

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO COMO SUPORTE PARA CATALISADOR DE NÍQUEL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A SECO DO METANO

AUTORES:

Willian Alber da Silva Farias, Dulce Maria De Araujo Melo, Antonio Eduardo Martinelli, Ângelo Anderson Silva de Oliverira, Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo Medeiros, Fernando Velcic Maziviero

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO COMO SUPORTE PARA CATALISADOR DE NÍQUEL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A SECO DO METANO

Resumo

Nas últimas décadas, o aumento do consumo de energia, impulsionado pelo crescimento populacional e industrialização, tem gerado uma demanda crescente por combustíveis fósseis, resultando em emissões de gases de efeito estufa. O metano e o CO₂ são os principais contribuintes para as mudanças climáticas recentes, com a queima de gás natural sendo uma fonte significativa de emissões. Para enfrentar esse desafio, iniciativas como a captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS) e a transição para energia renovável são fundamentais. A conversão de metano e CO₂ em produtos valiosos, como o gás de síntese, tem sido explorada, com a reforma emergindo como uma técnica promissora. Esta técnica, particularmente através do processo de reforma seca de metano (DRM), oferece uma maneira de utilizar CO₂ e metano para produzir gás de síntese, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa. O catalisador desempenha um papel crucial nesse processo, com o níquel emergindo como uma alternativa viável para essa aplicação devido ao seu baixo custo e considerável capacidade catalítica. A modificação textural dos catalisadores à base de níquel é explorada para melhorar a eficiência catalítica. O grafeno, com sua alta área superficial, surge como um suporte promissor para esses catalisadores. O processo de síntese de óxido de grafeno (GO) é relativamente simples e barato em comparação com outros suportes sólidos. Estudos indicam que catalisadores de níquel suportados em GO são promissores para a reforma a seco do metano, pois a partir de tratamento térmico ou processos redutivos pode-se aumentar área superficial e induzir a formação de partículas de níquel em formas desejáveis, como placas por exemplo, potencializando sua capacidade catalítica. Este estudo analisa o potencial de aplicação do GO e GO reduzido atuando como suporte para os catalisadores de níquel e investiga como as morfologias e estruturas influenciam no desempenho do processo de reforma a seco do metano. Os resultados experimentais visam identificar o catalisador mais eficaz para essa aplicação, considerando parâmetros como conversão de H₂, estado do metal, dispersão e tamanho de partícula.

Palavras-chave: Reforma seca de metano (DRM), Catalisador de níquel, Óxido de grafeno (GO).

Abstract

In recent decades, the increase in energy consumption, driven by population growth and industrialization, has led to a growing demand for fossil fuels, resulting in greenhouse gas emissions. Methane and CO₂ are the main contributors to recent climate change, with natural gas combustion being a significant source of emissions. To address this challenge, initiatives such as carbon capture and storage (CCS) and the transition to renewable energy are essential. The conversion of methane and CO₂ into valuable products, such as syngas, has been explored, with reforming emerging as a promising technique. This technique, particularly through the dry reforming of methane (DRM) process, offers a way to utilize CO₂ and methane to produce syngas, reducing greenhouse gas emissions. The catalyst plays a crucial role in this process, with nickel emerging as a viable alternative for this application due to its low cost and considerable catalytic capacity. The textural modification of nickel-based catalysts is explored to improve catalytic efficiency. Graphene, with its high surface area, emerges as a promising

support for these catalysts. The synthesis process of graphene oxide (GO) is relatively simple and inexpensive compared to other solid supports. Studies indicate that nickel catalysts supported on GO are promising for dry reforming of methane, as thermal treatment or reductive processes can increase surface area and induce the formation of nickel particles in desirable forms, such as plates, thus enhancing their catalytic capacity. This study analyzes the potential application of GO and reduced GO as supports for nickel catalysts and investigates how morphologies and structures influence the performance of the dry reforming process of methane. The experimental results aim to identify the most effective catalyst for this application, considering parameters such as H_2 conversion, metal state, dispersion, and particle size.

Keywords: Dry reforming of methane (DRM), Nickel catalysts, Graphene oxide (GO).

