



RESUMO PROJETO PIBIC

Obtenção de Catalisadores a Base de Grafeno/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para Estudo de Reações de Oxidação de Água

Orientador: Juliano Alves Bonacin

Aluna: Nathália Paulino Gasbarro RA: 204074

Campinas, outubro de 2020.



1. Resumo do Projeto

O mundo moderno tem sido acometido pelas diversas catástrofes naturais e a saturação do planeta frente a utilização dos recursos naturais. Dentre as diversas causas dos problemas ambientais estão, em maior contribuição, a queima de combustíveis fósseis e a geração de gases de efeito estufa. Uma alternativa para minimizar tal problema é a utilização de fontes de energia limpa e renováveis. Entre as possibilidades vigentes pode-se destacar a produção de H_2 a partir do processo de decomposição da água. No entanto, a limitação desse processo é a etapa de oxidação da água. Para obtenção de rendimentos satisfatórios é necessário a utilização de catalisadores. Portanto, o seguinte projeto se propõe a pesquisar catalisadores a base de óxido de grafeno reduzido decorado com hidróxido de níquel através de métodos fotoquímicos, de modo a minimizar o custo energético no processo de oxidação da água.

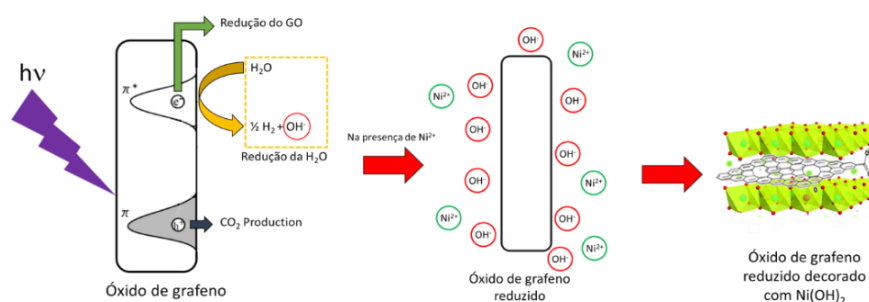


Figura 1: Esquema sugerido de formação do composto r-GO/Ni(OH)₂.

2. Resultados e Conclusão

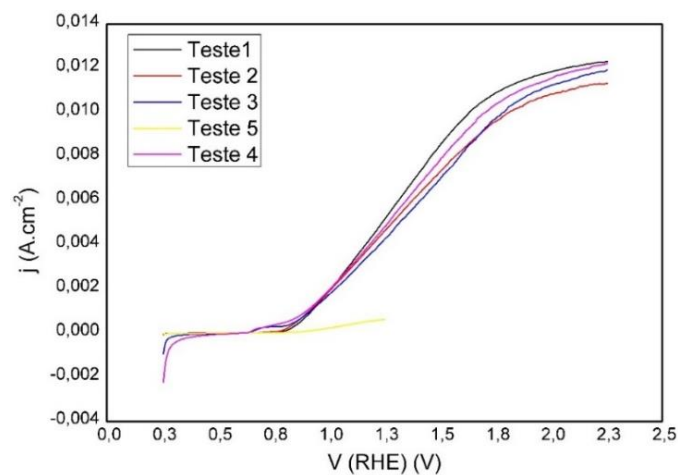
O início da realização do projeto aconteceu com a síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers, que ocorreu conforme adaptação do grupo. As primeiras tentativas de produção do composto (r-GO/Ni(OH)₂) ocorreram adicionando-se 1 mL do óxido de grafeno produzido em concentração de 1,9 mg/mL e 1 mL de uma solução de nitrato de níquel 0,01 M em uma cubeta e deixando-a exposta a radiação do tipo UV-A durante 24h. Após este tempo o composto retirado do fotorreator foi gotejado na superfície de eletrodos impressos que passaram pelo método de ativação do grupo e também em eletrodo de carbono vítreo. Ou seja, a análise eletroquímica do composto produzido foi feita mediante modificação da superfície de eletrodos, majoritariamente impressos, por gotejamento e formação de filme.

Assim, foram realizados alguns testes iniciais produzindo o composto no fotorreator, porém modificando alguns parâmetros para verificar a influência de cada variável na formação do r-GO/Ni(OH)₂. Para melhor compreensão os testes encontram-se descritos na Tabela 1 abaixo.

