



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Carolina Luchetta

Obtenção de grafeno por métodos metalotérmicos

**CAMPINAS
2024**

Carolina Luchetta

Obtenção de grafeno por métodos metalotérmicos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Química na área de Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore Jensen

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna Carolina Luchetta e orientada pela Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore Jensen.

**CAMPINAS
2024**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

L963o Luchetta, Carolina, 1988-
Obtenção de grafeno por métodos metalotérmicos. / Carolina Luchetta. –
Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador(es): Heloise de Oliveira Pastore Jensen.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP), Instituto de Química.

1. Grafeno. 2. Dióxido de carbono. 3. Adsorção de gases. 4. Mitigação de
dióxido de carbono. I. Jensen, Heloise de Oliveira Pastore, 1962-. II.
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Química. III.
Título.

Informações complementares

Título em outro idioma: Obtaining graphene by metalothermal methods.

Palavras-chave em inglês:

Graphene

Carbon dioxide

Gas adsorption

Carbon dioxide mitigation

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Heloise de Oliveira Pastore Jensen [Orientador]

Fernando Aparecido Sigoli

Meuris Gurgel Carlos da Silva

Data de defesa: 18-11-2024

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0005-8694-3281>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4261991330138747>

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore Jensen (Orientadora)

Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli (UNICAMP)

Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva (UNICAMP)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **CAROLINA LUCHETTA**, aprovada pela Comissão Julgadora em 18 de novembro de 2024.

Aos meus avós, meus pais, meu
esposo, meus filhos e meus
poucos e bons amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por guiar meus passos e meus pensamentos, ensinando-me a valorizar as coisas boas e a aprender com as dificuldades.

Agradeço ao Instituto de Química e à UNICAMP por terem sido, durante um longo período, a minha segunda casa.

Minha sincera gratidão à Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore Jensen, por ter aberto as portas do GPM3 para mim durante a graduação, oferecendo orientação e oportunidades únicas para o meu aprendizado e crescimento.

A Dra. Erica de Oliveira Munsignatti, pesquisadora do GPM3 e colaboradora no projeto, merece meu agradecimento pela paciência, pelos ensinamentos e pelos conhecimentos compartilhados, além de tantas outras contribuições.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Sou grata à Petrobras pelo financiamento do projeto e pelo apoio recebido ao longo dessa jornada.

Agradeço a todos que estavam no grupo quando cheguei ao GPM3 por me receberem de braços abertos e me ajudarem a trilhar meus primeiros passos. Aos que chegaram posteriormente, por trazerem novos conhecimentos e por estarem dispostos a compartilhar.

Aos funcionários do IQ, sou grata pela presteza e paciência.

A todos os professores que tive ao longo da vida, agradeço por compartilharem seu vasto conhecimento e por me ajudarem a encontrar meu caminho. Sinto que sou uma combinação de todos os ensinamentos que recebi de cada um deles.

Expresso uma gratidão especial pela influência fundamental da minha amada mãe que moldou minha vida com imenso amor e sabedoria. Sua memória e seus ensinamentos continuam a iluminar meu caminho e a me inspirar a cada passo.

Ao meu esposo, Allan, agradeço por estar ao meu lado em todas as etapas, me apoiando, incentivando e cuidando dos nossos filhos quando eu precisei me ausentar. Sua dedicação, amabilidade e companhia foram fundamentais.

Aos meus filhos, que, apesar da pouca idade, reconhecem e admiram o trabalho de um cientista.

E aos meus amigos, sou grata por estarem presentes sempre que precisei.

*“A voz de Deus nos diz constantemente:
uma falsa ciência faz um homem ateu, mas
uma verdadeira ciência leva o homem a
Deus.”*

Voltaire

RESUMO

O aquecimento global, resultante principalmente da emissão de gases de efeito estufa, vem sendo motivo de preocupação há vários anos. O CO_2 representa mais de 60% destes gases, com emissão em concentrações superiores a 33 Gt/ano. Os esforços para diminuir a emissão destes gases na atmosfera vêm crescendo nos últimos tempos. Embora as emissões dos EUA e UE tenham diminuído, os países emergentes impulsionam o crescimento dessa taxa. O investimento em tecnologias de baixo carbono deve ser simultâneo à implantação de políticas públicas direcionadas à diminuição progressiva do uso de combustíveis fósseis, até sua total supressão. Um dos meios de diminuir a quantidade de CO_2 presente na atmosfera é desenvolver métodos para sequestrar esse gás, antes de ser lançado no ambiente, transformá-lo em um produto com algum valor agregado, passível de comercialização. O presente trabalho aborda o uso do magnésio para redução do CO_2 , transformando-o em grafeno, que por sua vez é usado para sequestrar o CO_2 . A reação de redução ocorre em temperaturas elevadas, acima de 650 °C, com a fusão do metal redutor. O estudo revelou que, usando apenas magnésio, as melhores condições para obter um material com bom índice de grafenização e bom rendimento são temperatura de 680 °C e fluxo de CO_2 de 70 mL/min. As condições ótimas foram empregadas para estudar a influência de metais auxiliares na reação, sendo o zinco e o potássio objetos de estudo neste trabalho. O zinco agiu como agente porogênico, e mostrou ter bastante influência no aumento do rendimento da reação, na homogeneidade do sólido obtido e no aumento do índice de grafenização. Por outro lado, o potássio não favoreceu a formação de grafeno: por ser altamente redutor, ele reage com o CO_2 antes do magnésio fundir, e dá origem a um material amorfo. Os materiais obtidos, após caracterizados, foram submetidos a ensaios de adsorção de CO_2 . As amostras obtidas durante o estudo apresentam uma capacidade de adsorção maior que o grafeno e o óxido de grafeno comerciais, mostrando-se bastante promissoras para tal fim.

ABSTRACT

Global warming, resulting mainly from the emission of greenhouse gases, has been a matter of concern for several years. CO₂ represents more than 60% of these gases, with emission above 33 Gt/year. Efforts to reduce the emission of these gases into the atmosphere have been growing in recent times. Although there has been a reduction in the emission of the US and EU, emerging countries drive the growth of this rate. The investment in low-carbon technologies must be simultaneous with the implementation of public policies aimed at the progressive reduction in the use of fossil fuels, until its total suppression. One of the ways to reduce the amount of CO₂ present in the atmosphere is to develop methods to sequester this gas, before releasing into the environment, and transform it into a value-added product, one that can be sold. This work addresses the use of magnesium to reduce CO₂, transforming it into graphene, which in turn is used to sequester CO₂. The reduction reaction takes place at elevated temperatures, above 650 °C, with the casting of the reducing metal. The study revealed that, using only magnesium, the best conditions to obtain a material with a good graphitization index and good yield are temperature of 680 °C and CO₂ flow of 70 mL/min. The optimal conditions were used to study the influence of auxiliary metals upon the reaction, with zinc and potassium being the objects of study in this work. Zinc acted as a porogenic agent and was shown to have a significant influence in increasing the reaction yield, in the homogeneity of the sample and in improving the graphitization index. On the other hand, potassium did not favor the formation of graphene: as it is highly reductive, it reacts with CO₂ before the magnesium melts, and generates an amorphous material. The materials, after characterized, were submitted to CO₂ adsorption tests. The samples obtained during the study have a greater adsorption capacity than commercial graphene and graphene oxide, proving to be quite promising for this purpose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tendência de temperatura em relação à média, em °C, dos anos de 1980-2019.	20
Figura 2 - Emissão de CO ₂ no mundo (Gt/ano) mostrando a tendência em diminuição de emissão nos países desenvolvidos e, por outro lado, o aumento das emissões em países em desenvolvimento.	22
Figura 3 - Emissões globais de CO ₂ relacionadas com a energia e sua variação anual, 1900-2023.	22
Figura 4 - Emissão global anual de CO ₂ provenientes de combustíveis fósseis e cimento (cinza escuro) assim como de uso de terra, mudanças de uso de terra e silvicultura (verde), de 1850 a 2021, em bilhões de toneladas.	23
Figura 5 - Estrutura do diamante mostrando a coordenação tetraédrica do C.	27
Figura 6 – Estrutura do α-grafite e β-grafite	28
Figura 7- Estrutura dos Fullerenos	28
Figura 8 - Estrutura dos nanotubos de carbono.	30
Figura 9 - A estrutura do grafeno é a base de todas as outras estruturas gráficas.	31
Figura 10 - Estrutura química do EMIM.	36
Figura 11 - Difrátogramas de raios X das amostras obtidas com magnésio metálico em lascas; os nomes das amostras estão indicados ao lado de cada curva. A curva em vermelho é referente ao grafeno comercial.	43
Figura 12 - Difrátogramas de raios X das amostras obtidas com magnésio metálico em fita; os nomes das amostras estão indicados ao lado de cada curva. A curva em vermelho é referente ao grafeno comercial.	44
Figura 13 - Espectroscopia Raman do grafeno comercial com as indicações das bandas D, referentes aos defeitos presentes no material, das ligações dos carbonos sp ³ , a banda G, indicador das ligações características do grafeno, dos carbonos sp ² , e da banda G' ou 2D, que pode indicar o número de camadas do grafeno.	45
Figura 14 - Difrátogramas de raios X das amostras obtidas com magnésio metálico em lascas com tempo de reação de 1, 2 e 3 h; os nomes das amostras estão indicados ao lado de cada curva. A curva em vermelho é referente ao grafeno comercial.	48
Figura 15 - Difrátograma de raios X das amostras obtidas na temperatura de 680 °C utilizando lascas de magnésio metálico com o tubo fechado. A curva em azul é o difratograma da amostra obtida na mesma temperatura, porém, com fluxo de 70 cm ³ /min. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.	50

Figura 16 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas na temperatura de 680 °C utilizando lascas de magnésio metálico e de zinco metálico nas proporções de Zn/Mg = 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 e 6. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.....	52
Figura 17 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas em temperatura de 680 °C, com tempo de reação de 1 h, fluxo de CO ₂ de 70 mL.min ⁻¹ e utilizando lascas de magnésio metálico e de zinco metálico, as curvas estão com nomes das amostras às quais pertencem. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.	53
Figura 18 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas nas temperaturas de 650, 680 e 710 °C com fluxo de CO ₂ de 70 mL.min ⁻¹ utilizando lascas de magnésio metálico e zinco metálico com a razão Zn/Mg = 3. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.	55
Figura 19 - Difratoograma de raios X da amostra obtida a 680 °C com reator fechado e 3 h de reação utilizando lascas de magnésio metálico e zinco metálico com a razão Zn/Mg = 3. A curva em azul é o difratograma da amostra nas mesmas condições de razão entre os metais e mesma temperatura, com fluxo de 70 cm ³ /min A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.	56
Figura 20- Difratoograma de raios X das amostras obtidas na temperatura de 680 °C utilizando lascas de magnésio metálico e de potássio metálico nas proporções de K/Mg = 0,5, 1, 3 e 5. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.	57
Figura 21 - Isoterma de adsorção de N ₂ da região de micro e mesoporos da amostra Mg_680_70_3h.....	59
Figura 22 - Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras obtidas a partir das sínteses com magnésio metálico como único metal redutor no início da síntese, variando algumas condições como: (A) Temperatura com fluxo de 26 mL.min ⁻¹ ; (B) Temperatura com fluxo de 70 mL.min ⁻¹ . (C) Temperatura com o fluxo de 15 mL.min ⁻¹ . As cores dos nomes das amostras indicam a curva correspondente no gráfico.....	62
Figura 23 - Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras obtidas a partir das sínteses com magnésio metálico como único metal redutor no início da síntese, variando algumas condições como: (A) sem fluxo de CO ₂ durante a reação; e (B) tempo de reação. As cores do nome da amostra indicam a curva correspondente no gráfico.	63
Figura 24 - Isoterma de adsorção de N ₂ das amostras obtidas a partir das sínteses com mistura de magnésio metálico e zinco metálico no início da síntese, variando a razão Zn/Mg: (A) entre 0,5 e 3; e (B) entre 4 e 6. As cores dos nomes das amostras indicam a curva correspondente no gráfico.....	65
Figura 25 - Isoterma de adsorção de N ₂ das amostras obtidas a partir das sínteses com mistura de magnésio metálico e zinco metálico no início da síntese, variando algumas condições como: (A) Tempo de reação para 1 h; e (B) temperatura de reação para 650 e 710 °C. As cores dos nomes das amostras indicam a curva correspondente no gráfico.....	68
Figura 26 - Isoterma de adsorção de N ₂ das amostras obtidas a partir das sínteses com mistura de magnésio metálico e potássio metálico, variando a razão molar K/Mg. As cores dos nomes das amostras indicam a curva correspondente no gráfico.	70

Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura do grafeno comercial com aproximação de (A) 2000X e (B) 8000X.	72
Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Mg_680_70_3h com aproximação de (A) 4000X e (B) 30000X.	73
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnMg_3_680_70_3h com aproximação de (A) 4000X e (B) 30000X.	74
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra KMg_0,5_680_70_3h com aproximação de (A) 8000X e (B) 30000X.	75
Figura 31 – XPS óxido de grafeno mostrando que há a predominância das ligações C-C e C-O-C, caracterizando o óxido de grafeno.	76
Figura 32 – XPS da amostra ZnMg_3_680_70_3h, que mostra a predominância das ligações características do grafeno, sp^2	77
Figura 33 – TGA da amostra Mg_680_70_3h	78
Figura 34 - Curva de adsorção de CO_2 à 25, 50 e 75 °C de (A) grafeno comercial e (B) óxido de grafeno comercial.	79
Figura 35 - Curva de adsorção de CO_2 da amostra obtida a partir de magnésio metálico, temperatura de síntese de 680 °C e fluxo de CO_2 de (A) 26 mL.min ⁻¹ e (B) 70 mL.min ⁻¹	80
Figura 36 - Curva de adsorção de CO_2 da amostra obtida a partir de uma mistura de magnésio metálico e zinco, temperatura de síntese de 680 °C e fluxo de CO_2 de 70 mL.min ⁻¹ com razão Zn/Mg de (A) 2 com tempo de síntese de 3 h; (B) 3 com tempo de síntese de 3 h e (C) 1 com tempo de síntese de 1 h.	81
Figura 37 - Curva de adsorção de CO_2 da amostra obtida a partir de uma mistura de magnésio metálico e potássio, temperatura de síntese de 680 °C e fluxo de CO_2 de 70 mL.min ⁻¹ com razão Zn/Mg de (A) 0,5 e (B) 1.	82
Figura 38 - Curva de adsorção de CO_2 (A) do líquido iônico e (B) da amostra com magnésio metálico com síntese de 3 h a 680 °C e fluxo de CO_2 de 70 mL.min ⁻¹ embebida com líquido iônico em quantidade correspondente a 10% do volume total de poros.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens da fisissorção e da quimissorção.	25
Tabela 2 - Principais métodos de obtenção do grafeno.	32
Tabela 3 - Principais métodos bottom up de obtenção do grafeno.	33
Tabela 4 - Similaridades entre Mg e Zn.	35
Tabela 5 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados a partir de lascas de magnésio.....	46
Tabela 6 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados a partir da fita de magnésio.	47
Tabela 7 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com diferentes tempos.	49
Tabela 8- Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com reator fechado.....	50
Tabela 9 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com diferentes razões Zn/Mg.	52
Tabela 10- Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizadas com diferentes razões Zn/Mg.	54
Tabela 11 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com diferentes razões Zn/Mg.	55
Tabela 12 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com reator fechado com razão Zn/Mg = 3.	56
Tabela 13- Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com diferentes razões K/Mg.	58
Tabela 14 – Volume total de poros das amostras	60
Tabela 15 – Relação entre Temperatura e fluxo para reações com Mg como único metal redutor na síntese.....	60
Tabela 16 – Porosidade das amostras obtidas com variação de tempo para 1 e 2 h e sem fluxo	64
Tabela 17 – Porosidade dos materiais obtidos com razão molar Zn/Mg variando de 0,5 a 6.	65

Tabela 18 – Calor necessário para evaporar o Zn presente no início da reação.	66
Tabela 19 – Porosidade dos materiais obtidos com razão molar Zn/Mg variando de 0,5 a 6.	69
Tabela 20 – Porosidade dos materiais obtidos com razão molar Zn/Mg variando de 0,5 a 6.	69
Tabela 21 – Volume total de poros das amostras obtidas usando K/Mg.....	70

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

2D	bidimensional
3D	tridimensional
C _a	Capacidade de adsorção
COVID-19	doença do vírus corona - 2019
CVD	deposição química de vapor
DRX	difração de raios-X
EMIIM	1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida
GEE	gases de efeito estufa
GO	óxido de grafeno
GPa	giga Pascal
Gt	giga tonelada
IEA	agência internacional de energia
LI	líquido iônico
MEA	metiletanolamina
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NCPM	nanotubo de carbono de paredes múltiplas
NCPS	nanotubos de carbono de parede simples
NOAA	National Ocean and Atmosphere Administration (EUA)
TGA	análise termogravimétrica
UHV	ultra alto vácuo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 CO ₂ e o aquecimento global	20
1.2 Emissores de CO ₂	23
1.3 Captura e uso de CO ₂	23
1.4 O Carbono.....	26
1.5 Grafeno: da teoria à realidade.....	30
1.5.1 Formas de obtenção do grafeno	31
1.5.1.1 Top Down	31
1.5.1.2 Bottom up	32
1.5.2 Escolhas dos metais para síntese.....	34
1.6 Líquido iônico	35
1.6.1 [EMIM][Tf ₂ N].....	35
2. OBJETIVOS.....	37
3. METODOLOGIA	38
3.1 Síntese do grafeno	38
3.2 Caracterização do material obtido.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Estudo da rota de síntese mais adequada para obtenção do grafeno	42
4.2 Estudo da Síntese sobre a Textura do grafeno	58
4.3 Composição superficial	76
4.4 Adsorção de CO ₂	77
5. CONCLUSÕES.....	84
6. REFERÊNCIAS	86
6. APÊNDICE A – Espectros Raman das amostras.....	92

6. ANEXO A – Artigo	98
---------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

A cada dia que passa ficam cada vez mais claros os efeitos do aquecimento global e seus efeitos no nosso dia a dia. Ano após ano, podemos ver recordes de temperatura sendo vencidos, como em julho de 2021, quando foi registrada a maior temperatura da história do Canadá: 49,1 °C. Neste período centenas de pessoas morreram por causa desta condição extrema de temperatura¹. Em 2023, houve duas quebras significativas de recordes históricos de temperatura: a primeira ocorreu na China em julho, com a impressionante marca de 52,2°C²; em novembro, Araçuaí, no interior de Minas Gerais, registrou a maior temperatura já verificada no Brasil, alcançando 44,8°C³. Segundo o centro de monitoramento climático norte americano NOAA⁴ (Administração Oceânica e Atmosférica Nacional, na sigla em inglês). Até dezembro de 2024, o mês de julho do ano citado foi o mais quente já registrado para julho, prolongando a série de temperaturas globais recordes para 14 meses, enquanto as temperaturas da superfície do mar foram as segundas mais altas já registradas, após 15 meses de recordes consecutivos.

No mapa mostrado na Figura 1, pode-se notar que na maior parte do planeta a temperatura global tende a aumentar em relação à média dos anos de 1980 a 2019. Há várias regiões com grande aumento de temperatura: em partes da América do Norte, Central e do Sul, África, Europa Ocidental e sul da Ásia, bem como em boa parte dos oceanos Atlântico, Índico e Pacífico. Em outras áreas menores podemos observar que as temperaturas tendem a ser mais baixas do que a temperatura média, como em algumas partes do Alasca, Groenlândia, partes oeste e leste da Rússia e no centro e ao sul do Oceano Pacífico.

Em relação ao Brasil, houve uma seca histórica no ano de 2021, que obrigou regiões inteiras a racionar água, havendo em muitas delas, inclusive, abastecimento alternado nas residências e comércios⁵ para que não houvesse um colapso no sistema de abastecimento hídrico. Além disso, a seca também influenciou o aumento dos preços de muitos alimentos devido às quebras de safra sofridas pela indústria agropecuária⁶. O Rio Grande do Sul enfrentou mais de dois anos de secas históricas devido ao fenômeno La Niña. No final de 2023 e em meados de 2024, a região sofreu consequências devastadoras das mudanças climáticas induzidas pelo homem, com enchentes que submergiram vastas áreas⁷.

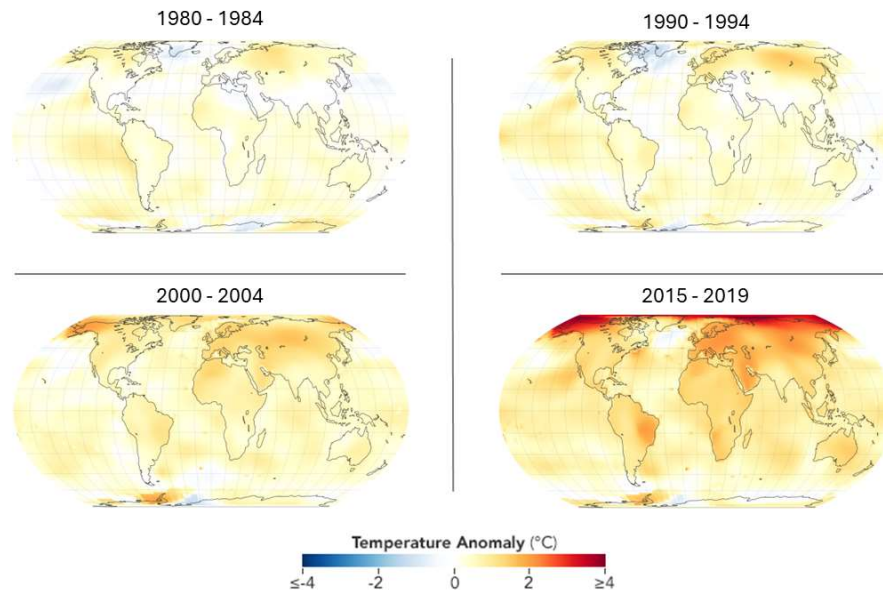


Figura 1 - Tendência de temperatura em relação à média, em °C, dos anos de 1980-2019.
Fonte: NASA⁸.

Todos esses fenômenos incomuns acontecem por causa do desequilíbrio causado pela ação antropológica sobre o planeta Terra. O aquecimento global é um fenômeno que não pode mais ser negligenciado, e o CO₂ é um dos principais causadores deste fenômeno.

1.1 CO₂ e o aquecimento global

O aquecimento global, resultante da emissão de gases de efeito estufa (GEE), vem sendo motivo de preocupação há vários anos, eles aprisionam o calor na atmosfera da Terra. Esse fenômeno do efeito estufa, ocorre quando radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra é absorvida e reemitida por esses gases, retendo o calor na atmosfera. Ele é composto de quatro principais gases: o dióxido de carbono, metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e gases fluorados (compostos de HFCs, PFCs, SF₆ e NF₃)⁹.

O CO₂ representa mais de 60% dos GEE, com emissão acima de 30 Gt/ano¹⁰. Existe uma pequena tendência de diminuição na emissão de CO₂ por países desenvolvidos, como mostrado na Figura 2¹¹. Essa queda se deve principalmente ao uso de fontes renováveis e limpas para obtenção de energia. Segundo o IEA

(International Energy Agency), não houve crescimento no nível mundial de emissão do gás em relação a 2018. Como pode ser observado na Figura 3, durante a pandemia de COVID-19 em 2020, houve uma redução significativa nas emissões de CO₂ em escala global, cerca de 1,9 Gt. As medidas de restrição, como o isolamento social, o fechamento de fronteiras e a paralisação de atividades industriais e de transporte, resultaram em uma queda abrupta na demanda por combustíveis fósseis. Com menos carros nas ruas, menos aviões nos céus e fábricas operando em capacidade reduzida, as emissões de CO₂ caíram temporariamente a níveis não vistos em décadas. No entanto, essa diminuição foi passageira, voltando a subir os mesmos 1,9 Gt, e não refletiu mudanças estruturais nos sistemas econômicos ou energéticos, levantando preocupações sobre a sustentabilidade das reduções a longo prazo e a necessidade de transição para fontes de energia mais limpas ¹⁴.

Nos últimos anos, os esforços para diminuir a emissão destes gases vêm crescendo notadamente. Evidência disso são os acordos internacionais firmados que estipulam metas de redução de emissão a países que, conhecidamente, são grandes emissores. Exemplos desses tratados são: o protocolo de Kyoto, 1992; emenda ao protocolo de Kyoto de Doha, 2012; e o acordo de Paris sobre as mudanças climáticas, 2015¹².

Nos anos noventa o crescimento da emissão de CO₂ a partir de fontes de energia fóssil girava em torno de 0,9% ao ano. Nos anos 2000, o aumento saltou para cerca de 3% ao ano, voltando a diminuir para 0,9% a partir de 2010. Embora se tenha observado a redução de emissão pelos EUA. e UE, países emergentes impulsionam o crescimento dessa taxa. O investimento em tecnologias de baixo carbono deve ocorrer simultaneamente às políticas públicas direcionadas à diminuição progressiva, visando como objetivo a eliminação completa do uso de combustíveis fósseis¹³.

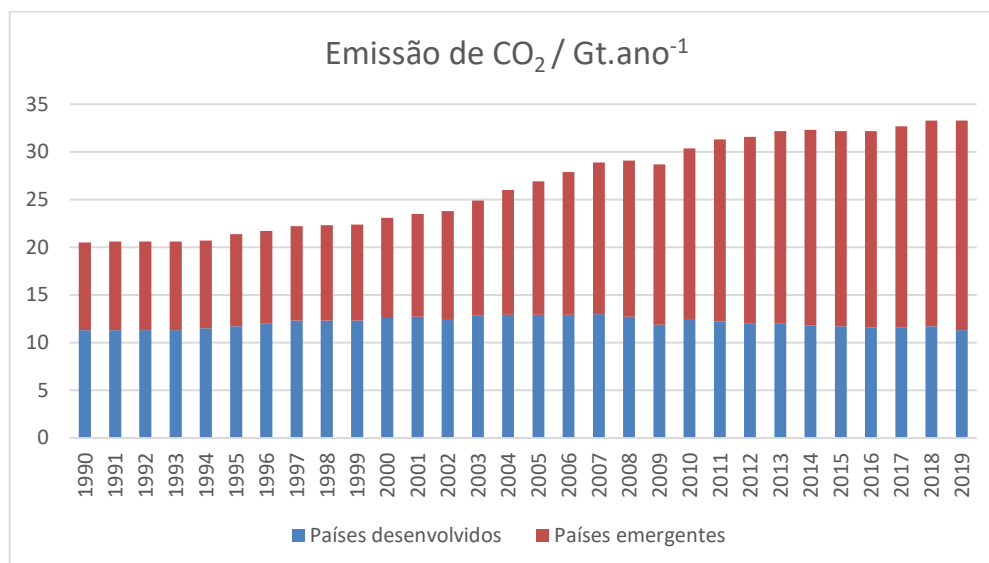


Figura 2 - Emissão de CO₂ no mundo (Gt/ano) mostrando a tendência em diminuição de emissão nos países desenvolvidos e, por outro lado, o aumento das emissões em países em desenvolvimento.

Fonte: Adaptado de IEA¹⁴.

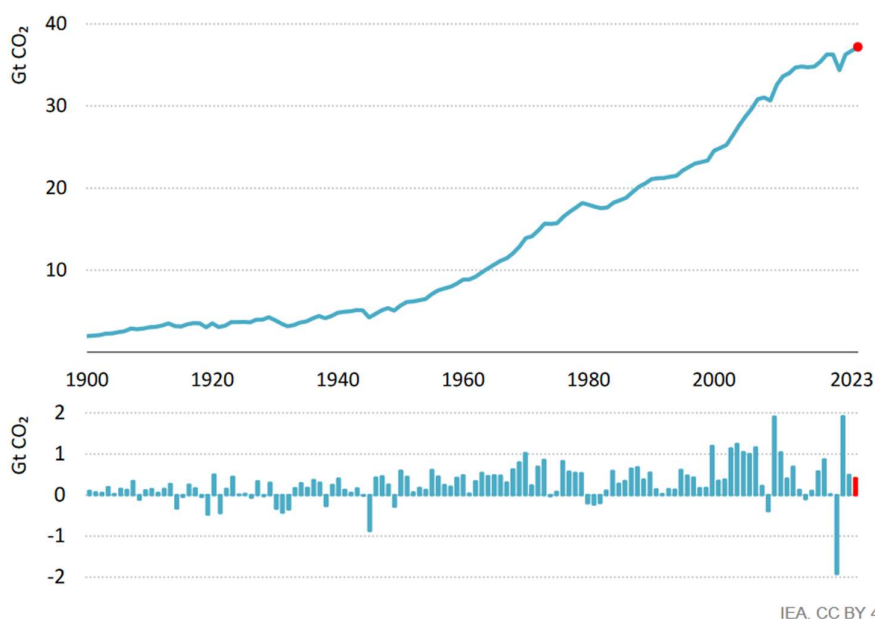


Figura 3 - Emissões globais de CO₂ relacionadas com a energia e sua variação anual, 1900-2023.

Fonte: IEA¹¹.

Um dos meios de diminuir a quantidade de CO₂ presente na atmosfera é desenvolver métodos para sequestrar esse gás, que gerem produtos com valor agregado, passível de comercialização. Os objetivos deste trabalho atendem essas metas: uso do CO₂ para obtenção do grafeno e sua utilização na captura do CO₂.

1.2 Emissores de CO₂

Hoje é conhecido que o setor de energia é um dos grandes responsáveis pelos níveis alarmantes de CO₂ na atmosfera. Neste setor, as vinte companhias que figuram no topo da lista das maiores poluidoras são responsáveis por produzir mais de um terço (35%) de todo o gás carbônico e metano emitido desde 1965, considerando as emissões oriundas da extração, transformação da matéria prima bruta e da utilização dos seus produtos por consumidores finais¹⁵.

A revolução industrial trouxe grandes benefícios para a humanidade, mas também marcou o período de começo da elevação do nível de emissão de CO₂ na atmosfera. Em 1900, o nível de emissão global era de 2 Gt/ano de CO₂. Isto não se compara, porém, com os níveis que podemos observar nos dias de hoje: desde a década de 50 os níveis de concentração dos GEE vêm crescendo a taxas alarmantes e sem precedentes, passando de 6 Gt/ano em 1950 para 37 Gt/ano em 2021, como podemos verificar no gráfico presente na Figura 4¹⁶.

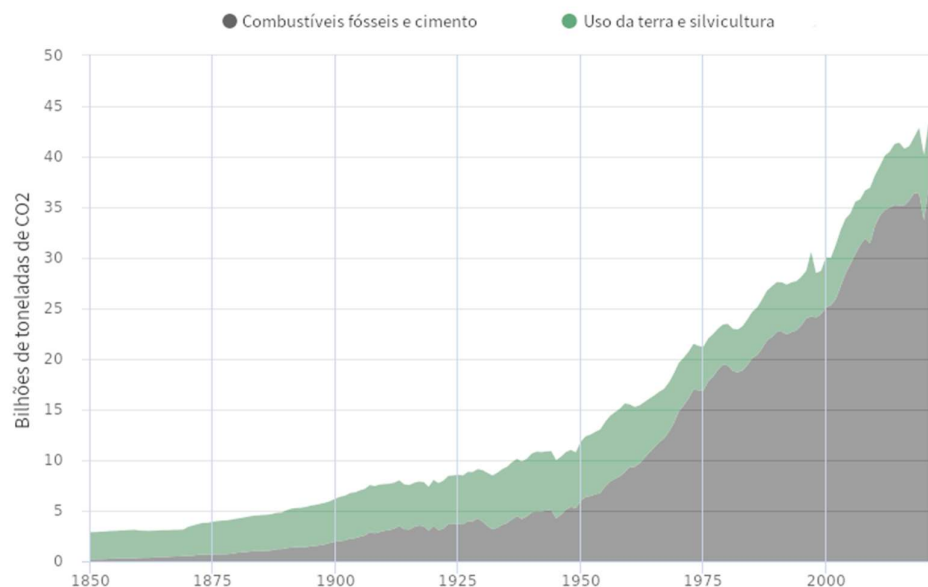


Figura 4 - Emissão global anual de CO₂ provenientes de combustíveis fósseis e cimento (cinza escuro) assim como de uso de terra, mudanças de uso de terra e silvicultura (verde), de 1850 a 2021, em bilhões de toneladas.

