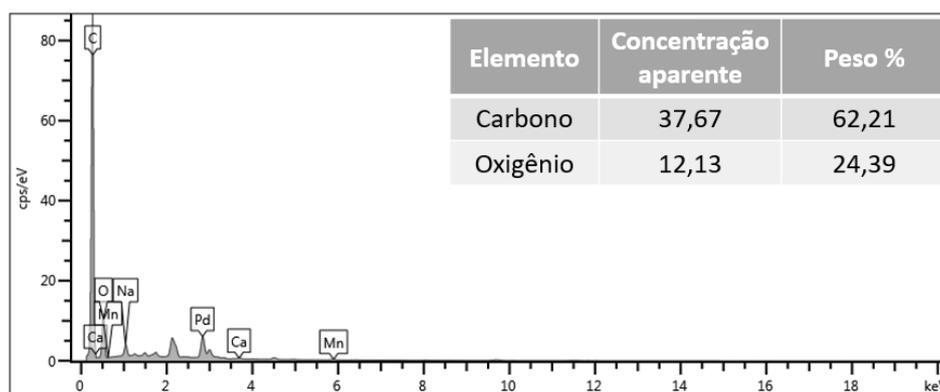
Figura 34 - Micrografias da amostra de Pd/rGO com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes.



Fonte: O autor (2022).

Nesse contexto, a partir da análise feita por EDS (figura 35), é possível verificar uma menor concentração de oxigênio na estrutura, o que corrobora com o resultado apresentado pelo MEV e DRX.

Figura 35 - Análise da composição química do catalisador Pd/rGO por EDS.

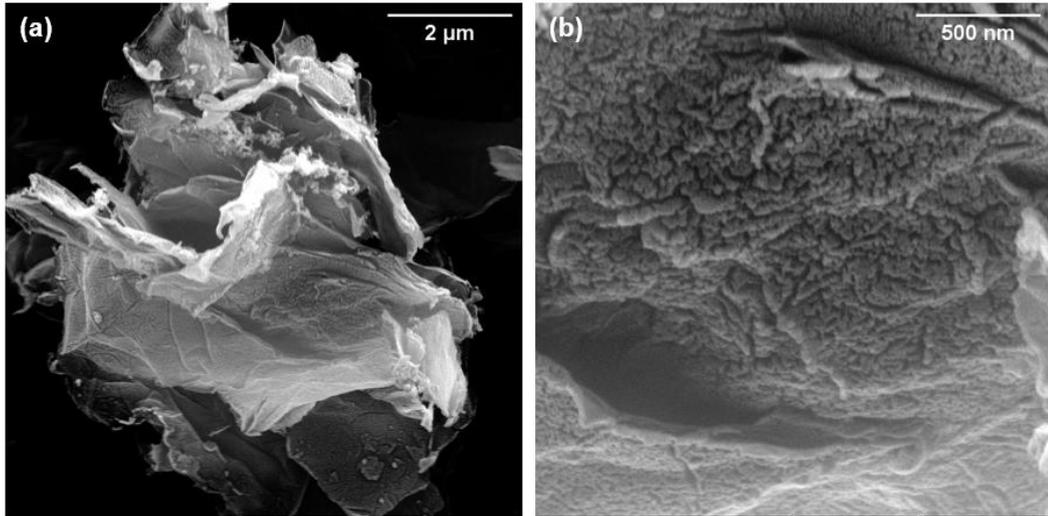


Fonte: O autor (2022).

Em contraste, as amostras de Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO exibiram folhas bem dispersas e com poucas camadas, indicando que as funcionalizações com ARG e APTES inibiram com sucesso a aglomeração as folhas de GO (YU et al., 2020). Contudo, após o processo de redução do metal, também foi verificado uma diminuição da concentração de oxigênio, o que já era esperado visto que o GO foi simultaneamente reduzido durante a síntese do catalisador.

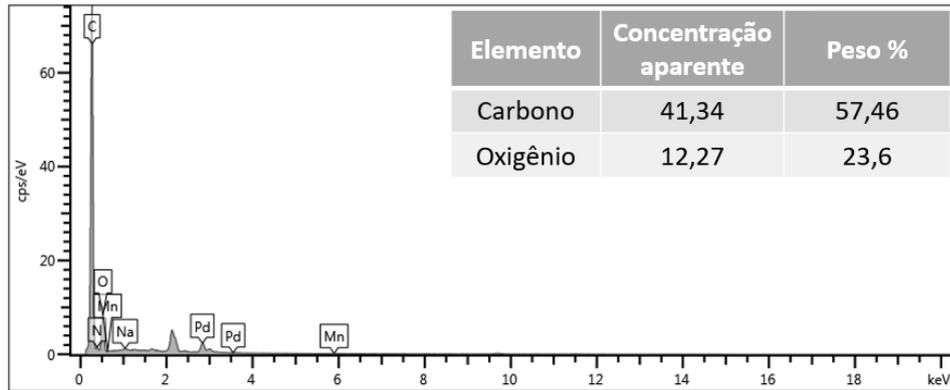
Dessa forma, para o sistema Pd/ARG-rGO (figura 36 e figura 37), é possível visualizar folhas descascadas, porosas, rugosas e com dobras em suas bordas.

Figura 36 - Micrografias da amostra de Pd/ARG-rGO com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes.



Fonte: O autor (2022).

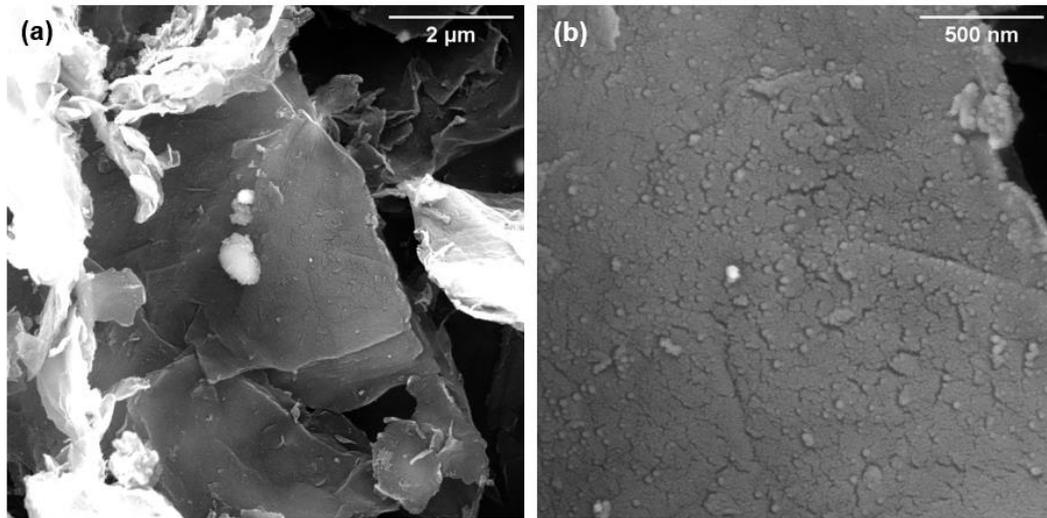
Figura 37 - Análise da composição química do catalisador Pd/ARG-rGO por EDS.



Fonte: O autor (2022).

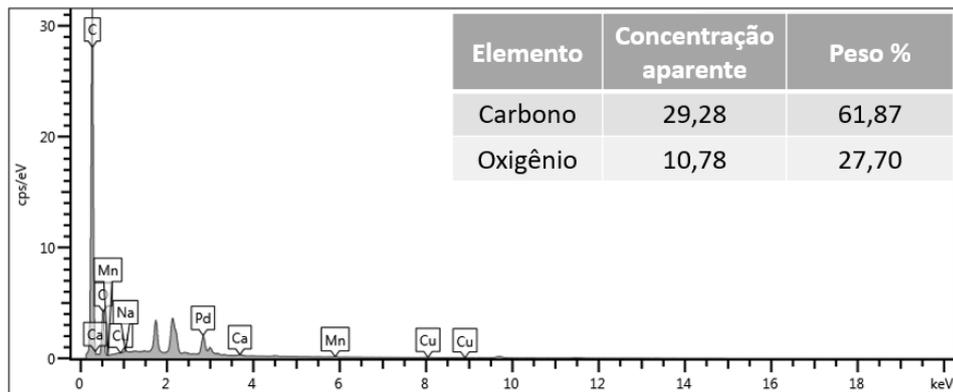
Já para o material modificado com APTES, figuras 38 e 39, é possível visualizar folhas bem definidas, descascadas e menos porosas, com poucas rugas e dobras em suas extremidades.

