



C A P Í T U L O 1 2

REFORMA SECA DE METANO: USO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ÓXIDO DE GRAFENO PARA MITIGAÇÃO DE EMISSÕES NO SETOR DE PETRÓLEO E GÁS

Willian Alber da Silva Farias
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Dulce Maria de Araujo Melo
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Antonio Eduardo Martinelli
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Ângelo Anderson Silva de Oliveira
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo Medeiros
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Jeniffer Bomfim da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

RESUMO: A crescente demanda por combustíveis fósseis no setor de petróleo e gás resulta em emissões significativas de metano e Dióxido de Carbono (CO_2), agravando as mudanças climáticas. Tecnologias como a captura e utilização de carbono (CCUS = *Carbon Capture, Utilization and Storage*) e a transição para fontes de baixo carbono são essenciais para mitigar esses impactos. Nesse contexto, a reforma seca do metano (DRM = *Dry Reforming of Methane*) se destaca como uma alternativa promissora, convertendo metano e CO_2 em gás de síntese, um insumo estratégico para a produção de combustíveis e produtos químicos de maior valor agregado. Este estudo tem como objetivo investigar o uso de óxido de grafeno (GO = *Graphene Oxide*) e GO termicamente reduzido (TrGO) como suportes para catalisadores de níquel, buscando aprimorar a eficiência catalítica do processo. A metodologia envolveu a síntese dos catalisadores via deposição-precipitação, seguida de caracterização estrutural e morfológica por técnicas como DRX, MEV-EDS, FT-IR e BET. Os resultados confirmaram a alta dispersão do níquel nos suportes de grafeno e indicaram uma interação significativa entre as nanopartículas metálicas

e a matriz carbonácea, contribuindo para maior estabilidade térmica e atividade catalítica. Constatase o potencial de aplicação e eficiência dos materiais baseados em grafeno na DRM, na mitigação e pela conversão de gases de efeito estufa em processos industriais, alinhadas às demandas do setor de petróleo e gás.

PALAVRAS-CHAVE: Reforma seca de metano, Catalisador de níquel, Óxido de grafeno.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento do consumo de energia, impulsionado pelo crescimento populacional e pela industrialização, tem desafiado o setor de petróleo e gás, especialmente na etapa de exploração e produção. A dependência de combustíveis fósseis, como petróleo e gás natural, resulta em emissões significativas de gases de efeito estufa, destacando-se o metano e o Dióxido de Carbono (CO_2), principais responsáveis pelas mudanças climáticas. O metano, embora presente em menor quantidade na atmosfera em relação ao CO_2 , possui um impacto expressivo no aquecimento global. No setor de petróleo e gás, seu aproveitamento ainda enfrenta desafios logísticos, levando à prática da queima em flare, que desperdiça recursos e agrava as emissões. Nesse contexto, estratégias como a captura e utilização de carbono emergem como alternativas promissoras para mitigar esses impactos ambientais. Além da captura e utilização de carbono (CCUS = *Carbon Capture, Utilization and Storage*), soluções inovadoras que integram a transição para processos de baixo carbono são essenciais para promover um setor energético mais sustentável e alinhado às exigências ambientais e econômicas atuais (Tanksale; Beltramini; Lu, 2010; Li, 2005).

A conversão de metano e CO_2 em produtos de alto valor agregado tem sido amplamente estudada como uma estratégia para mitigar emissões no setor de petróleo e gás. Entre as tecnologias disponíveis, a produção de gás de síntese se destaca por sua viabilidade econômica e aplicação consolidada na indústria química e energética. Esse gás é essencial para a fabricação de combustíveis líquidos e produtos como metanol e hidrocarbonetos sintéticos, sendo obtido por diferentes processos de reforma, como a reforma a vapor de metano (SRM = *Steam Reforming of Methane*), a oxidação parcial de metano (POM = *Partial Oxidation of Methane*) e a reforma seca de metano. A reforma seca do metano (DRM = *Dry Reforming of Methane*), em particular, apresenta vantagens ambientais e estratégicas, pois permite a conversão direta de metano e CO_2 em gás de síntese, reduzindo emissões e agregando valor a subprodutos da indústria. Além disso, esse processo favorece a obtenção de uma razão H_2/CO ajustada para a síntese de compostos químicos e combustíveis, sendo também uma solução promissora para o aproveitamento energético do biogás (Noor *et al.*, 2013; Pakhare; Spivey, 2014; Usman; Daud; Abbas, 2015).