Fonte: CarbonBrief¹⁶.

1.3 A PETROBRAS e o CO₂

A PETROBRAS, uma das maiores companhias de energia do mundo e a maior do Brasil, aparece em vigésimo lugar na lista dos maiores emissores. Visando reverter este quadro, ela já investe recursos para reduzir a emissão de CO₂ em sua cadeia produtiva, sendo considerada em 2019 a segunda melhor dentre as grandes empresas no desempenho relacionado à geração de gás carbônico por barril de petróleo produzido¹⁷.

A empresa vem investindo em tecnologias mais sustentáveis para a redução da emissão de CO₂ e hoje é a que mais captura CO₂ no mundo. Em 2023, foi responsável pela reinjeção em bacias de petróleo de 25% de todo o dióxido de carbono que foi reinjetado no mundo¹⁸.

Esforços já foram feitos no sentido de diminuir essa emissão de gás, mas existem processos que ainda emitem muito CO₂, como é o caso do craqueamento catalítico fluidizado, que é responsável por cerca de 30% de todo CO₂ produzido pela refinaria¹⁹. O processo de redução do CO₂ na saída da torre de craqueamento pode diminuir consideravelmente essa emissão, a reação metalotérmica do gás com o magnésio seria uma das alternativas.

1.4 Captura e uso de CO₂

Comumente, as tecnologias de separação de CO₂ envolvem absorção, adsorção, separação por membrana, separação a base de hidratos e destilação criogênica.

Existem dois tipos de métodos de captura de gases: o primeiro, conhecido como fisissorção, consiste na interação entre o gás e algum meio absorvente, sem que, entretanto, ocorra qualquer tipo de reação química que modifique tanto os adsorventes como os adsorbatos. No segundo, conhecido como quimissorção, ocorre uma reação química, que pode ser reversível ou não, entre o meio absorvente e o gás em questão. Cada tipo de processo tem suas vantagens e desvantagens²⁰. Algumas delas são apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens da fisissorção e da quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Vantagens	
Altas concentrações de gás; Pressão parcial acima de 13 atm;	Baixas concentrações de gás; Baixa pressão parcial; Pureza maior do gás obtido;
Desvantagens	
Maiores custos operacionais	Alta demanda de solvente; Corrosão

O método mais avançado é a quimissorção usando soluções aquosas de etanolaminas, porém esse método apresenta vários problemas associados, como degradação da amina, corrosão da planta industrial, perda de solvente devido à evaporação, entre outros problemas²¹. A maior desvantagem desse tipo de absorção é a toxicidade das aminas envolvidas, que expõe os trabalhadores das plantas industriais a um alto risco de intoxicação²².

Usando aminas, em geral, os processos de adsorção e dessorção do gás acontecem em 40 °C e 120 °C, respectivamente²³. Vários aspectos do sistema têm que ser considerados, entre eles: a capacidade de adsorção, a facilidade de dessorção e a interação com os materiais dos equipamentos utilizados. Dentre esses solventes destaca-se ao metiletanolamina MEA, que tem a vantagem de ter alta performance de absorção em baixa pressão de gás, porém é uma amina sensível à presença de sulfeto de carbonila ou dissulfeto de carbono, por que se formam ligações estáveis entre eles que envenenam o sistema de captura. A corrosividade também é um fator que depõe contra esse sorvente quando ele está em concentração superior a 20%. Para mitigar esse efeito são adicionados inibidores de corrosão, que só funcionam quando o gás absorvido é o CO₂.

Materiais porosos de carbono são bastante promissores na captura de CO₂ por fisissorção. Algumas das principais características são sua estabilidade térmica e química, custo moderado, facilidade de recuperação do gás adsorvido e grande área superficial^{24,25}. Estudos mostram que a adsorção de CO₂ em materiais porosos é mais eficiente quando ocorre em um ambiente com alta pressão, principalmente quando os

poros do material são maiores que 1 nm. Materiais com poros menores favorecem a adsorção do dióxido de carbono a 1 atm.²⁶.

Após a captura do CO₂ seu uso pode ser direcionado para vários setores da indústria. Na indústria química, para a produção de combustíveis e químicos, processamento de polímeros, produção de ureia, entre outros. No ramo de alimentos, para embalagem em atmosfera controlada, refrigeração e mais. Também pode ser usado para geração de energia, cultivo de algas, indústria farmacêutica e para redução de pH durante a lavagem na produção de papel e celulose²⁷.

1.5 O Carbono

Ao abordar o elemento carbono, torna-se indispensável destacar algumas de suas características fundamentais que viabilizam a formação de uma ampla gama de materiais com propriedades diversificadas. Entre essas propriedades, sobressai sua capacidade de formar cadeias e múltiplas ligações químicas. Graças à sua configuração eletrônica particular, o carbono apresenta a habilidade de estabelecer ligações únicas, versáteis e relativamente simples, sem a necessidade de envolver orbitais do tipo *d*. Essa característica inclui a formação de ligações múltiplas com outros átomos de carbono, permitindo a construção de cadeias longas, redes estruturais complexas e configurações cíclicas.²⁸.

A formação de ligações σ - e π - entre átomos de carbono e outros átomos permite a formação de estruturas grandes e complexas, normalmente estudadas em química orgânica. A estabilidade das ligações e a capacidade de múltiplas ligações, possível, principalmente, através das ligações π -²⁸.

O diamante e o grafite são os alótropos mais conhecidos formados por carbono, mas recentemente passamos a conhecer outros importantes materiais: os fulerenos, nanotubos de carbono, grafeno e os carbonos impuros.

O diamante é formado por átomos de carbono unidos por ligações simples e dispostos de forma tetraédrica, como mostra a Figura 5. Essa estrutura tridimensional é formada por ligações σ - que confere ao material grandes estabilidade e dureza, o diamante é o material mais duro conhecido. Os primeiros diamantes sintéticos foram produzidos nos anos de 1940 pela General Electric Co., com temperatura e pressão extremamente elevadas (cerca de 1600 °C e 50 GPa,

respectivamente), não alcançando a qualidade da gema, mas suficientemente bons para produção de brocas e materiais abrasivos^{28,29}.

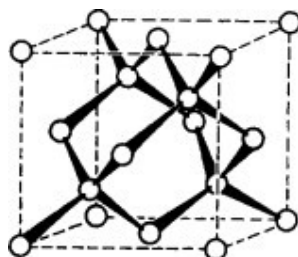


Figura 5 - Estrutura do diamante mostrando a coordenação tetraédrica do C.
Fonte: Chemistry of the elements³⁰.

O grafite por sua vez apresenta em sua estrutura ligações σ - e π - em uma rede bidimensional, as camadas se mantêm unidas por ligações de Van Der Waals. As camadas são empilhadas de duas formas principais: hexagonal ou α -grafite é a forma mais estável em pressão e temperatura normais, nessa apresentação, as camadas do grafite são organizadas na sequência ABAB, como mostrado na Figura 6. Outra apresentação do grafite é o romboédrico ou β -grafite, onde as camadas são dispostas na apresentação ABCABC, também ilustrado na Figura 6. Em ambos os casos, a distância C-C na mesma camada é de 141,50 pm, essa distância é menor quando comparada ao diamante, que é de 154,45 pm, isso se deve a um par de elétrons deslocalizado no orbital p_z do carbono, formando ligações múltiplas nos átomos da mesma camada, o que faz com que eles fiquem mais próximos. Já o espaço entre as camadas do grafite é de 335,4 pm, sugerindo que a atração entre elas é muito pequena. Algumas características são bastante importantes no grafite, por exemplo, possui boa condutividade elétrica, principalmente no plano das camadas; é um ótimo lubrificante, pois as camadas deslizam umas sobre as outras; é ótimo adsorvente de moléculas e íons, devido ao espaço entre as camadas^{28,29}.

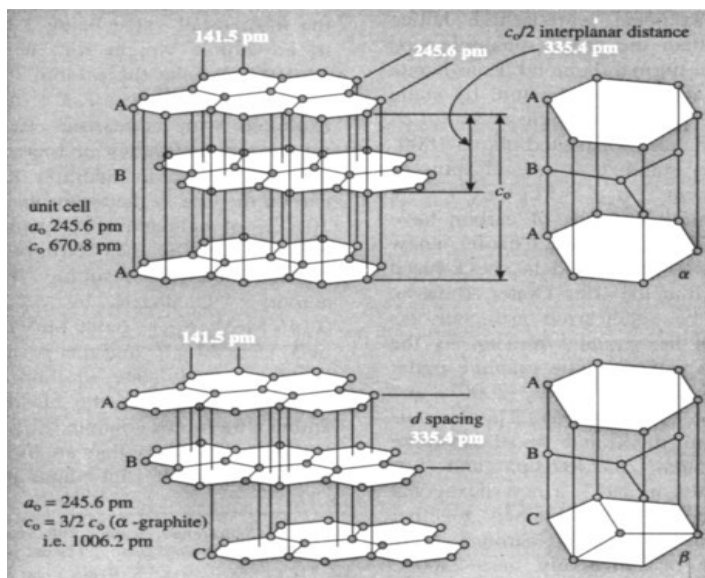


Figura 6 –
 Estrutura
 do α -
 grafite e β -
 grafite
Fonte:
 Chemistry
 of the
 elements³⁰.

Fulerenos são estruturas nas quais os átomos de carbono ligam-se e organizam-se em formas esféricas ou elípticas. O fullereno mais fácil de produzir é o C_{60} e o mais abundante encontrado é o C_{70} , mostrados nas estruturas **a** e **b** da Figura 7, respectivamente. Enquanto outras estruturas de carbono são insolúveis, os fulerenos são extremamente solúveis em solventes apolares, mostrando quão fracas são as interações intermoleculares. Um dos métodos de produção do fullereno é a incidência de um feixe de laser para aquecer o grafite a cerca de 10.000 °C, o que causa a liberação e enrolamento da camada gráfica.

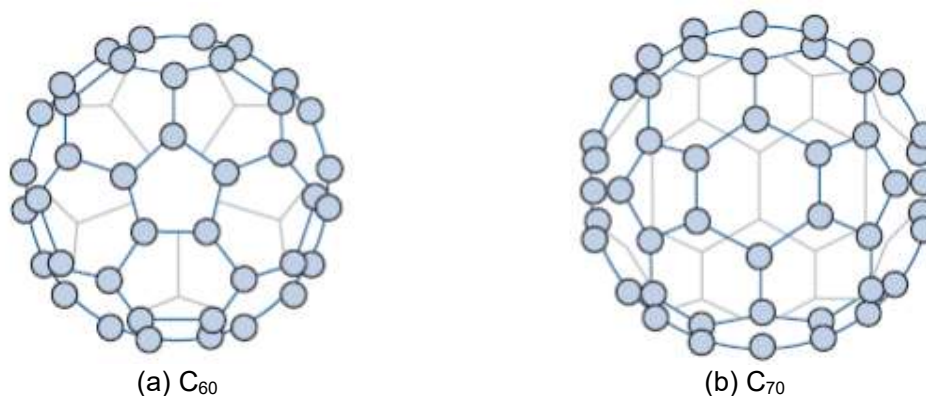


Figura 7- Estrutura dos Fulerenos
Fonte: Química inorgânica descritiva²⁹.

Os nanotubos de carbono são tiras pequenas de folha ou folhas de grafite enroladas. Foram descobertos em 1991 pelo cientista japonês Sumio Iijima, e são produzidos por método patenteado, em temperaturas da ordem de 1200 °C. Devido às ligações covalentes da estrutura, são cerca de dez vezes mais resistentes que o

fio equivalente em aço. Quando os hexágonos de carbono estão alinhados no tubo ele é um excelente condutor, a torção do mesmo faz com que ele se comporte como um semi-condutor. Além disso, os nanotubos de extremidade aberta têm bastante potencial para armazenar hidrogênio, sendo promissores para uso em futuras fontes de energia baseadas no gás. Os nanotubos de carbono podem ser classificados em duas categorias principais: os nanotubos de parede simples (NCPS) e os nanotubos de parede múltipla (NCPM). Cada um desses tipos possui características estruturais e propriedades que os tornam relevantes para diferentes aplicações tecnológicas e científicas.

Os NCPS consistem em um único cilindro formado por uma camada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal, semelhante a uma folha de grafeno enrolada sobre si mesma. Sua estrutura pode ser descrita em termos de vetores quíricos, que determinam o padrão de enrolamento do grafeno e, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas do nanotubo (metálicas ou semicondutoras). Os NCPS destacam-se por apresentarem diâmetros extremamente reduzidos, tipicamente na faixa de 0,7 a 2 nm, o que lhes confere uma relação superfície-volume muito elevada. Essa característica, associada à sua excelente condutividade elétrica, mecânica e térmica, torna os NCPS ideais para aplicações em eletrônica, sensores e nanocompósitos³¹.

Os NCPM, por outro lado, são compostos por vários cilindros concêntricos de carbono, cada um formado por uma folha de grafeno enrolada, com espaçamentos intercamadas semelhantes aos observados no grafite (~0,34 nm). Essa estrutura complexa proporciona maior robustez mecânica em comparação com os NCPS, além de aumentar a estabilidade térmica e química. No entanto, devido à interação entre as camadas, as propriedades eletrônicas dos NCPM tendem a ser menos ajustáveis, quando comparadas às dos NCPS. Os NCPM são amplamente empregados em áreas como armazenamento de energia, reforço de materiais compósitos e revestimentos protetores, devido à sua durabilidade e resistência³².

Apesar das diferenças estruturais, tanto os NCPS quanto os NCPM compartilham propriedades extraordinárias, como alta resistência mecânica, baixo peso e condutividade térmica e elétrica excepcionais. A escolha entre os dois tipos depende amplamente do contexto da aplicação, considerando fatores como custo,

propriedades específicas desejadas e requisitos do ambiente operacional., apresentados na Figura 8 **a** e **b**, respectivamente.

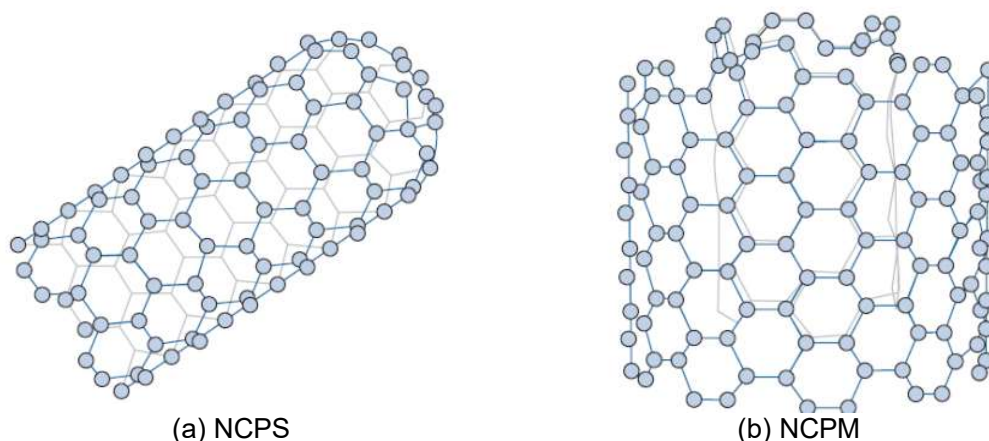


Figura 8 - Estrutura dos nanotubos de carbono.

Fonte: Química inorgânica descritiva²⁹.

1.6 Grafeno: da teoria à realidade

O grafeno é uma estrutura bidimensional (2D) de átomos de carbono dispostos em um arranjo hexagonal, com um átomo de carbono em cada vértice do hexágono^{33,34,35}. Em termos práticos, ele pode ser tratado como uma única camada do grafite^{35,36}.

O interesse no grafeno vem crescendo nos últimos anos, pois ele possui propriedades físicas, químicas e mecânicas muito interessantes. Contudo, é estudado há tempos: em 1940 uma série de análises teóricas sugeriram que uma única camada do grafite, se isolada, poderia ter características elétricas muito úteis, como a alta condutividade³³. O grafeno foi finalmente isolado em 2004 por A. Geim e K. Novoselov, quando fizeram o peeling de um pedaço de grafite com o auxílio de uma fita adesiva, obtendo o grafeno multicamadas, que lhes rendeu o prêmio Nobel de Física em 2010³⁵. Até então a camada isolada do grafite era tida como um material puramente teórico, acreditando-se que seria instável, e só seria usado para explicar outras formas alotrópicas de carbono, como mostra a Figura 9.

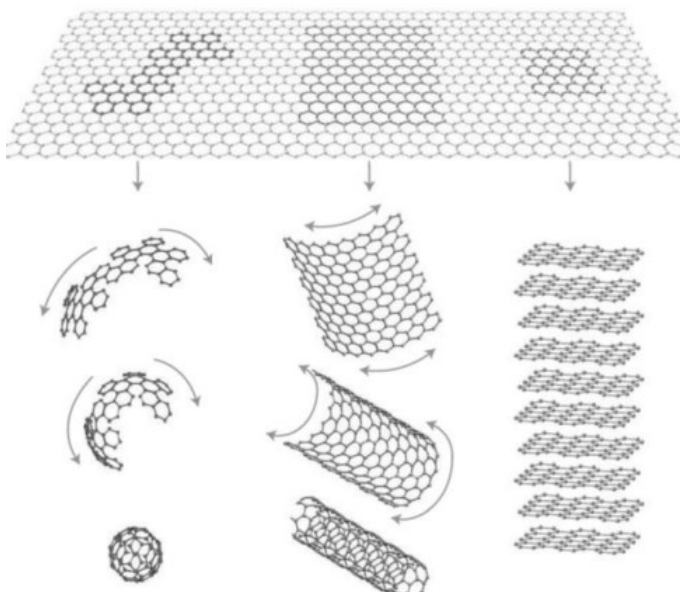


Figura 9 - A estrutura do grafeno é a base de todas as outras estruturas gráficas.

Fonte: Nature Materials ³⁷.

Outras características importantes do grafeno são a leveza, o módulo de elasticidade elevado e a alta condutividade térmica, bem como grande área superficial^{38,39}.

1.6.1 Formas de obtenção do grafeno

Novos processos de obtenção do grafeno são estudados para atender a crescente demanda do mercado^{39,40}. Existem dois tipos principais de métodos de obtenção de grafeno: um é chamado de bottom-up, e o outro top-down ³⁹. Ambos os meios de obtenção têm suas vantagens e desvantagens, que serão apresentadas nas Tabela 2 e Tabela 3.

1.6.1.1 Top Down

Refere-se à obtenção do grafeno a partir da esfoliação, seja ela química ou física, do grafite. Os métodos mais conhecidos de preparação são: esfoliação mecânica⁴¹, esfoliação em fase líquida, desenrolamento de nanotubos⁴² e redução química do grafite³⁹.

Tabela 2 - Principais métodos de obtenção do grafeno⁴³.

Métodos de Preparação	Materiais de partida	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação mecânica	Grafite pirolítico altamente orientado	Fita adesiva	Simples, boa qualidade eletrônica e estrutural	• Delicado • Demorado • baixo rendimento
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	• Defeitos na estrutura • perturbações da estrutura eletrônica do grafeno
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	• Demorado • impuro
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Solução baseada na oxidação por permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	• Processo complicado e lento

Um método de obtenção de grafeno bastante explorado é a redução de óxido de grafite (GO)^{44,45}, que exhibe uma estrutura lamelar similar à do grafeno^{46,47}. O grafite é oxidado usando uma mistura de ácidos minerais fortes e agentes oxidantes (clorato ou permanganato)⁴⁸. Em seguida o GO é esfoliado para se obter o óxido de grafeno, e este é reduzido a grafeno⁴⁹.

1.6.1.2 Bottom up

São os métodos de obtenção que “constroem” as folhas de grafeno a partir do carbono em suas variadas formas. Podemos citar os métodos mais utilizados: o crescimento epitaxial^{50,51}, a síntese solvotérmica⁵² e a deposição de vapor químico^{53,54}.

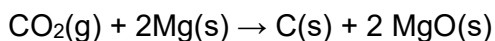
Alguns métodos de produção de grafeno usam óxidos de carbono (CO_x) como fonte de carbono elementar, tornando-se um método interessante do ponto de vista ambiental, já que a captura e estocagem de CO₂ atmosférico é um grande

desafio. Uma forma de obtenção do grafeno a partir do CO₂ é via reação metalotérmica. As reações magnesiotérmicas são bem conhecidas pela capacidade de quebrar ligações fortes como as ligações Si-O em SiO₂, formando silício nanoporoso, e as ligações C-O em CO₂, tendo como produto o óxido de grafeno^{55,56}. Adicionar zinco junto ao metal redutor tem um impacto significativo nas propriedades do grafeno obtido⁵⁷.

Tabela 3 - Principais métodos bottom up de obtenção do grafeno⁵⁸.

Métodos de Preparação	Materiais de partida	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens
Crescimento epitaxial sobre SiC	4H-/6H – SiC wafer	Dessorção de Si de SiC em alta temperatura >1000°C e UHV (Ultra-high vacuum)	Produção em larga escala, alta qualidade	• Temperatura e custo elevados • não uniforme • baixo rendimento
Crescimento epitaxial CVD	Hidrocarboneto (tais como CH ₄)	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	• Temperatura e custo altos • complexidade • baixo rendimento
Redução do CO₂	CO ₂	Redução do CO ₂ por metais com alto potencial redutor.	Captura do CO ₂ , boa qualidade. Recuperação de parte dos reagentes.	• Temperatura alta • manejo e armazenamento dos reagentes • médio rendimento

A reação metalotérmica do Magnésio com o dióxido de carbono pode ser representada pela seguinte equação:



A energia de Gibbs dessa reação a 680°C é de aproximadamente -608 KJ.mol⁻¹, indicando que a temperatura da reação é muito maior do que a temperatura do forno⁵⁷. Experimentos realizados por Z. Xing et. al., 2015, determinaram que essa temperatura está entre 1100°C e 1450°C. Em comparação com as demais técnicas podemos evidenciar duas vantagens: a possibilidade de a síntese ser realizada em

larga escala, obtendo uma grande quantidade de grafeno; e o fato da reação sequestrar CO₂ que seria lançado no ambiente, diminuindo a emissão do gás, o principal dentre os gases de efeito estufa.

1.6.2 Escolhas dos metais para síntese

O magnésio é um metal localizado no grupo 2 da tabela periódica, é um metal alcalino terroso. Ele é prateado, mas quando exposto ao ar perde o brilho devido a formação de óxido de magnésio, ficando esbranquiçado, isso se dá pois o metal apresenta um alto potencial de redução de compostos oxigenados. Esse alto potencial de redução já é bastante conhecido e usado como na reação com óxidos de silício, para a obtenção de silício nanoporoso⁵⁹, ou óxidos de grafeno, para reduzi-lo a grafeno⁶⁰.

Devido às suas características, estudos foram feitos acerca do uso do magnésio para a redução direta do CO₂ em grafeno, obtendo grafeno denso e nanoporoso, com características eletroquímicas muito interessantes para o uso em capacitores, por exemplo⁷².

Sob o mesmo ponto de vista, alguns estudos empregaram o Potássio como redutor. Algumas de suas características são sua cor prateada, sua moleza e principalmente sua alta reatividade com a água, formando KOH e H₂, reação extremamente exotérmica que pode inclusive induzir o metal a entrar em ignição. Isto o torna um material de difícil manuseio, que requer cuidados especiais. Essa reatividade também vem do seu alto potencial de redução.

Estudos prévios mostraram que é possível a obtenção do grafeno reagindo o metal com CO₂ a 550°C e pressão de 50 psi. O produto obtido foi um grafeno 3D com cerca de 8 camadas de espessura e com excelentes características de condutividade⁶¹.

O zinco pertence ao grupo 12 da tabela periódica, ele é a princípio, um metal de transição, devido a presença dos orbitais *d*, porém o total preenchimento de tais orbitais faz com que os elementos desse grupo tenham características mais próximas aos metais do grupo 1 e 2 do que dos metais de transição. Ele é um metal prateado que quando exposto à umidade forma uma capa de óxido ou carbonato básico que isola o metal.

Apesar de o Zn apresentar um potencial de redução cerca de três vezes menor que o Mg, similaridades inegáveis entre os metais (Tabela 4), fazem com que tenham muitas propriedades análogas, tornando interessante a pesquisa do comportamento de um em substituição ao outro.

Tabela 4 - Similaridades entre Mg e Zn.

Propriedade	Mg	Zn
Raio iônico	72 pm	74 pm
Estado de oxidação	+2	+2
Cor do íon hidratado	Incolor	Incolor
Íon hidratado	$Mg(OH_2)_6^{2+}$	$Zn(OH_2)_6^{2+}$
Sais solúveis	Cloreto, sulfato	Cloreto, sulfato
Sal insolúvel	Carbonato	Carbonato
Cloreto	Covalente, higroscópico	Covalente, higroscópico
Hidróxido	Básico	Anfótero

Fonte: Química inorgânica descritiva²⁹

1.7 Líquido iônico

Os líquidos iônicos (LI), que apresentam grande seletividade à adsorção do CO₂, vêm sendo propostos como alternativa à captura de CO₂. Eles são sais com temperatura de fusão abaixo dos 100 °C e são considerados “verdes” por apresentarem uma alta estabilidade térmica, grande eficiência no sequestro do CO₂, facilidade de reuso e ainda facilidade de recuperar o gás sequestrado sem ter que condensá-lo. Como LI suporta temperaturas mais elevadas (até 200 °C), o aquecimento permite a dessorção e separação do gás, que pode ser usado em outros processos⁶².

1.7.1 [EMIM][Tf₂N]

O líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida, cuja estrutura é mostrada na Figura 10, é um solvente que possui baixa pressão de vapor,

alta estabilidade térmica, boa condutividade e uma ampla janela eletroquímica. Em altas pressões, apresenta boa solubilidade em CO₂⁶³.

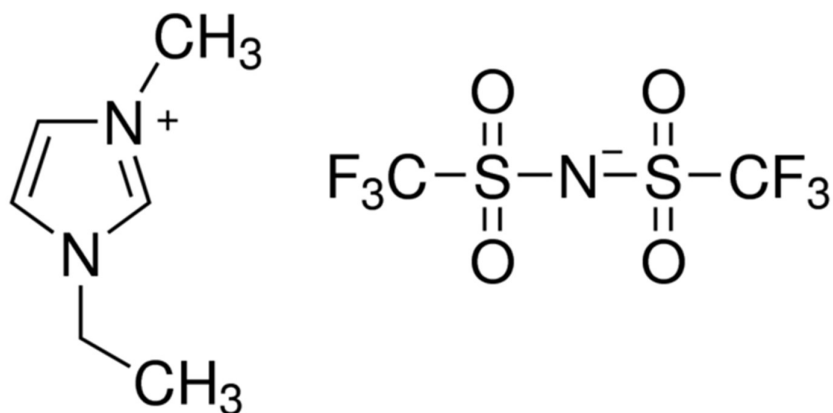


Figura 10 - Estrutura química do EMIIM.
Fonte: Sigma Aldrich.

Estudos mostram que a solubilidade de CO₂ em líquidos iônicos com grupos fluoroalquil no ânion (Tf₂N) é alta, e a viscosidade do LI é menor em relação a LI com outros ânions, principalmente o [Emim][Tf₂N]^{63,64}. A capacidade de captura do gás nesse LI aumenta com o aumento da pressão, e diminui com o aumento da temperatura⁶⁵. A imobilização do LI em material poroso vem sendo estudada e mostra resultados bastante positivos em alguns casos, pois embora diminua a área superficial do material suporte, aumenta a seletividade pelo gás, bem como a capacidade de adsorção^{66,67}.

Trabalhos estão sendo desenvolvidos para melhorar a capacidade de adsorção desses materiais para o uso em larga escala, nas grandes indústrias. Alguns métodos têm se mostrado promissores como a polimerização do LI e a ancoragem em sólido poroso^{68,69}.

2. OBJETIVOS

Estudar o processo de redução de CO_2 a grafeno por meio de reações metalotérmicas, assistidas por magnésio e por suas misturas com zinco e potássio, com o intuito de propor um método para a produção de grafeno com boa capacidade de adsorção de CO_2 . Mais detalhadamente:

- Procurar compreender a função dos metais e suas morfologias na estrutura e dimensão dos cristais de grafeno obtidos,
- Entender a natureza da influência dos metais redutores usados separadamente e em conjunto,
- Entender a função da modalidade de inserção de gás, fluxo ou estático, e da temperatura de reação e,
- Avaliar a capacidade de captura de CO_2 pelo material obtido.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese do grafeno

A síntese de grafeno foi realizada seguindo o método magnesiotérmico já descrito na literatura⁷², com algumas modificações: foram utilizados dois tipos de morfologia do magnésio metálico: em fita (99,5% Vetec) e em lascas (*turnings* - 98% Sigma), e nas reações com mistura de metais foram utilizados também zinco granular (99,5%) e potássio metálico em óleo mineral (98%), ambos Sigma Aldrich. O gás usado para a sínteses foi CO₂ puro.

Os parâmetros iniciais de fluxo, temperatura e tempo de reação foram adotados a partir da literatura⁶⁰.

O magnésio usado nas sínteses foi previamente lavado com solução 0,5 mol L⁻¹ HCl (JT Baker, 36,5-38% - PA), para a retirada do óxido de magnésio presente na camada externa. Após a lavagem, foi mantido em atmosfera inerte até a completa secagem e em seguida guardado também em atmosfera inerte, até o momento do uso.

As sínteses foram realizadas usando 1,5 g de magnésio metálico por reação. Nas reações com mistura de metais foram calculadas as razões molares de zinco ou potássio em relação ao magnésio (para zinco, Zn/Mg = 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, as razões usadas para a preparação da mistura de zinco e magnésio partiram a melhor razão encontrada na literatura⁶⁰, razão 3; para potássio, K/Mg=0,5, 1, 3 ou 5, as razões usadas para a mistura de potássio e magnésio foram definidas a partir das razões de zinco, com um intervalo entre as razões devido a dificuldade de manejo desse material. Os metais foram transferidos para uma barca de alumina e colocados dentro de um reator tubular de quartzo. O reator foi purgado com CO₂ em temperatura ambiente por 30 min. Após esse processo, o reator ou foi submetido a um fluxo controlado de CO₂ (26, 70 ou 150 cm³.min⁻¹) ou foi preenchido com o gás e fechado; iniciou-se então o aquecimento a uma taxa de 3°C.min⁻¹ até a temperatura de reação (650, 680 ou 710 °C). Em seguida o sistema foi mantido no patamar de temperatura por um tempo determinado (1, 2 ou 3 h). Após o resfriamento do reator, o produto da reação foi retirado da barca e colocado em um béquer contendo 600 mL de solução 2 mol L⁻¹ de HCl e mantido sob agitação de 500 rpm por 16 h; este processo retira os

óxidos provenientes da reação e resquícios dos metais que não reagiram. Em seguida essa suspensão foi filtrada em filtro de celulose. O sólido que permaneceu no filtro foi lavado com água destilada até que o pH da água de lavagem estivesse em torno de 7. Por fim o sólido foi colocado em uma estufa de secagem a 60 °C por 24 h.