Figura 38 - Micrografias da amostra de Pd/APTES-rGO com aumento de (a) 25.000 e (b) 100.000 vezes.



Fonte: O autor (2022).

Figura 39 - Análise da composição química do catalisador Pd/APTES-rGO por EDS.



Fonte: O autor (2022).

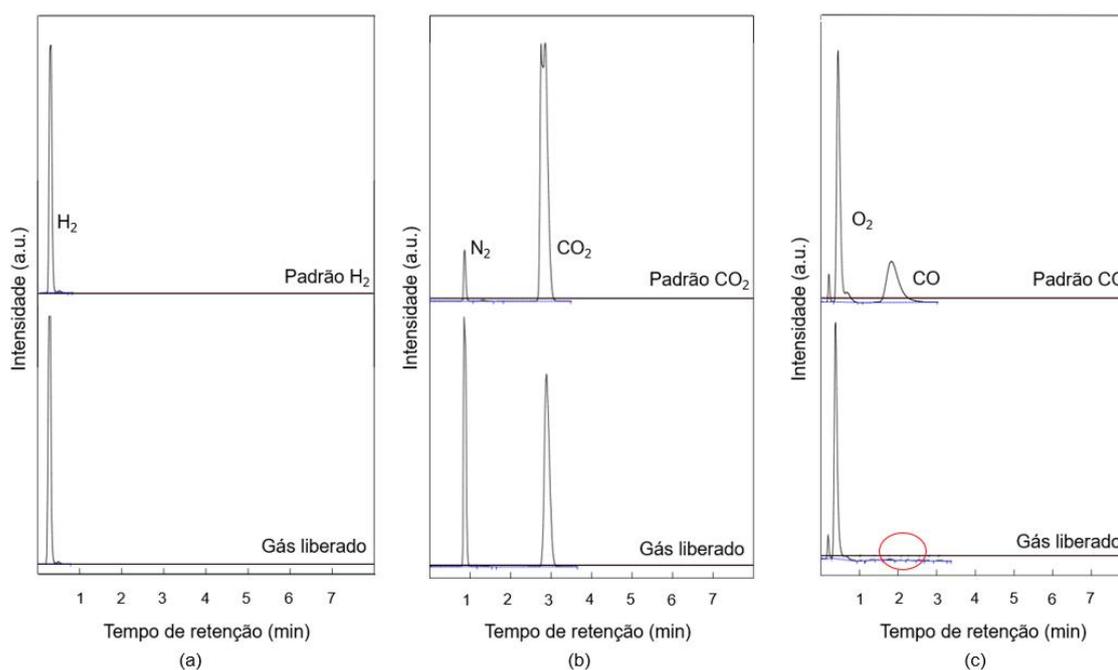
Vale a pena ressaltar que as metalizações dos materiais foram realizadas com paládio e ouro, o que impossibilitou quantificar a concentração de Pd nos catalisadores sintetizados.

5.4.3 CROMATOGRAFIA GASOSA

A técnica de cromatografia gasosa foi utilizada para verificar se os produtos gasosos formados durante a decomposição do AF eram apenas H_2 e CO_2 , sem níveis detectáveis de CO .

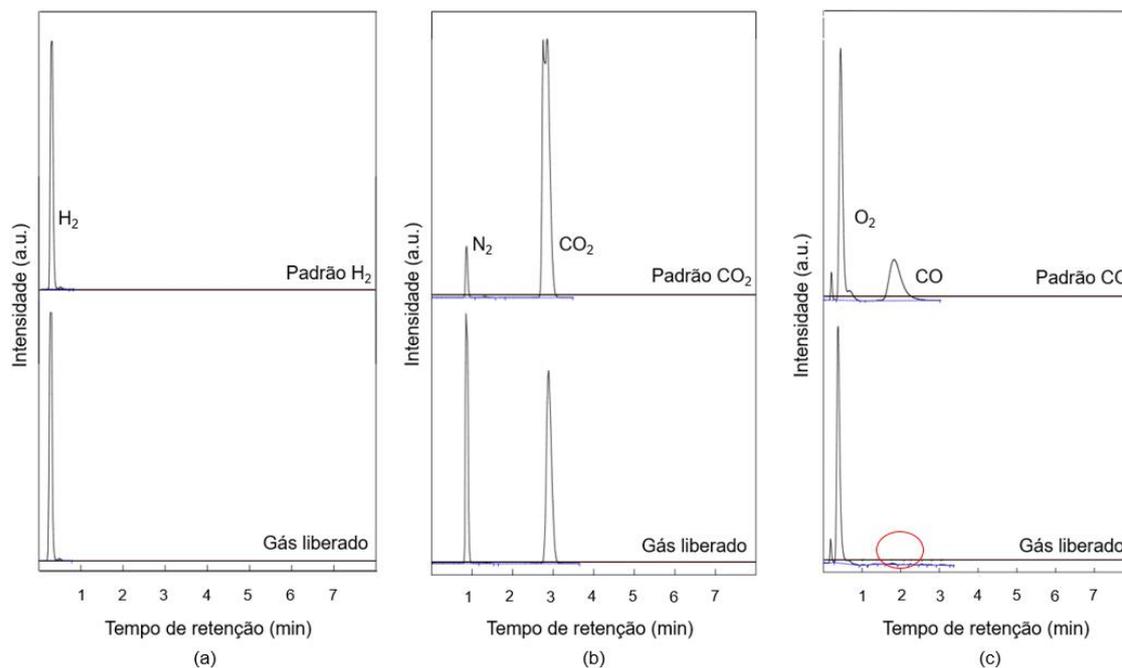
O gás analisado foi produzido pela reação de 5mL de uma solução de ácido fórmico (1,0M) com 20mg do catalisador Pd/ARG-rGO (figura 40) e Pd/APTES-rGO (figura 41) à 45°C. A composição do gás foi avaliada por meio da retirada de 100 μ L da amostra gasosa pelo septo do balão e injetado no equipamento, no qual possibilitou compararmos os resultados obtidos com os padrões puros dos gases de H_2 , CO_2 e CO (100 μ L).

Figura 40 - Cromatogramas gasosos de (a) H_2 , (b) CO_2 e (c) CO , contendo os gases de referência (padrões) e o gás liberado da desidrogenação do AF sobre Pd/ARG-rGO ($n_{Pd}/N_{AF} = 0,00188$, 318K).



Fonte: O autor (2022).

Figura 41 - Cromatogramas gasosos de (a) H₂, (b) CO₂ e (c) CO, contendo os gases de referência (padrões) e o gás liberado da desidrogenação do AF sobre Pd/APTES-rGO ($n_{Pd}/n_{AF} = 0,00188$, 318K).



Fonte: O autor (2022).

Assim, quando analisamos a mistura gasosa produzida sobre os sistemas de Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO, e comparamos com os padrões dos gases em análise, verificamos que houve a formação exclusiva de H₂ e CO₂, sem impurezas detectáveis de CO (LI et al., 2017).

Dessa forma, como nenhum CO foi detectado pela medição de GC, os dois catalisadores sintetizados são totalmente seletivos para a rota de desidrogenação do AF, o que é crítico para a aplicação dos sistemas em células de combustível (HONG et al., 2019).

5.5 Produção de Hidrogênio via decomposição do ácido fórmico

O uso de um catalisador apropriado pode beneficiar a liberação de hidrogênio através da rota de desidrogenação, ao mesmo tempo que inibe a formação de CO por reações secundárias de desidratação, o que é de suma importância para evitar o envenenamento do sistema.