Introdução

Nas últimas décadas, o aumento no consumo de energia, impulsionado pelo crescimento populacional e industrialização, alterou o cenário energético global. A dependência de combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural e carvão, para atender a essa demanda crescente tem gerado problemas ambientais significativos devido à emissão de gases de efeito estufa, como metano e CO_2 , que são os principais responsáveis pelas mudanças climáticas recentes. Embora o metano esteja presente em menor quantidade na atmosfera comparado ao CO_2 , ele contribui com cerca de 20% do aquecimento global total. O metano, um componente importante do gás natural, é frequentemente queimado devido às dificuldades de transporte, resultando em desperdício e aumento das emissões de gases de efeito estufa. Para mitigar esses problemas, a captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS) têm sido promovidos globalmente como uma solução para minimizar as emissões de CO_2 . Além disso, é urgente a transição para fontes de energia renováveis para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e seus impactos negativos no clima (Tanksale; Beltramini; Lu, 2010).

Para reduzir as emissões de metano e CO_2 na atmosfera, pesquisas extensivas têm focado na conversão desses gases em produtos valiosos, sendo a produção de gás de síntese uma das opções mais viáveis devido ao seu baixo custo e tecnologia estabelecida (Noor et al., 2013). O gás de síntese, utilizado na produção de combustíveis líquidos e produtos químicos como o metanol e o óleo de Fischer-Tropsch, é produzido principalmente através de processos de reforma, incluindo a reforma a vapor de metano (SRM), oxidação parcial de metano (POM) e reforma seca de metano (DRM). Entre essas, a DRM se destaca por utilizar CO_2 e metano para produzir gás de síntese, contribuindo para a redução de gases de efeito estufa e oferecendo um método econômico e eficiente. A DRM é particularmente promissora, pois produz uma razão H_2/CO adequada para a síntese de produtos químicos oxigenados e hidrocarbonetos mais elevados, além de ser aplicável ao processamento de biogás para produzir combustíveis limpos. Além disso, o gás de síntese gerado pela DRM pode servir como meio de armazenamento de energia solar ou nuclear (Talyan et al., 2007).

As reações catalíticas, como a reforma seca de metano (DRM), geralmente utilizam metais suportados ou óxidos como fase ativa. O mecanismo dessas reações depende da natureza do metal ativo e do material de suporte. A platina (Pt) é comumente utilizada como catalisador devido à sua alta atividade e estabilidade, mas seu alto custo e escassez incentivam a busca por alternativas. O níquel (Ni) é uma alternativa viável, sendo mais abundante e econômico, com boa capacidade catalítica,

especialmente em altas temperaturas. Os catalisadores de Ni/Al₂O₃ são amplamente utilizados e são o padrão comercial devido às suas propriedades catalíticas e viabilidade de produção em larga escala.

O grafeno se demonstra como um material promissor como suporte de catalisador devido à sua alta área superficial teórica (2630 m²/g). As propriedades do grafeno dependem do número de camadas e dos defeitos presentes na rede (Iqbal et al., 2020). Trata-se um material 2D, onde cada carbono está ligado covalentemente a outros três, com hibridização sp² e formando uma rede hexagonal (Shen; Oyadiji, 2020). No entanto, durante a decoração com metal, ele é não reativo devido à baixa interação com o hidróxido metálico que se forma durante a reação de decomposição de precursor (DP). O mesmo ocorre para o grafite puro, onde a ausência de grupos funcionais o torna não reativo para o método DP. Além disso, a baixa área superficial do grafite puro (0,6 m²/g) não o torna muito promissor como suporte de catalisador (Mohan Et Al., 2018). Estudos anteriores de Burattin mostram que a forte interação entre o hidróxido e o suporte parecia ser essencial para iniciar a deposição em sua superfície e para excluir a nucleação na fase líquida a granel. A oxidação do grafite introduz grupos funcionais (hidroxila, carboxila e epóxi) que são esperados para serem os locais de nucleação durante a DP das partículas de Ni. Assim, o óxido de grafeno (GO) se demonstra como um candidato potencial para aplicação como suporte de catalisador.