A eficiência da DRM depende do uso de catalisadores adequados, geralmente compostos por metais suportados em óxidos. O níquel (Ni) tem se destacado como alternativa viável devido ao seu baixo custo e alta atividade catalítica em comparação com metais nobres, como a platina (Pt). Catalisadores baseados em Ni/Al₂O₃ são amplamente utilizados devido à sua estabilidade térmica e viabilidade para aplicações em larga escala, consolidando-se como uma solução eficiente para a transição do setor energético para processos mais sustentáveis (Talyan *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2022).

O grafeno tem se destacado como um suporte promissor para catalisadores devido à sua elevada área superficial teórica, alcançando 2630 m²/g, além de possuir propriedades que variam conforme o número de camadas e a presença de defeitos estruturais. Esse material bidimensional é formado por átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal com hibridização sp², o que lhe confere alta estabilidade e condutividade elétrica. No entanto, a inércia química do grafeno puro dificulta sua interação com hidróxidos metálicos durante processos de deposição, limitando sua eficiência como suporte catalítico. O mesmo ocorre com o grafite puro, cuja baixa área superficial (aproximadamente 0,6 m²/g) e ausência de grupos funcionais reduzem sua capacidade de ancoragem de partículas metálicas. Estudos indicam que a introdução de grupos funcionais — como hidroxila, carboxila e epóxi — através da oxidação do grafite favorece a nucleação e deposição homogênea de nanopartículas metálicas. Dessa forma, o óxido de grafeno se apresenta como uma alternativa viável para suportar catalisadores à base de níquel, uma vez que sua estrutura funcionalizada melhora a interação com precursores metálicos e possibilita uma distribuição mais uniforme das partículas catalíticas na superfície (Iqbal *et al.*, 2020; Shen; Oyadji, 2020; Mohan *et al.*, 2018; Khan *et al.*, 2015).

O óxido de grafeno tem se destacado como suporte para diversos estudos em áreas como fotocatálise, eletrocatalise, células a combustível e células solares, devido às suas notáveis propriedades físicas e químicas. Sua síntese é relativamente simples e de baixo custo quando comparado a outros suportes sólidos, como nanotubos de carbono. Pesquisas indicam que nanopartículas de níquel depositadas sobre GO têm se mostrado eficazes como catalisadores na reforma seca de metano. Suportes com alta área superficial são amplamente desejáveis na catálise heterogênea, e embora o óxido de grafeno apresente uma área superficial relativamente baixa (geralmente entre 30 e 40 m²/g), devido às ligações de hidrogênio entre suas folhas, tratamentos térmicos podem melhorar essas características. O seu aquecimento em altas temperaturas promove a redução térmica do material, restaurando a estrutura de carbono sp² e eliminando grupos funcionais, o que resulta no aumento da área superficial e na diminuição das ligações de hidrogênio que causam a agregação das folhas. Além disso, esse tratamento térmico também reduz o espaçamento entre as camadas de GO, o que pode favorecer a formação de partículas de níquel em forma de placa, ao invés de esféricas, devido à restrição espacial imposta pela estrutura (Song; Wang; Chang, 2014; Wang *et al.*, 2022).

OBJETIVOS

Geral

Avaliar a eficiência catalítica de catalisadores de níquel suportados em óxido de grafeno e GO termicamente reduzido (TrGO) na reforma seca do metano, investigando sua influência na conversão de metano e CO₂ e na estabilidade térmica do sistema.