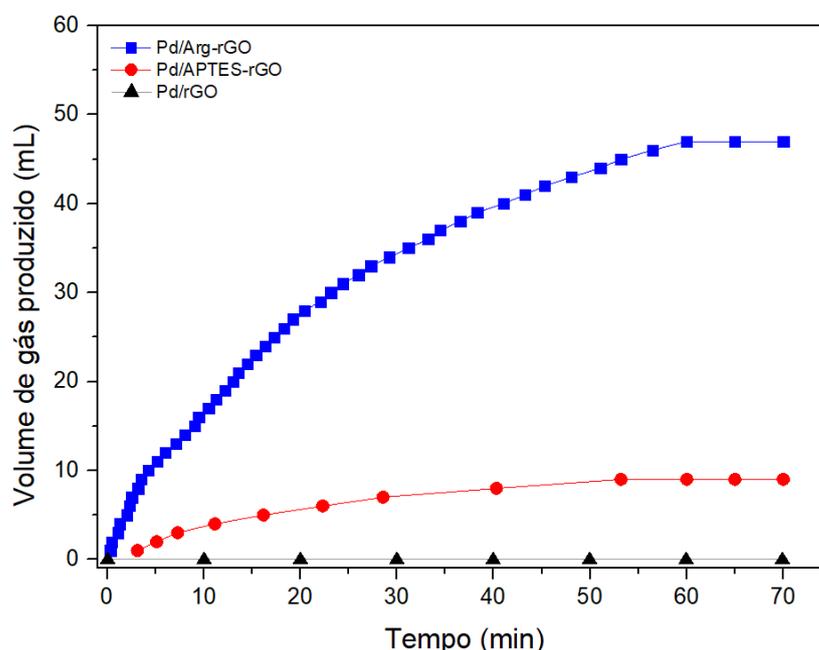
Na ausência de um catalisador e em temperaturas baixas, o ácido fórmico não apresenta atividade natural para sua decomposição (NAVLANI-GARCÍA et al., 2019).

Ainda assim, a decomposição da reação do AF (sem catalisador) foi avaliada nas temperaturas de 25°, 35° e 45°C.

Assim, 5mL de uma solução de AF (1,0M) foi injetado pelo septo de um balão de fundo redondo conectado ao sistema de medição de H₂, permanecendo em agitação magnética por 60 minutos. Como esperado, não houve visualização da formação de gás durante o tempo de reação, o que confirma a necessidade de um catalisador ativo e seletivo para que o processo de decomposição possa ocorrer de forma eficiente em condições brandas.

Neste contexto, as amostras de Pd/rGO, Pd/APTES-rGO e Pd/APTES-rGO foram avaliadas como catalisadores na produção de H₂ via desidrogenação do AF a 25°C. Os dados de tempo médio obtidos nos experimentos nessa temperatura e a taxa de H₂ produzida são exibidos na figura 42. Os valores de tempo obtidos nos ensaios (duplicata) para os três materiais são mostrados no Anexo B.

Figura 42 - Volume de gás produzido (CO₂ + H₂) em função do tempo durante a desidrogenação do AF (NPd/NAF = 0,00188) sobre Pd/rGO, Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO a 25°C.

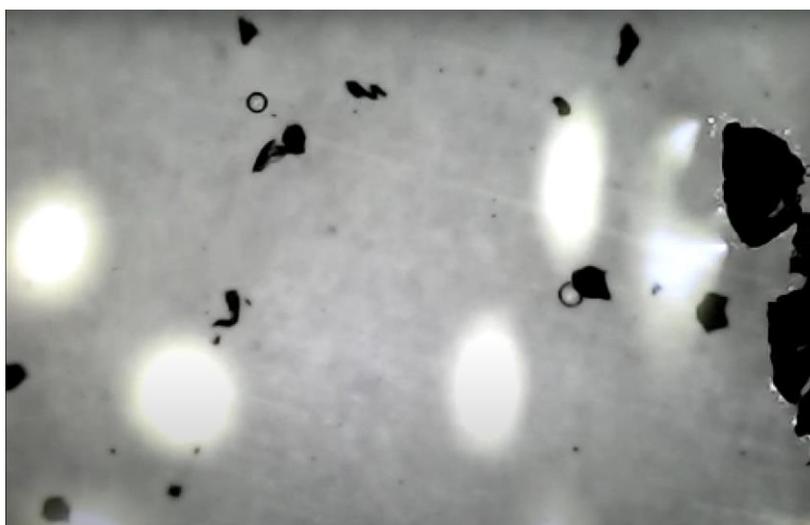


Fonte: O autor (2022).

É possível observar que o catalisador Pd/rGO não apresentou atividade detectável em relação à desidrogenação do AF. Contudo, em um estudo realizado através de um Microscópio USB digital (magnificação de 1600X), foi possível verificar

a existência de poucas bolhas na superfície do material, indicando que houve formação de gás durante a reação (figura 43).

Figura 43 - Presença de gás na superfície do catalisador Pd/rGO. Imagem registrada por um microscópio USB digital com magnificação de 1600x.



Fonte: O autor (2022).

Dessa forma, podemos concluir que, como pouco gás era gerado no processo, o volume formado não tinha pressão suficiente para deslocar a coluna de água dentro da mangueira, o que impossibilitou registrar a atividade catalítica da amostra.

Segundo Zhao e colaboradores (ZHAO et al., 2020a), a baixa atividade do catalisador Pd/rGO pode estar relacionado à má dispersão das nanopartículas de Pd na superfície do suporte, além do tamanho e uma possível aglomeração dessas NPs durante a reação.

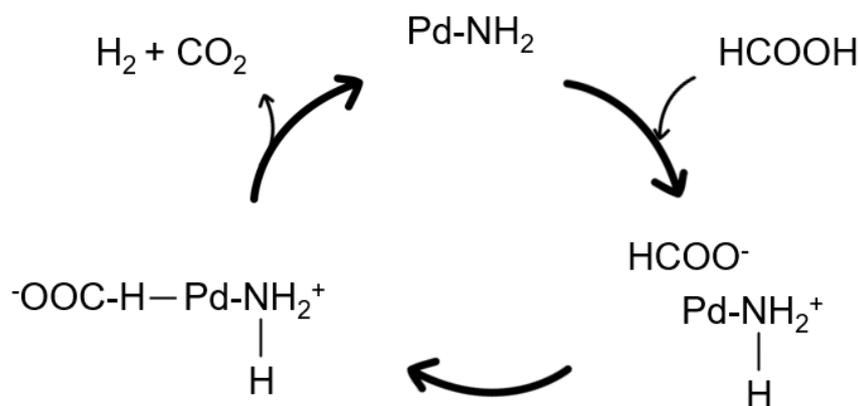
Por outro lado, o catalisador funcionalizado com arginina apresentou uma boa atividade catalítica em relação aos outros sistemas (Pd/rGO e Pd/APTES-rGO), produzindo um total de 47mL de gás em 60 minutos de reação à temperatura ambiente.

A atividade catalítica superior de Pd/Arg-rGO pode estar atribuída ao tamanho das nanopartículas de Pd, além do efeito sinérgico entre as NPs e as moléculas de arginina (Hong et al., 2019). Como exibido pelo EDS, a superfície do GO funcionalizada com Arginina apresenta um alto teor de nitrogênio (N). Esses grupos

nitrogenados (NH₂) ancoram efetivamente as NPs e propiciam uma maior afinidade do suporte com o precursor do metal.

Os grupos NH₂ no catalisador também podem servir como uma base de Bronsted para a desprotonação de moléculas do AF (HAN et al., 2021), acelerando a formação do íon formiato (-COOH) e a adsorção desses intermediários nos sítios ativos disponíveis (Pd-HCOO⁻), como ilustrado na figura 44. Posteriormente, as espécies de Pd-HCOO⁻ sofrem uma quebra na ligação PdH-C para produzir CO₂ e hidreto de paládio (Pd-H⁻), que reage com o próton H⁺ capturado pela amina para formar H₂ (HU et al., 2014; KIM et al., 2021; LI et al., 2017). Assim, os grupos NH₂ disponíveis no catalisador são responsáveis pelo aumento da concentração de íons HOOC⁻ no sistema, o que corrobora com o alto desempenho apresentado pelo catalisador sem a necessidade da adição de uma base (por exemplo, formiato de sódio) (KIM et al., 2021).