O GO tem sido utilizado como suporte sólido para diversos estudos de aplicação, incluindo fotocatalise, eletrocatalise, células a combustível e células solares, devido às suas propriedades físicas e químicas excepcionais. O processo de síntese de GO é relativamente simples em condições laboratoriais e barato em comparação com outros suportes sólidos, como nanotubos de carbono (CNTs). Estudos demonstram que nanopartículas de níquel (Ni) sintetizadas sobre um suporte de GO sejam um catalisador promissor para a reforma a seco do metano. É amplamente conhecido que suportes com alta área superficial são desejáveis na catálise heterogênea (Song; Wang; Chang, 2014). No entanto, a área superficial do GO é relativamente baixa (rotineiramente medida em 30–40 m²/g) devido às fortes ligações de hidrogênio que causam associações de folhas estreitas. Sabe-se que o aquecimento do GO em altas temperaturas leva à redução térmica do material através da restauração do caráter de carbono sp² e ao aumento de sua área superficial devido à eliminação de grupos funcionais que induzem fortes ligações de hidrogênio. Além de aumentar a área superficial, espera-se que o tratamento térmico do GO cause a redução do espaçamento entre folhas. Ao mesmo tempo, essa redução do espaço entre camadas é esperada para induzir a formação de partículas de Ni em forma de placa em vez de partículas de Ni em forma de esfera devido à restrição espacial (Wang et al., 2022).

Este trabalho tem como objetivo analisar o potencial de aplicação do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido termicamente (TrGO) como suporte para catalisadores de níquel. Busca-se investigar as morfologias dos suportes de GO e TrGO, comparando-os a partir da conversão de H₂ e outros parâmetros de desempenho dos catalisadores, como quantidade de multicamadas e tamanho de partícula, para determinar a influência desses fatores no desempenho catalítico, além de identificar o catalisador mais promissor entre os estudados para a reforma a seco do metano com base nos resultados experimentais.

Metodologia

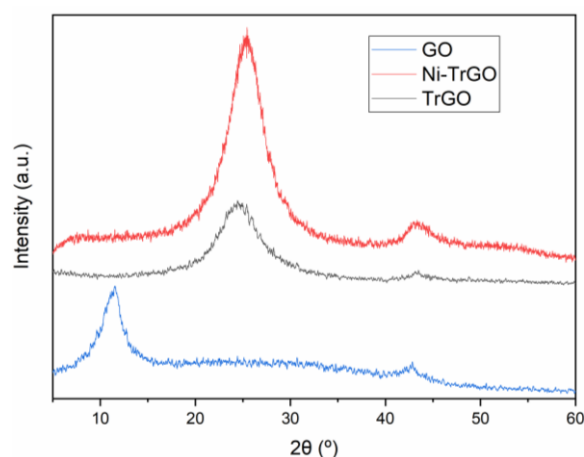
O óxido de grafeno (GO) foi produzido a partir de pó de grafite, utilizando uma mistura de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido fosfórico (H₃PO₄) em proporção 9:1. Após a adição de 0,225 g de grafite à

solução, 1,32 g de permanganato de potássio (KMnO_4) foi lentamente incorporado, com a mistura sendo agitada por 6 horas até se tornar verde escura. Para remover o excesso de KMnO_4 , 0,675 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi adicionado, resultando em uma reação exotérmica. A mistura foi resfriada, tratada com ácido clorídrico (HCl) e água desionizada, e centrifugada a 5000 rpm. O material foi lavado três vezes, seco a 90 °C por 24 horas, obtendo-se o pó de GO, seguido pela síntese de óxido de grafeno reduzido via rota térmica. Para a produção do catalisador de níquel/grafeno (Ni-TrGO), pesou-se 0,1345 g nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 0,11 g de ureia. Em um béquer 100 ml, transferiu-se quantitativamente, os reagentes usando água destilada até o volume de 60 ml e deixou-se em agitação magnética até completa dissolução da ureia. Em seguida, pesou-se 0,5258g de GO e transferiu-se para a solução. Depois da completa homogeneização da solução, levou-se para o banho ultrassônico por 30 min. Após esse processo, a solução foi transferida para um balão de fundo redondo de 200 ml e submetida a aquecimento em banho de óleo a 115 °C por 2,5 h (até formação de sedimento verde). Após a conclusão da reação, a mistura será resfriada à temperatura ambiente e, em seguida, lavado com água deionizada e centrifugado o suficiente para remover íons adsorvidos e excesso de reagentes. O sedimento foi então seco a 120 °C durante a noite. Com as amostras secas, faz-se a calcinação a 400 °C por 3 h sob atmosfera de N_2 (100 ml/min).