Específicos

- a. Comparar a dispersão do níquel nos diferentes suportes por meio de análises morfológicas, estruturais e químicas realizadas via DRX e MEV-EDS;
- b. Determinar a presença de grupos funcionais e a interação entre as nanopartículas metálicas e os suportes carbonáceos por espectroscopia FT-IR;
- c. Analisar a área superficial e a porosidade dos materiais são analisadas por BET;
- d. Discutir a influência dos parâmetros elencados e analisados no desempenho catalítico.

METODOLOGIA

O óxido de grafeno 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 (KMnO₄) foi lentamente incorporado, com a mistura sendo agitada por 6 horas até se tornar verde escura. Para remover o excesso de KMnO₄, 0,675 ml de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 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 (TrGO), onde o GO é submetido a um choque térmico próximo de 250°C, causando a retirada abrupta da matéria orgânica presente no material (Iqbal *et al.*, 2020; Shen; Oyadiji, 2020; Mohan *et al.*, 2018; Pei; Cheng, 2012; Rane *et al.*, 2018).

Para a produção do catalisador de níquel/grafeno (Ni-TrGO), pesou-se 0,1345 g nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂ * 6H₂O) e 0,11 g de ureia. Em um bêquer 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, o material resultante foi submetido a

um 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 N₂ (100 ml/min). Formando portanto o catalisador de níquel suportado pelo óxido de grafeno reduzido termicamente (Ni-TrGO) (Guerra *et al.*, 2013).

Toda parte experimental do trabalho foi realizada no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LabTam) que integra o Núcleo de Pesquisa Djalma Ribeiro da Silva (NUPPRAR) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos resultados, busca-se promover o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e sustentáveis para a DRM, contribuindo para a mitigação das emissões de metano e CO₂ no setor de petróleo e gás.

As mudanças estruturais do GO, TrGO e Ni-TrGO foram analisadas utilizando a técnica de Difração de Raios X (DRX), cujos resultados estão apresentados na Figura 1. Para calcular os valores de espaçamento de rede, foi aplicada a Lei de Bragg. No GO, após o processo de oxidação do grafite, observa-se um pico característico localizado em $2\theta = 11,5^\circ$, o que resulta em um espaçamento de rede de 0,77 nm. Esse valor indica uma oxidação eficaz, com a introdução de grupos funcionais de oxigênio no plano basal das folhas de carbono, características típicas do óxido de grafeno. A presença desses grupos é essencial para conferir ao GO suas propriedades físicas e químicas únicas, sendo um fator determinante em diversas aplicações. No entanto, após o tratamento térmico para obtenção do TrGO, o pico relacionado ao GO torna-se indetectável, indicando a redução bem-sucedida do material. O pico do TrGO desloca-se para $2\theta = 24,4^\circ$, o que corresponde a um espaçamento de rede de 0,36 nm, evidenciando a remoção de grupos oxigenados e a recuperação parcial do caráter de grafeno, com a restauração das ligações sp². Esse deslocamento sugere a eliminação progressiva dos grupos funcionais de oxigênio à medida que a temperatura de redução aumenta, resultando em uma estrutura mais compacta e com maior estabilidade. Quando analisado o catalisador Ni-TrGO, o pico da difração de raios X é observado em $2\theta = 25,4^\circ$, com espaçamento de rede de 0,35 nm.

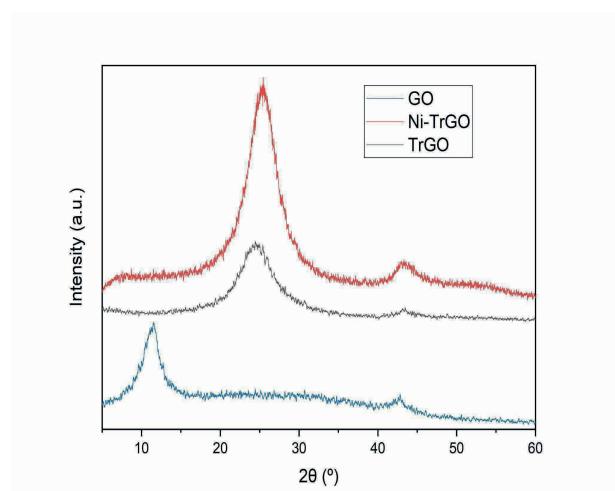


Figura 1 – Gráfico dos padrões DRX comparativos das amostras de GO, TrGO e Ni-TrGO (2025)