Figura 44 - Mecanismo de reação proposto para a produção de H₂ a partir da desidrogenação do AF sobre os catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO.



Fonte: O autor (2022).

Além do mais, a introdução bem-sucedida dos grupos nitrogenados é favorável para imobilizar as nanopartículas do metal e evitar sua agregação (Zhang et al. 2019). Como resultado, as NPs de Pd são bem dispersas sobre o suporte de GO, o que é de grande benefício para alcançar sítios catalíticos de alta acessibilidade e então obter alta atividade catalítica (KUMAR; KHANDELWAL, 2014; NAVLANI-GARCÍA et al., 2019).

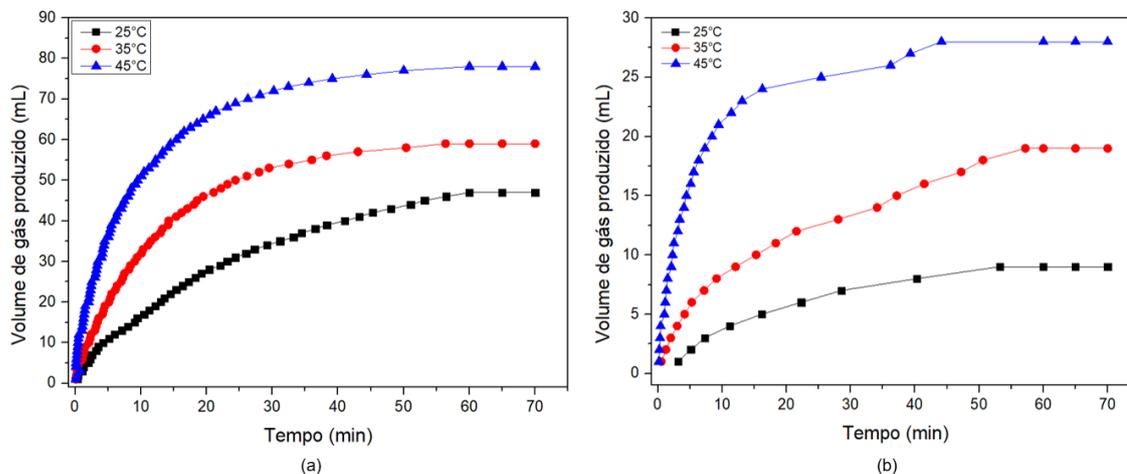
Em contraste, Pd/APTES-rGO mostrou uma atividade catalítica inferior para a desidrogenação do AF, produzindo apenas 9 mL de gás em 60 minutos de reação. Como o catalisador apresentou uma boa seletividade para a decomposição do AF, podemos descartar que o decaimento dessa atividade esteja relacionado à formação de CO. Contudo, alguns fatores como tamanho das nanopartículas e distribuição dessas NPs sobre o suporte podem ter afetado significativamente o desempenho catalítico.

Além disso, a estrutura do suporte APTES-rGO (confirmada pelo FTIR e EDS) também pode ter influenciado no desempenho do catalisador (por exemplo, má dispersão e baixa quantidade em peso de Pd), uma vez que a funcionalização do GO com APTES resultou em um híbrido contendo aminas e silanóis em sua superfície.

5.5.1 PRODUÇÃO DE H₂ COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

A cinética de decomposição do AF foi investigada para determinar com mais detalhes o comportamento dos catalisadores Pd/Arg-rGO e Pd/APTES-rGO. Conforme exibido na figura 45, as atividades catalíticas foram avaliadas estudando as reações em diferentes temperaturas (25°C, 35°C e 45°C), sendo as taxas de produção de hidrogênio (r) correspondentes elencadas na tabela 2. Essa taxa nos fornece informações relevantes sobre o desempenho dos sistemas estudados com relação à temperatura. Finalmente, todos os valores de tempo médio de reação realizados nos ensaios (duplicata) são exibidos no anexo B.

Figura 45 - Gráficos de gás gerado (CO₂ + H₂) durante a desidrogenação do ácido fórmico (npd/naf = 0,00188) sobre os catalisadores (a) Pd/ARG-rGO e (b) Pd/APTES-rGO a 25°C, 35°C e 45°C.



Fonte: O autor (2022).

Tabela 2 - Valores da taxa de formação de hidrogênio para os catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO durante a desidrogenação do AF em diferentes temperaturas.

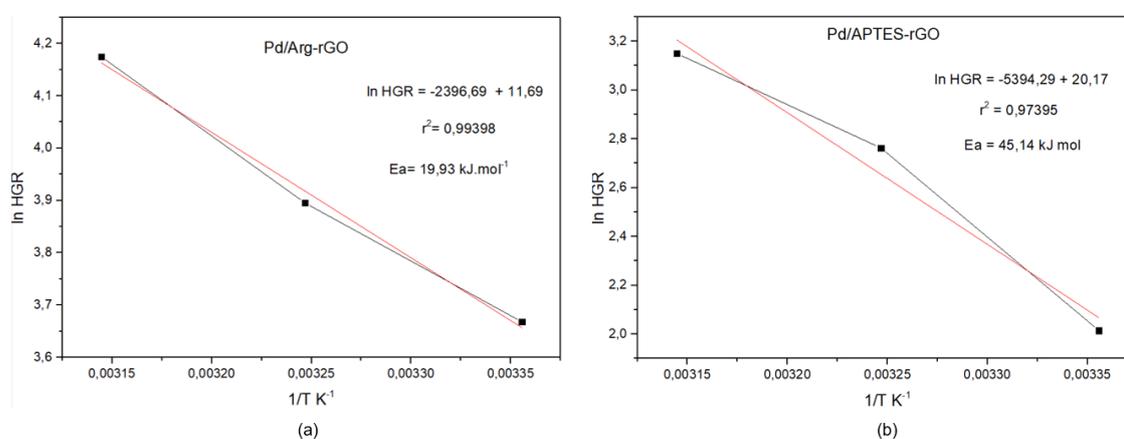
Temperatura (°C)	Taxa de formação de hidrogênio (r , mL _{H₂} .min ⁻¹ .g ⁻¹)	
	Pd/ARG-rGO	Pd/APTES-rGO
25	39,17	7,5
35	49,17	15,83
45	65	23,33

Fonte: O autor (2022).

Como observado nos gráficos a e b, o aumento da temperatura favoreceu a produção de hidrogênio, visto que houve uma maior formação de gás em um menor tempo de reação (evidenciado pelo aumento do coeficiente angular das retas nos ensaios realizados). Assim, para o sistema modificado com arginina, um total de 78mL de gás foram produzidos a uma temperatura de 45°C em 60 minutos de reação, com taxa de geração de hidrogênio equivalente a 65 mL.min⁻¹.g⁻¹. Esse desempenho é muito superior ao sistema modificado com APTES, no qual nas mesmas condições (isto é, 45°C e t=60 minutos) apresentou produção de 28mL de gás com um valor de r igual à 23,33 mL_{H₂}.min⁻¹.g⁻¹.

O aumento na taxa de produção de hidrogênio para os dois sistemas com a variação da temperatura já era algo esperado, pois a temperatura é um dos fatores que influenciam a velocidade de uma reação, devido ao grande número de colisões efetivas no meio reacional. Dessa forma, a energia fornecida propiciou que os sistemas superassem as barreiras de ativação mais rapidamente, sendo a energia de ativação aparente (E_{aa}) um fator chave para a diferença de atividade obtida entre os sistemas (figura 46) (MIAO et al., 2022).

Figura 46 - Gráficos de Arrhenius obtidos para os catalisadores (a) Pd/ARG-rGO e (b) Pd/APTES-rGO.