De acordo com a literatura⁷⁰, o uso de HCl para a limpeza superficial do grafeno, visando a remoção de óxidos e resíduos metálicos provenientes das etapas de síntese, é considerado seguro em relação à integridade estrutural do material. No entanto, em regiões com defeitos estruturais ou bordas da rede cristalina, podem ocorrer interações químicas mais intensas, levando à formação de grupos funcionais específicos, já que o HCl é adsorvido na superfície do grafeno por forças de Van der Waals.

Para incorporação do líquido iônico foi calculado o volume de LI necessário para preencher 10% do volume total de poros da amostra, obtido através da adsorção criogênica de N₂. Foram pesado 15 mg da amostra e colocados dentro de um *vial*, em seguida o LI foi pipetado usando uma micro-pipeta de precisão e depositado sobre o sólido. O *vial*, contendo o sólido ainda seco apesar da presença do LI, foi sonificado por 30 min para favorecer a dispersão no LI e deixado em repouso por 24 h, para possibilitar a difusão do LI, após esse período a mistura foi levada ao ensaio de adsorção de CO₂.

3.2 Caracterização do material obtido

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 7000, operando em modo de varredura contínua utilizando radiação Cu K α , voltagem de 40kV e corrente de 30mA, em $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, em temperatura ambiente, na faixa de 10,0° a 50,0° 2 θ .

Os espectros Raman foram obtidos em um Espectrômetro Raman Confocal modelo Horiba Jobin Yvon T64000, empregando uma fonte de laser em 532 nm para a obtenção do espectro. Para cada amostra são apresentados, no mínimo, três espectros Raman, pois sendo um equipamento confocal, ele mede o espectro em um único ponto com dimensões pequenas, por isso, para melhor representação do material, três espectros são medidos aleatoriamente e o índice de grafenização é a média dos valores obtidos em cada um dos três espectros.

A porosidade dos materiais foi determinada pela adsorção de nitrogênio em temperaturas criogênicas usando o equipamento Autosorb modelo Quantachrome Instruments Nova 4200e. As amostras foram desidratadas sob vácuo em temperaturas de 100 °C por cerca de 16 h, e então submetidas a alíquotas crescentes e cumulativas do nitrogênio, enquanto eram mantidas em temperatura criogênica. As amostras que apresentaram melhores características foram submetidas a análise de adsorção de nitrogênio no Quantachrome Autosorb, que tem a capacidade de elucidar as características da região de microporos do material.

A capacidade de adsorção de CO₂ do grafeno foi obtida através de análise termogravimétrica (TGA) utilizando o equipamento Setaram SetSys Evolution 16/18. As amostras foram colocadas dentro de um cadinho de alumina com massas de cerca de 12 mg. O material foi submetido a atmosfera inerte e aquecido a 150 °C, sendo mantido nessa temperatura para desidratação e remoção de qualquer molécula adsorvida na superfície do sólido. Após esse tempo, a temperatura foi diminuída para a temperatura de adsorção desejada (25, 50, 75 ou 90 °C) e o material foi submetido a atmosfera de CO₂, onde manteve-se a temperatura e o fluxo de gás por 3 h. Em seguida, o fluxo de CO₂ foi substituído por He e mantido por 1 h para iniciar a dessorção do CO₂ e a temperatura foi novamente elevada a 150 °C por mais 1 h para finalização da dessorção.

O equipamento empregado na elucidação da morfologia do material obtido foi um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG MEV) modelo Quanta 250 (FEI Co., USA). Para tal análise alguns miligramas da amostra foram colocados em aproximadamente 3 mL de acetona, a suspensão foi sonicada por 15 min e em seguida uma gota foi depositada em um porta-amostra com mica e uma gota noutro porta amostra com silício.

Os XPS foram obtidos com analisador esférico VSW HA-100 e radiação AlK α ($h\nu = 1486,6$ eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com energias de passagem do analisador constantes de 44 eV, o que produz uma largura total na metade da largura da linha máxima (fwhm) de 1,6 eV para a linha Au (4f_{7/2}). As amostras em pó foram fixadas a um porta-amostras de aço inoxidável com fita dupla-face condutora e analisadas sem preparação adicional. O ajuste da curva foi realizado usando formas de linha gaussiana, e o fundo de Shirley foi subtraído dos dados. A pressão durante as medições foi sempre inferior a 6×10^{-8} mbar. Os efeitos de

carregamento foram corrigidos deslocando os espectros linearmente de modo que a linha C1s tivesse uma energia de ligação de 284,6 eV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da rota de síntese mais adequada para obtenção do grafeno

Ao longo desta seção são apresentados os pontos que foram estudados para o desenvolvimento desse projeto, e estão divididos em três tópicos principais: Estudo da rota de síntese mais adequada para obtenção do grafeno; Estudo da textura dos materiais obtidos; e Estudo de adsorção de CO₂.

Todas as amostras foram nomeadas de acordo com a rota de síntese adotada para sua obtenção. O primeiro termo refere-se aos metais presentes no início da síntese: Mg, para magnésio puro; ZnMg, para misturas de zinco e magnésio; e KMg, para misturas de potássio e magnésio. A razão entre os metais aparece logo em seguida: para amostras obtidas usando magnésio puro esse termo é suprimido, para mistura Zn/Mg a razão pode ser 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 e para mistura K/Mg a razão pode ser 0.5, 1, 3 ou 5. Em seguida vem a temperatura de reação, que pode ser 650, 680 ou 710 °C. O próximo termo é relativo ao fluxo de CO₂ adotado durante a síntese, 26, 70 ou 150 mL.min⁻¹. O último termo refere-se ao tempo de reação 1, 2 ou 3 horas. Há ainda a possibilidade da inserção de mais um termo caso haja alguma mudança das condições consideradas padrão, como por exemplo o uso de magnésio em fita (fita) no lugar do magnésio em lascas ou a reação ocorra com o reator fechado (SFluxo).

4.1.1 Usando Magnésio: Morfologia do Metal

O projeto iniciou-se pela determinação da morfologia mais adequada do magnésio para que o produto obtido apresentasse boas características e a síntese um bom rendimento. A necessidade de uma pré-lavagem do magnésio impediu o uso do metal em pó, pois submetido a lavagem ácida para retirada do óxido que cobre sua superfície, o metal era totalmente consumido. Tínhamos então duas morfologias possíveis de serem usadas, o magnésio em lascas e em fitas.

Todas as amostras obtidas foram submetidas primeiramente à difração de raios X. O difratograma dessas amostras apresenta dois picos característicos, em 26

e $43,5^\circ 2\theta$, referentes aos planos de difração 002 e 100 respectivamente⁷¹, além disso apresentam um halo entre 20 e $30^\circ 2\theta$ que é resultado da desorganização do material.

Na Figura 11 estão mostrados os difratogramas de raios X das amostras obtidas a partir do magnésio em lascas.

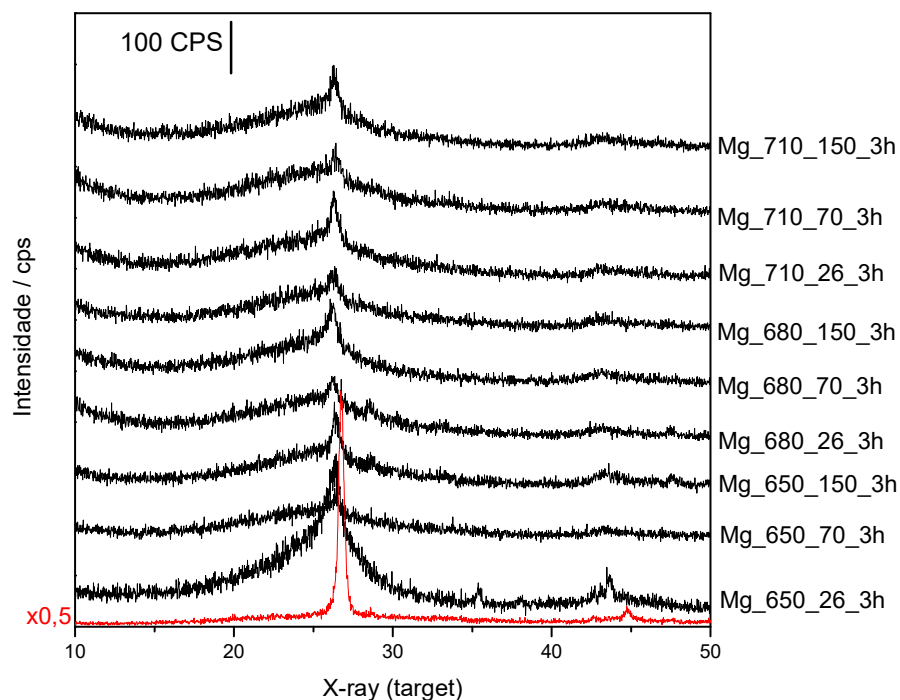


Figura 11 - Difratogramas de raios X das amostras obtidas com magnésio metálico em lascas; os nomes das amostras estão indicados ao lado de cada curva. A curva em vermelho é referente ao grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas a partir do magnésio em fitas, presente na Figura 12, mostram que também foi possível obter os picos característicos, porém algumas amostras, como a Mg_680_70_3h_Fita e a Mg_710_70_3h_Fita, apresentaram fases contaminantes bastante evidentes mesmo após três lavagens consecutivas do material.

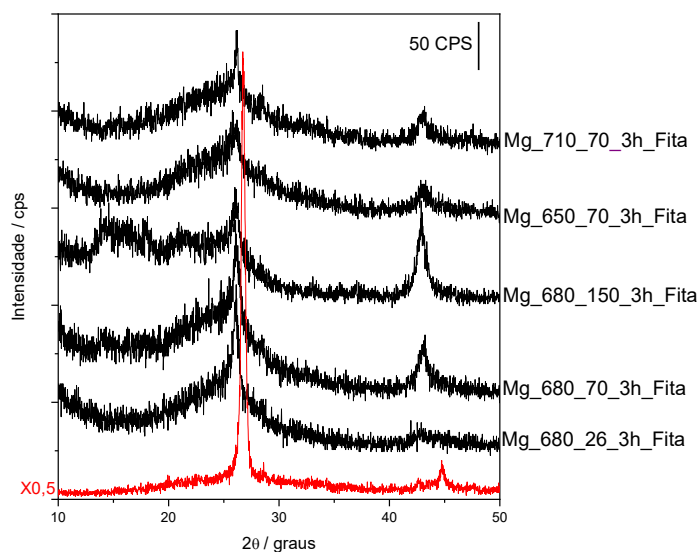


Figura 12 - Difratomogramas de raios X das amostras obtidas com magnésio metálico em fita; os nomes das amostras estão indicados ao lado de cada curva. A curva em vermelho é referente ao grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para determinar os índices de grafenização dos materiais obtidos, eles foram submetidos à espectroscopia Raman. Esse índice é obtido da razão entre as intensidades de duas bandas características de materiais grafiticos, a banda D e a banda G. A banda D, em 1346 cm^{-1} , corresponde à presença de ligação entre átomos de carbono sp^3 no material, ou seja, essa banda indica a quantidade de defeitos presentes na estrutura do material obtido; a banda G, em 1579 cm^{-1} , representa as ligações características do grafeno entre átomos de carbono sp^2 ⁷². Existe ainda uma terceira banda, chamada G' ou 2D (por ser aproximadamente o dobro da frequência da banda D), que pode indicar o número de camadas no material, quando ele não está agregado. O espectro Raman do grafeno comercial está mostrado na Figura 13, com a indicação das bandas supracitadas.

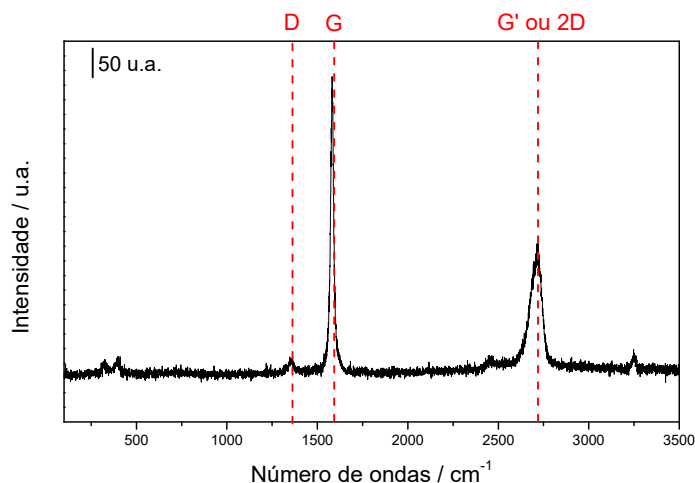


Figura 13 - Espectroscopia Raman do grafeno comercial com as indicações das bandas D, referentes aos defeitos presentes no material, das ligações dos carbonos sp^3 , a banda G, indicador das ligações características do grafeno, dos carbonos sp^2 , e da banda G' ou 2D, que pode indicar o número de camadas do grafeno.

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos espectros Raman das amostras usando a fita ou lascas de magnésio foram elaboradas tabelas onde constam o nome da amostra, a intensidade das bandas D e G em cada um dos pontos analisados, a razão I_D/I_G , o desvio padrão entre os valores e o rendimento de cada reação. O rendimento total da reação foi calculado usando como reagente limitante o magnésio metálico e o rendimento real a partir da relação entre as bandas sp^2 e sp^3 (ligações características e defeito, respectivamente) e o rendimento total.

As amostras obtidas a partir de lascas de Mg têm seus índices de grafenização menores ou próximos de 1, como mostra a Tabela 5. Nota-se que algumas amostras apresentam um ótimo índice de grafenização, por exemplo a Mg_650_70_3h, porém o desvio padrão também é alto, mostrando que se trata de uma amostra bastante heterogênea. As amostras que apresentam melhor compromisso entre índice de grafenização, desvio padrão e rendimento é aquela obtida a partir da síntese à temperatura de 680 °C, com fluxos de CO_2 de 26 e 70 $mL.min^{-1}$. Para selecionar a melhor amostra foi considerada a homogeneidade da amostra, embora a Mg_680_70 apresente um índice de grafenização maior, o desvio padrão é menor, sendo então considerada a melhor amostra obtida a partir dessa morfologia de magnésio metálico.

Tabela 5 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados a partir de lascas de magnésio.

Condições	I _D	I _G	I _D /I _G	Média I _D /I _G	Desvio padrão	Rendimento total %	Rendimento real %
Mg_650_26_3h	1292,84	1271,14	1,02	0,94	0,08	29,38	15,18
	913,74	1104,45	0,83				
	1039,41	1068,03	0,97				
Mg_650_70_3h	299,89	1451,97	0,21	0,75	0,38	39,62	24,00
	1346,03	1330,36	1,01				
	625,73	605,20	1,03				
Mg_650_150_3h	856,55	776,72	1,10	0,93	0,54	49,06	27,91
	930,00	625,60	1,49				
	247,53	1201,34	0,21				
Mg_680_26_3h *	295,57	523,89	0,56	0,79	0,20	43,67	24,68
	413,65	549,95	0,75				
	1099,76	1039,89	1,06				
Mg_680_70_3h *	565,93	578,63	0,98	1,01	0,09	39,62	19,79
	745,38	658,38	1,13				
	474,06	521,26	0,91				
Mg_680_150_3h	509,11	1817,52	0,28	0,86	0,41	34,77	19,85
	549,72	473,59	1,16				
	1323,13	1166,29	1,13				
Mg_710_26_3h	237,98	1001,32	0,24	0,89	0,46	26,95	15,36
	1069,45	862,20	1,24				
	843,08	703,36	1,20				
Mg_710_70_3h	298,68	266,43	1,12	0,82	0,41	46,63	27,33
	237,98	1001,32	0,24				
	1184,28	1090,06	1,09				
Mg_710_150_3h	135,87	518,86	0,26	0,77	0,36	21,56	12,81
	699,90	668,86	1,05				
	601,83	603,65	1,00				

*Os valores destacados são referentes as amostras consideradas melhores.

A tabela 6 mostra que utilizando fita de magnésio metálico como agente redutor, os melhores parâmetros para se obter um material com menor número de defeitos e mais homogêneo é a temperatura 680 °C e fluxo de CO₂ de 26 mL.min⁻¹. Observa-se que, de modo geral, todos os índices de grafenização, presentes na Tabela 6, aumentaram em relação às amostras obtidas nas mesmas condições, mas usando Mg em lascas como agente redutor, indicando que o metal em fita produz amostras com mais defeitos. O desvio padrão dos índices dessas amostras indicam

que, apesar da grande quantidade de defeitos, elas são mais homogêneas.

Tabela 6 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados a partir da fita de magnésio.

Condições	I _D	I _G	I _D /I _G	Média I _D /I _G	Desvio padrão	Rendimento total %	Rendimento real %
Mg_650_70_3h_Fita	1380,77	1122,04	1,23	1,21	0,04	32,88	14,88
	1184,77	952,00	1,24				
	1029,37	889,91	1,16				
Mg_680_26_3h_Fita*	513,74	452,70	1,13	1,04	0,07	27,20	13,35
	414,17	412,74	1,00				
	429,39	437,95	0,98				
Mg_680_70_3h_Fita	801,09	883,11	0,91	1,05	0,21	48,52**	23,95
	1066,42	1197,82	0,89				
	441,90	330,17	1,34				
Mg_680_150_3h_Fita	1534,56	1313,74	1,17	1,20	0,10	57,00**	25,96
	441,86	329,97	1,34				
	590,50	540,40	1,09				
Mg_710_70_3h_Fita	1540,00	1743,88	0,88	0,96	0,22	33,40	17,26
	927,15	1268,99	0,73				
	239,63	189,78	1,26				

*O valor destacado é referente à amostra considerada a melhor.

** Apresentam fase contaminante que não pôde ser retirado com três lavagens.

A análise comparativa dos índices de grafenização nas Tabelas 5 e 6 revela que as amostras obtidas a partir de fitas apresentam maior homogeneidade, com menor desvio padrão. No entanto, a média dos índices de grafenização é superior nas amostras provenientes de lascas.

Quanto ao rendimento da reação, o magnésio em lascas demonstra ser mais eficiente. A maior área superficial das lascas proporciona um contato mais efetivo com o gás, otimizando a reação e, consequentemente, aumentando o rendimento.

4.1.2 Usando Magnésio: Tempo da reação

A próxima etapa do trabalho foi analisar o melhor tempo de reação, ou seja, o tempo necessário para que a reação se dê de forma completa e produza um material com as características mais desejáveis para os objetivos do trabalho. Adotou-se como

padrão o magnésio em lascas, o fluxo de $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura de 680°C , por apresentarem bons resultados tanto de cristalinidade quanto de grafenização. Os difratogramas de raios X dessas amostras, presentes na Figura 14, mostram que se obteve a fase desejada, indicada pela presença do pico característico, em todos os tempos de reação, notadamente já após 1h de reação.

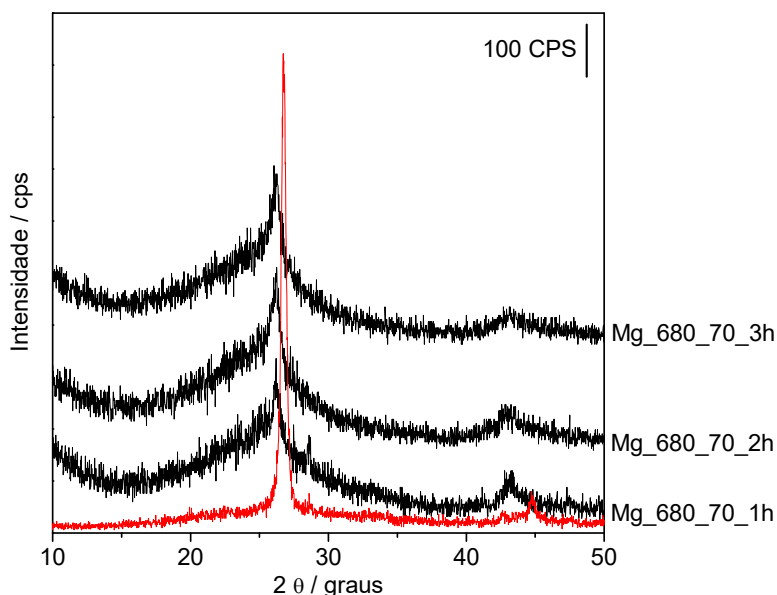


Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras obtidas com magnésio metálico em lascas com tempo de reação de 1, 2 e 3 h; os nomes das amostras estão indicados ao lado de cada curva. A curva em vermelho é referente ao grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando os valores do índice de grafenização, na Tabela 7, nota-se que o valor médio na síntese de 2 h (Mg_680_70_2h) é menor que o da síntese de 3 h (Mg_680_70_3h), porém a de menor tempo é mais heterogênea. Isso é evidenciado pelo desvio padrão dos valores obtidos em pontos diferentes da mesma amostra. E em relação a amostra Mg_680_70_1h, a amostra de 3 h, o índice de grafenização é consideravelmente maior, o que faz com que o rendimento da reação não seja tão significativo na escolha da melhor amostra.

Conclui-se que, para o desenvolvimento deste trabalho, o magnésio com a morfologia em lascas é o mais adequado, pois oferece o melhor equilíbrio entre homogeneidade e rendimento na reação de grafenização. A temperatura de reação ideal para o magnésio puro é 680°C , uma conclusão baseada em fatores como o excelente índice de grafenização, o baixo desvio padrão e o bom rendimento das amostras obtidas a essa temperatura. A amostra Mg_680_70_3h se destaca como a

melhor entre elas.

Tabela 7 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com diferentes tempos.

Condições	I _D	I _G	I _D /I _G	Média I _D /I _G	Desvio padrão	Rendimento total %	Rendimento real %
Mg_680_70_1h	285,36	219,75	1,30	1,25	0,04	45,55	20,29
	989,92	815,76	1,21				
	1036,53	845,76	1,23				
Mg_680_70_2h	153,25	126,69	1,21	0,89	0,35	40,43	22,26
	343,53	851,81	0,40				
	524,34	496,46	1,06				
Mg_680_70_3h	565,93	578,63	0,98	1,01	0,09	39,62	19,79
	745,38	658,38	1,13				
	474,06	521,26	0,91				

*O valor destacado é referente à amostra considerada a melhor.

4.1.1 Usando Magnésio: Reator em fluxo x reator fechado

Para diminuir a quantidade de CO₂ utilizado durante as sínteses optou-se por realiza-la com reator fechado. Essa amostra, quando analisada por difração de raios X, Figura 15, apresenta um afinamento no pico 002, mostrando uma maior organização do material. Além da utilização de menos CO₂ durante a síntese, o que representa uma melhora no rendimento em relação ao gás, também é notado a pequena melhora no rendimento real em relação ao Mg. O índice de grafenização dessa amostra, Tabela 8, é comparável com a Mg_680_70_3h, Tabela 5.

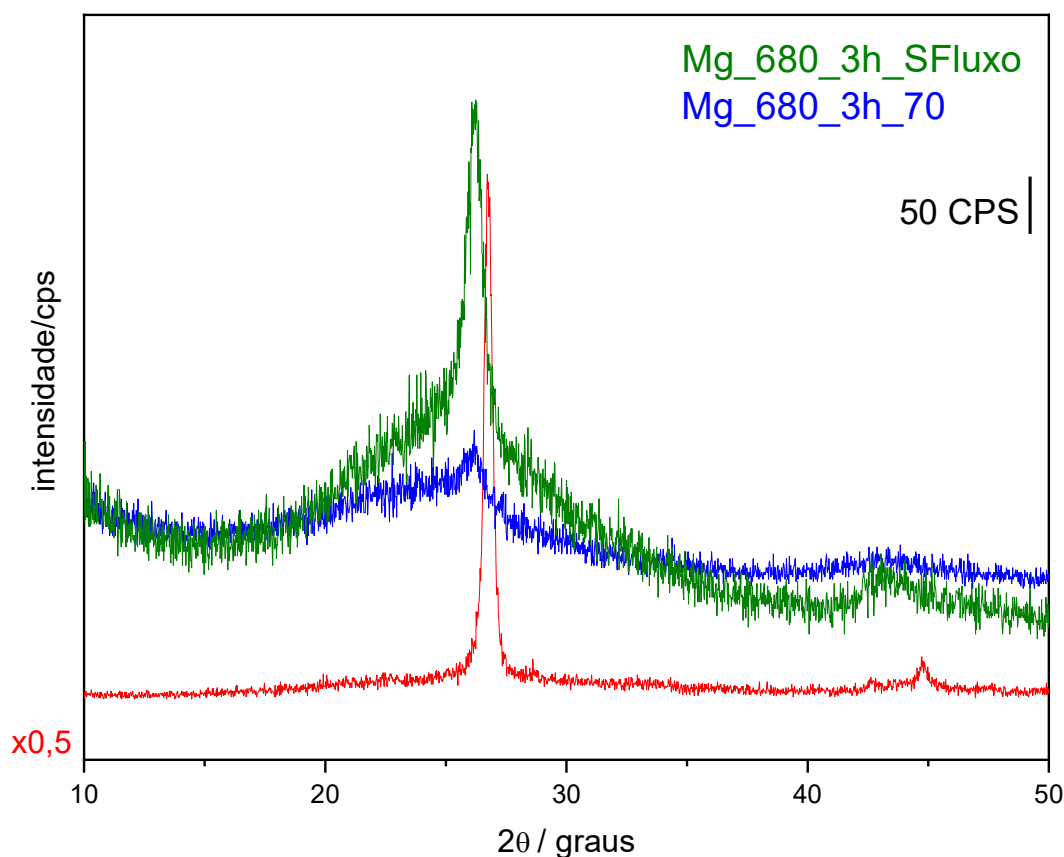


Figura 15 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas na temperatura de 680 °C utilizando lascas de magnésio metálico com o tubo fechado. A curva em azul é o difratoograma da amostra obtida na mesma temperatura, porém, com fluxo de 70 cm³/min. A curva em vermelho é o difratoograma do grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 8- Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com reator fechado.

Condição	I _D	I _G	I _D /I _G	Média I _D /I _G	Desvio padrão	Rendimento total %	Rendimento real %
Mg_680_3h_SFluxo	370,46	344,64	1,07	1,05	0,05	42,59	20,80
	474,54	433,84	1,09				
	1339,54	1368,37	0,98				

Apesar de se mostrar bastante promissora, a reação em reator fechado, só foi testada ao final do processo de investigação da influência dos outros metais visando diminuir a quantidade de CO₂ usada durante a síntese. Com base em todos os resultados obtidos, seguiu-se o trabalho adotando o fluxo de 70 mL.min⁻¹, que se mostrou melhor quando pensamos no compromisso entre rendimento, índice de grafenização e homogeneidade da amostra.

4.1.2 Usando Magnésio e Zinco

O uso do zinco como auxiliar na síntese se deu usando todos os melhores parâmetros estudados para o magnésio puro, ou seja, 3 h de reação a 680 °C e fluxo de CO₂ de 70 mL.min⁻¹, com magnésio em forma de lascas.

É sabido que o zinco tem um potencial de redução muito menor que o magnésio na CNTP, o primeiro apresenta esse potencial de 0,76V já o segundo de 2,37V, para averiguar se o zinco era capaz de reduzir o CO₂ foi conduzido um experimento de controle onde apenas ele foi o redutor. O resultado, como esperado, foi que não houve formação de grafeno, o metal apenas fundiu e condensou na própria barca de reação, podemos inferir então que ele não age como um agente redutor isoladamente durante a síntese.

Para investigar a influência da presença do zinco na síntese do grafeno, o metal foi inserido nas razões molares entre Zn/Mg de 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Os difratogramas de raios X das amostras, Figura 16, indicam que a inserção de Zn no início da reação não impediu a formação da fase desejada, tendo em vista a presença dos picos característicos no difratograma de raios-X das amostras obtidas nas reações em todas as razões molares Zn/Mg.

O Zn atua como um agente modificador de estrutura, aumentando a porosidade do material e não como um agente redutor, como o magnésio⁷². Isso será mais explorado no decorrer do trabalho, quando for estudada a textura do material, onde o zinco exerce papel fundamental.

Os índices de grafenização dos materiais obtidos nas reações onde foi utilizado o zinco em conjunto com o magnésio foram bastante satisfatórios, como mostra a Tabela 9. A amostra que apresentou melhor compromisso entre rendimento e índice de grafenização foi a ZnMg_3_680_70_3h. Visando à reprodutibilidade e consistência do processo de obtenção do material, dado o desempenho superior desta amostra em comparação às demais, especialmente em termos de rendimento, a mesma rota de síntese foi repetida, resultando em valores bastante próximos aos obtidos na análise inicial. O rendimento total alcançado foi de 85,92%, e as amostras geradas foram combinadas para as caracterizações subsequentes. As demais amostras não foram repetidas.

Uma breve comparação entre as Tabela 5 e 9 mostra que o zinco, além de modificar o material, aumenta o rendimento da reação. Isso também será elucidado mais à frente, quando for discutido o efeito porogênico do Zn na reação.

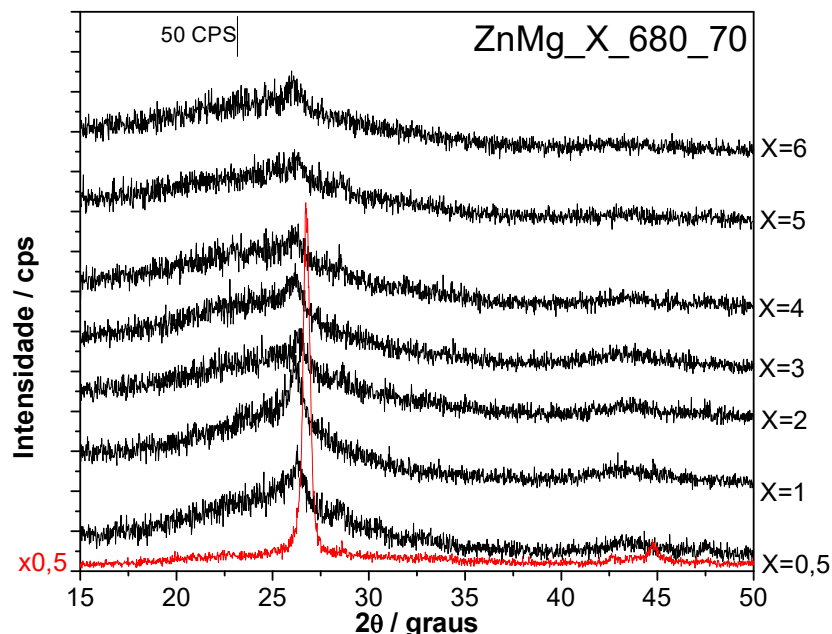


Figura 16 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas na temperatura de 680 °C utilizando lascas de magnésio metálico e de zinco metálico nas proporções de Zn/Mg = 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 e 6. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 9 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com diferentes razões Zn/Mg.