Esse valor reflete a preservação da estrutura do grafeno mesmo após a calcinação do catalisador, indicando que o material de suporte, o TrGO, mantém sua integridade estrutural durante o processo de preparação do catalisador. Além disso, o deslocamento sutil do pico em comparação com o TrGO puro sugere uma interação entre as nanopartículas de níquel e o suporte de grafeno, o que pode influenciar a dispersão das partículas de Ni, fator crucial para a atividade catalítica do material. Assim, os resultados de DRX fornecem informações valiosas sobre a estrutura dos materiais, confirmando a eficácia do tratamento térmico na modificação do GO para TrGO e a estabilidade da estrutura do grafeno no catalisador Ni-TrGO.

O método de deposição-precipitação (DP) foi empregado na preparação do catalisador Ni-TrGO. A deposição de um precipitado verde-claro de Ni nas diferentes superfícies de suporte de carbono confirma a formação dos catalisadores de Ni suportados em carbono. A formação bem-sucedida do Ni-TrGO foi confirmada por meio da análise de FT-IR (Figura 2). No espectro, observou-se um pico largo em 1710 cm^{-1} , atribuído à sobreposição da banda de estiramento C=O de grupos carbonílicos, como quinonas e ácidos carboxílicos, além das vibrações de estiramento C=O ligadas por pontes de hidrogênio. Esse pico inclui ainda a sobreposição de um pico em 1579 cm^{-1} , atribuído às vibrações esqueléticas C=C aromáticas do carbono grafítico não oxidado. Um dos principais aspectos observados foi o desaparecimento do pico em 1050 cm^{-1} (vibração de estiramento C–O), o que confirma a eficácia do tratamento térmico na eliminação dos grupos epóxi. Além disso, o pico em 1579 cm^{-1} (carbono

grafítico não oxidado) tornou-se intenso, sugerindo a redução do suporte de GO. Nos espectros do Ni-GO e Ni-TRGO, o pico em 1629 cm^{-1} desapareceu devido à remoção das moléculas de água adsorvidas durante o tratamento térmico. O pico em 1400 cm^{-1} também desapareceu nos espectros de ambos os catalisadores, o que é atribuído à remoção dos grupos OH terciários durante a calcinação. O pico em 1363 cm^{-1} tornou-se mais intenso, atribuído à absorção de flexão do grupo carboxila, indicando possíveis interações entre os grupos carbonila e hidroxila do grafeno com as nanopartículas de níquel, corroborando a existência de interações entre as nanopartículas metálicas e o grafeno.

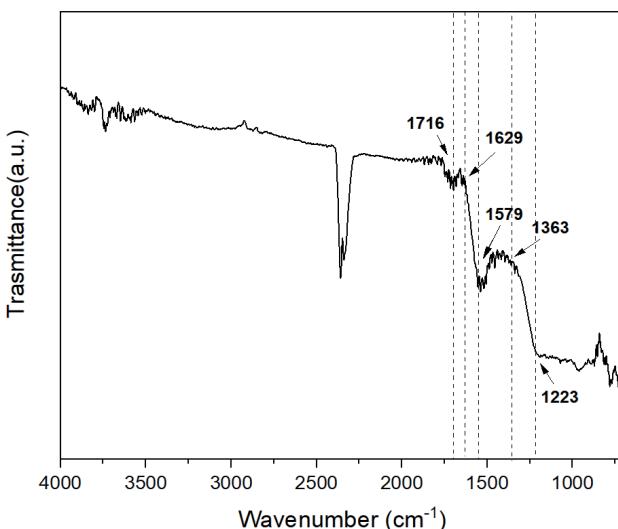


Figura 2 – Gráfico do espectro FT-IR da amostra de Ni-TrGO (2025)