Resultados e Discussão

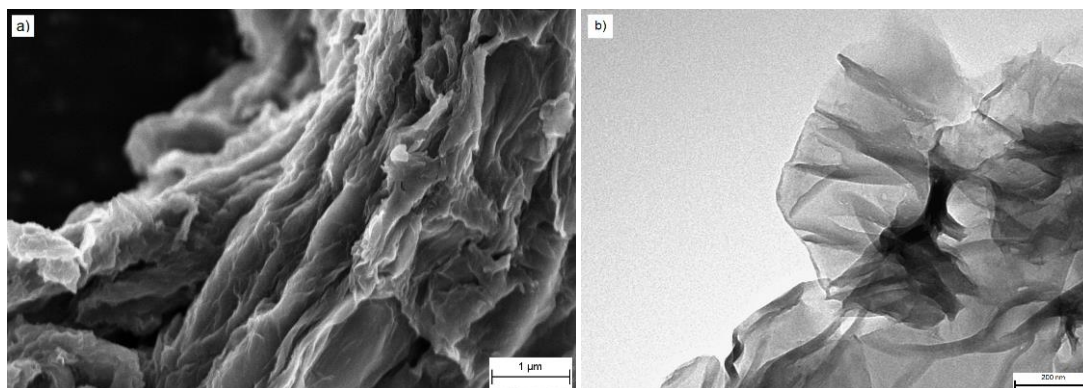
As mudanças estruturais do GO, TrGO e Ni-TrGO foram analisadas por DRX, como mostrado na Figura 1. Para calcular os valores de espaçamento de rede, utilizou-se a Lei de Bragg. Após a oxidação do grafite, o pico do GO está localizado em um ângulo de $2\theta = 11,5^\circ$, com um espaçamento de rede de 0,77 nm, indicando oxidação bem-sucedida com a presença de funcionalidades de oxigênio, que ocupam o plano basal da folha de carbono. Após o início do tratamento térmico, a intensidade do pico de GO torna-se indetectável, já o pico de TrGO exibe alargamento e deslocamento para $2\theta = 24,4^\circ$, com um espaçamento de rede de 0,36 nm. Este deslocamento indica redução bem-sucedida, sugerindo a possível presença residual de grupos orgânicos no plano basal do grafeno, que são removidos à medida que a temperatura de redução aumenta. Aplicando a mesma análise para o catalisador Ni-TrGO, com o pico localizado no ângulo de $2\theta = 25,4^\circ$, com um espaçamento de rede de 0,35 nm, indicando a permanência efetiva da estrutura do grafeno após a calcinação do catalisador.

Figura 1: Padrões DRX comparativos das amostras de GO, TrGO e Ni-TrGO.



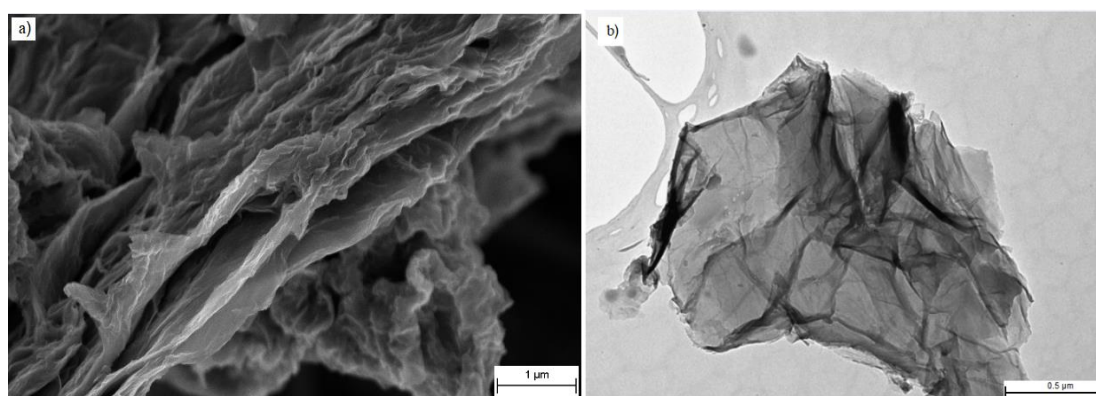
As morfologias das superfícies do GO e TrGO foram analisadas usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET). A amostra de GO exibe uma estrutura em camadas antes do tratamento térmico, como mostrado na Figura 2. As imagens MEV e MET (Figura 2 (a) e (b)) revelam que o GO consiste em multicamadas empilhadas, e o tamanho dessas camadas na imagem MEV se estende além da região observada, indicando a presença de grandes camadas de GO, onde o espessamento favorece os processos de redução. Algumas camadas foram obtidas após dispersão em etanol, e a espessura de uma única camada foi calculada usando resultados de DRX como sendo 0,77 nm. As imagens demonstram o perfil de altura do GO, no qual as multicamadas esfoliadas parecem planas e regularmente empilhadas com uma espessura média de 5,53 nm.