Condição	I _D	I _G	I _D /I _G	Média I _D /I _G	Desvio padrão	Rendimento total %	Rendimento real%
ZnMg_0,5_680_70_3h	381,20	355,56	1,07	0,98	0,23	49,33	25,22
	618,49	920,79	0,67				
	1148,92	951,74	1,21				
ZnMg_1_680_70_3h	381,20	355,56	1,07	0,98	0,25	57,14	32,22
	525,01	1058,41	0,50				
	916,36	817,82	1,12				
ZnMg_2_680_70_3h	539,16	524,40	1,03	1,05	0,03	65,18	31,74
	1212,35	1104,00	1,10				
	1217,91	1176,06	1,04				
ZnMg_3_680_70_3h *	367,53	614,84	0,60	0,77	0,15	86,31	49,17
	1540,33	1591,91	0,97				
	405,72	548,98	0,74				
ZnMg_4_680_70_3h	548,98	1168,83	0,47	0,81	0,25	64,12	36,08
	244,96	258,51	0,95				
	1013,14	990,03	1,02				
ZnMg_5_680_70_3h	805,95	754,45	1,07	1,07	0,04	62,02	29,97
	653,74	641,68	1,02				

	793,15	705,31	1,12				
	267,27	265,18	1,01				
ZnMg_6_680_70_3h	443,69	449,50	0,99	1,02	0,03	50,52	29,03
	767,78	728,79	1,05				

*O valor destacado é referente à amostra considerada a melhor.

4.1.1 Usando Magnésio e Zinco: tempo e temperatura de reação

Embora já tenha sido estabelecido que o melhor tempo de reação é de 3 h, para as razões Zn/Mg iguais a 1, 3 e 5 foi feito o estudo de diminuição do tempo de síntese, de 3 para 1 h. Todas as amostras apresentam a fase desejada nos difratogramas de raios X, Figura 17. A maior diferença é notada quando comparados os índices de grafenização e o rendimento das amostras obtidas com 1 h de síntese, Tabela 10, com aquelas obtidas em 3 h, Tabela 9. Os índices de grafenização são maiores quando o tempo é diminuído, indicando que esse material possui mais defeitos, e o rendimento da reação cai. Essa queda se acentua à medida em que se aumenta a razão Zn/Mg, indicando que não há tempo suficiente para ocorrer a reação completa. A diminuição do tempo, assim como nos materiais obtidos a partir do Mg puro, não se mostra favorável quando se usa misturas de Zn e Mg.

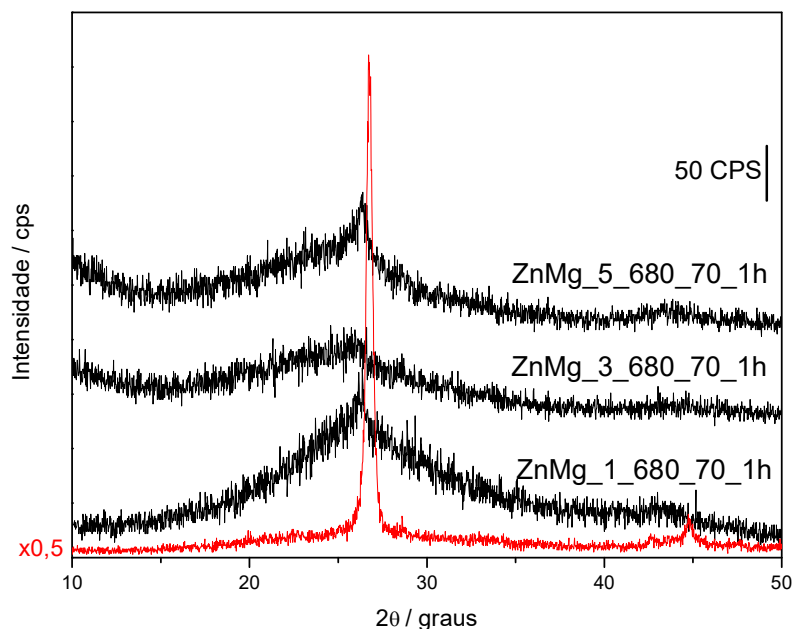


Figura 17 - Difratograma de raios X das amostras obtidas em temperatura de 680 °C, com tempo de reação de 1 h, fluxo de CO₂ de 70 mL.min⁻¹ e utilizando lascas de magnésio metálico e de zinco metálico, as curvas estão com nomes das amostras às quais pertencem. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 10- Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizadas com diferentes razões Zn/Mg.

Condição	I _D	I _G	I _D /I _G	Média I _D /I _G	Desvio padrão	Rendimento total%	Rendimento real%
ZnMg_1_680_70_1h	431,14	398,79	1,08	1,07	0,09	56,06	27,15
	516,84	543,55	0,95				
	1070,32	910,29	1,18				
ZnMg_3_680_70_1h	97,39	88,59	1,10	1,05	0,04	59,57	29,04
	823,28	819,44	1,00				
	1543,24	1467,21	1,05				
ZnMg_5_680_70_1h	222,84	364,77	0,61	0,66	0,04	28,84	17,37
	243,17	366,40	0,66				
	474,61	670,12	0,71				

A alteração da temperatura de reação também foi estudada na síntese com razão Zn/Mg = 3, que apresentou o melhor resultado em termos de índice de grafenização e rendimento. As temperaturas utilizadas foram as mesmas do estudo com o Mg puro, 650 e 710 °C.

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos com as mudanças de temperatura, Figura 18, também apresentam os picos esperados. Os índices de grafenização dessas amostras, presentes na Tabela 11, mostram que a mudança de temperatura causa um aumento no número de defeitos do material, aumentando o índice de grafenização. Pode-se notar que há uma queda grande de rendimento quando a temperatura de reação é diminuída, indicando que a reação não foi completa. Quando se aumentou a temperatura, o rendimento também caiu. Pode-se atribuir isto à evaporação do carbono amorfo devido à longa exposição do material às altas temperaturas no interior do reator.

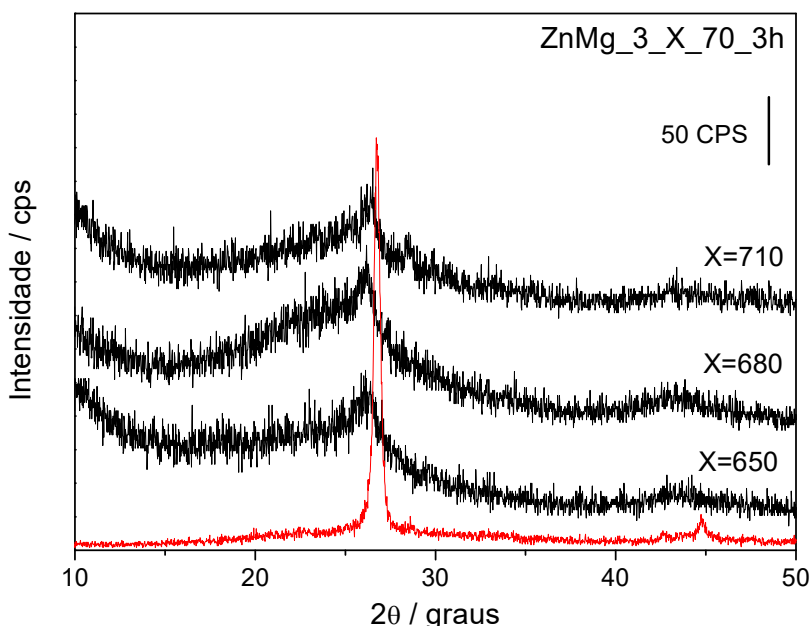


Figura 18 - Difratoograma de raios X das amostras obtidas nas temperaturas de 650, 680 e 710 °C com fluxo de CO₂ de 70 mL.min⁻¹ utilizando lascas de magnésio metálico e zinco metálico com a razão Zn/Mg = 3. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 11 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com diferentes razões Zn/Mg.

Condição	I _D	I _G	I _D /I _G	Média I _D /I _G	Desvio padrão	Rendimento total %	Rendimento real %
ZnMg_3_650_70_3h	1030,03	1034,99	1,00	1,07	0,06	26,82	12,95
	1355,65	1178,26	1,15				
	638,08	594,17	1,07				
ZnMg_3_680_70_3h	367,53	614,84	0,60	0,77	0,15	86,31	49,17
	1540,33	1591,91	0,97				
	405,72	548,98	0,74				
ZnMg_3_710_70_3h	807,49	669,95	1,21	1,02	0,14	54,91	27,33
	311,10	307,93	1,01				
	673,42	785,78	0,86				

*Os valores destacados são referentes às amostras consideradas melhores.

Para concluir o estudo da melhor rota de síntese utilizando a mistura Zn e Mg, foi realizada a síntese com reator fechado. O difratograma de raios X mostra uma em 26 °2θ um pico mais afinado em relação as outras amostras, indicando que o material é mais organizado e cristalino. Ao analisar os dados da Tabela 12 e comparar os índices de grafenização e o rendimento da reação entre os sistemas de reator aberto e fechado, observa-se que o reator aberto apresenta maior eficiência nesse contexto. Isso ocorre porque, no sistema fechado, não há fornecimento contínuo de

CO₂. À medida que o gás é consumido, forma-se um vácuo que reduz a interação entre os reagentes, comprometendo a continuidade da reação e resultando em um desempenho insatisfatório.

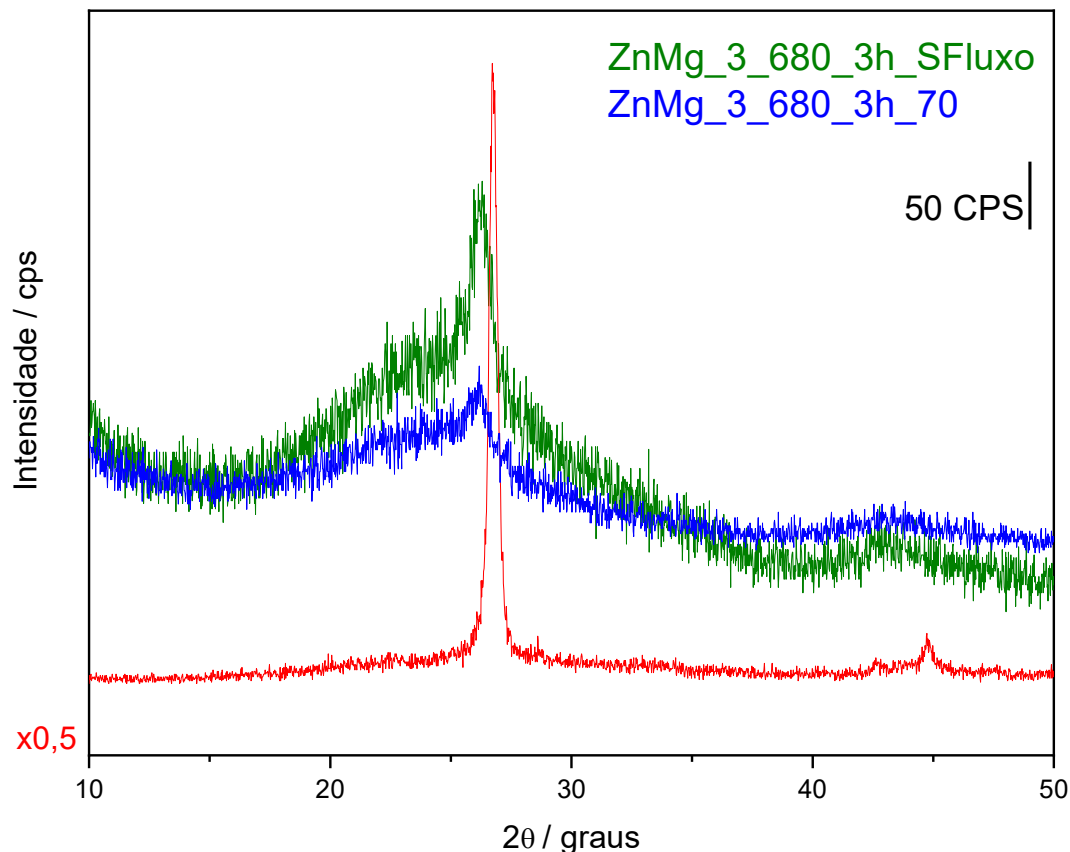


Figura 19 - Difratoograma de raios X da amostra obtida a 680 °C com reator fechado e 3 h de reação utilizando lascas de magnésio metálico e zinco metálico com a razão Zn/Mg = 3. A curva em azul é o difratograma da amostra nas mesmas condições de razão entre os metais e mesma temperatura, com fluxo de 70 cm³/min. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 12 - Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com reator fechado com razão Zn/Mg = 3.

Condição	I _D	I _G	I _D /I _G	Média I _D /I _G	Desvio padrão	Rendimento total %	Rendimento real %
ZnMg_3_680_3h_SFluxo	443.02	620.96	0.71	1,01	0,26	41,64	24,16
	846.17	633.53	1.34				
	688.30	708.17	0.97				

4.1.2 Usando Magnésio e Potássio

Outro metal estudado para modificação da síntese do material foi o potássio, que já foi estudado e obteve sucesso na redução do CO_2 a grafeno, em pressões mais altas que a atmosférica⁷³. As razões K/Mg utilizadas para esse estudo foram 0,5, 1, 3 e 5. Os difratogramas de raios X, Figura 20, mostram a amorfização do material obtido, indicada pelo achatamento e alargamento do pico presente em $26^\circ 2\theta$. Tais amostras foram desconsideradas para os demais estudos, tendo em vista que não apresentam o padrão cristalino do grafeno. Os índices de grafenização, Tabela 13, são bons, porém quando correlacionamos esses índices ao rendimento da reação o resultado está muito aquém dos anteriores com as mesmas condições de síntese, tanto com Mg puro quanto com a mistura de Zn e Mg, indicando que o uso do potássio não é promissor na síntese em conjunto com o Mg em pressão atmosférica. Porém, continuamos a submeter as duas melhores amostras as demais análises visando entender se esse material apresentava alguma característica promissora em termos de porosidade ou adsorção de CO_2 .

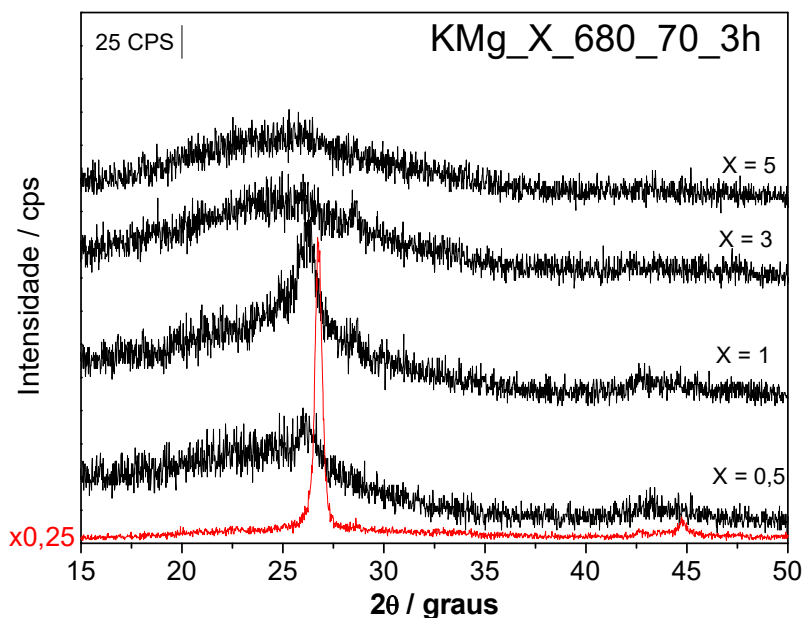


Figura 20- Difratograma de raios X das amostras obtidas na temperatura de 680°C utilizando lascas de magnésio metálico e de potássio metálico nas proporções de K/Mg = 0,5, 1, 3 e 5. A curva em vermelho é o difratograma do grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 13- Parâmetros de intensidade das bandas D e G dos espectros de Raman obtidos das amostras de grafeno sintetizados com diferentes razões K/Mg.

Condição	I _D	I _G	I _D /I _G	Média I _D /I _G	Desvio padrão	Rendimento total %	Rendimento real %
KMg_0,5_680_70_3h	856,27	1311,02	0,65	0,91	0,21	19,3	10,23
	311,88	342,04	0,91				
	565,30	486,02	1,16				
KMg_1_680_70_3h	103,39	101,35	1,02	0,90	0,16	13,75	7,29
	278,90	276,06	1,01				
	509,96	758,40	0,67				

O magnésio atua como o principal agente redutor na formação do grafeno. Sua maior área superficial, quando na forma de lascas em comparação ao Mg em fitas, favorece um maior rendimento da reação, resultando em um índice de grafenização mais favorável, o que o torna mais eficiente para aplicações em sínteses. O zinco, por sua vez, exerce um papel de modificador, não participando diretamente da redução do CO₂, mas facilitando o acesso deste gás a uma maior quantidade de magnésio, o que contribui para um aumento no rendimento da reação. Adicionalmente, o zinco promove a ampliação do volume de poros do material devido à sua difusão, na forma de vapor, no meio reacional. Já o potássio atua na redução do CO₂, formando carbono amorfo e K₂CO₃, que se depositam na superfície do magnésio, inibindo sua ação como agente redutor e, conseqüentemente, diminuindo o rendimento da reação.

Em relação ao fluxo de CO₂ empregado durante a síntese, observa-se que, embora o material obtido com o tubo selado e preenchido com CO₂ tenha apresentado maior cristalinidade, o que sugere a viabilidade de aprofundar essa abordagem em estudos futuros, o fluxo de 70 ml/min é o mais eficiente. Tanto o aumento quanto a redução desse fluxo comprometem o equilíbrio entre o índice de grafenização, o rendimento e a homogeneidade das amostras, prejudicando, assim, a otimização do processo.

4.2 Estudo da Síntese sobre a Textura do grafeno

4.2.1 Porosimetria

4.2.1.1 Usando Magnésio

A textura dos materiais obtidos foi estudada e determinada a partir de

adsorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram submetidas à adsorção de nitrogênio em temperatura criogênica; a isoterma obtida por essa análise nos permite identificar o tipo de porosidade presente no material, bem como determinar o volume total de poros.

A amostra Mg_680_70_3h foi analisada por adsorção de nitrogênio em um equipamento que registra as medidas dos micro e mesoporos do material. A Figura 21 mostra a isoterma de adsorção de N_2 a -273°C .

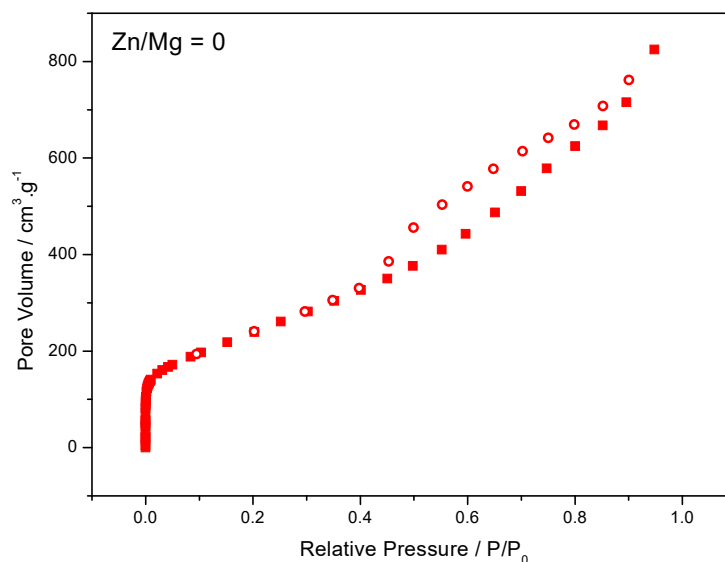


Figura 21 - Isoterma de adsorção de N_2 da região de micro e mesoporos da amostra Mg_680_70_3h.

Fonte: Elaborado pela autora.

A isoterma de adsorção da amostra Mg_680_70_3h é uma mistura de 2 tipos de isotermas: Tipo I(a) e Tipo IV(a)⁷⁴.

A isoterma do Tipo I(a) apresenta adsorção de N_2 em uma região de P/P_0 de valores muito baixos; ela está relacionada à formação de uma única camada de adsorbato sobre a superfície sólida. Isto ocorre devido às dimensões muito pequenas dos poros, de larguras menores do que cerca de 1 nm. As isotermas do Tipo IV(a) são características de adsorventes mesoporosos. O comportamento dessa isoterma é dado tanto pela interação adsorbato-adsorvente na fisissorção quanto pela interação entre as moléculas do adsorbato em estado condensado. Na isoterma do Tipo IV(a) a condensação capilar é acompanhada de histerese. Isso ocorre porque o tamanho dos poros supera o limite crítico, que para adsorção de N_2 em temperaturas criogênicas é

de aproximadamente 4 nm⁷⁴.

A histerese de dessorção desse material é do Tipo H2(b). Esse tipo de histerese é associado com poros cilíndricos com pescoços de diâmetro menor do que o diâmetro dos cilindros, com ampla distribuição da largura do pescoço dos poros, por onde o N₂ é liberado para a atmosfera⁷⁴.

Analizando as isotermas apresentadas na Figura 22 e os valores de porosidade na Tabela 14 não se pode estabelecer uma relação imediata entre a rota de síntese e a porosidade do material. Para poder relacionar melhor a temperatura, o fluxo e a porosidade seus valores foram agrupados na Tabela 15. Nota-se que existe uma relação diagonal entre os valores, ou seja, quando o fluxo e a temperatura são variados simultaneamente, podemos observar a seguinte tendência: diminuindo o fluxo e a temperatura, ou aumentando o fluxo e diminuindo a temperatura, temos um valor ótimo em relação à porosidade. Porém a amostra com menor fluxo (26 mL.min⁻¹) e temperatura (650 °C) tem o rendimento total muito baixo, de 29,38% enquanto a amostra obtida com menor fluxo (26 mL.min⁻¹) e maior temperatura (710 °C) teve o maior rendimento em relação às amostras obtidas através da reação com magnésio puro, de 49,2%. A maior temperatura faz com que se aumente a taxa de reação, e com o fluxo baixo, aumenta o tempo de permanência das moléculas de CO₂ em contacto com o metal. Em termos de porosidade, o melhor material obtido a partir de magnésio puro é Mg_710_26_3h.

Tabela 14 – Volume total de poros das amostras

Amostra	vol. de poros cm ³ /g	Amostra	vol. de poros cm ³ /g
Mg_650_26_3h	1,37	Mg_680_150_3h	0,68
Mg_650_70_3h	1,69	Mg_710_26_3h	1,72
Mg_650_150_3h	1,22	Mg_710_70_3h	0,95
Mg_680_26_3h	0,90	Mg_710_150_3h	1,22
Mg_680_70_3h	1,27		

Tabela 15 – Relação entre Temperatura e fluxo para reações com Mg como único metal redutor na síntese.

Volume de poros/cm ³ g ⁻¹			
	Fluxo	26 mL.min ⁻¹	70 mL.min ⁻¹
Temperatura			150 mL.min ⁻¹

650 °C	1,37	1,70	1,22
680 °C	0,90	1,27	0,95
710 °C	1,72	0,68	1,22

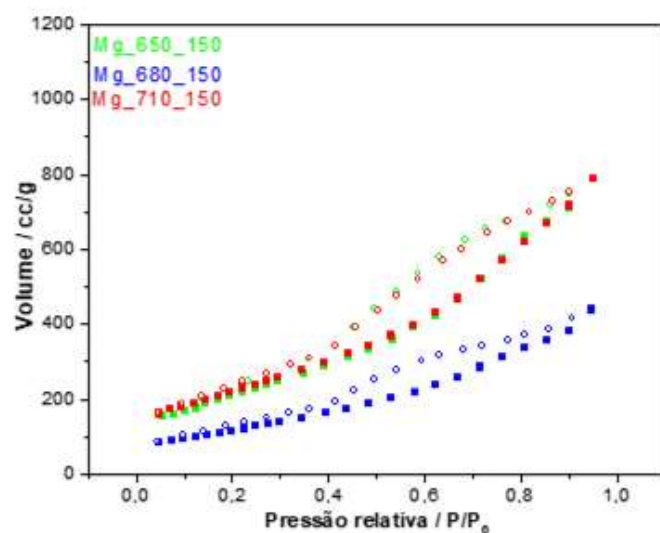
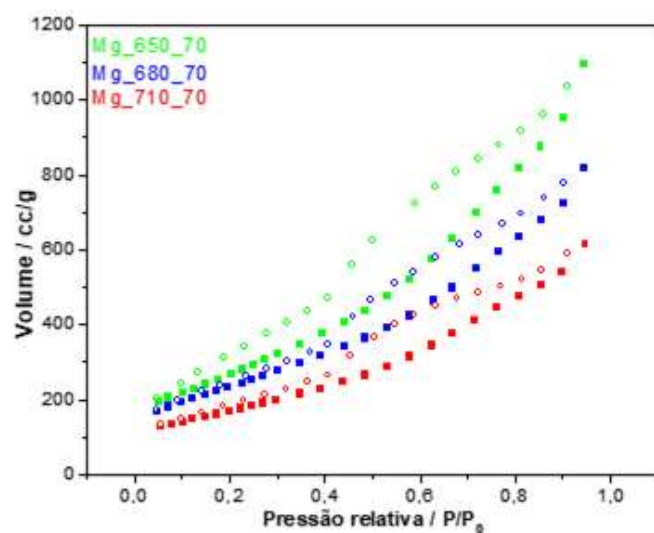
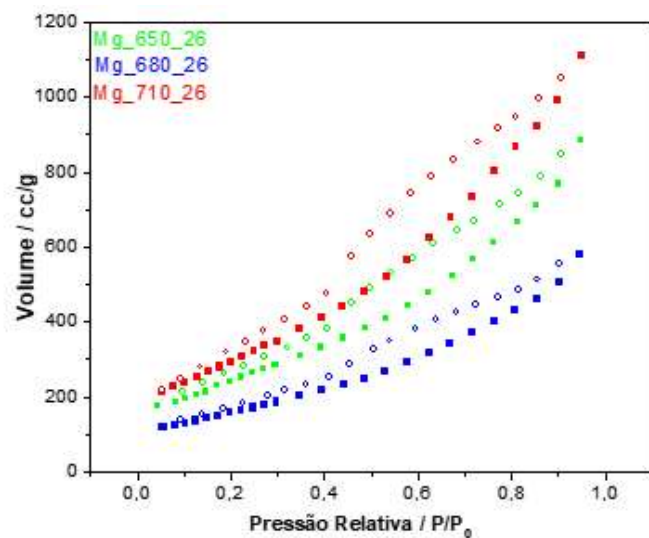


Figura 22 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras obtidas a partir das sínteses com magnésio metálico como único metal redutor no início da síntese, variando algumas condições como: (A)

Temperatura com fluxo de $26 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; (B) Temperatura com fluxo de $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. (C) Temperatura com o fluxo de $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

¹. As cores dos nomes das amostras indicam a curva correspondente no gráfico.

Fonte: Elaborado pela autora.

A adsorção de N_2 da amostra Mg_680_3h_SFluxo, presente na Figura 23(A), mostra que houve uma diminuição da porosidade em relação as demais amostras, Tabela 16. Tendo em vista que o reator é preenchido com gás e fechado em temperatura ambiente, ao chegar na temperatura de reação a pressão no interior do reator é maior que a ambiente, fazendo com que a reação ocorra de forma mais rápida, após a formação do material carbônico, exposto a altas temperaturas, suas lamelas vão se aproximando, o que resulta na diminuição do volume dos poros.

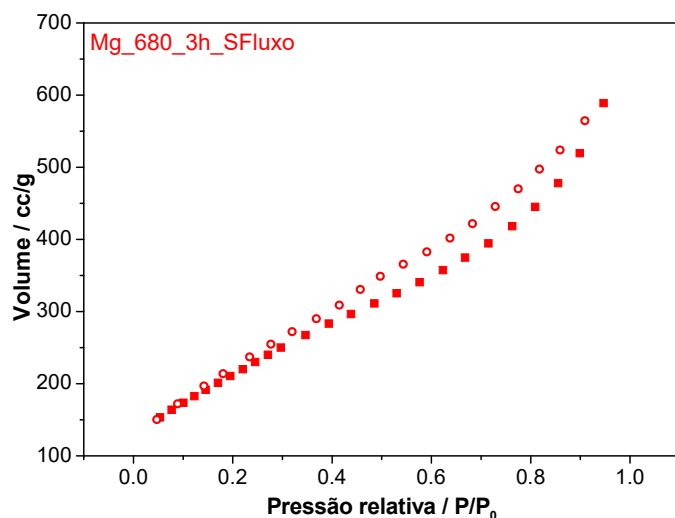
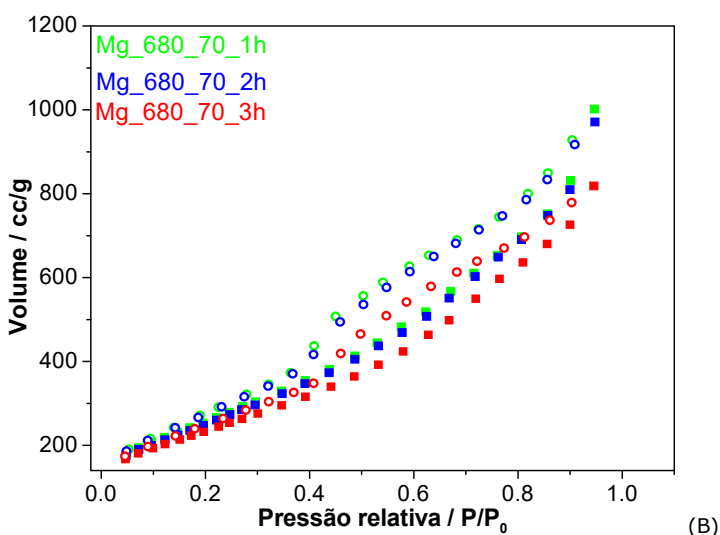


Figura 23 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras obtidas a partir das sínteses com magnésio metálico como único metal redutor no início da síntese, variando algumas condições como: (A) sem fluxo de CO_2 durante a reação; e (B) tempo de reação. As cores do nome da amostra indicam a curva correspondente no gráfico.

Fonte: Elaborado pela autora.



Nas isotermas de adsorção de N_2 das amostras obtidas com alteração do tempo de reação, Figura 23(B), cujos valores de porosidade estão indicados na Tabela

16, pode-se observar que com tempo de 1 e 2 h, usando apenas Mg como metal redutor, a porosidade não apresenta uma variação importante, mas o rendimento, Tabela 7, diminui ligeiramente. Isso se deve à decomposição de carbono amorfo presente na amostra devido ao prolongamento da reação.

Tabela 16 – Porosidade das amostras obtidas com variação de tempo para 1 e 2 h e sem fluxo

Amostra	vol. de poros cm ³ /g
Mg_680_70_1h	1,55
Mg_680_70_2h	1,50
Mg_680_70_3h	1,27
Mg_680_70_3h_SFluxo	0,91

Comparando a porosidade das amostras de 2 e 3 h, Tabela 16, observa-se uma queda, mas o rendimento, Tabela 7, se mantém muito próximo. Isso porque quando a amostra é submetida a altas temperaturas por tempo prolongado há um empilhamento das lamelas, assim como para o caso do reator fechado; por outro lado, essa exposição faz com que o índice de grafenização diminua (Tabela 8) demonstrando maior empacotamento das lamelas.