Fonte: O autor (2022).

Assim, a energia de ativação aparente calculada para o sistema de Pd/ARG-rGO, obtida a partir do gráfico de $\ln(\text{HGR})$ versus $1/T$ (eq. 3), foi de $19,93 \text{ KJ.mol}^{-1}$, enquanto o catalisador Pd/APTES-rGO apresentou valor de $45,14 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Essa menor energia de ativação obtida pelo sistema modificado por arginina mostra o porquê do melhor desempenho apresentado pelo catalisador Pd/ARG-rGO. Por outro lado, a maior E_{aa} obtida para o catalisador funcionalizado com APTES indica que houve uma maior barreira energética para a formação do produto requerido, necessitando de mais energia para o desenvolvimento da reação.

No que diz respeito aos rendimentos da reação para os sistemas Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO, os valores obtidos nas temperaturas de 25° , 35° e 45° são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Rendimentos obtidos para os catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO durante a desidrogenação do ácido fórmico a 25°C, 35°C e 45°C.

Temperatura (°C)	Rendimento (%)	
	Pd/ARG-rGO	Pd/APTES-rGO
25	19,23	3,68
35	23,36	7,52
45	29,91	10,73

Fonte: O autor (2022).

Percebe-se que o maior rendimento reacional foi alcançado pelo catalisador Pd/ARG-rGO em 45°C, sendo equivalente a 29,91%. Apesar de apresentar um valor numericamente baixo, as condições reacionais utilizadas para os testes foram em escalas abaixo do que normalmente é relatado na literatura (HONG et al., 2019; ZHAO et al., 2020a), sendo a razão do número de mol de paládio por número de mol de ácido fórmico (n_{pd}/n_{AF}) igual à 0,00188.

Quando comparamos essas condições com outros sistemas, verificamos que é muito comum os autores utilizarem um valor de n_{pd}/n_{af} igual a 0,02, sendo esse número dez vezes maior ao do que foi utilizado para esse estudo. Em termos comparativo, por exemplo, a quantidade de paládio utilizado em massa para o catalisador Pd/NH₂-rGO (ZHAO et al., 2020a) em uma mistura de ácido fórmico e formiato de sódio ($n_{pd}/n_{af}=0,02$, sendo n_{af} igual a 5mmol) a 45°C foi de 10,6 mg (com rendimento de 89,61%), o que é quase 11 vezes mais a quantidade em peso de Pd que foi utilizado no sistema de Pd/ARG-rGO (1 mg).

Além disso, a presença de formiato de sódio no meio reacional aumenta ligeiramente o desempenho do catalisador, uma vez que intermediários reacionais estão presentes em maior quantidade sobre os sítios ativos.

Assim, podemos perceber que apesar de uma quantidade muito inferior de catalisador utilizado, o sistema modificado com arginina apresentou um bom desenho catalítico para a reação de desidrogenação do AF livre de aditivos, exibindo um grande potencial para aplicações em proporções maiores.

5.5.2 DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR E TESTES DE RECICLAGEM

A partir dos testes realizados para os sistemas Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO nas três temperaturas, foi possível visualizar que a taxa de produção de gás foi relativamente alta no início, mas diminuiu gradativamente durante o tempo de reação. Nota-se que essa perda de atividade catalítica foi mais rápida nos testes com temperaturas mais altas (35°C e 45°C), sendo esse comportamento também observado em outros catalisadores à base de Pd (HONG et al., 2019; HU et al., 2014; ZHAO et al., 2020a).

Segundo Hu e colaboradores (2014) O declínio do desempenho dos catalisadores com o tempo pode estar relacionado ao consumo total das moléculas de ácido fórmico ou pela desativação dos sistemas.

Nesse contexto, quando mais 5mL de uma nova solução de AF (1,0M) foi injetado no balão a 45°C, não foi verificada variação significativa no volume de gás produzido como resposta ao aumento da concentração de HCOOH, eliminando a possibilidade de que a diminuição na taxa de produção de gás fosse devido ao consumo total das moléculas de ácido fórmico.

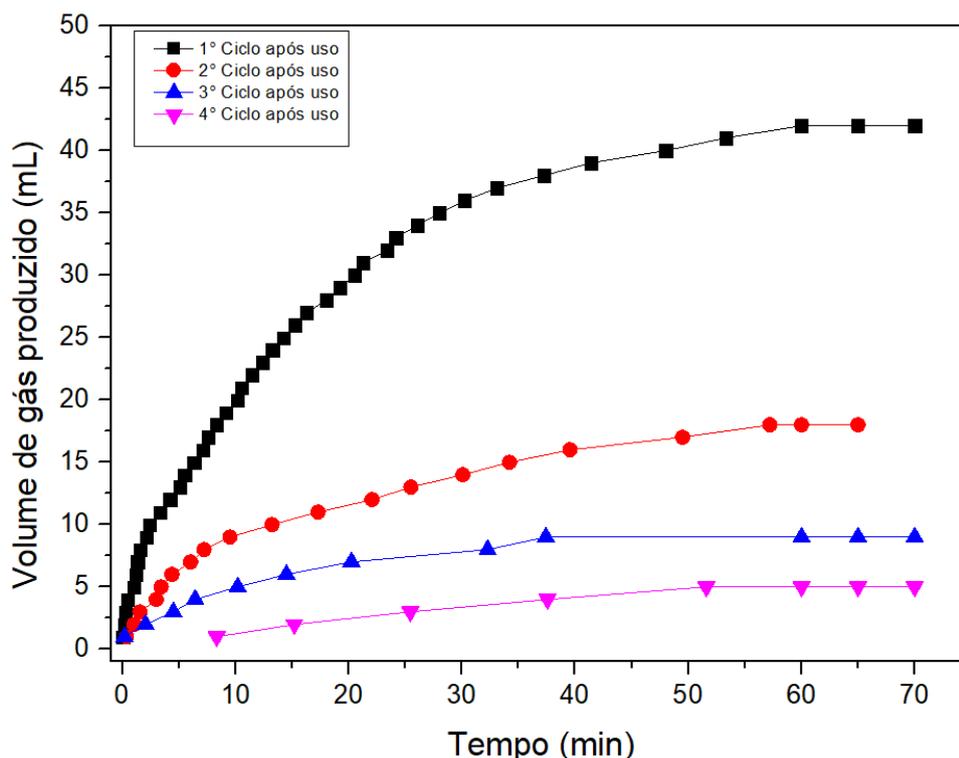
Em um estudo recente sobre a decomposição do AF utilizando catalisadores de Pd suportados em nanotubos de carbono (Pd/NH₂-CNT), Kim e colaboradores (2021) verificaram que a desativação do catalisador não era permanente e a sua atividade poderia ser parcialmente recuperada após lavagem e secagem do material. De maneira semelhante, o presente estudo também averiguou a capacidade de regeneração dos sistemas após lavagem e secagem.

Nessa conjuntura, os catalisadores desativados foram recuperados por centrifugação e lavados três vezes com água destilada, sendo secos em uma estufa a 110°C por 12h. Após secagem, os materiais resultantes foram colocados novamente em um balão de fundo redondo e aquecidos até 45°C. A reação iniciou-se quando 5,0 mL de uma solução de AF (1,0M e previamente aquecida a 45°C) foi injetada nos balões e a mistura agitada constantemente.

Para os testes de reciclagem com o catalisador de Pd/ARG-rGO, verificou-se que a atividade do material poderia ser parcialmente recuperada, produzindo um total de 40mL de gás em 60 minutos de reação. No entanto, à medida que o sistema foi recuperado (após lavagem e secagem), parte da massa era perdida e as reações

posteriores foram realizadas com 13mg (2ºciclo), 9mg (3º ciclo) e 5mg (4ºciclo) de catalisador. Apesar disso, o sistema ainda permaneceu ativo até o 4º ciclo reacional, produzindo um total de 5mL de gás (figura 46) no tempo de 60 minutos.