Medições de fisionarção de nitrogênio para análise da área superficial do material preparado foi quantificada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O gráfico representativo de BET apresentado na Figura 3a), demonstrou que a área superficial do catalisador de Ni-rGO é de $100,4961\text{ m}^2/\text{g}$. A área superficial BET mínima necessária para a atividade catalítica na reforma a seco do metano varia conforme a natureza do catalisador, o suporte e as condições de reação, mas estudos indicam que valores acima de $50\text{--}100\text{ m}^2/\text{g}$ favorecem uma boa dispersão do metal ativo e melhor desempenho catalítico. Catalisadores suportados em óxidos metálicos, como Al_2O_3 , SiO_2 e CeO_2 , frequentemente apresentam BET acima de $100\text{ m}^2/\text{g}$, o que reduz a formação de coque. Já o grafeno e o óxido de grafeno reduzido (TrGO), mesmo com áreas superficiais menores ($\sim 30\text{--}50\text{ m}^2/\text{g}$), podem ser eficazes devido à forte interação metal-suporte.

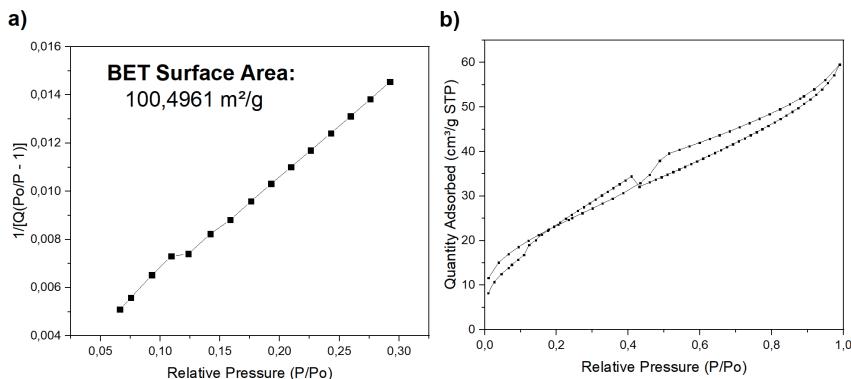


Figura 3 – Gráficos dos resultados BET da amostra de Ni-TrGO (2025)

Na Figuras 3b) observa-se o gráfico linear da isoterma de adsorção do híbrido Ni-TrGO. O volume de poros de adsorção do catalisador foi calculado a partir da isoterma BJH, resultando em $0,0837 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esse valor sugere uma estrutura porosa relativamente baixa, o que pode influenciar a dispersão do níquel sobre o suporte e, consequentemente, o desempenho catalítico do material na reforma a seco do metano. A presença de mesoporos pode ser inferida a partir da técnica de adsorção de nitrogênio, uma vez que esses poros desempenham um papel crucial na difusão dos reagentes e na acessibilidade dos sítios ativos. No entanto, a redução térmica do óxido de grafeno pode ter impactado a estrutura do material, levando a uma diminuição na quantidade de poros acessíveis, possivelmente devido ao rearranjo das folhas de grafeno ou à deposição de nanopartículas de níquel nos espaços interlamelares. Apesar da porosidade relativamente baixa, a interação entre as nanopartículas de níquel e o grafeno reduzido pode compensar essa limitação, promovendo boa dispersão metálica e estabilidade térmica, características essenciais para aplicações catalíticas.