4.2.1.2 Usando Magnésio e Zinco

Iniciando o estudo de porosidade dos materiais obtidos a partir da mistura de Zn e Mg é possível observar nas isotermas, presentes na Figura 24, e no volume total de poros, Tabela 17, que há uma tendência bastante clara de aumento de porosidade da razão 1 até a 4; a partir desse ponto essa tendência se inverte: há um decréscimo no volume de poros com o aumento da razão Zn/Mg.

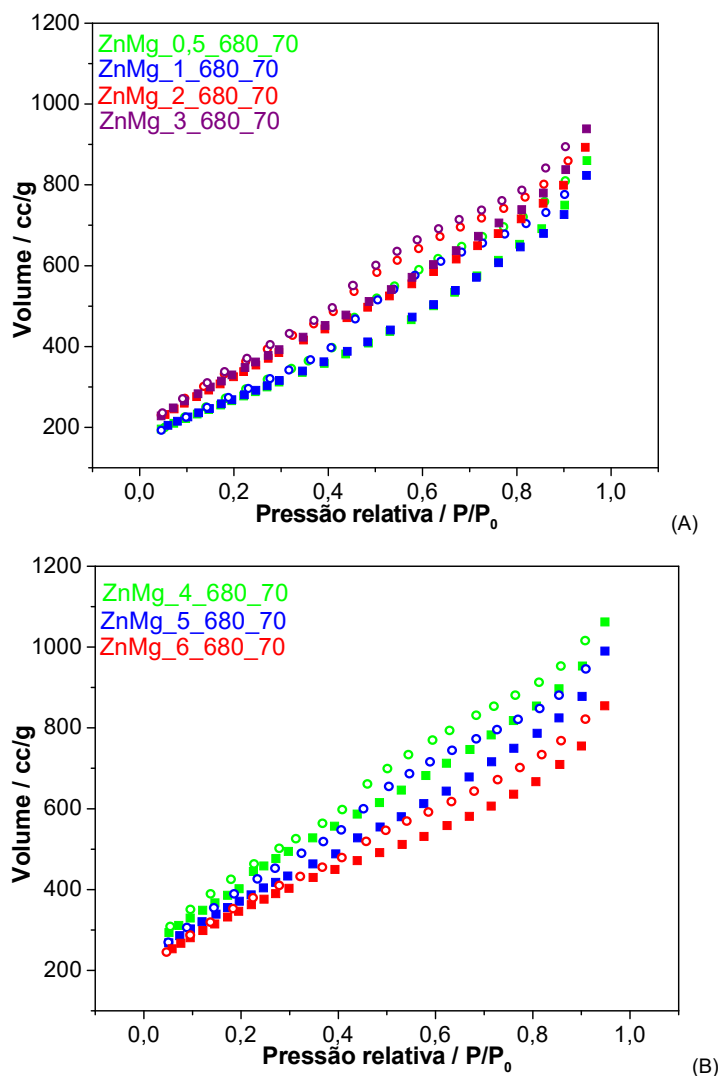


Figura 24 - Isoterma de adsorção de N₂ das amostras obtidas a partir das sínteses com mistura de magnésio metálico e zinco metálico no início da síntese, variando a razão Zn/Mg: (A) entre 0,5 e 3; e (B) entre 4 e 6. As cores dos nomes das amostras indicam a curva correspondente no gráfico.

Tabela 17 – Porosidade dos materiais obtidos com razão molar Zn/Mg variando de 0,5 a 6.

Amostra	vol. de poros cm ³ /g
Mg_680_70_3h	1,27
ZnMg_0,5_680_70_3h	1,33
ZnMg_1_680_70_3h	1,27
ZnMg_2_680_70_3h	1,38
ZnMg_3_680_70_3h	1,45
ZnMg_4_680_70_3h	1,64
ZnMg_5_680_70_3h	1,53
ZnMg_6_680_70_3h	1,32

A reação de redução do CO_2 pelo Mg é extremamente exotérmica, suficiente para evaporar parcial ou totalmente o zinco, cuja temperatura de ebulição é de 907°C .

A entalpia da reação de redução do CO_2 , para a massa de Mg utilizada, foi calculada a partir das entalpias de formação dos reagentes e produtos, e é de aproximadamente 24,99 kJ. As energias necessárias para aquecer o Zn até a temperatura de ebulição e evaporar todo o zinco, em cada razão Zn/Mg, estão presentes Tabela 18. Para calcular o valor dessas energias foram usadas as seguintes fórmulas:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \text{ (para a elevação de temperatura)}$$

e

$$Q = m \cdot \ell \text{ (para a evaporação)}$$

em que, m é a massa de zinco, c é o calor específico para aumento de temperatura do zinco em 1°C ($c = 0,385 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$), ℓ é o calor latente de vaporização ($\ell = 114 \text{ kJ/mol}$) e ΔT é a diferença entre a temperatura na qual a reação começa e a temperatura de ebulição do Zn ($\Delta T = 259^\circ\text{C}$).

Tabela 18 – Calor necessário para evaporar o Zn presente no início da reação.

Razão Zn/Mg	Massa Zn / g	mols de Zn	Energia de elevação de T / kJ	Energia de Evaporação / kJ	Energia total / kJ
0,5	2,020	0,031	0,201	3,522	3,723
1	4,037	0,062	0,403	7,039	7,442
2	8,076	0,124	0,805	14,081	14,886
3	12,114	0,185	1,208	21,122	22,330
4	16,152	0,247	1,611	28,163	29,773
5	20,188	0,309	2,013	35,201	37,214
6	24,226	0,371	2,416	42,241	44,657

A evaporação do zinco durante a reação foi evidenciada quando foi realizada uma síntese com reator fechado com razão Zn/Mg=3: não havendo possibilidade de o vapor do metal sair do reator para a atmosfera ele se condensou nas extremidades do reator, onde a temperatura é menor.

Comparando o valor do calor liberado durante a reação, 24,99 kJ, com os valores necessários para evaporar o zinco na Tabela 18, vemos que o calor liberado pela reação está compreendido entre as razões molares Zn/Mg = 3 e 4, ou seja, até a

razão 3 a entalpia da reação supera o calor absorvido pelo Zn para a total evaporação, o que não acontece mais a partir da razão 4.

O zinco age como porogênico neste processo, ou seja, quando em forma de vapor ele abre poros ao se movimentar através dos componentes da barca de reação, desta forma, o magnésio que estava anteriormente inacessível ao CO_2 torna-se disponível para reagir com o gás através da existência desses novos poros, o que explica tanto o aumento do rendimento quanto da porosidade das amostras.

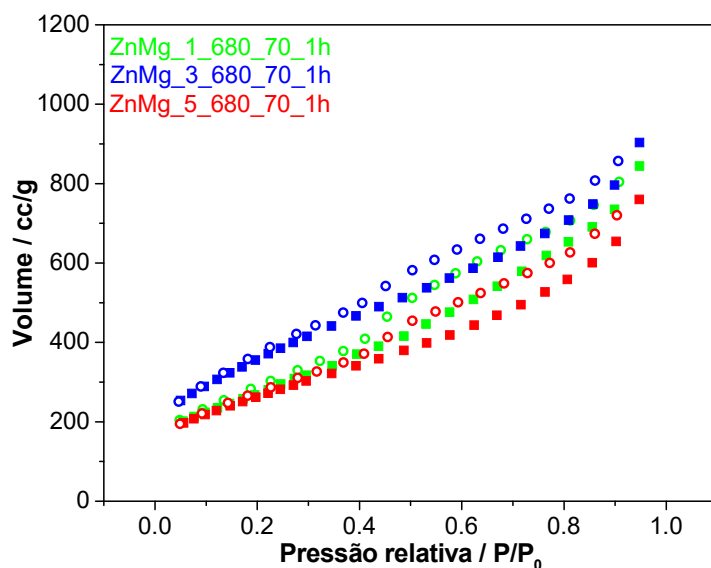
Quando comparados os volumes totais de poros das amostras com razões 0,5 e 1, Tabela 17, nota-se que são bastante similares entre si, e também são similares com o da amostra Mg_680_70_3h, o que indica que a baixa razão Zn/Mg não causa grandes modificações na textura do material: a evaporação nesses casos é muito rápida, não exercendo o efeito porogênico nos materiais obtidos.

A respeito do rendimento das reações, quando se usa Zn e Mg o rendimento aumenta de acordo com o aumento da quantidade de Zn na mistura inicial, até um ponto máximo, quanto volta a diminuir. Esse ponto máximo de rendimento coincide com o ponto onde o calor liberado pela reação ainda é maior que aquele necessário para evaporar o zinco, razão Zn/Mg=3. A partir da razão 4 o Zn excedente que não foi evaporado possivelmente recobre parte do Mg e restringe seu contato com o CO_2 , impedindo que a reação aconteça, diminuindo o rendimento em grafeno.

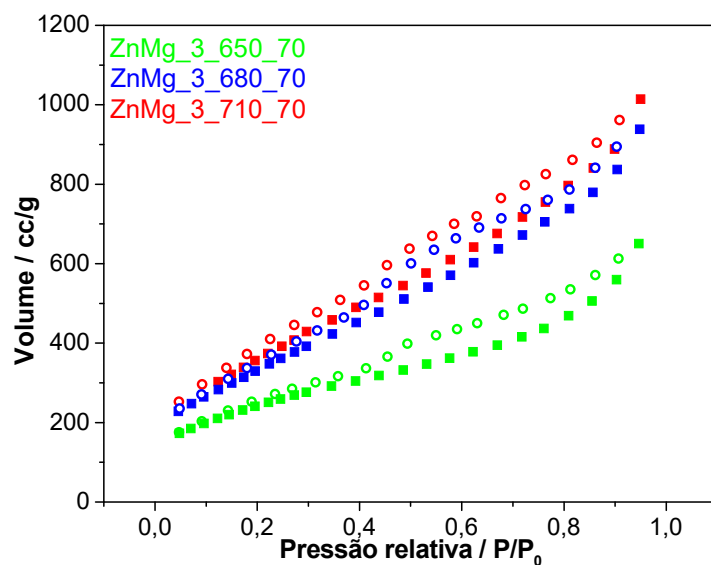
A respeito da porosidade, mostrada na Tabela 17, o material obtido com razão molar Zn/Mg=4 tem maior volume total de poros que aquele com razão molar 3. Isso pode ser explicado pelo fato de que a evaporação total do Zn ocorre numa razão compreendida entre 3 e 4, ou seja, embora um resquício de Zn não evapore na razão 4 houve maior evaporação comparando-a com a razão anterior, favorecendo a porosidade no material final.

Esse argumento é suportado pelos resultados de comportamento da reação em tempos menores, como em ZnMg_5_680_70_1h, Figura 25(A). O zinco já está fundido ao alcançar a temperatura de reação, o metal líquido envolve o magnésio e impede que ele reaja tão rapidamente quanto a reação com magnésio puro. Após iniciada a reação de redução do CO_2 com o Mg, o zinco absorve a energia liberada pela reação de redução e evapora, permitindo ao CO_2 o acesso à uma superfície de magnésio antes bloqueada pelo recobrimento. Com a diminuição do tempo de reação, o CO_2 não consegue acessar todo o Mg e a quantidade de calor total liberado é

reduzida, diminuindo a evaporação do Zn e consequentemente o rendimento e a porosidade.



(A)



(B)

Figura 25 - Isoterma de adsorção de N_2 das amostras obtidas a partir das sínteses com mistura de magnésio metálico e zinco metálico no início da síntese, variando algumas condições como: (A) Tempo de reação para 1 h; e (B) temperatura de reação para 650 e 710 °C. As cores dos nomes das amostras indicam a curva correspondente no gráfico.

Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras com razão molar Zn/Mg = 1, 3 e 5 com diminuição de tempo de reação, cujas isotermas estão representadas na Figura 25 (A), tem o rendimento, Tabela 10, e o volume total de poros reduzidos, Tabela 19, se comparados com as amostras obtidas na reação de 3 h, Tabela 17. Isso se deve à diminuição do tempo

da reação, que consequentemente diminui o tempo para difusão tanto do vapor de Zn, que sai da mistura da barca e auxilia na formação dos poros, quanto do CO₂ que entra pelo caminho aberto pelo vapor de Zn, para reagir com o Mg e formar o grafeno.

Tabela 19 – Porosidade dos materiais obtidos com razão molar Zn/Mg variando de 0,5 a 6.

Amostra	vol. de poros cm ³ /g
ZnMg_1_680_70_1h	1,31
ZnMg_3_680_70_1h	1,40
ZnMg_5_680_70_1h	1,18

As isotermas presentes na Figura 25(B) são referentes às sínteses realizadas nas mesmas condições da amostra ZnMg_3_680_70_3h, apenas variando a temperatura de reação para 650 e 710 °C. Comparando a porosidade dos sólidos, Tabela 20, nota-se que ela tende a aumentar, embora não linearmente, com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura promove o aumento da difusão tanto dos átomos de Zn, saindo do meio reacional, quanto das moléculas de CO₂, que podem permear e reagir com o Mg. Quando a temperatura de reação é diminuída para 650 °C, na Tabela 11, o rendimento é de 26,82%, demonstrando a diminuição da taxa de reação. O pequeno aumento na porosidade do material obtido na reação a 710 °C, em relação àquele obtido a 680 °C, também pode ser creditado ao aumento da taxa de reação, que faz com que o CO₂ e o vapor de Zn presentes no reator apresentem maior difusão, formando poros com maior volume. O aumento da energia cinética durante a reação supera a tendência de acoplamento das camadas gráficas, observadas quando o tempo de reação foi alterado de 1 para 3 h em 680 °C, Figura 25(A).

Tabela 20 – Porosidade dos materiais obtidos com razão molar Zn/Mg variando de 0,5 a 6.

Amostra	vol. de poros cm ³ /g
ZnMg_3_650_70_3h	1,06
ZnMg_3_680_70_3h	1,45
ZnMg_3_710_70_3h	1,57

4.2.1.1 Usando Magnésio e Potássio

As amostras obtidas com Mg e K tem um comportamento diferente dos observados anteriormente. Segundo Wei et. al, K reage com CO_2 formando C e K_2CO_3 , em temperaturas menores que a de fusão do Mg. O carbonato se deposita na superfície de parte do metal ainda sólido e impede a reação com CO_2 , fazendo com que a reação tenha baixo rendimento e o grafeno seja menos cristalino, pois há uma mistura do grafeno formado pela redução do gás pelo Mg e o carbono amorfo proveniente da redução causada pelo K.

Tabela 21 – Volume total de poros das amostras obtidas usando K/Mg.

Amostra	vol. de poros cm ³ /g
KMg_0,5_680_70_3h	1,10
KMg_1_680_70_3h	2,16

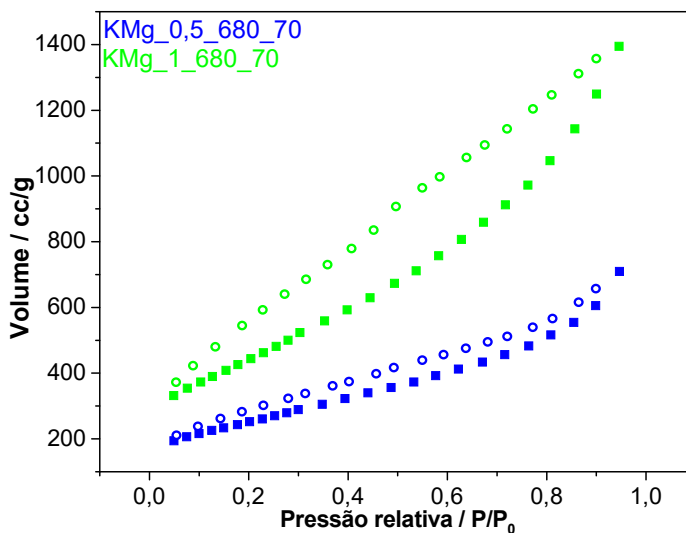


Figura 26 - Isotherma de adsorção de N_2 das amostras obtidas a partir das sínteses com mistura de magnésio metálico e potássio metálico, variando a razão molar K/Mg. As cores dos nomes das amostras indicam a curva correspondente no gráfico.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e Microscopia de força atômica.

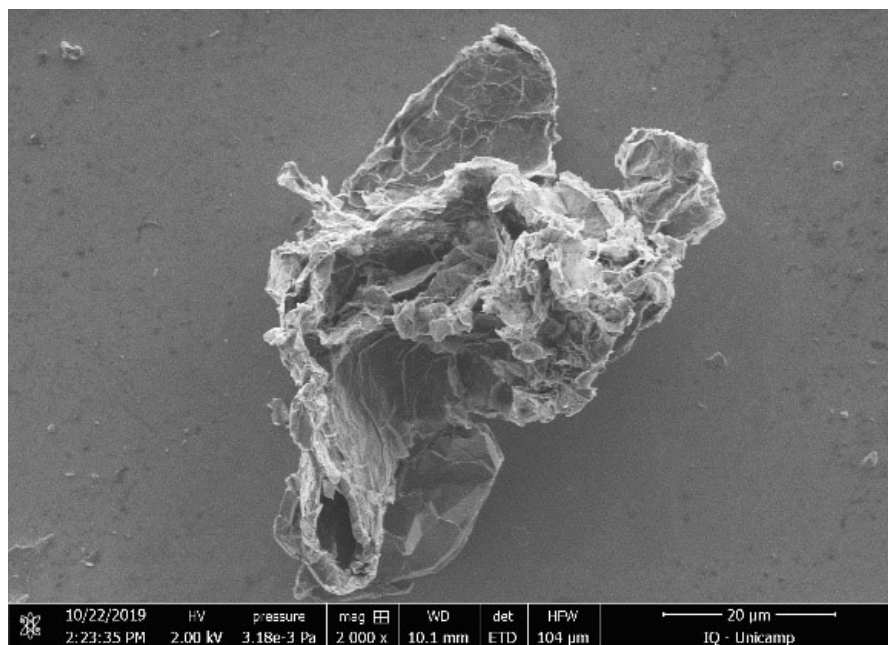
Outro método de analisar a textura do material foi a microscopia eletrônica de varredura. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de análise qualitativa, fornecendo informações visuais sobre a morfologia e topografia superficial das amostras. A MEV foi empregada neste estudo por sua capacidade de revelar características estruturais importantes do grafeno sintetizado, como a presença de folhas, aglomerados e defeitos. Essas observações complementam os dados obtidos por outras técnicas analíticas, ajudando a correlacionar a morfologia do material com suas propriedades e o processo de síntese utilizado.

Na Figura 27 tem-se a MEV do grafeno comercial, utilizada como amostra de comparação com as o grafeno obtido a partir da reação magnesiotermica no laboratório. Observa-se um pequeno aglomerado de folhas de aproximadamente 60x60 μm na Figura 27 (A), já na Figura 27 (B) em maior aproximação observam-se as folhas do material, ainda que agrupadas, são bem nítidas.

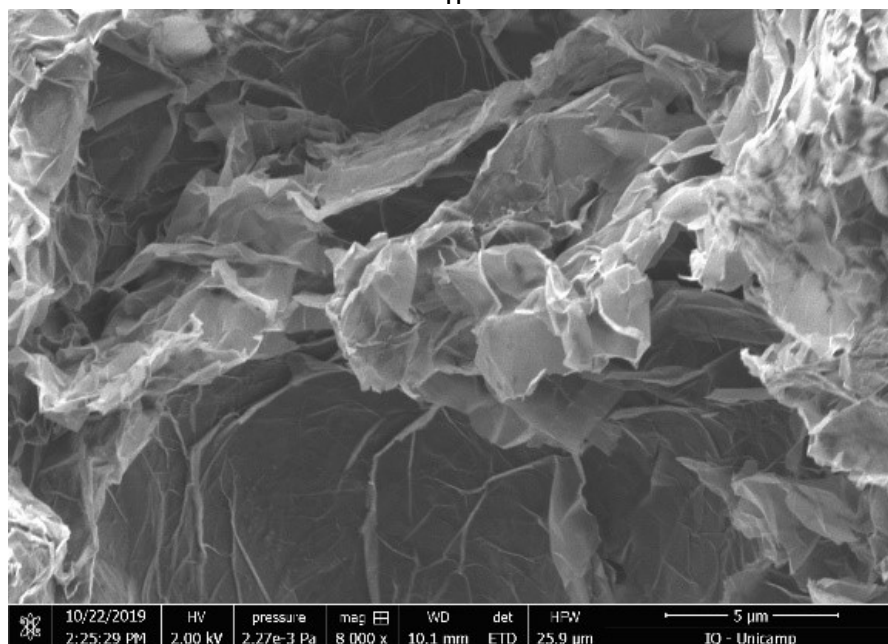
A MEV da amostra Mg_680_70_3h, na Figura 28 (A), mostra um pequeno aglomerado de 30x30 μm , um pouco mais denso que no grafeno comercial, na Figura 28 (B) é possível observar a presença de formações folhosas e pequenos aglomerados arredondados, que podem ser formados durante a reação pelo aquecimento repentino ao início da redução do CO_2 ou pelo próprio depósito de óxido de magnésio na superfície do magnésio metálico.

Nota-se na Figura 29 (A), que a amostra também é mais densa que o grafeno comercial, que o aglomerado formado nessa reação está em forma de bolhas de vários tamanhos, o que vai ao encontro da hipótese de que há um processo de fusão do zinco que funcionando como um template, dá origem a esse formato peculiar. A Figura 29 (B) mostra em uma maior aproximação um corte nessas bolhas onde aparecem estruturas folhosas.

A MEV da amostra KMg_0,5_680_70_3h mostra um material mais folhoso, e com aspecto de colmeia, vê-se um aglomerado mais heterogêneo na Figura 30(A), com presença de estruturas folhosas e partes mais densas. É possível ver com mais detalhes, na Figura 30 (B) as folhas presentes no material.



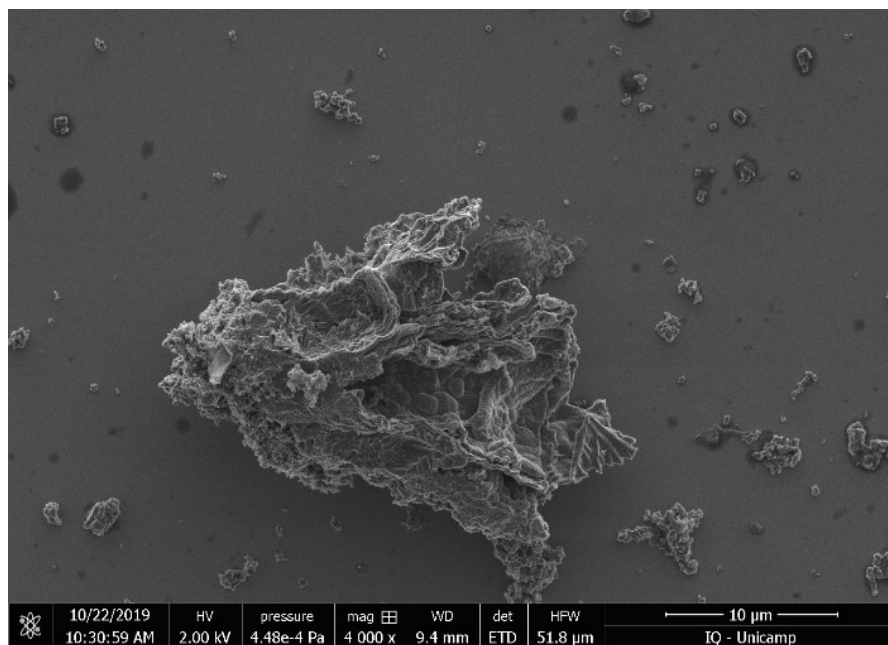
(A)
h



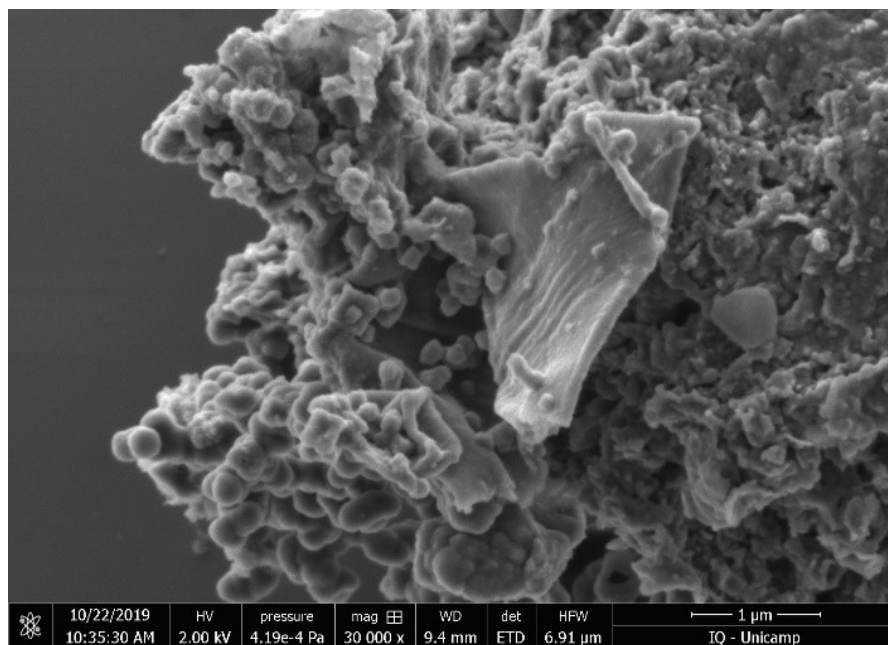
(B)

Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura do grafeno comercial com aproximação de (A) 2000X e (B) 8000X.

Fonte: Elaborado pela autora.



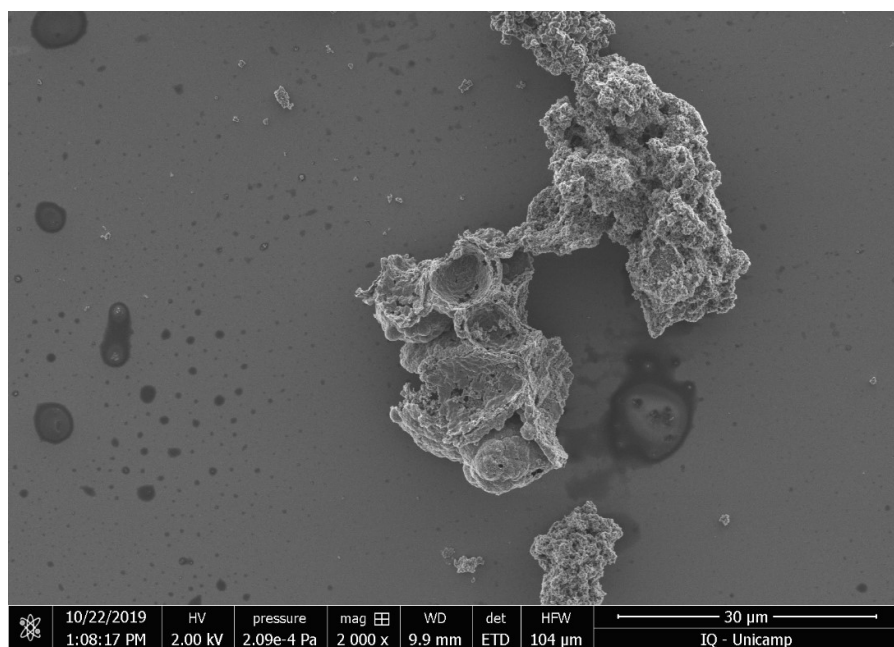
(A)



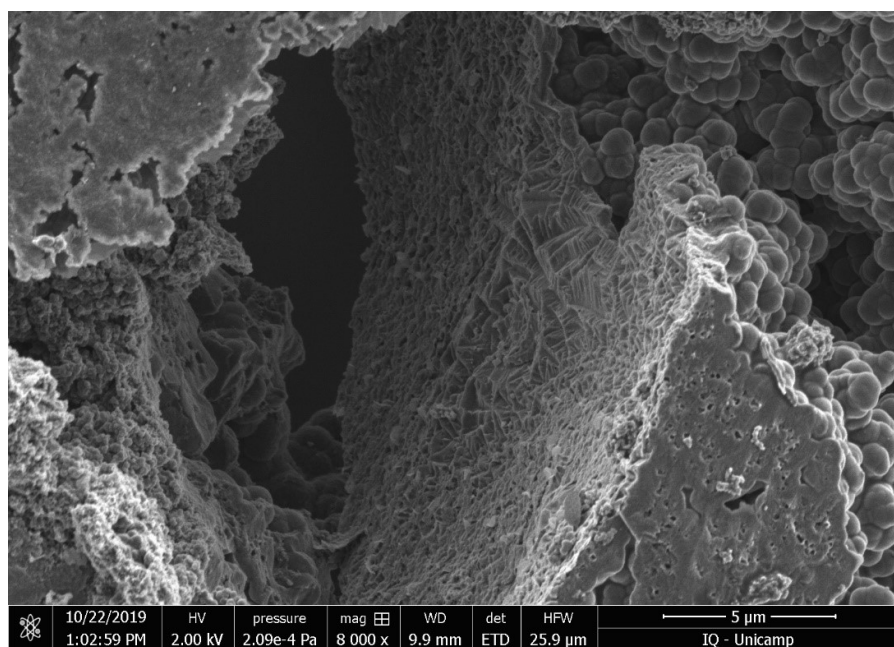
(B)

Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra Mg_680_70_3h com aproximação de (A) 4000X e (B) 30000X.

Fonte: Elaborado pela autora.



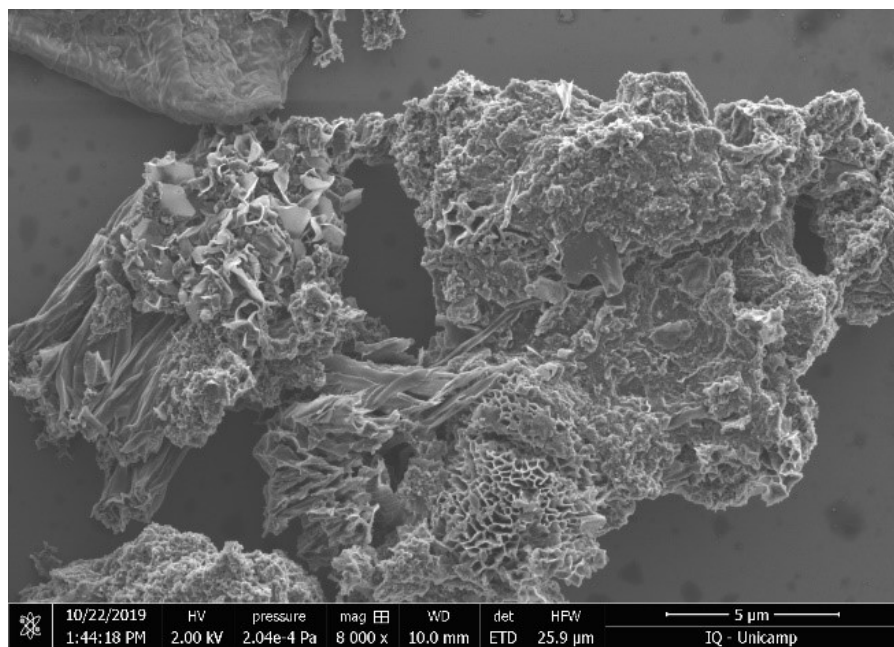
(A)



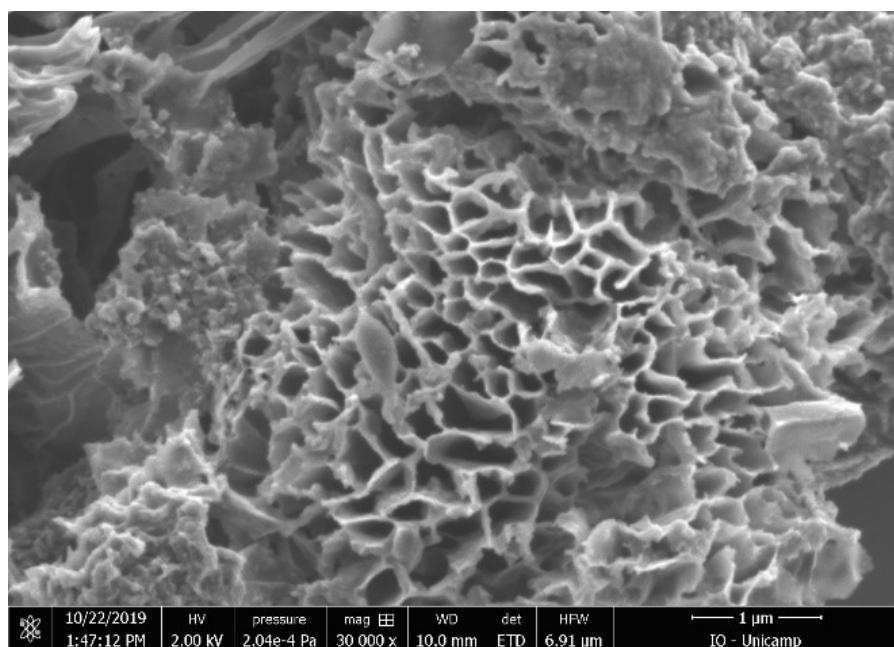
(B)

Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnMg_3_680_70_3h com aproximação de (A) 4000X e (B) 30000X.