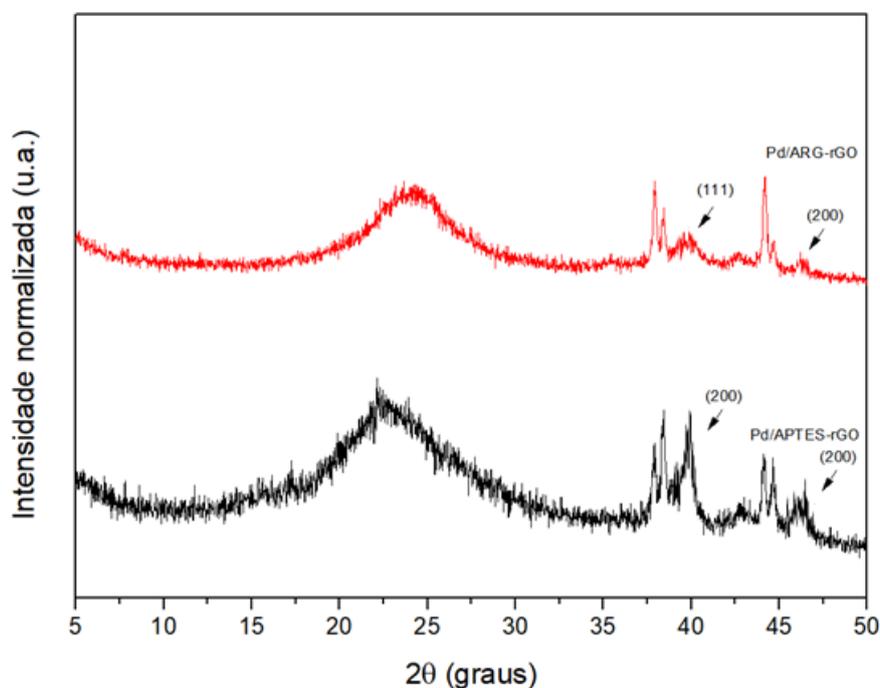
Figura 47 - Teste de reutilização do catalisador Pd/ARG-rGO para geração de H₂ a partir de uma solução de AF (1,0 M) a 45°C.



Fonte: O autor (2022).

Além da perda de massa, um outro fator importante e que pode ter afetado significativamente o desempenho catalítico é o aumento do tamanho das nanopartículas após cada ciclo reacional. Dessa forma, após o primeiro uso do catalisador (antes do primeiro ciclo), foi realizada uma análise de DRX do material e verificou-se que houve um pequeno alongamento nos picos localizados em $2\theta=40^\circ$ e $2\theta=46,26^\circ$ (figura 47), o que confirma (qualitativamente) um crescimento no tamanho das NPs do metal. Essa mesma observação também foi relatada por Zhao e colaboradores (2020).

Figura 48 - Padrões de DRX dos catalisadores Pd/ARG-rGO e Pd/APTES-rGO após primeiro uso.



Fonte: O autor (2022).

Por outro lado, o catalisador Pd/APTES-rGO foi totalmente desativado e não apresentou nenhuma atividade após a recuperação do material. O resultado do DRX para esse sistema indicou um ligeiro aumento no tamanho das NPs após o primeiro uso, o que pode ter levado à desativação catalítica.

Desta forma, uma vez que a atividade do catalisador Pd/ARG-rGO pode ser parcialmente recuperada após lavagem e secagem, a perda de atividade do sistema com o tempo pode não estar relacionada à aglomeração ou perdas de sítios ativos de Pd no meio reacional. Segundo Chaoquan e colaboradores (2014), a razão mais provável é o bloqueio dos sítios ativos pelo acúmulo das espécies presentes na reação, como água, prótons e íons formiatos.

6 PERSPECTIVAS

- ❖ Caracterizar os catalisadores utilizando a técnica de Microscopia eletrônica de transmissão.
- ❖ Quantificar o número de mols de Pd na superfície dos catalisadores por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).
- ❖ Calcular o TOF para comparar com os catalisadores encontrados na literatura.
- ❖ Aumentar a razão n_{Pd}/n_{AF} e verificar a taxa de produção de H_2 .
- ❖ Analisar os catalisadores desativados por dessorção programada por temperatura para confirmar o bloqueio dos sítios ativos por intermediários da reação.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos a síntese e caracterização de novos sistemas catalíticos para a via de desidrogenação do ácido fórmico. Vale a pena ressaltar que o catalisador Pd/ARG-rGO é um sistema novo e que não há estudos na literatura sobre sua atividade para a decomposição seletiva do AF. Finalmente, os catalisadores foram produzidos de forma simples e seguindo uma metodologia menos agressiva, inibindo a formação de gases tóxicos durante a obtenção do material catalítico.

De acordo com os resultados apresentados, a modificação do GO com APTES e arginina pode efetivamente promover o controle e dispersão das NPs de Pd sobre os suportes, levando a tamanhos menores quando comparados ao GO puro. Além disso, os grupos aminas presentes na estrutura do material atua como uma base de bronsted, desprotonando as moléculas do AF e acelerando a formação dos íons formiato.

Com relação às atividades catalíticas, o sistema modificado com arginina apresentou um desempenho catalítico muito superior ao catalisador Pd/APTES-rGO, produzindo um total de 78mL de gás a 45°C, sendo a energia de ativação aparente desse sistema 19,93 KJ.mol⁻¹. Apesar disso, os dois sistemas apresentaram 100% de seletividade para a rota de desidrogenação do AF, inibindo completamente a formação de CO.

Também foi verificado que os sistemas catalíticos apresentaram uma perda de atividade continuamente durante o tempo de reação. Contudo, para o catalisador Pd/ARG-rGO, a desativação não era permanente e a sua atividade foi parcialmente recuperada após lavagem e secagem do material. Segundo Chaoquan e colaboradores (2014), o bloqueio dos sítios ativos por intermediários reacionais é um dos motivos para o decaimento dessa atividade, o que deve ser considerado em trabalhos futuros ao projetar catalisadores baseados em Pd com melhores estabilidades.

REFERÊNCIAS

- AAKKO-SAKSA, P. T. et al. Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion. **Journal of Power Sources**, v. 396, n. April, p. 803–823, 2018.
- ABE, J. O. et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 29, p. 15072–15086, 2019.
- ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. **Graphene**, v. 06, n. 01, p. 1–18, 2017.
- ÁLVAREZ, A. et al. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 14, p. 9804–9838, 2017.
- AMERI, A. et al. Optimization of immobilization conditions of *Bacillus atrophaeus* FSHM2 lipase on maleic copolymer coated amine-modified graphene oxide nanosheets and its application for valeric acid esterification. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 1790–1806, 2020.
- AN, J. et al. Feasibility of using graphene oxide nanoflake (GONF) as additive of cement composite. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 8, n. 3, 2018.
- BAZYLEWSKI, P.; FANCHINI, G. Graphene: Properties and applications. **Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology**, v. 1–5, n. i, p. 287–304, 2019.
- BISWAS, S. S. et al. Deciphering the role of amine in amino silane-functionalized Pd/rGO catalyst for formic acid decomposition at room temperature. **Bulletin of Materials Science**, v. 43, n. 1, p. 18–23, 2020.
- CAI, L. et al. Preparation of arginine-modified reduced graphene oxide composite filled in an on-line solid-phase extraction disk and its application in the analysis of heterocyclic aromatic amines. p. 1–27, 2017.
- CALIMAN, C. C. et al. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by

microwave-assisted reactions: An outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors. **RSC Advances**, v. 8, n. 11, p. 6136–6145, 2018.

CASTELLANOS ESPINOZA, R. et al. Zwitterion-decorated graphene oxide nanosheets with aliphatic amino acids under specific pH conditions. **Applied Surface Science**, v. 555, p. 149723, 30 jul. 2021.

CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 6027–6053, 2012.

CHEN, X.; ZHANG, L.; CHEN, S. Large area CVD growth of graphene. **Synthetic Metals**, v. 210, p. 95–108, 1 dez. 2015.

CHIONG, S. J.; GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. Novel hydrophobic PVDF/APTES-GO nanocomposite for natural gas pipelines coating. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 42, p. 190–202, 1 jun. 2017.