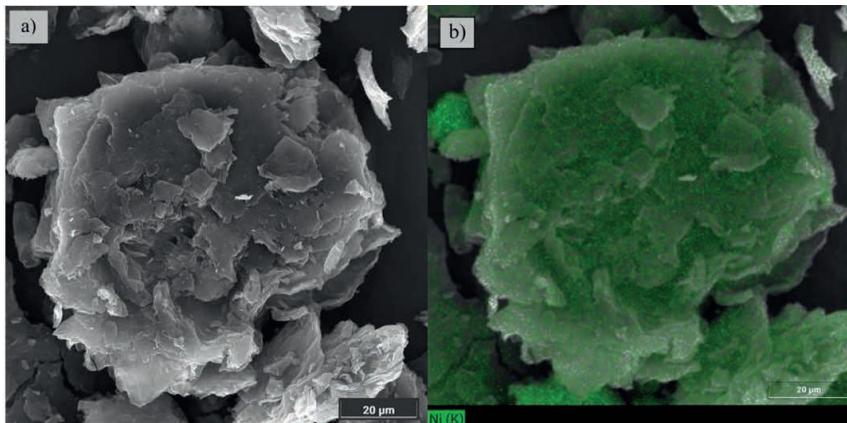


Figura 4 – Imagens de (a) MEV e (b) EDS do catalisador níquel/grafeno (Ni-TrGO) (2025)

A morfologia da superfície foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e utilizou-se o Detector de Energia Dispersiva (EDS) para determinação da composição química da amostra. Os resultados obtidos confirmaram a manutenção da estrutura lamelar do grafeno após o tratamento térmico, 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, o resultado mostrou que os suportes de GO e TrGO podem 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 experimentais obtidos, este trabalho demonstrou que o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido termicamente são materiais promissores como suportes para catalisadores de níquel na reforma a seco do metano. A análise de DRX confirmou a oxidação bem-sucedida do grafeno, com a formação de grupos funcionais que facilitam a interação com o níquel durante a decoração

do suporte. A redução térmica do GO resultou em um aumento significativo na área superficial, com a remoção de grupos funcionais e a formação de TrGO, que favoreceu a redução da estrutura de grafeno e a modificação da morfologia das partículas de níquel.

A análise de FT-IR reforçou as evidências de uma modificação bem-sucedida do GO para TrGO, destacando a eliminação de grupos epóxi e a redução do GO, o que favorece a interação entre as nanopartículas de níquel e o suporte. O desaparecimento dos picos associados aos grupos epóxi e a intensificação do pico relacionado ao carbono graftítico não oxidado indicam que o tratamento térmico promoveu a formação de um suporte mais adequado para as reações catalíticas. Além disso, as interações entre os grupos carbonila e hidroxila do grafeno e as nanopartículas de níquel, indicadas pelo aumento da intensidade do pico em 1363 cm^{-1} , sugerem que o Ni-TrGO pode apresentar uma boa estabilidade e eficiência nas reações de reforma a seco do metano.

A análise de BET e volume de poros indicou que o Ni-TrGO possui uma área superficial de $100,496\text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de poros de $0,0837\text{ cm}^3/\text{g}$, sugerindo a presença de mesoporos. Esses resultados indicam que a estrutura porosa do Ni-TrGO pode contribuir para a dispersão das nanopartículas de níquel, facilitando a difusão dos reagentes durante a reforma do metano. A presença de mesoporos, embora não excessiva, pode melhorar a acessibilidade dos sítios ativos e a eficiência catalítica, tornando o Ni-TrGO um candidato interessante para processos catalíticos.

As análises de MEV e EDS confirmaram a manutenção da estrutura lamelar do grafeno após o tratamento térmico, mostrando uma distribuição homogênea de níquel na superfície do grafeno. A alta dispersão das partículas catalíticas é um ponto positivo, pois pode aumentar a atividade catalítica do sistema, prevenindo a aglomeração das partículas de níquel e mantendo a estabilidade estrutural durante o processo. Além disso, a morfologia de alta área superficial observada nas imagens de MEV é crucial para a melhoria da eficiência nas reações de DRM, o que contribui para uma conversão mais eficaz do metano e CO₂ em produtos valiosos.

Os resultados indicam que o Ni-TrGO apresenta boas características estruturais e catalíticas, com potencial para ser utilizado em reações de reforma a seco do metano. A combinação de alto área superficial, boa dispersão das nanopartículas de níquel e presença de mesoporos sugere que este material pode ser eficiente e estável em condições reacionais, contribuindo para a busca de alternativas sustentáveis e eficientes no setor energético.