Fonte: Elaborado pela autora.



(A)



(B)

Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra KMg_0,5_680_70_3h com aproximação de (A) 8000X e (B) 30000X.
Fonte: Elaborado pela autora.

4.3 Composição superficial

Observando os espectros Raman das amostras, nota-se que há uma grande quantidade de defeitos no material, o que nos levou a ter dúvidas quanto a natureza do material obtido, se seria ele grafeno ou óxido de grafeno. Para elucidar a composição superficial do material foi feito XPS da melhor amostra, a ZnMg_3_680_70_3h, apresentado na Figura 31. É possível notar que há uma predominância das ligações sp^2 de Carbono, características de grafeno, no material, se o material se tratasse de óxido de grafeno, não haveria uma predominância de tais ligações, apareceriam em destaque além das ligações C-C, ligações como C-O-C, que indicam a presença de oxigênio na rede do grafeno, como na Figura 32, característica do óxido de grafeno.

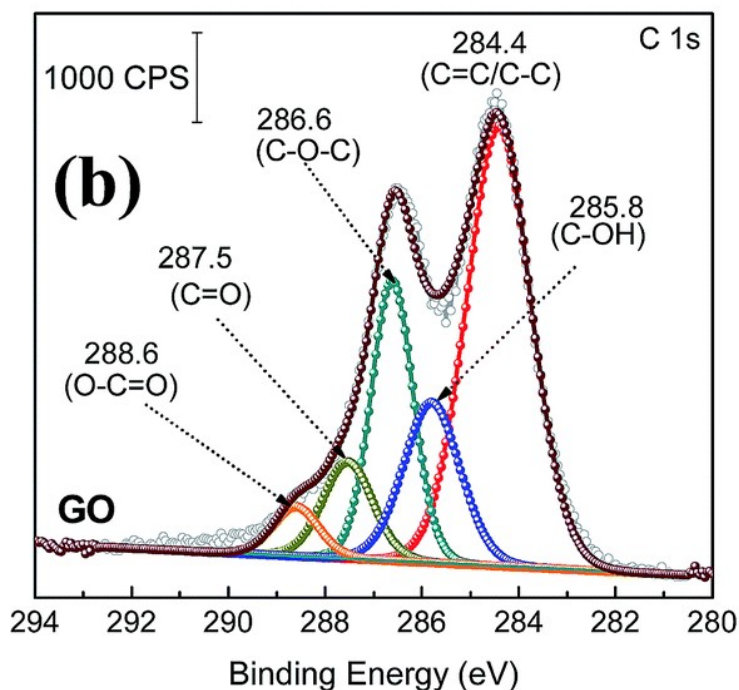


Figura 31 – XPS óxido de grafeno mostrando que há a predominância das ligações C-C e C-O-C, caracterizando o óxido de grafeno.

Fonte: Ossoonon & Belanger (2017)⁷⁵

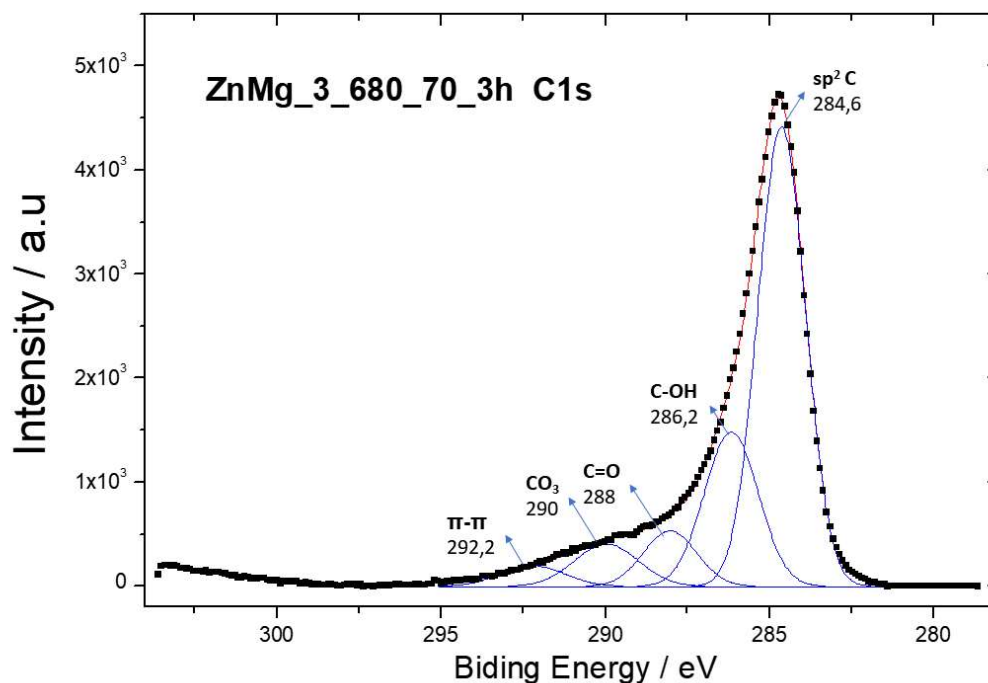


Figura 32 – XPS da amostra ZnMg_3_680_70_3h, que mostra a predominância das ligações características do grafeno, sp^2 .

Fonte: Elaborado pela autora.

4.4 Adsorção de CO_2

A análise termogravimétrica da amostra Mg_680_70_3h em atmosfera de hélio, Figura 33, mostra que existe uma grande perda de massa antes dos 100 °C referente a perda de água presente na amostra. Após a dessorção de toda água, existe uma pequena e constante perda de massa, que se deve à perda de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do material⁷⁶ até cerca de 480 °C onde aparece uma forte diminuição de massa até 1000 °C devida, provavelmente, ao desprendimento de grupos funcionais que estão aderidos aos defeitos superficiais do grafeno obtido a partir da redução do magnésio.

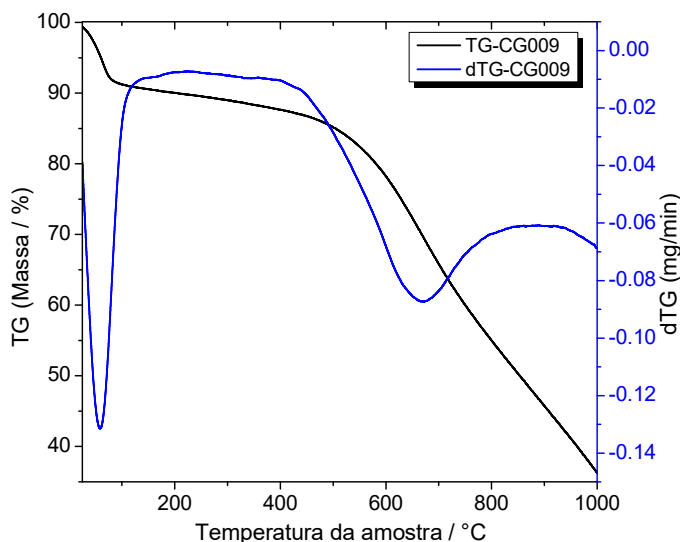


Figura 33 – TGA da amostra Mg_680_70_3h
Fonte: Elaborado pela autora.

Para a adsorção de CO_2 , é necessário que o grafeno seja desidratado, para isso as amostras são tratadas a 150°C . As curvas de adsorção de CO_2 são mostradas a partir do ponto da amostra já seca, após esse tratamento. Algumas das amostras apresentam, ao final da dessorção, massa diferente da massa inicial. Entretanto, não foram realizados ciclos de adsorção e dessorção para avaliar o comportamento das amostras.

Na Figura 34 nota se que o grafeno comercial, que não possui muitos grupos funcionais, não apresenta variação considerável de massa na adsorção de CO_2 nas temperaturas testadas, já o óxido de grafeno apresenta ganho de massa após a adsorção de CO_2 a 25°C que diminui quando a adsorção foi realizada acima dessa temperatura, em 50 e 75°C . A perda de massa em temperaturas mais altas em relação à 25°C pode ser explicada pela decomposição dos grupos funcionais superficiais. Por outro lado, o ganho de massa pode se dever a uma forte ligação do CO_2 adsorvido com esses grupos funcionais, que a elevação de temperatura de adsorção a 50 e 75°C não é suficiente para dessorver.

Ainda em relação ao grafeno comercial, observa-se que ele apresenta capacidade de adsorção de CO_2 (C_a) muito baixa; nota-se um pequeno aumento nessa capacidade quando a temperatura é de 50°C , curva em vermelho. Esse comportamento pode ser atribuído ao pequeno número de defeitos e de grupos funcionais na superfície do material. Contrariamente, o óxido de grafeno, Figura 34(B), que contém mais grupos funcionais superficiais, apresenta uma capacidade de

adsorção ligeiramente superior. Nesse caso, a temperatura de 25 °C, curva preta, favorece a adsorção, como já discutido.

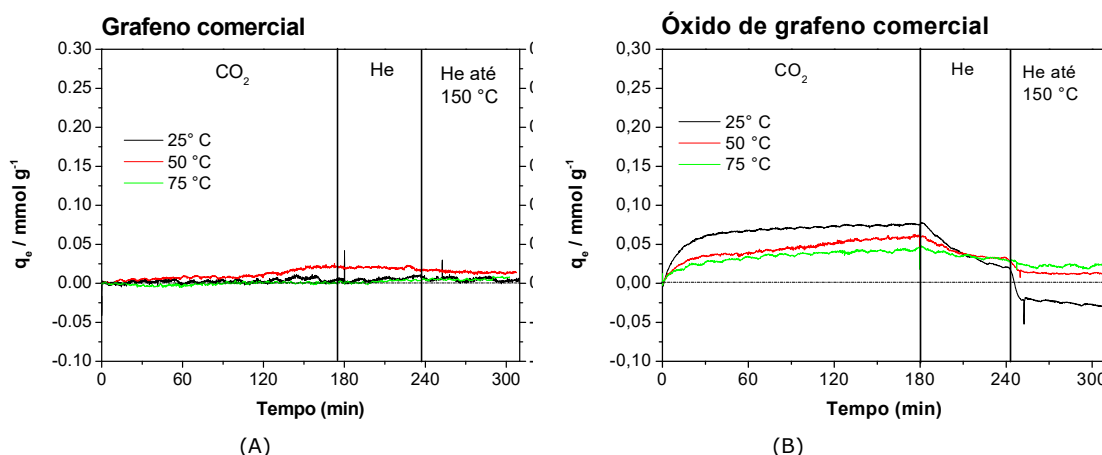


Figura 34 - Curva de adsorção de CO₂ à 25, 50 e 75 °C de (A) grafeno comercial e (B) óxido de grafeno comercial.

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 35 (A) mostra a adsorção de CO₂ na amostra Mg_680_26_3h, a curva em preto é referente à adsorção realizada a 25 °C. Nota-se que essa é a temperatura ótima para essa amostra, adsorvendo 0,08 mmol.g⁻¹. Já quando se aumenta a temperatura para 50 °C, curva vermelha, a capacidade de adsorção é diminuída. Nota-se o mesmo comportamento de ganho e perda de massa desta amostra sob o fluxo de He observado no óxido de grafeno.

Para a amostra Mg_680_70_3h, Figura 35(B), a tendência do aumento de temperatura de adsorção acima da ambiente diminuir a adsorção de CO₂ se repete, adsorvendo 0,11 mmol.g⁻¹ na temperatura de 25 °C. Para essa amostra não há variação considerável de massa em temperaturas superiores de adsorção a 25°C, porém, ainda assim, há ganho de massa nas demais temperaturas. As amostras que foram obtidas a partir do Mg puro apresentam uma capacidade de adsorção igual ou ligeiramente superior à do óxido de grafeno comercial.

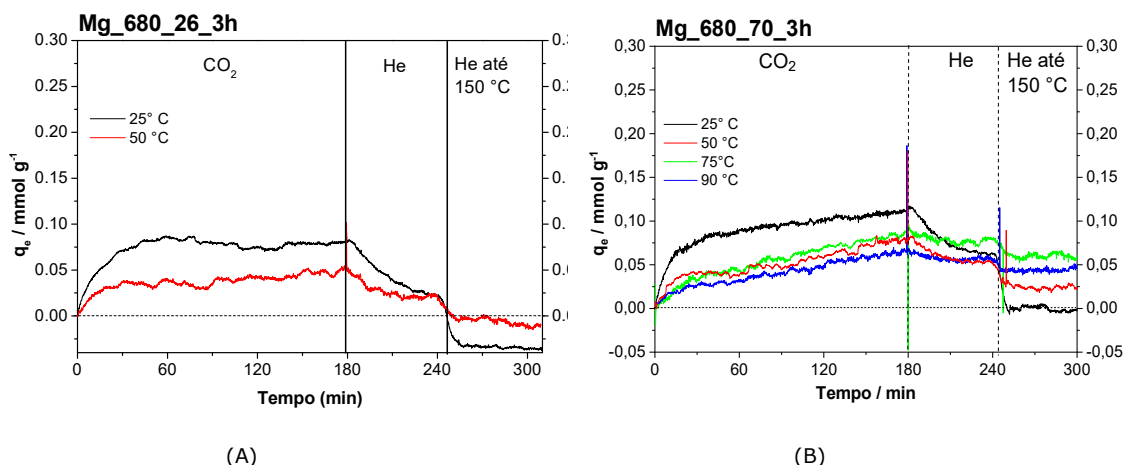


Figura 35 - Curva de adsorção de CO₂ da amostra obtida a partir de magnésio metálico, temperatura de síntese de 680 °C e fluxo de CO₂ de (A) 26 mL.min⁻¹ e (B) 70 mL.min⁻¹.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para ZnMg_2_680_70_3h, Figura 36(A), a melhor adsorção foi observada a 25 °C, de 0,12 mmol.g⁻¹. A variação de massa ocorre para as amostras submetidas à adsorção a 25 °C, ocorrendo perda de massa, e 90 °C onde o CO₂ adsorvido não dessorve completamente. Nas demais temperaturas, a massa não varia significativamente.

A adsorção na amostra ZnMg_3_680_70_3h, Figura 36 (B), demonstra novamente que a melhor temperatura de adsorção foi a ambiente, 25 °C: a capacidade de adsorção de CO₂ nessa temperatura foi de 0,26 mmol.g⁻¹. Embora não seja a amostra com maior número de poros, ela apresentou o melhor rendimento e a maior capacidade de adsorção. O interessante nesse caso é que mesmo com a adsorção a 25 °C não há a completa dessorção, diferente das outras amostras que apresentaram capacidade de adsorção menor.

A amostra ZnMg_3_680_70_1h, Figura 36 (C), tem a melhor capacidade de adsorção a 25 °C, sendo 0,14 mmol.g⁻¹, todas as outras temperaturas apresentam menor adsorção. Há perda de massa nas duas temperaturas testadas, mostrando que o material obtido com diminuição de tempo contém mais grupos funcionais fracamente ligados. Isso vai ao encontro do fato dessa amostra apresentar mais defeitos que aquela obtida com 3 h de reação.

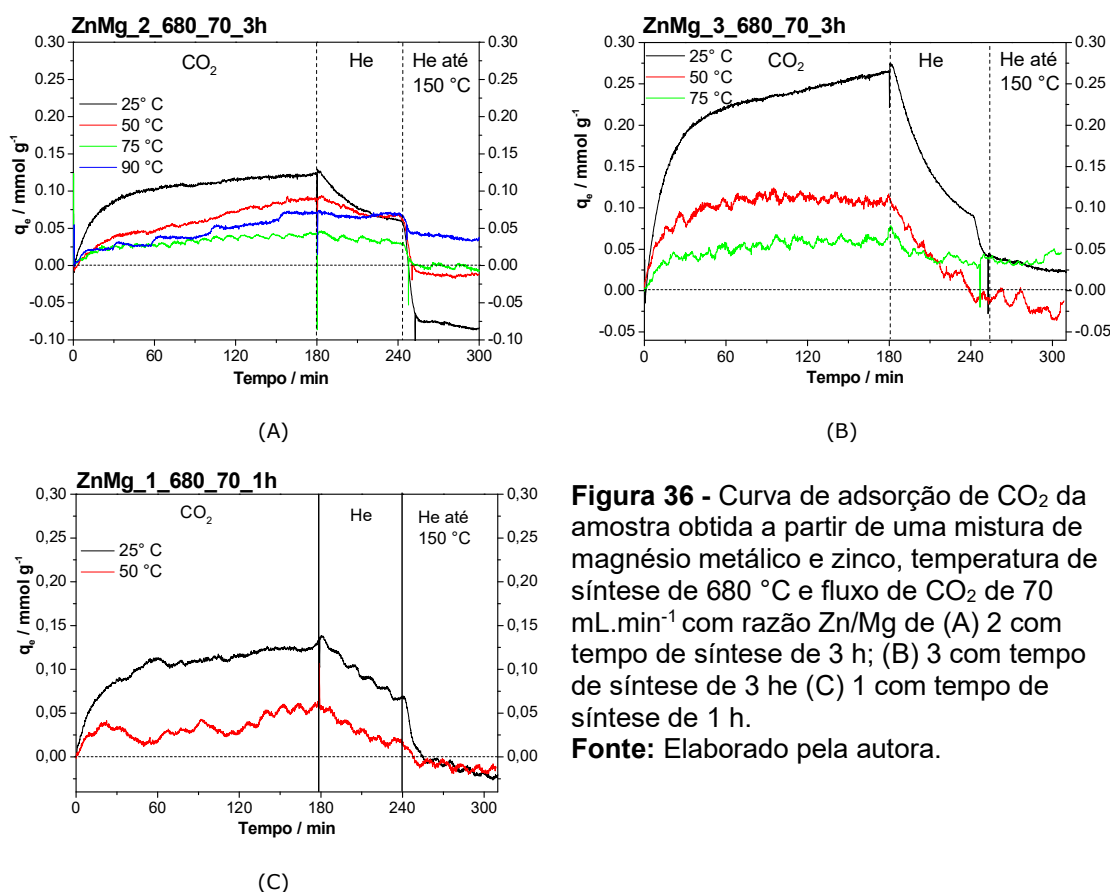


Figura 36 - Curva de adsorção de CO₂ da amostra obtida a partir de uma mistura de magnésio metálico e zinco, temperatura de síntese de 680 °C e fluxo de CO₂ de 70 mL.min⁻¹ com razão Zn/Mg de (A) 2 com tempo de síntese de 3 h; (B) 3 com tempo de síntese de 3 h; (C) 1 com tempo de síntese de 1 h.

Fonte: Elaborado pela autora.

Ambas amostras obtidas a partir da mistura K/Mg, Figura 37, apresentaram C_a comparáveis com aquelas obtidas a partir da mistura do magnésio com o zinco, sendo que a amostra com razão molar K/Mg=0,5, Figura 37(A), adsorveu 0,16 mmol.g⁻¹ e a de razão molar K/Mg=1, Figura 37(B), 0,13 mmol.g⁻¹. Também no caso das amostras onde o K foi usado, a amostra com a melhor C_a termina a análise de adsorção/dessorção com massa maior do que a inicial.

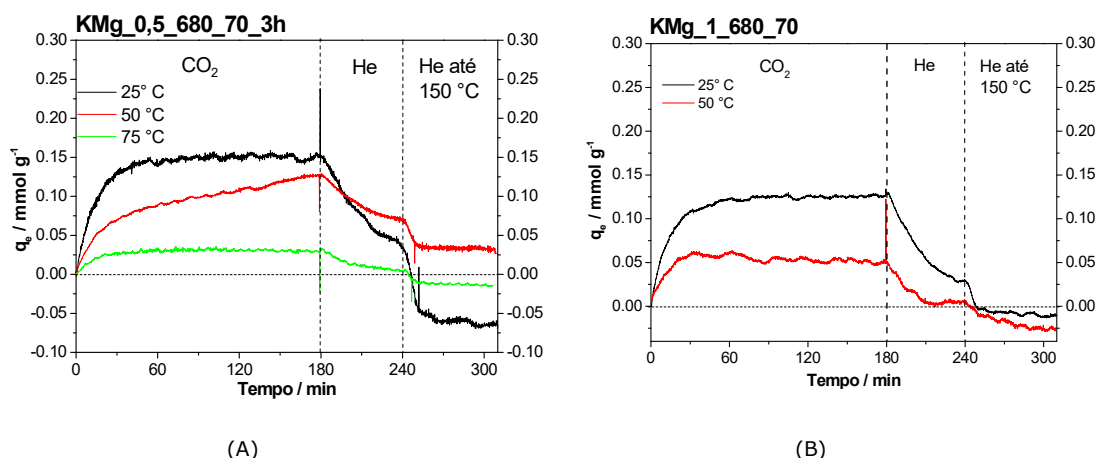


Figura 37 - Curva de adsorção de CO₂ da amostra obtida a partir de uma mistura de magnésio metálico e potássio, temperatura de síntese de 680 °C e fluxo de CO₂ de 70 mL.min⁻¹ com razão Zn/Mg de (A) 0,5 e (B) 1.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 38 estão presentes as curvas de adsorção de CO₂ usando o LI puro e a amostra Mg_680_70_3h+LI. Nota-se que é ínfima a capacidade de adsorção do LI puro, melhorando ligeiramente com o aumento da temperatura para 90 °C, quando adsorve 0,01 mmol.g⁻¹, representada pela curva vermelha. Essa baixa capacidade de adsorção acontece pois o LI é um ótimo adsorvente de CO₂, porém em pressões mais altas que a atmosférica.

A incorporação do líquido iônico não apresentou bons resultados devido novamente ao ensaio de adsorção de CO₂ ser conduzido em pressão atmosférica, sua incorporação na amostra Mg_680_70_3h diminuiu a capacidade de adsorção de CO₂ da mesma, de 0,12 para 0,06 mmol.g⁻¹ a 25 °C e de 0,08 para 0,03 mmol.g⁻¹ a 50 °C, pois o LI entra nos poros, obstruindo-o, impedindo a entrada e a retenção do gás.

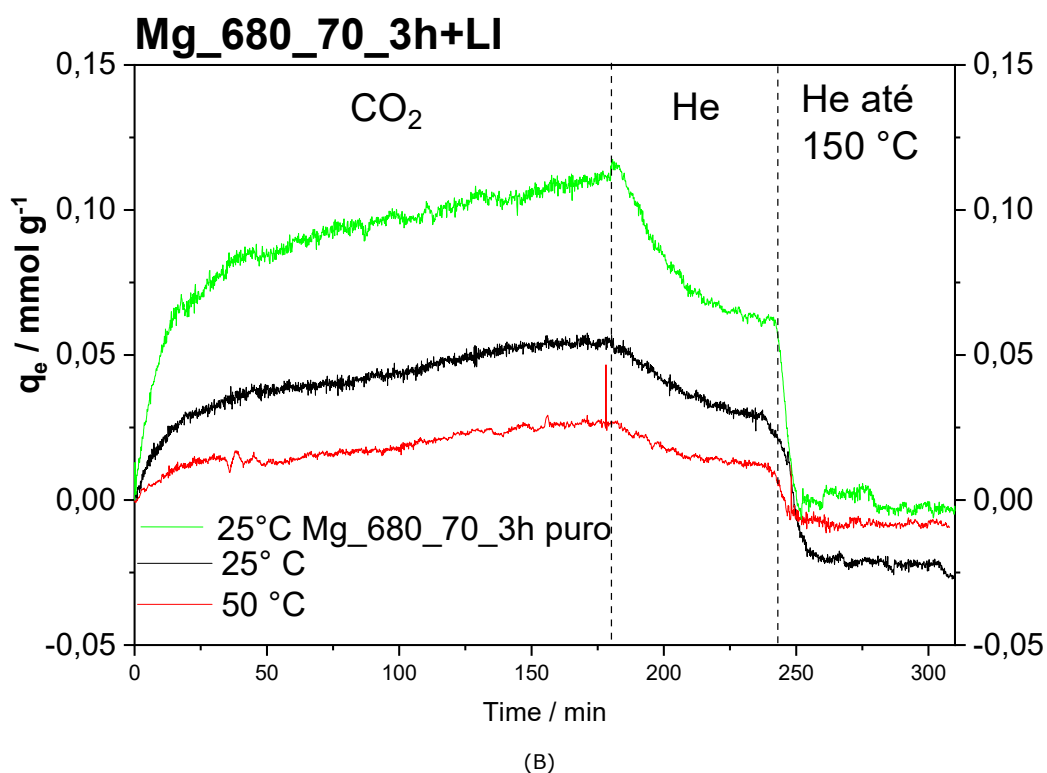
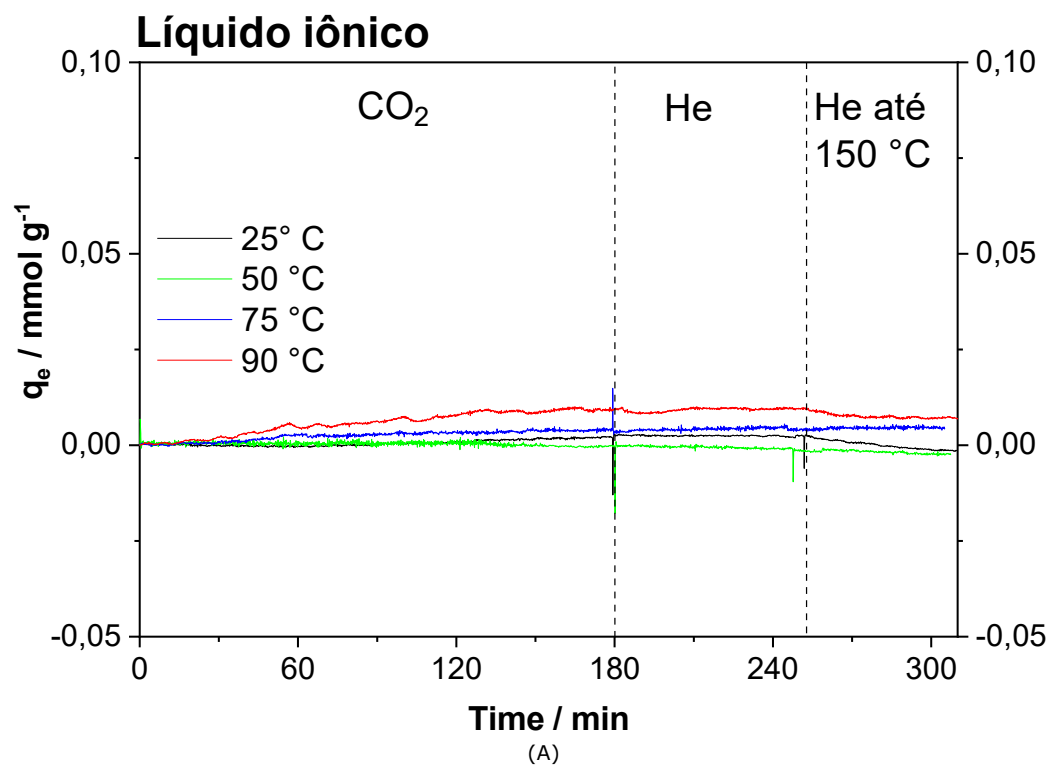


Figura 38 - Curva de adsorção de CO_2 (A) do líquido iônico e (B) da amostra com magnésio metálico com síntese de 3 h a 680°C e fluxo de CO_2 de $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ embebida com líquido iônico em quantidade correspondente a 10% do volume total de poros.

Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras submetidas à adsorção de CO₂ demonstraram a melhor capacidade de adsorção a 25°C, o que representa um excelente resultado, considerando que adsorventes à base de aminas, comumente utilizados para esse fim, requerem aquecimento a temperaturas superiores a 100°C para que se adsorvam o gás. Essas amostras apresentam uma capacidade de adsorção superior à do grafeno comercial e do óxido de grafeno comercial, devido à presença de defeitos estruturais e grupos funcionais em sua superfície, que ajudam na captura do CO₂. A imobilização do LI no material, nas condições testadas, não apresentou nenhuma vantagem.

A amostra ZnMg_3_680_70_3h se destacou como a melhor entre todas as analisadas. Ela apresentou um excelente compromisso entre índice de grafenização (0,77), baixo desvio padrão (0,15) e alto rendimento total (86,31%) e real (49,17%). Em comparação, as amostras obtidas apenas com magnésio, como a Mg_680_70_3h, tiveram rendimentos totais e reais significativamente menores (39,62% e 19,79% respectivamente). As amostras com potássio, como KMg_0,5_680_70_3h, apresentaram índices de grafenização comparáveis, mas rendimentos muito inferiores (19,3% total e 10,23% real). Além disso, a amostra ZnMg_3_680_70_3h demonstrou maior volume total de poros (1,45 cm³/g) em relação à maioria das outras amostras, incluindo aquelas produzidas apenas com magnésio. Esta combinação de características favoráveis torna a amostra ZnMg_3_680_70_3h a mais promissora para aplicações que requerem grafeno de alta qualidade e porosidade.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a síntese de grafeno a partir da redução de CO₂ utilizando magnésio como o agente redutor principal, explorando também o efeito da adição de zinco e potássio no processo. As principais conclusões são:

1. A síntese de grafeno via redução magnesiotérmica do CO₂ é viável, embora apresente rendimentos moderados. As condições ótimas identificadas para o uso de magnésio puro foram: 3 h de reação, 680°C e fluxo de CO₂ de 70mL/min.
2. A adição de zinco ao magnésio teve um impacto significativo, melhorando tanto o rendimento quanto a porosidade do material obtido. O zinco atua como

agente porogênico, sua evaporação durante a reação cria canais que facilitam o contato entre o CO₂ e o magnésio. A razão molar Zn/Mg ótima foi de 3.