Figura 2: Imagens de (a) MEV e (b) MET do óxido de grafeno (GO).



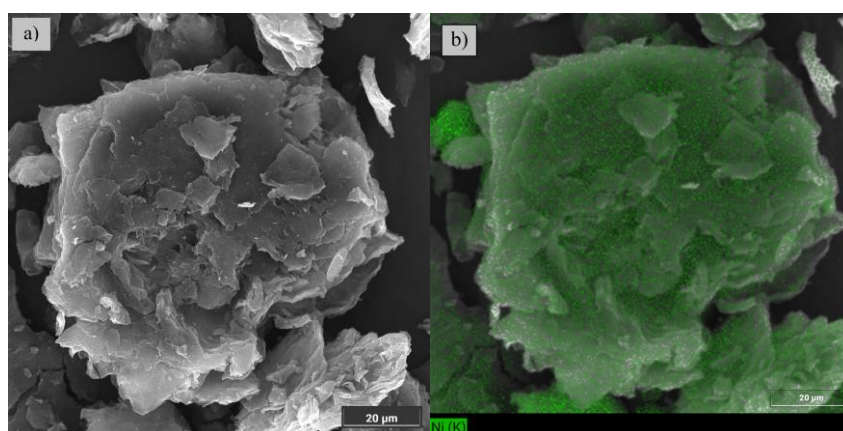
Após a redução do GO, as grandes lamelas começam a inclinar-se gradualmente, o que significa que as camadas começam a se desprender e formar uma estrutura em camadas, o que também indica que são mecanicamente flexíveis. Imagens MEV foram usadas para analisar as bordas da camada de grafeno, revelando que as lamelas de grafeno reduzidas termicamente são menores em tamanho e espessura em comparação com o GO. Esse resultado demonstra a formação de nanoestruturas mais empilhadas, sobrepostas e compactadas, conforme mostrado na Figura 3(a) e (b). Além disso, as imagens retratam camadas finas e enrugadas, formando uma estrutura que lembra folhas de papel amassadas. Essas mudanças podem ocorrer durante a reação térmica e resultam do processo de delaminação do GO em grafeno; quanto maior o tempo de tratamento térmico, mais as camadas são completamente descascadas.

Figura 3: Imagens de (a) MEV e (b) MET do óxido de grafeno reduzido termicamente (TrGO).



O TrGO exibe lamelas com uma estrutura em camadas nas imagens MEV, já nas imagens MET da amostra indica que estrutura enrugada e dobrada devido à quebra da ordem de empilhamento de longo alcance. Com o aumento da temperatura durante a redução, a natureza em camadas se torna desordenada, amassada e mais espessa. A possível explicação é que esse efeito ocorre quando as folhas de GO são reduzidas sob alta temperatura, tornam-se regionalmente hidrofóbicas devido à remoção de funcionalidades de oxigênio. As camadas de TrGO localmente hidrofóbicas tenderão a se agregar durante o empilhamento para reduzir a energia livre, levando à formação de uma morfologia enrugada e dobrada. Além disso, a alta energia de superfície contribui para o aumento do empilhamento entre multicamadas como um mecanismo de estabilidade. Outro fator relevante são as interações de atração de ponta a ponta devido à ligação de hidrogênio entre as funcionalidades de oxigênio restantes, o que pode resultar na agregação e empilhamento de multicamadas de TrGO. Esse comportamento é consistente com observações feitas em DRX.

Figura 4: Imagens de (a) MEV e (b) EDS do catalisador níquel/grafeno (Ni-TrGO).