CHOI, W. et al. Synthesis of graphene and its applications: A review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 1, p. 52–71, 2010.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.

DALEBROOK, A. F. et al. Hydrogen storage: Beyond conventional methods. **Chemical Communications**, v. 49, n. 78, p. 8735–8751, 2013.

DIMIEV, A. M. et al. Terms of Use Mechanism of Graphene Oxide. n. 3, p. 3060–3068, 2014.

DOU, S. et al. Shaggy-like Ru-clusters decorated core-shell metal-organic framework-derived CoOx@NPC as high-efficiency catalyst for NaBH₄ hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 11, p. 7772–7781, 11 fev. 2021.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

FERLIN, F. et al. Catalytic Biomass Upgrading Exploiting Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs). **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 29, p. 9604–9624, 2021.

FERREIRA, T. V. B. et al. Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio. **Nota Técnica**, p. 34, 2021.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene PROGRESS. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GRAD, O. et al. Reduced graphene oxide modified with noble metal nanoparticles for formic acid dehydrogenation. **Catalysis Today**, v. 366, p. 41–47, 15 abr. 2021.

GRAETZ, J. New approaches to hydrogen storage. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 73–82, 2009.

HAFEEZ, S. et al. Review on recent progress and reactor set-ups for hydrogen production from formic acid decomposition. **Materials Today Chemistry**, v. 26, p. 101120, 1 dez. 2022.

HAGHSHENAS, M. et al. Arginine-functionalized graphene oxide for green and high-performance symmetric supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 59, p. 30219–30229, 26 ago. 2021.

HAN, J. et al. Immobilization of palladium silver nanoparticles on NH₂-functional metal-organic framework for fast dehydrogenation of formic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 587, p. 736–742, 2021.

HONG, C. BIN et al. An effective amino acid-assisted growth of ultrafine palladium nanocatalysts toward superior synergistic catalysis for hydrogen generation from formic acid. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 4, p. 975–981, 2019.

HU, C. et al. Activity of Pd/C for hydrogen generation in aqueous formic acid solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 1, p. 381–390, 2 jan. 2014.

IGUCHI, M. et al. Simple Continuous High-Pressure Hydrogen Production and Separation System from Formic Acid under Mild Temperatures. **ChemCatChem**, v. 8, n. 5, p. 886–890, 2016.

IM, S. et al. Arginine zwitterion is more stable than the canonical form when solvated by a water molecule. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 40, p. 9767–9770, 2008.

JULKAPLI, N. M.; BAGHERI, S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An

overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 2, p. 948–979, 12 jan. 2015.

KAR, S. et al. Highly efficient additive-free dehydrogenation of neat formic acid.

Nature Catalysis, v. 4, n. 3, p. 193–201, 2021.

KHABNADIDEH, S.; MIRZAEI, E.; AMIRI-ZIRTOL, L. L-arginine modified graphene oxide: A novel heterogeneous catalyst for synthesis of benzo[b]pyrans and pyrano[3,2-c]chromenes. **Journal of Molecular Structure**, v. 1261, p. 132934, 5 ago. 2022.

KIM, Y. et al. Ultrafine Pd nanoparticles on amine-functionalized carbon nanotubes for hydrogen production from formic acid. **Journal of Catalysis**, v. 404, p. 324–333, 1 dez. 2021.

KOL, A.; KENIG, S.; NAVEH, N. Silane-Modified Graphene Oxide as a Compatibilizer and Reinforcing Nanoparticle for Immiscible PP/PA Blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 60, n. 1, p. 180–191, 2020.

KUMAR, A.; KHANDELWAL, M. Amino acid mediated functionalization and reduction of graphene oxide-synthesis and the formation mechanism of nitrogen-doped graphene. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 8, p. 3457–3467, 2014.

LEE, H. C. et al. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. **RSC Advances**, v. 7, n. 26, p. 15644–15693, 2017.

LI, Z. et al. Tandem Nitrogen Functionalization of Porous Carbon: Toward Immobilizing Highly Active Palladium Nanoclusters for Dehydrogenation of Formic Acid. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2720–2724, 2017.

LIU, B. et al. From Graphite to Graphene Oxide and Graphene Oxide Quantum Dots. **Small**, v. 13, n. 18, p. 1–7, 2017.

MARCANO, D. C. et al. VOL. 4 ▪ NO. 8 ▪ 4806–4814 ▪ 2010.pdf. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MARKIEWICZ, M. et al. Environmental and health impact assessment of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) systems-challenges and preliminary results. **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 1035–1045, 2015.

MAZLOOMI, K.; GOMES, C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3024–3033, 1 jun. 2012.

MEGIA, P. J. et al. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 20, p. 16403–16415, 2021.

MIAO, X. et al. of Formic Acid. 2022.

MIRZA-AGHAYAN, M. et al. Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide as an effective and reusable heterogeneous catalyst for the Mizoroki–Heck coupling reaction. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 1–12, 2020.

MORET, S.; DYSON, P. J.; LAURENCZY, G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. **Nature Communications**, v. 5, p. 1–7, 2014.

MORI, K.; DOJO, M.; YAMASHITA, H. Pd and Pd-Ag nanoparticles within a macroreticular basic resin: An efficient catalyst for hydrogen production from formic acid decomposition. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 6, p. 1114–1119, 2013.

MUNGUÍA-CORTÉS, L. et al. APTES-functionalization of SBA-15 using ethanol or toluene: Textural characterization and sorption performance of carbon dioxide. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 61, n. 4, p. 273–281, 2017.

MURAL, P. K. S. et al. A critical review on in situ reduction of graphene oxide during preparation of conducting polymeric nanocomposites. **RSC Advances**, v. 5, n. 41, p. 32078–32087, 2015.

NAVLANI-GARCÍA, M. et al. New approaches toward the hydrogen production from formic acid dehydrogenation over Pd-based heterogeneous catalysts. **Frontiers in Materials**, v. 6, n. March, p. 1–18, 2019.

NAVLANI-GARCÍA, M. et al. Formic acid dehydrogenation attained by Pd nanoparticles-based catalysts supported on MWCNT-C₃N₄ composites. **Catalysis Today**, v. 397–399, p. 428–435, 1 ago. 2022.

NIERMANN, M. et al. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties. **International Journal of Hydrogen Energy**,

v. 44, n. 13, p. 6631–6654, 8 mar. 2019.

OLIVEIRA, A. M.; BESWICK, R. R.; YAN, Y. A green hydrogen economy for a renewable energy society. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 33, p. 100701, 1 set. 2021.

PAPAGEORGIU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 1 out. 2017.

RAO, P. C.; YOON, M. Potential liquid-organic hydrogen carrier (Lohc) systems: A review on recent progress. **Energies**, v. 13, n. 22, 2020.

SANTOS, J. L. et al. Bimetallic PdAu catalysts for formic acid dehydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 43, p. 23056–23068, 2020.

SANTOS, J. L. et al. Structure-sensitivity of formic acid dehydrogenation reaction over additive-free Pd NPs supported on activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, p. 127641, 15 set. 2021.

SAWOSZ, E. et al. Graphene functionalized with arginine decreases the development of glioblastoma multiforme tumor in a gene-dependent manner. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 10, p. 25214–25233, 2015.

SERODRE, T. et al. Surface silanization of graphene oxide under mild reaction conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2488–2499, 2019.

SHARMA, R.; CHADHA, N.; SAINI, P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 55, n. 9, p. 625–629, 2017.

SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 64993–65011, 2016a.

SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 64993–65011, 2016b.