3. O uso de potássio como co-redutor não se mostrou promissor nas condições estudadas, resultando em materiais predominantemente amorfos.
4. As amostras de grafeno produzidas apresentaram capacidade de adsorção de CO₂ superior ao grafeno e óxido de grafeno comerciais, com desempenho ótimo à temperatura ambiente (25°C).
5. A incorporação de líquido iônico não melhorou a capacidade de adsorção de CO₂ nas condições testadas.
6. A caracterização por XPS confirmou a predominância de ligações sp² características do grafeno nos materiais sintetizados, descartando a formação significativa de óxido de grafeno.
7. As análises de adsorção/dessorção de CO₂ revelaram comportamentos complexos, incluindo ganhos e perdas de massa, atribuídos à presença de defeitos e grupos funcionais na superfície do grafeno.

Este trabalho demonstra o potencial da síntese magnesiotérmica de grafeno como uma abordagem dupla para mitigação do CO₂: primeiro pela conversão direta do gás em um material de valor agregado, e segundo pela capacidade do produto em adsorver CO₂ adicional. Futuros estudos poderiam focar na otimização do processo para aumentar o rendimento, ciclagem e reciclagem do material e explorar a adsorção de CO₂ em condições de pressão mais elevada e a reciclagem do adsorvente.

6. REFERÊNCIAS

- ¹ **Canada tem mais de 230 mortes em meio a onda de calor.** Isto é, 2021. Disponível em: <https://istoe.com.br/canada-tem-mais-de-230-mortes-em-meio-a-onda-de-calor> consultado em: 28/01/2022
- ² REUTERS, P. E. **Calor extremo: China registra 52,2 graus Celsius e quebra mais um recorde.** Disponível em: <<https://www.publico.pt/2023/07/17/azul/noticia/calor-extremo-china-regista-522-graus-celsius-quebra-recorde-2057082>>. Acesso em: 20 ago. 2024.
- ³ **Calor de 44,8°C: Araçuaí (MG) tem o dia mais quente no histórico de medições do Brasil, diz Inmet.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/meio-ambiente/noticia/2023/11/20/calor-de-448c-aracuai-mg-tem-o-dia-mais-quente-da-historia-do-brasil-diz-inmet.ghtml>>.
- ⁴ **Earth just had its warmest July on record.** Disponível em: <<https://www.noaa.gov/news/earth-just-had-its-warmest-july-on-record>>. Acesso em: 20 ago. 2024.
- ⁵ **Seca histórica faz 53 municípios do Sudeste, Sul e Centro-oeste racionarem água.** CNN Brasil, 2021. Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/business/seca-historica-faz-53-municipios-do-sudeste-sul-e-centro-oeste-racionarem-agua> consultado em: 28/01/2022.
- ⁶ **Como seca histórica no Brasil traz risco de inflação e racionamento de energia.** G1 notícias. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/2021/05/31/como-seca-historica-no-brasil-traz-risco-de-inflacao-e-racionamento-de-energia.ghtml> consultado em: 28/01/2022.
- ⁷ PARAGUASSU, L. **Rio Grande do Sul: entre secas e inundações, estado vive eventos extremos com sinais de mudanças climáticas.** Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/nacional/rio-grande-do-sul-entre-secas-e-inundacoes-estado-vive-eventos-extremos-com-sinais-de-mudancas-climaticas/>>.
- ⁸ **Global temperatures.** NASA. <https://earthobservatory.nasa.gov/world-of-change/global-temperatures>. Acessado em: 19/11/2024.
- ⁹ GE, M.; FRIEDRICH, J. 4 gráficos para entender as emissões de gases de efeito estufa por país e por setor. **www.wribrasil.org.br**, 28 fev. 2020.
- ¹⁰ ALBO, Jonathan; LUIS, Patricia; IRABIEN, Angel. **Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium thylsulfate.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 49, n. 21, p. 11045-11051, 2010.
- ¹¹ **IEA (2020), Global CO2 emissions in 2019**, IEA, Paris <https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019>
- ¹² HAJILARY, Nasibeh; REZAKAZEMI, Mashallah; SHIRAZIAN, Saeed. **Biofuel types and membrane separation.** Environmental Chemistry Letters, v. 17, n. 1, p. 1-18, 2019.
- ¹³ PETERS, G. P. et al. **Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies.** Nature Climate Change, v. 10, n. 1, p. 3-6, 2020.

¹⁴ **IEA (2020), This is our chance to make 2019 the definitive peak in global emissions**, IEA, Paris <https://www.iea.org/commentaries/this-is-our-chance-to-make-2019-the-definitive-peak-in-global-emissions>

¹⁵ **Revealed: the 20 firms behind a third of all carbon emissions**. Disponível em: <https://www.theguardian.com/environment/2019/oct/09/revealed-20-firms-third-carbon-emissions> consultado em 28/01/2022.

¹⁶ **Analysis: Which countries are historically responsible for climate change?**. Disponível em: <https://www.carbonbrief.org/analysis-which-countries-are-historically-responsible-for-climate-change> consultado em: 28/01/2022.

¹⁷ **Estudo diz que 20 empresas respondem por um terço de toda emissão de CO₂ no mundo; Petrobras está na lista**. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-49992174> consultado em: 28/01/2022.

¹⁸ **PETROBRAS anuncia redução de 41% nas emissões de CO₂**. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2024-04/petrobras-anuncia-reducao-de-41-de-emissoes-de-co2>. Acessado em: 19/11/2024.

¹⁹ **Efeito do nível De coque em um catalisador comercial de craqueamento catalítico na ativação do CO₂**. <https://www.s bq.org.br/29ra/cdrom/resumos/T0990-1.pdf>. Acessado em: 19/11/2024.

²⁰ KOYTSOUMPA, Efthymia Ioanna; BERGINS, Christian; KAKARAS, Emmanouil. **The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 132, p. 3-16, 2018.

²¹ FIGUEROA, José D. et al. **Advances in CO₂ capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program**. International journal of greenhouse gas control, v. 2, n. 1, p. 9-20, 2008.

²² SEVILLA, Marta; FUERTES, Antonio B. **Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture**. Energy & Environmental Science, v. 4, n. 5, p. 1765-1771, 2011.

²³ BERNHARDSEN, Ida M.; KNUUTILA, Hanna K. **A review of potential amine solvents for CO₂ absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pK_a**. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 61, p. 27-48, 2017.

²⁴ WANG, Rutao et al. **Promising porous carbon derived from celtuce leaves with outstanding supercapacitance and CO₂ capture performance**. ACS applied materials & interfaces, v. 4, n. 11, p. 5800-5806, 2012.

²⁵ TIAN, Zhongwei et al. **The direct carbonization of algae biomass to hierarchical porous carbons and CO₂ adsorption properties**. Materials Letters, v. 180, p. 162-165, 2016.

²⁶ CAI, Jinjun et al. **Carbon dioxide adsorption on poly (vinylidene chloride)-based carbons with ultrahigh microporosities prepared by facile carbonization**. Materials Letters, v. 114, p. 37-39, 2014.

-
- ²⁷ KOYTSOUMPA, Efthymia Ioanna; BERGINS, Christian; KAKARAS, Emmanouil. **The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 132, p. 3-16, 2018.
- ²⁸ MARSH, H. (ED.). **Introduction to Carbon Science**. Oxford, England: Butterworth-Heinemann, 1989.
- ²⁹ RAYNER-CANHAM, Geoff; OVERTON, Tina. **Química inorgânica descritiva**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. 716 p. *E-book*.
- ³⁰ GREENWOOD, Norman Neill; EARNSHAW, Alan. **Chemistry of the Elements**. Elsevier, 2012.
- ³¹ LIJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon**. *Nature*, 354(6348), 56–58.
- ³² DRESSELHAUS M.S., DRESSELHAUS, G., & AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**. Springer. 2021.
- ³³ DREYER, Daniel R.; RUOFF, Rodney S.; BIELAWSKI, Christopher W. **From conception to realization: an historial account of graphene and some perspectives for its future**. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, n. 49, p. 9336-9344, 2010.
- ³⁴ DAI, Liming et al. **Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage**. *small*, v. 8, n. 8, p. 1130-1166, 2012
- ³⁵ NOVOSELOV, Konstantin S. et al. **A roadmap for graphene**. *nature*, v. 490, n. 7419, p. 192-200, 2012.
- ³⁶ SARMA, S. Das et al. **Electronic transport in two-dimensional graphene**. *Reviews of modern physics*, v. 83, n. 2, p. 407, 2011.
- ³⁷ GEIM, A. K., Novoselov, K. S. **The rise of graphene**. *Nature materials*, 6, 183-191, 2007.
- ³⁸ GEORGAKILAS, Vasilios et al. **Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications**. *Chemical reviews*, v. 112, n. 11, p. 6156-6214, 2012.
- ³⁹ HUANG, Xiao et al. **Graphene-based composites**. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 2, p. 666-686, 2012.
- ⁴⁰ WEISS, Nathan O. et al. **Graphene: an emerging electronic material**. *Advanced materials*, v. 24, n. 43, p. 5782-5825, 2012.
- ⁴¹ HERNANDEZ, Yenny et al. **High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite**. *Nature nanotechnology*, v. 3, n. 9, p. 563, 2008.
- ⁴² JIAO, Liying et al. **Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes**. *Nature*, v. 458, n. 7240, p. 877-880, 2009.
- ⁴³ DREYER, Daniel R.; RUOFF, Rodney S.; BIELAWSKI, Christopher W. **From conception to realization: an historial account of graphene and some perspectives for its future**. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, n. 49, p. 9336-9344, 2010.
- ⁴⁴ PEI, Songfeng; CHENG, Hui-Ming. **The reduction of graphene oxide**. *Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012.

-
- ⁴⁵ MARCANO, Daniela C. et al. **Improved synthesis of graphene oxide**. ACS nano, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.
- ⁴⁶ KOVTYUKHOVA, Nina I. et al. **Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations**. Chemistry of materials, v. 11, n. 3, p. 771-778, 1999.
- ⁴⁷ LERF, Anton et al. **Structure of graphite oxide revisited**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.
- ⁴⁸ HUMMERS JR, William S.; OFFEMAN, Richard E. **Preparation of graphitic oxide**. Journal of the american chemical society, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- ⁴⁹ GOH, Madeline Shuhua et al. **Chemically-modified graphenes for oxidation of DNA bases: analytical parameters**. Analyst, v. 136, n. 22, p. 4738-4744, 2011.
- ⁵⁰ SUTTER, Peter W.; FLEGE, Jan-Ingo; SUTTER, Eli A. **Epitaxial graphene on ruthenium**. Nature materials, v. 7, n. 5, p. 406-411, 2008.
- ⁵¹ BERGER, Claire et al. **Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 108, n. 52, p. 19912-19916, 2004.
- ⁵² QIAN, Wen et al. **Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality**. Nano Research, v. 2, n. 9, p. 706-712, 2009.
- ⁵³ KIM, Keun Soo et al. **Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes**. nature, v. 457, n. 7230, p. 706-710, 2009.
- ⁵⁴ CHEN, Zongping et al. **Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition**. Nature materials, v. 10, n. 6, p. 424, 2011.
- ⁵⁵ BAO, Zhihao et al. **Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas**. Nature, v. 446, n. 7132, p. 172-175, 2007.
- ⁵⁶ LUO, Wei et al. **Production of graphene by reduction using a magnesiothermic reaction**. Chemical Communications, v. 49, n. 91, p. 10676-10678, 2013.
- ⁵⁷ XING, Zhenyu et al. **Reducing CO₂ to dense nanoporous graphene by Mg/Zn for high power electrochemical capacitors**. Nano Energy, v. 11, p. 600-610, 2015.
- ⁵⁸ DREYER, Daniel R.; RUOFF, Rodney S.; BIELAWSKI, Christopher W. **From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future**. Angewandte Chemie International Edition, v. 49, n. 49, p. 9336-9344, 2010.
- ⁵⁹ Bao, Z., Weatherspoon, M., Shian, S. et al. **Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas**. Nature 446, 172–175 (2007). 0

-
- ⁶⁰ LUO, Wei et al. **Production of graphene by reduction using a magnesiothermic reaction.** Chemical Communications, v. 49, n. 91, p. 10676-10678, 2013.
- ⁶¹ WEI, Wei et al. **Potassium-chemical synthesis of 3D graphene from CO₂ and its excellent performance in HTM-free perovskite solar cells.** Journal of Materials Chemistry A, v. 5, n. 17, p. 7749-7752, 2017.
- ⁶² SHUKLA, Shashi Kant et al. **Ionic liquids: Potential materials for carbon dioxide capture and utilization.** Frontiers in Materials, v. 6, p. 42, 2019.
- ⁶³ AKI, Sudhir NVK et al. **High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 108, n. 52, p. 20355-20365, 2004.
- ⁶⁴ MAKINO, Takashi et al. **Physical and CO₂-absorption properties of imidazolium ionic liquids with tetracyanoborate and bis (trifluoromethanesulfonyl) amide anions.** Journal of Solution Chemistry, v. 43, n. 9, p. 1601-1613, 2014.
- ⁶⁵ SCHILDERMAN, Astrid M.; RAEISSI, Sona; PETERS, Cor J. **Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide.** Fluid Phase Equilibria, v. 260, n. 1, p. 19-22, 2007.
- ⁶⁶ MOHAMEDALI, Mohanned; IBRAHIM, Hussameldin; HENNI, Amr. **Imidazolium based ionic liquids confined into mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 for carbon dioxide capture.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 294, p. 109916, 2020.
- ⁶⁷ YE, Cui-Ping et al. **CO₂ Capture Performance of supported phosphonium dual amine-functionalized ionic liquids@ MCM-41.** Energy & Fuels, v. 34, n. 11, p. 14379-14387, 2020.
- ⁶⁸ BARRULAS, Raquel V. et al. **Advanced porous materials from poly (ionic liquid) s: Challenges, applications and opportunities.** Chemical Engineering Journal, v. 411, p. 128528, 2021.
- ⁶⁹ DING, Meili; JIANG, Hai-Long. **Incorporation of imidazolium-based poly (ionic liquid) s into a metal-organic framework for CO₂ capture and conversion.** ACS Catalysis, v. 8, n. 4, p. 3194-3201, 2018.
- ⁷⁰ BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. **ChemInform abstract: Chemical functionalization of graphene.** ChemInform, v. 41, n. 5, 2010.
- ⁷¹ ZHANG, Haitao et al. **Large-Scale Production of Nanographene Sheets with a Controlled Mesoporous Architecture as High-Performance Electrochemical Electrode Materials.** ChemSusChem, v. 6, n. 6, p. 1084-1090, 2013.
- ⁷² XING, Zhenyu et al. **Reducing CO₂ to dense nanoporous graphene by Mg/Zn for high power electrochemical capacitors.** Nano Energy, v. 11, p. 600-610, 2015.
- ⁷³ WEI, Wei et al. **Potassium-chemical synthesis of 3D graphene from CO₂ and its excellent performance in HTM-free perovskite solar cells.** Journal of Materials Chemistry A, v. 5, n. 17, p. 7749-7752, 2017.

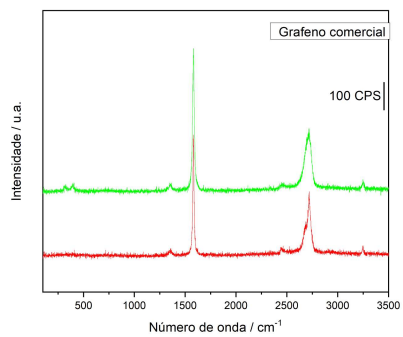
⁷⁴ THOMMES, Matthias et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

⁷⁵ OSSONON, Benjamin Diby; BÉLANGER, Daniel. **Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets**. RSC advances, v. 7, n. 44, p. 27224-27234, 2017.

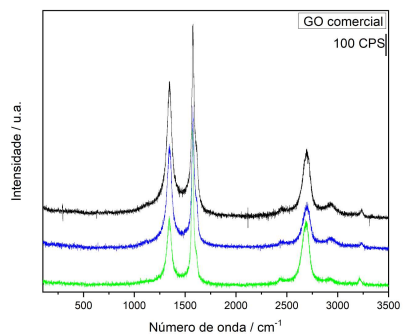
⁷⁶ ZHANG, Gengyu et al. **Insights into thermal reduction of the oxidized graphite from the electro-oxidation processing of nuclear graphite matrix**. RSC advances, v. 8, n. 1, p.567-579, 2018.

APÊNDICE A – Espectros Raman das amostras

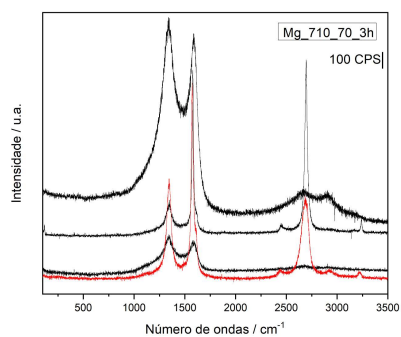
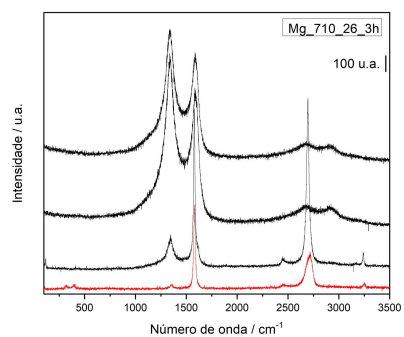
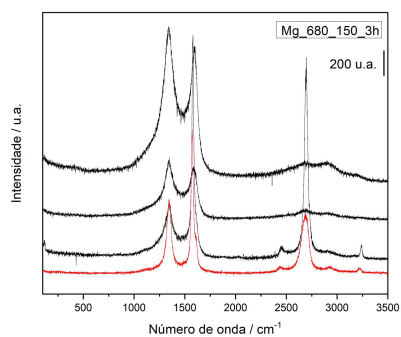
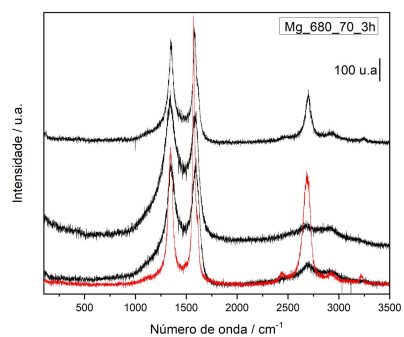
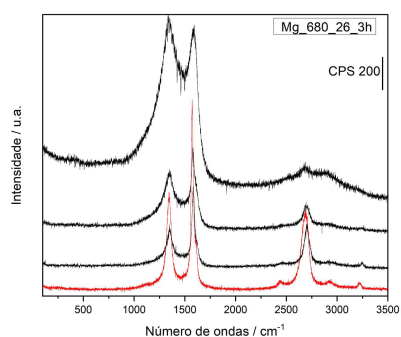
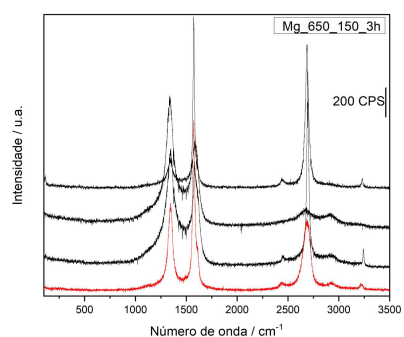
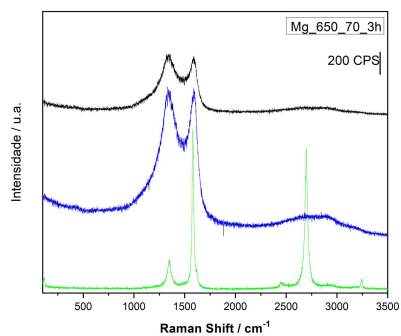
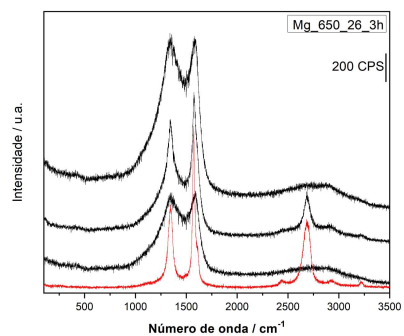
- Grafeno Comercial:

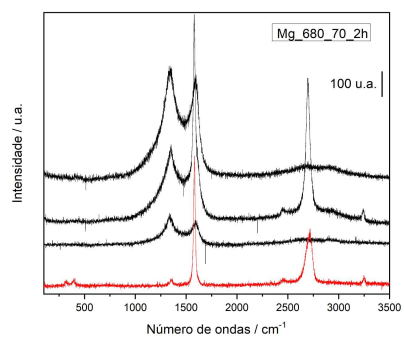
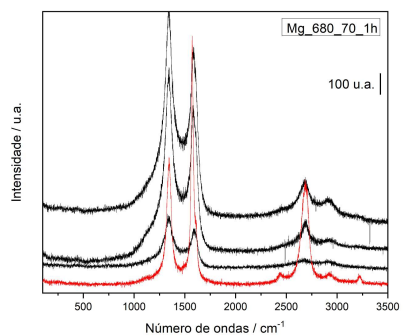
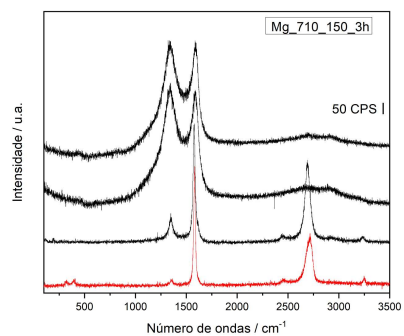


- Óxido de grafeno comercial:

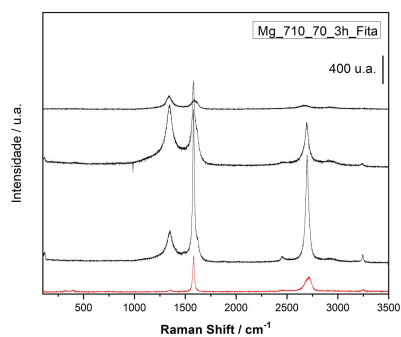
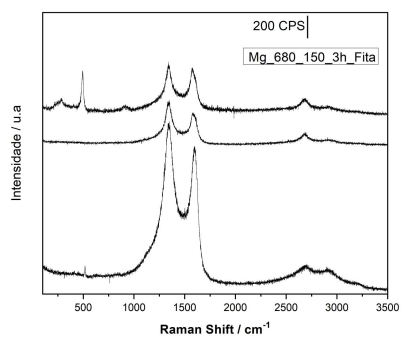
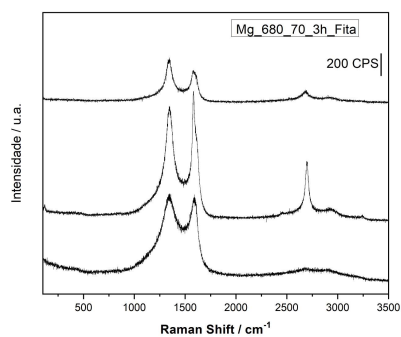
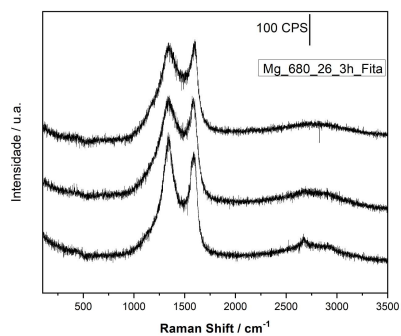
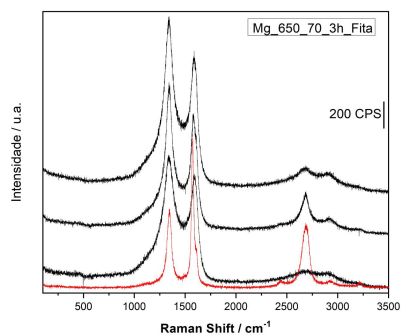


- Lascas:

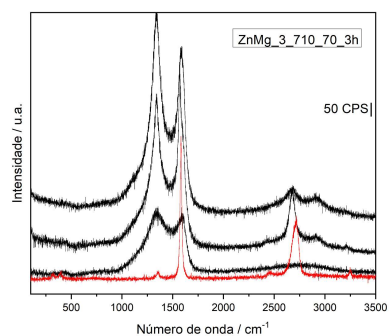
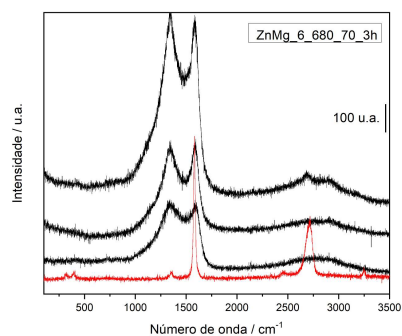
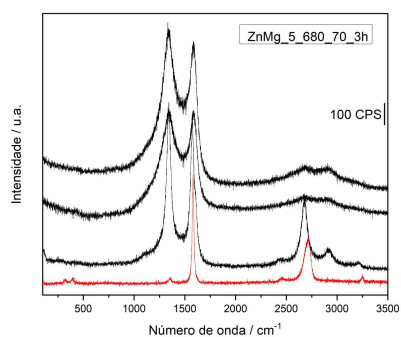
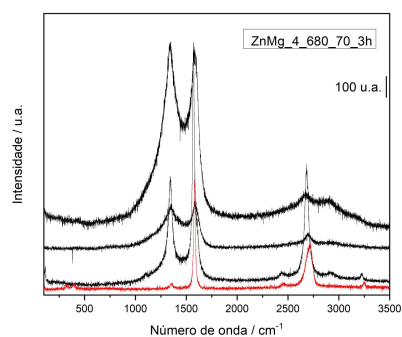
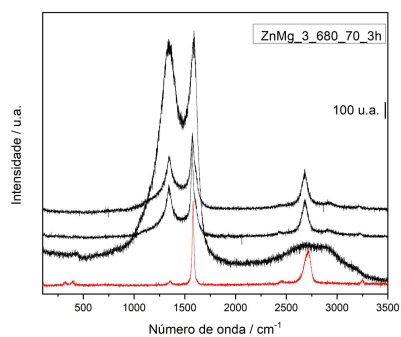
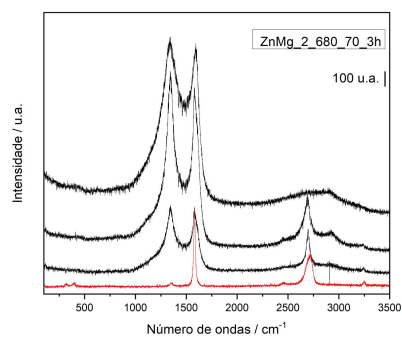
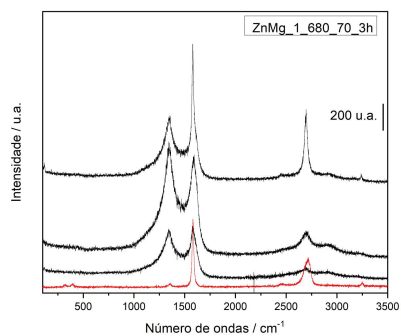
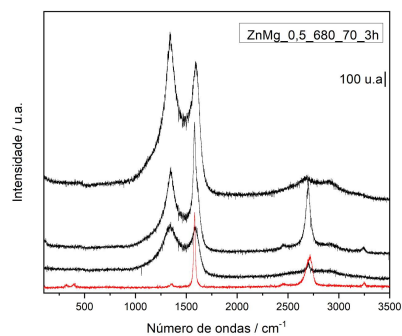


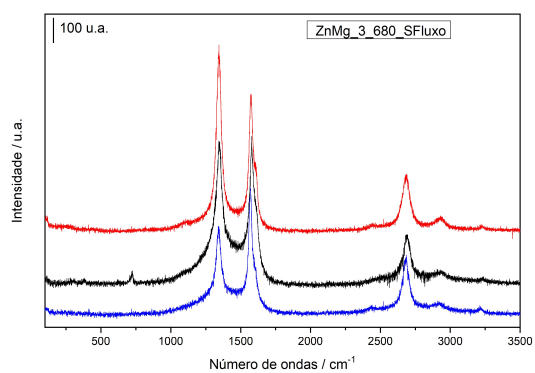
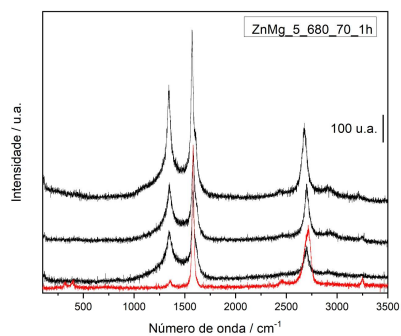
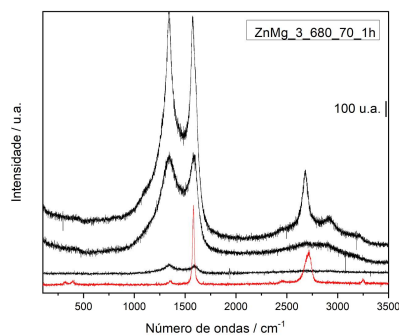


- Fita:

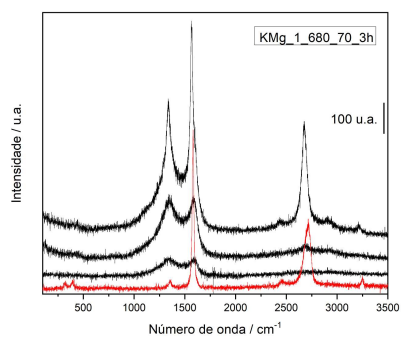
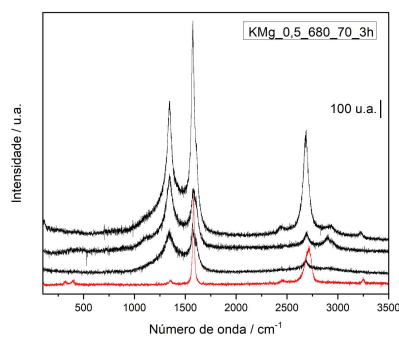


- Mistura Zinco e Magnésio:





- Mistura Potássio e Magnésio:



ANEXO A - Artigo



CO₂ Metallothermal Reduction to Graphene: The Influence of Zn

Carolina Luchetta, Erica C. Oliveira Munsignatti and Heloise O. Pastore *

Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas, Brazil

CO₂ is the most important greenhouse gas involved in climate change; it has been a concern for many years and will remain as such in the years to come. CO₂ adsorption and CO₂ utilization have been studied as methods to mitigate the concentration of the gas in the atmosphere by sequestering and transforming it into a value-added product, capable of being commercialized. With those aims in mind, CO₂ reduction into 3D graphene was studied using a Zn–Mg mixture. The results show that Mg is the only reducing agent, and Zn acted as a porogen during graphene formation as the energy released by the reaction between CO₂ and Mg is enough to evaporate Zn. Thus, Zn vapor increases graphene porosity and increases the contact of CO₂ with Mg, yielding larger masses of graphene. A relationship between the Zn–Mg ratio and the reaction yield was found.