Os resultados obtidos por MEV e EDS confirmaram a manutenção da estrutura lamelar do grafeno, atuando como suporte para catalisador de níquel no processo de reforma a seco do metano (DRM). As análises demonstram a presença de fases cristalinas de níquel bem definidas e uma distribuição homogênea níquel no suporte de grafeno, indicando uma alta dispersão das partículas catalíticas na superfície dos suportes, como demonstrado na Figura 4 a) e b). A imagem de MEV destaca a morfologia uniforme e a presença de estruturas de alta área superficial, que são fundamentais para aumentar a atividade catalítica. Além disso, a MET mostrou que os suportes de GO e TrGO pode proporcionar uma melhor estabilidade estrutural das partículas de níquel, prevenindo a aglomeração e mantendo a dispersão ao longo do processo. As observações morfológicas e estruturais corroboram a eficiência desses materiais na estabilização das partículas catalíticas e na promoção de reações de DRM mais eficientes, contribuindo para uma conversão eficiente de metano e CO₂ em produtos valiosos, com menor impacto ambiental.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto o óxido de grafeno (GO) quanto o grafeno reduzido termicamente (TrGO) demonstram potenciais de aplicação como suportes para catalisadores de níquel (Ni-TrGO) no processo de reforma a seco do metano (DRM). A alta área superficial desses materiais proporciona uma ampla exposição dos sítios ativos, facilitando uma maior

dispersão das partículas de níquel e, consequentemente, aumentando a atividade catalítica. A presença de defeitos e grupos funcionais no GO é particularmente eficaz na ancoragem das partículas de níquel, prevenindo a sinterização e promovendo uma distribuição homogênea do metal, o que é crucial para a estabilidade e eficiência do catalisador. A texturalidade e porosidade do GO e TrGO contribuíram significativamente para a eficiência do processo catalítico, facilitando o acesso dos reagentes aos sítios ativos e a remoção dos produtos da reação. A estabilidade térmica e química dos suportes de GO e TrGO é confirmada em condições reativas e de alta temperatura, demonstrando que esses materiais mantêm sua integridade estrutural e funcional durante o processo catalítico do Ni-rGO, características essenciais para a eficiência do DRM, promovendo uma solução sustentável e eficaz para a conversão de metano e CO₂ em produtos valiosos, como o gás de síntese, contribuindo para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) pela assistência de pessoal e infraestrutura, bem como ao CNPq, CAPES-Brasil (Código Financeiro 001) e ANP-FAPESP-PRH32.1 pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. D. Pakhare, J. Spivey, A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7813–7837, <https://doi.org/10.1039/c3cs60395d>.
2. Iqbal, A.K.M.A., et al., Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. *Materialia*, 2020. 12: p. 100815.
3. J. Wang, Y. Mao, L.Z. Zhang, Y. Li, W. Liu, Q. Ma, D. Wu, H. Peng, Remarkable basic-metal oxides promoted confinement catalysts for CO₂ reforming, *Fuel* 315 (2022), 123167, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123167>.
4. Khan, M., et al., Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. 3(37): p. 18753-18808.
5. LI, Xianguo. Diversification and localization of energy systems for sustainable development and energy security. *Energy policy*, v. 33, n. 17, p. 2237-2243, 2005.
6. M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, Dry reforming of methane: Influence of process parameters - a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45 (2015) 710–744, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026>.
7. Mohan, V.B., et al., Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 2018. 142: p. 200-220.
8. NOOR, Zainura Zainon et al. An overview for energy recovery from municipal solid wastes (MSW) in Malaysia scenario. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 20, p. 378-384, 2013.
9. Pei, S. and H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2012. 50(9): p. 3210-3228.
10. Rane, A.V., et al., Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites, in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, S. Mohan Bhagyaraj, et al., Editors. 2018, Woodhead Publishing. p. 121-139.
11. Shen, C. and S.O. Oyadiji, The Processing and Analysis of Graphene and the Strength Enhancement Effect of Graphene-based Filler Materials: A Review. *Materials Today Physics*, 2020: p. 100257.
12. Song, J., X. Wang, and C.-T. Chang, Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014. 2014: p. 1-6.
13. TALYAN, Vikash et al. Quantification of methane emission from municipal solid waste disposal in Delhi. *Resources, conservation and recycling*, v. 50, n. 3, p. 240-259, 2007.
14. TANKSALE, Akshat; BELTRAMINI, Jorge Norberto; LU, GaoQing Max. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 166-182, 2010.
15. W. Liu, L. Li, S. Lin, Y. Luo, Z. Bao, Y. Mao, K. Li, D. Wu, H. Peng, Confined Ni-In intermetallic alloy nanocatalyst with excellent coking resistance for methane dry reforming, *J. Energy Chem.* 65 (2021) 34–47, <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2021.05.017>.