- SMITH, A. T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31–47, 2019.
- SUK, J. W. et al. Mechanical properties of monolayer graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 11, p. 6557–6564, 2010.
- TAMARANY, R. et al. Formic acid dehydrogenation over PdNi alloys supported on N-doped carbon: synergistic effect of Pd-Ni alloying on hydrogen release. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 23, n. 19, p. 11515–11527, 2021.
- TANG, C. et al. Natural liquid organic hydrogen carrier with low dehydrogenation energy: A first principles study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 56, p. 32089–32097, 2020.
- TEICHMANN, D. et al. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 8, p. 2767–2773, 2011.
- ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 502–520, 2016.
- UZOMA, P. C. et al. Tribology of 2D nanomaterials: A review. **Coatings**, v. 10, n. 9, 2020.
- WANG, B. et al. Performance modulation strategies of heterogeneous catalysts for formic acid dehydrogenation: A review. **Materials Today Communications**, v. 31, p. 103617, 1 jun. 2022a.
- WANG, J. Y. et al. Nitrogen-phosphorus co-functionalized reduced graphene oxide supported NiCoPd-CeOx nanoparticles as a highly efficient and stable catalyst for formic acid dehydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 20, p. 10891–10901, 2022b.
- WANG, Z.-L. et al. An Efficient CoAuPd/C Catalyst for Hydrogen Generation from Formic Acid at Room Temperature. **Angewandte Chemie**, v. 125, n. 16, p. 4502–4505, 2013.
- WEI, Z. et al. Bimetallic catalysts for hydrogen generation. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 24, p. 7994–8008, 2012.

XUE, B. et al. Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction. **Catalysis Communications**, v. 64, p. 105–109, 2015.

YAN, J. M. et al. Anchoring and Upgrading Ultrafine NiPd on Room-Temperature-Synthesized Bifunctional NH₂-N-rGO toward Low-Cost and Highly Efficient Catalysts for Selective Formic Acid Dehydrogenation. **Advanced Materials**, v. 30, n. 12, p. 2–9, 2018.

YOO, M. J.; PARK, H. B. Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method. **Carbon**, v. 141, p. 515–522, 1 jan. 2019.

YU, W. et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. **RSC Advances**, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020.

YUE, M. et al. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 146, p. 111180, 1 ago. 2021.

ZANCHETTA, C. et al. An integrated apparatus for production and measurement of molecular hydrogen. **Measurement Science and Technology**, v. 18, n. 5, 2007.

ZHANG, S. L. et al. Amine-functionalized carbon nanotubes supported NiAuPd nanoparticles as an efficient in-situ prepared catalyst for formic acid dehydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 70, p. 34727–34736, 11 out. 2021.

ZHAO, X. et al. Ultrafine palladium nanoparticles anchored on NH₂-functionalized reduced graphene oxide as efficient catalyst towards formic acid dehydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 55, p. 30396–30403, 2020a.

ZHAO, X. et al. Remarkable enhancement of PdAg/rGO catalyst activity for formic acid dehydrogenation by facile boron-doping through NaBH₄ reduction. **Applied Surface Science**, v. 512, p. 145746, 15 maio 2020b.

ZHAO, X. et al. Ultrafine palladium nanoparticles anchored on NH₂-functionalized reduced graphene oxide as efficient catalyst towards formic acid dehydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 55, p. 30396–30403, 6 nov. 2020c.

ZHU, Q. L.; XU, Q. Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage. **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 2, p. 478–512, 2015.

APÊNDICE A – EQUAÇÃO DE SCHERRER

As espessuras médias dos planos dos materiais baseados em GO (suportes catalíticos) foram calculadas através da equação de Scherrer, com base no alargamento do pico de difração referente ao plano basal.

$$t = \frac{k\lambda}{FWHM_{amostra} \cdot \cos\theta}$$

Onde:

t = espessura do plano;

k = fator de forma do cristalito, sendo 0,89 para cristais esféricos com célula unitária cúbica.

λ = Comprimento de onda;

$FWHM_{amostra}$ = largura à meia altura dos picos de difração (em radianos).

Vale ressaltar que o FWHM pode ser subdividido em três tipos, que são: $FWHM_{total}$, obtido da amostra sem correção, $FWHM_{padrão}$, que é gerado a partir do alargamento causado pelo equipamento e o $FWHM_{amostra}$, que é a largura à meia altura do pico de difração da amostra subtraída do efeito do equipamento. Assim, o $FWHM_{amostra}$ pode ser obtido pela seguinte equação:

$$FWHM_{amostra} = \sqrt{FWHM_{total}^2 - FWHM_{padrão}^2}$$

Neste trabalho, o $FWHM_{(total)}$ foram obtidos pelo software ORIGIN. Para o $FWHM_{(padrão)}$ foi utilizado o valor de $2,85948 \times 10^{-6}$ radianos.

Com relação a distância entre os planos dos materiais de GO (d), os valores foram obtidos a partir da equação da Lei de Bragg, sendo:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

Onde:

n = ordem de reflexão (para o cálculo foi considerado n=1);

λ = Comprimento de onda da radiação de Cu (0,154nm);

θ = Ângulo da radiação incidente com o plano de átomos em análise.

Finalmente, o número médio de camadas (n) por placa de material carbonáceo foi calculado através da razão t/d.

Na tabela 3 são apresentados os valores calculados de $FWHM_{(amostra)}$, espessura das placas (t), distância interplanar (d) e número médio de camadas (n) dos materiais baseados em GO.

Tabela 4 - Dados das amostras de grafite, GO, rGO-ARG e rGO-APTES calculados a partir da técnica de DRX.

Amostras	FWHM_(amostra)	t(Å)	d(Å)	n
Grafite	0,0076221	195,23	3,35	58,28
GO	0,0476761	30,5	8,6	3,54
ARG-rGO	0,0612241	23,72	9,93	2,38
APTES-GO	0,0293865	49,36	12,97	3,80

Fonte: O autor (2022).

APÊNDICE B – TEMPOS MÉDIOS OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE H₂

Os tempos médios obtidos nos ensaios de produção de H₂ feitos em duplicata a 25°C, 35°C e 45°C, utilizando como catalisador as amostras de Pd/ARG-rGO são exibidos nas tabelas a seguir.

Tabela 5 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H₂ (duplicata) a 25°C para o catalisador Pd/ARG-rGO.

Tempo médio (min)	Volume de gás produzido (mL)
0	0
5	11
10	17
15	23
20	28
25	31
30	34
35	37
40	40
45	42
50	43
55	45
60	47

Fonte: O autor (2022).

Tabela 6 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H₂ (duplicata) a 35°C para o catalisador Pd/ARG-rGO.

Tempo médio (min)	Volume de gás produzido (mL)
0	0
5	20
10	32
15	41
20	46
25	50

30	53
35	54
40	56
45	57
50	58
55	59
60	59

Fonte: O autor (2022).

Tabela 7 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H₂ (duplicata) a 45°C para o catalisador Pd/ARG-rGO.

Tempo médio (min)	Volume de gás produzido (mL)
0	0
5	35
10	50
15	59
20	65
25	69
30	72
35	73
40	75
45	76
50	77
55	77
60	78

Fonte: O autor (2022).

Os tempos médios obtidos nos ensaios de produção de H₂ feitos em duplicata a 25°C, 35°C e 45°C, utilizando como catalisador as amostras de Pd/APTES-rGO são exibidos nas tabelas a seguir.

Tabela 8 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H₂ (duplicata) a 25°C para o catalisador Pd/APTES-rGO.

Tempo médio (min)	Volume de gás produzido (mL)
0	0
5	2
10	3
15	4
20	4
25	6
30	7
35	7
40	8
45	8
50	9
55	9
60	9

Fonte: O autor (2022).

Tabela 9 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H₂ (duplicata) a 35°C para o catalisador Pd/APTES-rGO.

Tempo médio (min)	Volume de gás produzido (mL)
0	0
5	5
10	8
15	9
20	11
25	12
30	13
35	14
40	15
45	16
50	17
55	19

60	19
----	----

Fonte: O autor (2022).

Tabela 10 - Tempo médio obtido nos ensaios de produção de H₂ (duplicata) a 45°C para o catalisador Pd/APTES-rGO.

Tempo médio (min)	Volume de gás produzido (mL)
0	0
5	15
10	21
15	23
20	24
25	24
30	25
35	25
40	27
45	28
50	28
55	28
60	28

Fonte: O autor (2022).