Keywords: carbon dioxide, capture, transformation, graphene, metallothermal reaction

OPEN ACCESS

Edited by:

Moises Boies-Neto,
Federal University of Ceara, Brazil

Reviewed by:

Ali Bakhtyari,
Shiraz University, Iran
Stefania Specchia,
Politecnico di Torino, Italy

*Correspondence:

Heloise O. Pastore
lolly@unicamp.br

Specialty section:

This article was submitted to
Chemical Reaction Engineering,
a section of the journal
Frontiers in Chemical Engineering

Received: 10 May 2021

Accepted: 08 July 2021

Published: 18 August 2021

Citation:

Luchetta C, Oliveira Munsignatti EC
and Pastore HO (2021) CO₂
Metallothermal Reduction to
Graphene: The Influence of Zn.
Front. Chem. Eng. 3:707855.
doi: 10.3389/fceng.2021.707855

INTRODUCTION

Global warming, resulting from the emission of greenhouse gases, has been a concern for several years. CO₂ represents more than 60% of these gases, with an emission rate above 33 Gt/year. In the 1990s, the growth in CO₂ emissions from fossil energy sources was around 0.9%/year. In the 2000s, the growth rate jumped more than three times to around 3%/year, decreasing again to 0.9%/year from 2010 onward (A (org.) (2020). Global, 2020). Although emission reductions in the United States and EU have been observed, emerging countries drive the growth of this rate. Investment in low-carbon technologies must go hand in hand, with the implementation of public policies aimed at the progressive reduction until the elimination of the use of fossil fuels (Peters et al., 2020).

Graphene is a carbon material; in fact, it is a single layer of graphite. Despite being studied for many years, interest in graphene has been growing in recent years, as it has very interesting physical, chemical, and mechanical properties. In 1940, a series of theoretical analyses suggested that a single layer of graphite, if isolated, could have particularly useful electrical characteristics, such as high conductivity (Dai et al., 2012). It is possible to obtain graphene by two different routes: top-down, the method to designate the preparation of graphene from graphite; bottom-up, which refers to obtaining graphene from the synthesis, starting from varied carbon sources (Huang et al., 2012). Pure graphene can be obtained by mechanical exfoliation of graphite (Novoselov et al., 2005). However, the most used method is the oxidation of graphite followed by its exfoliation (Huang et al., 2011). This work will focus on a specific bottom-up method: magnesiothermic reaction.

The ability of magnesium to reduce CO₂ by forming graphitic structures (Luo et al., 2013) is known in the literature. There are some problems when the reaction is considered, the most important of which is the usual low yield and quality of graphene. In an attempt to eliminate these two drawbacks, an auxiliary metal could be a solution. By its physicochemical properties, zinc seemed to be adequate to improve yield and could also improve graphene quality (Luo et al., 2013).

The most used method for CO₂ separation in post-combustion processes is the use of solvents, mainly amine-based (Ben-Mansour et al., 2016). The advantages are the high efficiency for CO₂

capture (almost 98%), requirement of low gas pressure, and the possibility of recovery after use. There are disadvantages such as equipment corrosion, high cost of solvent regeneration, and the toxicity of amine-based solvents (Sevilla and Fuertes, 2011). To eliminate the corrosion problem and to reduce costs of regeneration, solid materials were studied, such as zeolites, activated carbons, alumina, and hollow fibers (Lee and Park, 2015; Bakhtyari et al., 2020), to name just a few.

Porous carbon materials are quite promising in CO₂ capture and could be an option to amine solutions (Lee and Park, 2015; Bakhtyari et al., 2020). Porous carbons have some characteristics that could be of interest in the area of CO₂ adsorption, such as thermal and chemical stabilities and large surface areas (Wang et al., 2012). Studies show that the adsorption of CO₂ in porous materials is more efficient when subjected to an environment with high pressure when the material's pores are larger than 1 nm. Materials with smaller pores favor the adsorption of carbon dioxide at 1 atm (Lee and Park, 2015). Therefore, the graphene produced here, in the absence and in the presence of Zn, was tested in CO₂ capture at 1 atm pressure and compared with commercial graphene under the same reaction conditions.

MATERIALS AND METHODS

Graphene Synthesis

Graphene synthesis was performed following the magnesiothermic method described in the literature (Luo et al., 2013), with modifications. The reactant metals were magnesium ribbon (99.5% Vetec) and granular zinc (99.5%, Sigma Aldrich).

The synthesis procedures were carried out using Zn/Mg M ratios of 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, and 6. The metals were transferred to an alumina boat, placed inside a tubular quartz reactor, and purged with CO₂ (air liquid, 99,999%), at room temperature for 30 min. After this process, the reactor was subjected to a controlled flow of 70 cm³ min⁻¹ CO₂ (the flow was previously optimized using Mg), while heating was started at a rate of 3°C.min⁻¹ up to the final temperature of 680°C; then CO₂ flow and temperature were maintained for 3 h. After cooling the reactor, the product was removed from the boat, placed in a beaker containing 600 ml of 2 mol L⁻¹ HCl solution, and kept under stirring at 500 rpm for 16 h, to remove the oxide by-products of the reaction and the unreacted metals. This suspension was then filtered through a cellulose filter. The remaining solid was washed with distilled water until the pH of the washing water was around 7. Finally, the filtrate was placed in an oven at 60°C for 24 h.

Graphene Characterization

X-ray diffraction (XRD) analyses were performed on a Shimadzu XRD 7000 diffractometer, operating in the continuous scanning mode using Cu K α radiation, 40 kV voltage, and 30 mA current, at $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, at room temperature, in the range of 10.0°–50.0° 2 θ .

The Raman spectra were obtained on a Raman confocal spectrometer model Horiba Jobin Yvon T64000, using a laser

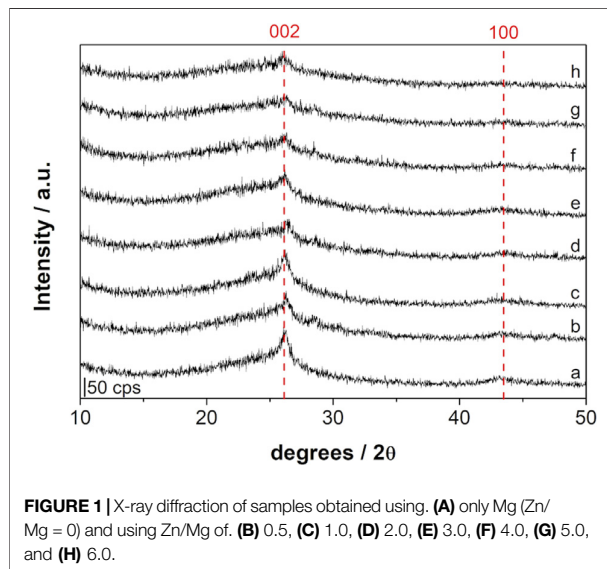


FIGURE 1 | X-ray diffraction of samples obtained using: (A) only Mg (Zn/Mg = 0) and using Zn/Mg of: (B) 0.5, (C) 1.0, (D) 2.0, (E) 3.0, (F) 4.0, (G) 5.0, and (H) 6.0.

source at 532 nm. The graphenization index is an average of, at least, three measurements.

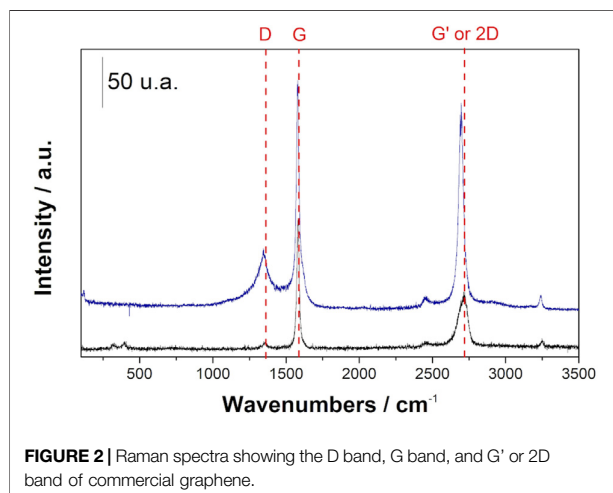
The porosity of the materials was determined by nitrogen adsorption at cryogenic temperatures using the Autosorb equipment model Quantachrome Instruments Nova 4200 e. The samples were dehydrated under vacuum at temperatures of 100°C for about 16 h, and then subjected to increasing and cumulative aliquots of nitrogen, while being maintained at cryogenic temperature.

The CO₂ adsorption capacity of graphene was determined through thermogravimetric analysis (TGA) using the Setaram SetSys Evolution 16/18 equipment. The samples were placed inside an alumina crucible, and the solid was submitted to inert atmosphere during heating to 150°C; it was maintained at that temperature, for 3 h, for dehydration and removal of any molecule adsorbed on the surface of the solid. After that time, the temperature was lowered to the adsorption temperature (25, 50, or 75°C) and the material was subjected to a CO₂ flow at 1 atm, for 3 h. Then, the CO₂ flow was replaced by He flow and maintained for 1 h to start the CO₂ desorption. Right after, the temperature was again raised to 150°C for another 1 h to finish desorption.

Atomic force microscopy (AFM) analyses were performed on Nanosurf, model Easy Scan2 FlexAFM equipment. The samples were placed on a silicon wafer by dropping a sonicated graphene/benzene (0.5 mg/ml) dispersion and dried in an oven.

RESULTS

Figure 1 shows the graphene x-ray diffractograms of samples prepared in this work, in the absence of Zn (**Figure 1A**) and with increasing concentrations of the second metal (**Figure 1B–H**). Two characteristic peaks can be observed at 26.0 and 43.5° 2 θ , related to the 002 and 100 diffractions (Cai et al., 2014),



respectively. The weak halo between 20 and 30° 2θ is the result of a certain extension of material disorganization.

Raman spectroscopy was used to determine the graphenization index. This is the intensity ratio between the two characteristic bands of graphitic materials, the D band and the G band, that is the I_D/I_G index, presented in **Figure 2**. The D band, at $1,346\text{ cm}^{-1}$, corresponds to the bonds between sp (Dai et al., 2012) carbon atoms in the material, indicating the number of defects present in the structure of the material obtained, while the G band, at $1,579\text{ cm}^{-1}$, represents the characteristic bonds of graphene, between sp (Peters et al., 2020) carbon atoms. There is also a third band, called G' or 2D (since it is approximately twice the frequency of the D band), which indicates the number of layers in the material, when it is not aggregated (Tian et al., 2016). **Table 1** shows the values of I_D/I_G indexes and the standard deviation which provides the homogeneity of the solid: the lower the standard deviation, the more homogeneous the solid is. It is important to note that the measured graphenization index is close to one, or, in other words, the solids display a close concentration of C-C sp (Peters et al., 2020) bonds and C-C sp (Dai et al., 2012) defect. Only the samples prepared with Zn/Mg M ratios 3 and 4 present different graphenization indexes, being considered the best samples.

Another important graphene characteristic is the porosity. Through the analysis of the N₂ adsorption isotherm, as shown in **Figure 3** (and **Supplementary Material**), pore volumes were obtained and are presented in **Table 1**. It is possible to see a large increase in the pore volume when zinc was added to the reaction: from $1.27\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ in Zn/Mg = 0 to $1.64\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ at Zn/Mg = 4, and decreasing again when Zn/Mg > 4.

The adsorption isotherm of the sample Zn/Mg = 0, as shown in **Figure 3**, is a mixture of two types of isotherms: Type I(a) and Type IV(a).

Type I(a) isotherm presents adsorption of N₂ at very low P/Po; it is related to the formation of a single layer of adsorbate on the solid surface. This is due to the adsorption on micropores. Type IV(a) isotherms are characteristics of mesoporous adsorbents where capillary condensation is accompanied by hysteresis. This

TABLE 1 | Pore volume and yield of samples obtained using only Mg (ratio Zn/Mg = 0) and using zinc as an auxiliary metal with the Zn/Mg ratio between 0.5 and 6, graphenization index, and energy needed for total Zn evaporation at each particular Zn/Mg M ratio, in kJ.

Zn/Mg	$V_P/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	Yield %	I_D/I_G	$E_{\text{evap}}/\text{kJ}$
0	1.27	866	39.62	1.01 ± 0.09	3.72
0.5	1.33	982	49.63	0.98 ± 0.23	7.44
1	1.27	996	57.14	0.98 ± 0.25	14.89
2	1.38	1,231	65.18	1.05 ± 0.03	22.33
3	1.45	1,253	86.31	0.77 ± 0.15	29.77
4	1.64	1,590	64.12	0.81 ± 0.25	37.21
5	1.53	1,381	62.02	1.07 ± 0.04	44.66
6	1.32	1,287	58.62	1.02 ± 0.03	29.77

is because the pore size exceeds the critical limit, which for adsorption of N₂ at cryogenic temperatures is approximately 4 nm (Dreyer et al., 2010).

The desorption hysteresis of this material is Type H2(b) and is associated with cylindrical pores with necks whose diameter is smaller than the diameter of the cylinders, with a wide distribution of the pore neck width, through which N₂ is released into the atmosphere (Dreyer et al., 2010).

The reaction yield, also presented in **Table 1**, shows us a trend of increased yields up to Zn/Mg = 3, decreasing after that. When only Mg was used to obtain graphene, the reaction yield was about 40%, increasing as the Zn/Mg ratios increase and reaching a maximum value of about 86% when the Zn/Mg M ratio was 3, at Zn/Mg > 3, decreased yields are observed. It is possible to conclude that the presence of zinc increases yield, more than duplicating it, but is deleterious at larger Zn/Mg M ratios.

Figure 4 shows the results of CO₂ adsorption in the materials prepared by the method discussed here as compared with the performance of commercial graphene. It is clear that commercial graphene, as shown in **Figure 4A**, adsorbs very small amounts of CO₂ under 1 atm: 0.02 mmol g^{-1} at 50°C. When graphene is prepared by the metallothermal method, using only magnesium, the performance changes considerably. The solid adsorbs CO₂ in the three temperatures tested, being more efficient at the lowest temperature tested, 25°C. The values of adsorbed capacities for each temperature and material are shown in **Table 2**. When Zn is also present during graphene synthesis, an even better performance is observed, still at low temperatures. In this case, the material behaves very differently in the three temperatures. Another point to call attention is the fact that under certain conditions, not all CO₂ adsorbed is released.

The sample prepared with Zn/Mg M ratio 3 was characterized by AFM, as shown in **Figure 5**. **Figure 5A** shows the potential difference at various points in the sample: the green area of the image is the potential applied by the AFM tip when in contact with the sample holder; the small red dots correspond to positions where less conductive materials are deposited: the darker blue areas are those where the potential drop is greater, resulting in regions with larger conductivities in the sample. This potential drop is not uniform due to the large porosity presented by the material. The topography collected at the AFM shows the particle size range as $1.2\text{--}0.3\text{ }\mu\text{m}$, as shown in **Figure 5B**, but there are also

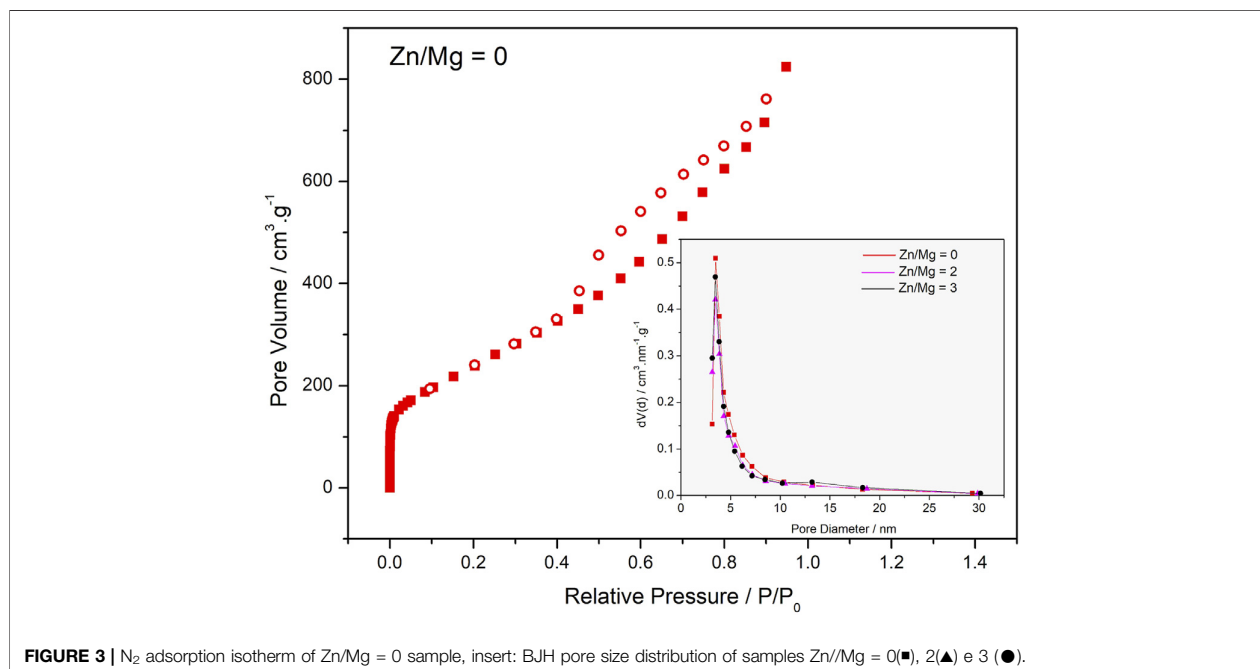


FIGURE 3 | N₂ adsorption isotherm of Zn/Mg = 0 sample, insert: BJH pore size distribution of samples Zn/Mg = 0(■), 2(▲) e 3 (●).

smaller particles in the range from 4 to 6 nm, as shown in Figure 5C.

DISCUSSION

Graphene Formation and Porosity in Metallothermal Reactions

The results show that the metallothermal preparation of graphene in the presence of zinc improves several characteristics in the material. To ascertain the role of zinc in the synthesis and assure that zinc was not another CO₂ reductant with Mg, under the reaction conditions, a synthesis using only the auxiliary metal was performed, and, as expected, there was only the evaporation of a portion of the metal without the production of graphene.

The melting point of zinc is 4,195°C, so when the furnace achieves the reaction temperature, 680°C, zinc is in the liquid state, depositing on magnesium that is still in the solid state. Magnesium melting point is 650°C; as soon as the magnesium ribbons melt the reaction with CO₂ starts. This reaction is extremely exothermic, releasing large amounts of heat. The heat released helps to explain the important role that zinc plays during CO₂ reduction reaction.

The enthalpy of the CO₂ reduction, with the Mg mass, was calculated from the enthalpies of formation of reagents and products, which is 24.99 kJ. The energies required to heat Zn to the boiling temperature and evaporate it in each Zn/Mg M ratio are presented in Table 1.

The comparison of the enthalpy of CO₂ reduction with the values of energy needed to evaporate the zinc, in Table 1, shows that the heat released by the reduction reaction is enough to evaporate the zinc when the Zn/Mg M ratio is 3 and 4, that is, up to these molar ratios, the enthalpy of the reaction exceeds the heat

absorbed by Zn for total evaporation, the question is then that there is not enough Zn to display the full effect of its presence.

Zinc vapor creates paths as it moves through Mg melt contained in the reaction boat. In turn, the part of magnesium internal in the drops and inaccessible to CO₂ becomes available to react as the gas permeates the melt. That could explain both the increase in the yield and the porosity of the samples in going from Zn/Mg 0 to 3-4 at which values porosity, BET area, and yield achieve the maximum values.

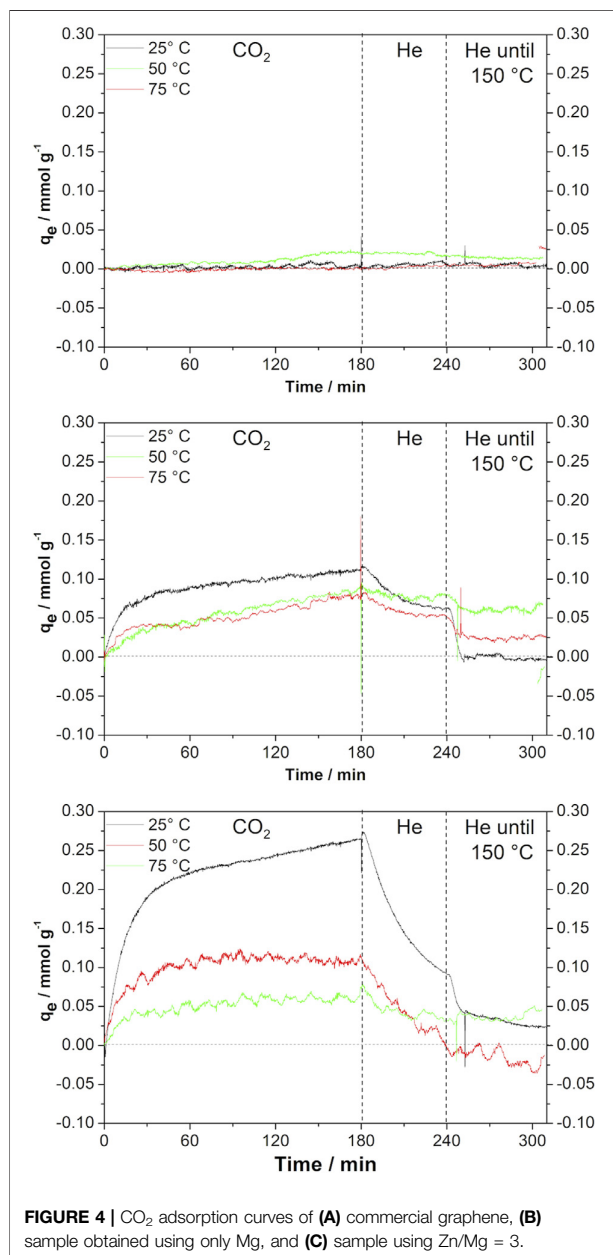
At Zn/Mg M ratios of 5 and 6, the heat released by the CO₂ reduction is not enough to evaporate the entire amount of Zn which is a melt at the reaction temperature. The liquid zinc possibly covers part of the Mg and hinders its contact with CO₂, decreasing the reaction yield.

Figure 1 shows that the peak at 26°2θ has its intensity diminished as the Zn/Mg ratio increased while, at the same time, an increase in the halo starting at 20°2θ becomes more visible. This may have the same origin as the pore volume variation: the excess zinc prevents complete reaction and disorganizes the material.

CO₂ Adsorption and Desorption

In relation to CO₂ adsorption, it is clear the material obtained by the metallothermal method is rather different from the commercial graphene. In fact, the reduction of CO₂ with Mg produces a material whose adsorption capacity is 10 times larger than the solid commercially available. Moreover, if Mg is assisted by Zn in the synthesis of graphene, then the adsorption capacity increases 25 times. The difference in adsorption capacity is important and advocates towards metallothermal graphene as a cheap, easily prepared solid for CO₂ adsorption.

Another point to call attention on CO₂ adsorption on metallothermal graphene is that the adsorption capacity q_e



diminishes as the temperature of adsorption increases from 25 to 75°C regardless of the Zn/Mg M ratio used in the synthesis; the decrease is more important for the most porous sample. This behavior could indicate a physisorption-based process.

There are some features in the CO₂ desorption that deserve attention. A slow desorption process begins as soon as the CO₂ flow stops, at the same temperature of adsorption, see **Figure 3**. This effect supports the idea that the adsorption is conducted by physisorption, but not entirely. Especially in the case of the most porous sample, curves in **Figures 3A,C** certain amount of CO₂ is removed only at the temperature of 150°C, very fast in the first minutes at that temperature and slowly in 1 h. After that time, a small amount of CO₂ is not desorbed, the curve for 25°C in **Figure 3C** for example, does not return to the dashed line at zero q_e . This behavior suggests that there is a degree of chemisorption in the process of CO₂ adsorption on metallothermal graphene.

The CO₂ adsorption isotherms were conducted with the parameters adequate for open environments at atmospheric pressure, despite the knowledge that high gas pressures are needed for adsorption onto porous carbon materials with pores larger than 1 nm. Therefore, pore size does not seem to play a particularly important role; in fact, it seems that defects and superficial functional groups are the key elements in the studied process. As we can see in the insert of **Figure 3**, all samples present high concentration of pores with diameters around 4 nm. However, for the sample prepared with the Zn/Mg M ratio of 3, a slight mesopore formation is observed at approximately 13 nm.

CONCLUSION

CO₂ can be reduced with Mg to graphene under certain reaction conditions. The solid obtained is more porous than commercial graphene and displays a graphenization index that suggests that it contains defects in the form of sp³ C atoms. The addition of Zn during graphene synthesis increases porosity even more, as well as the yield in graphene; if its concentration remains within a certain range, larger or smaller concentrations of Zn do not improve the porosity or yield. Metallothermal graphene can adsorb CO₂ at temperatures as low as ambient; the desorption of the gas indicates that there may be two adsorption processes, one of them is physical and can be reverted at room temperature and the other bears characteristics of chemisorption, demanding higher temperatures for desorption.

TABLE 2 | Adsorption capacity, q_e , of samples obtained using only Mg (ratio Zn/Mg = 0) and using zinc as the second metal with molar ratios of Zn/Mg = 2 and 3, at different temperatures.

Temperature/°C	$q_e/\text{mmol g}^{-1}$			
	Commercial graphene	Zn/Mg = 0	Zn/Mg = 2	Zn/Mg = 3
25	0.00	0.11	0.12	0.26
50	0.02	0.10	0.09	0.12
75	0.00	0.08	0.02	0.08

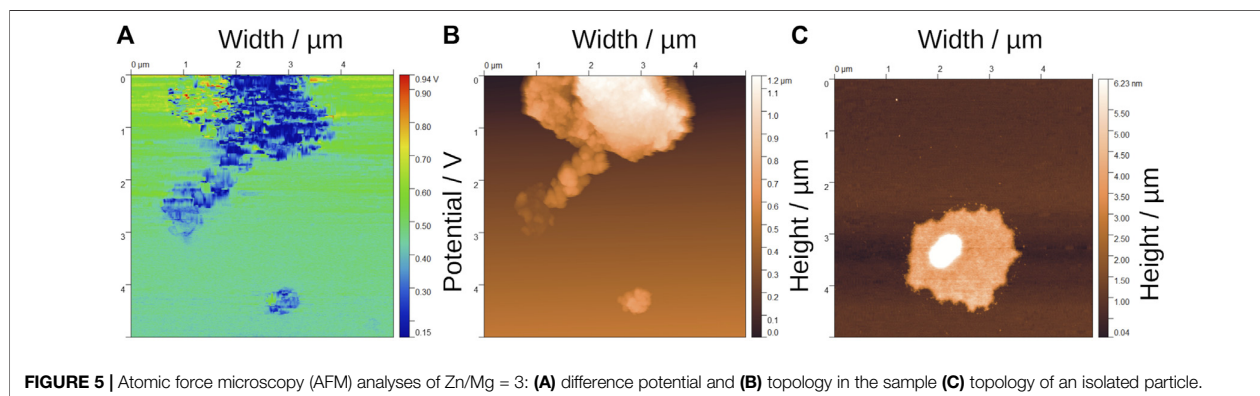


FIGURE 5 | Atomic force microscopy (AFM) analyses of Zn/Mg = 3: **(A)** difference potential and **(B)** topology in the sample **(C)** topology of an isolated particle.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

The original contributions presented in the study are included in the article/**Supplementary Material**; further inquiries can be directed to the corresponding author.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Conceptualization, supervision, project financing, and final writing: HP. Bench supervision, experimental work, and initial writing: EO. Experimental work and initial writing: CL.

REFERENCES

- Bakhtyari, A., Mofarahi, M., and Lee, C.-H. (2020). CO₂ Adsorption by Conventional and Nanosized Zeolites. *Adv. Carbon Capture* 9, 193–228. doi:10.1016/B978-0-12-819657-1.00009-8
- Ben-Mansour, R., Habib, M. A., Bamidele, O. E., Basha, M., Qasem, N. A. A., Peedikakkal, A., et al. (2016). Carbon Capture by Physical Adsorption: Materials, Experimental Investigations and Numerical Modeling and Simulations - A Review. *Appl. Energy* 161, 225–255. doi:10.1016/j.apenergy.2015.10.011
- Cai, J., Lv, X., Xing, Y., and Zhao, X. (2014). Carbon Dioxide Adsorption on Poly(vinylidene Chloride)-Based Carbons with Ultrahigh Microporosities Prepared by Facile Carbonization. *Mater. Lett.* 114, 37–39. doi:10.1016/j.matlet.2013.10.004
- Dai, L., Chang, D. W., Baek, J.-B., and Lu, W. (2012). Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. *Small* 8 (8), 1130–1166. doi:10.1002/smll.201101594
- Dreyer, D. R., Ruoff, R. S., and Bielawski, C. W. (2010). From conception to Realization: an Historical Account of Graphene and Some Perspectives for its Future. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (49), 9336–9344. doi:10.1002/anie.201003024
- Huang, X., Qi, X., Boey, F., and Zhang, H. (2012). Graphene-based Composites. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2), 666–686. doi:10.1039/C1CS15078B
- Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., et al. (2011). Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *small* 7 (14), 1876–1902. doi:10.1002/smll.201002009
- IEA (org.) (2020). Global CO₂ Emissions in 2019. Available at: <https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019> (Accessed on April 30 2021).
- Lee, S.-Y., and Park, S.-J. (2015). A Review on Solid Adsorbents for Carbon Dioxide Capture. *J. Ind. Eng. Chem.* 23, 1–11. doi:10.1016/j.jiec.2014.09.001

FUNDING

This work was completely funded by Petrobras. The authors are indebted to the PETROBRAS for the financial support and scholarship.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The Supplementary Material for this article can be found online at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fceng.2021.707855/full#supplementary-material>

- Luo, W., Wang, B., Wang, X., Stickle, W. F., and Ji, X. (2013). Production of Graphene by Reduction Using a Magnesiothermic Reaction. *Chem. Commun.* 49 (91), 10676–10678. doi:10.1039/C3CC46368K
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. (2009). Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* 473 (5–6), 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., et al. (2005). Two-dimensional Atomic Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102 (30), 10451–10453. doi:10.1073/pnas.0502848102
- Peters, G. P., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Friedlingstein, P., Jackson, R. B., Korsbakken, J. I., et al. (2020). Carbon Dioxide Emissions Continue to Grow amidst Slowly Emerging Climate Policies. *Nat. Clim. Chang.* 10 (1), 3–6. doi:10.1038/s41558-019-0659-6
- Sevilla, M., and Fuertes, A. B. (2011). Sustainable Porous Carbons with a superior Performance for CO₂ Capture. *Energy Environ. Sci.* 4 (5), 1765–1771. doi:10.1039/C0EE00784F
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinos, F., Rouquerol, J., et al. (2015). Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (9–10), 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
- Tian, Z., Qiu, Y., Zhou, J., Zhao, X., and Cai, J. (2016). The Direct Carbonization of Algae Biomass to Hierarchical Porous Carbons and CO₂ Adsorption Properties. *Mater. Lett.* 180, 162–165. doi:10.1016/j.matlet.2016.05.169
- Wang, R., Wang, P., Yan, X., Lang, J., Peng, C., and Xue, Q. (2012). Promising Porous Carbon Derived from Celtuce Leaves with Outstanding Supercapacitance and CO₂ Capture Performance. *ACS Appl. Mater. Inter.* 4 (11), 5800–5806. doi:10.1021/am302077c
- Xing, Z., Wang, B., Gao, W., Pan, C., Halsted, J. K., Chong, E. S., et al. (2015). Reducing CO₂ to Dense Nanoporous Graphene by Mg/Zn for High Power

Electrochemical Capacitors. *Nano Energy* 11, 600–610. doi:10.1016/j.nanoen.2014.11.011

Conflict of Interest: The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Publisher's Note: All claims expressed in this article are solely those of the authors and do not necessarily represent those of their affiliated organizations, or those of the publisher, the editors and the reviewers. Any product that may be evaluated in

this article, or claim that may be made by its manufacturer, is not guaranteed or endorsed by the publisher.

Copyright © 2021 Luchetta, Oliveira Munsignatti and Pastore. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) and the copyright owner(s) are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.