**Tabela 1:** Descrição dos testes feitos inicialmente.

Teste	Concentração GO utilizado (mg/mL)	Concentração Solução nitrato de níquel utilizada (mol/L)	Tipo de radiação	Tempo (h)	pH	Eletrodo modificado
1	1,9	0,01	UV-A	24	2-3	3D Impresso (não ativado)
2	1,9	0,01	UV-A	24	2-3	3D Impresso (ativado)
3	1,9	0,1	UV-A	24	2-3	3D Impresso (ativado)
4	1,9	0,01	UV-A	24	9-10	3D Impresso (ativado)
5	1,9	0,01	UV-A	24	9-10	Carbono vítreo

Após a realização destes testes iniciais foram realizadas voltametrias lineares para avaliar o perfil do voltamograma, a corrente gerada e a presença ou não do níquel. Todas as voltametrias lineares foram realizadas em solução de KOH 0,1 M, eletrodo de trabalho modificado com o compósito, calomelano saturado como eletrodo de referência e eletrodo de grafite como contra eletrodo. De modo geral, os resultados obtidos encontram-se expostos na Figura 1 abaixo.

**Figura 2:** Comparação dos voltamogramas lineares dos testes realizados.

O resultado obtido demonstrou que há uma presença discreta de níquel no compósito pelo processo observado em aproximadamente 0,8 V que é a oxidação do hidróxido de níquel, porém a corrente faradaica ainda estava muito baixa. Portanto, realizou-se testes de caracterização como obtenção do espectro eletrônico e o difratograma pela análise de DRX.

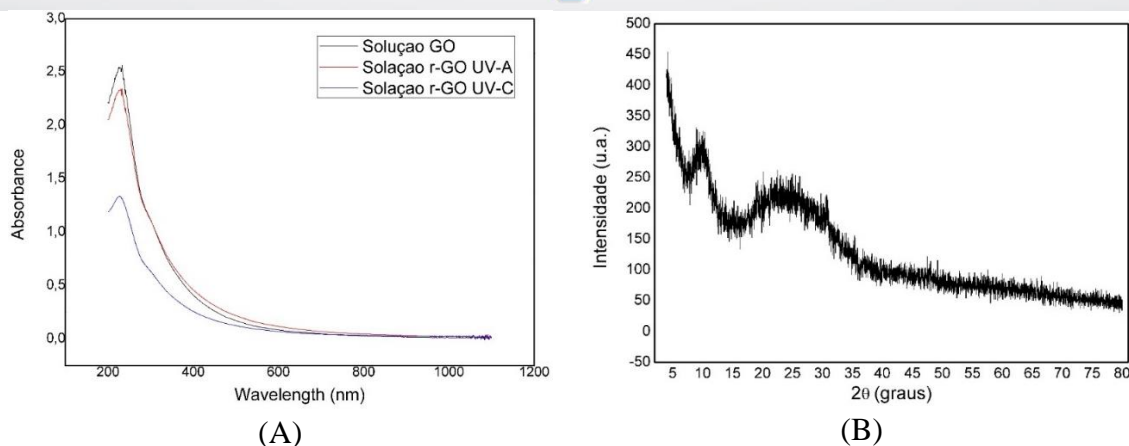


Figura 3: Espectros de (A) UV-Vis para óxido de grafeno (GO) e para óxido de grafeno reduzido (r-GO) tanto em UV-A quanto em UV-C; (B) Difratograma do composto r-GO/Ni(OH)₂.

Analisando o difratograma para o óxido de grafeno reduzido espera-se, com base na literatura, que após as reduções o pico em 9,85° desapareça fazendo com que o difratograma apresente-se como de um material amorfo. Realmente, foi essa a observação que se teve para o r-GO, porém, para o composto r-GO/Ni(OH)₂ é possível verificar que o pico em 9,85° não desapareceu, apesar de mais alargado, ainda é possível identifica-lo. Isso sugere que na presença do níquel o óxido de grafeno não reduziu da maneira esperada.

Da mesma maneira, o espectro eletrônico indicou que o óxido de grafeno não estava reduzindo, pois não se observou o deslocamento para o vermelho da banda principal e nem o desaparecimento do ombro dessa banda. Uma análise simples de infravermelho também sugeriu uma dificuldade na redução do óxido de grafeno que estava em presença de níquel. Além das observações da não redução adequada do óxido de grafeno através das análises, visualmente também é possível verificar que o processo não estava ocorrendo de forma adequada, pois a mudança na coloração da solução era quase visualmente imperceptível, mas segundo a literatura, esperava-se uma mudança de coloração de laranja para preto.

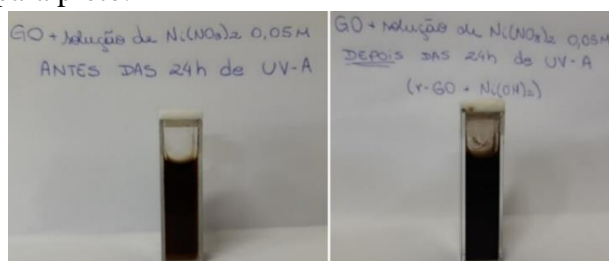


Figura 4: Cubetas com óxido de grafeno e nitrato de níquel antes e depois de 24 horas de irradiação de luz UV-A.

Uma das hipóteses levantadas para a razão do óxido de grafeno não estar reduzindo perante incidência de radiação ultravioleta foi a concentração da solução, pois por se tratar de um material que encontra-se suspenso na solução em forma de folhas, uma elevada concentração do óxido de grafeno fará com que a radiação que está sendo incidida na cubeta não atinja as folhas de grafeno que encontram-se no interior da solução,



reduzindo apenas parcialmente as folhas que estiverem próximas ao vidro da cubeta e, por consequência, não há formação do composto r-GO/Ni(OH)₂, pois como demonstrado na Figura 1, a formação do hidróxido de níquel depende da redução dos grupos funcionais presentes nas folhas de grafeno.

Portanto, foram realizados novos testes diminuindo a concentração da solução de óxido de grafeno de 1,9 mg/mL para 1,0 mg/mL (Teste 6) e, dessa vez, também variando a intensidade da radiação, utilizando UV-C, que é mais energético. Com isso, a mudança na coloração foi visualmente de acordo com o esperado.

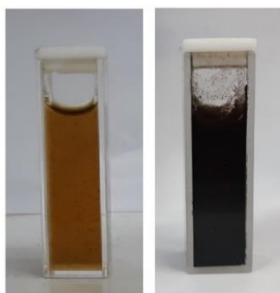


Figura 5: Cubetas de óxido de grafeno antes (alaranjado) e após (preto) passar por 24h no fotorreator com luz UV-A.

Os testes eletroquímicos também apresentaram melhora relevante na resposta e o espectro eletrônico evidenciou o red shift e o desaparecimento do ombro, conforme descrito na literatura. Ou seja, há indícios de que o óxido de grafeno foi realmente reduzido conforme o esperado e que o composto (r-GO/Ni(OH)₂) conseguiu se formar, uma vez que a presença do níquel ficou muito mais pronunciada na voltametria linear.

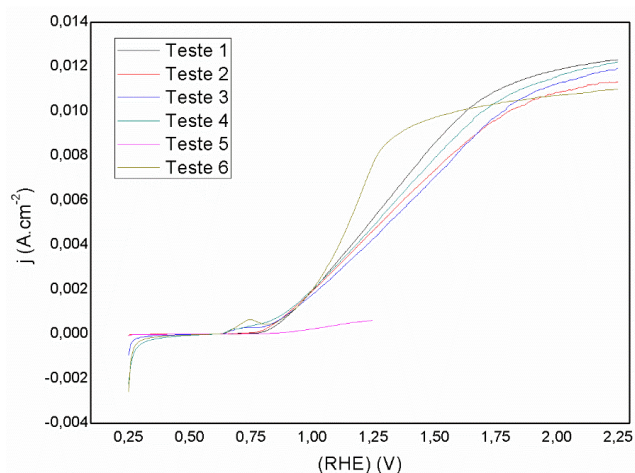


Figura 6: Comparação do perfil de voltametria linear do Teste 6 com os demais testes realizados anteriormente.

No entanto, devido aos desdobramentos da pandemia de COVID-19, não foi possível realizar mais técnicas de caracterização como DRX, MEV, EDS, Raman para afirmar os processos que realmente aconteceram ou não em microescala e nem avaliar a evolução de oxigênio com uso desse catalisador. Porém os resultados são promissores e modulando alguns parâmetros, pode-se obter um bom catalisador.