



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
**MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS**  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº BR 132023023268-9

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede o presente CERTIFICADO DE ADIÇÃO DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular propriedade do aperfeiçoamento ou desenvolvimento introduzido na invenção patenteada, conforme discriminado neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dele decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** BR 132023023268-9

**(22) Data do Depósito:** 07/11/2023

**(61) Pedido Principal:** BR 102018074753-3 de 29/11/2018

**(43) Data da Publicação Nacional:** 24/06/2025

**(51) Classificação Internacional:** B01J 19/08; H05H 1/42; C01B 3/34; C01B 32/184; H05H 1/34.

**(52) Classificação CPC:** B01J 19/088; H05H 1/42; C01B 3/342; B01J 2219/0809; B01J 2219/0841; B01J 2219/0875; B01J 2219/0898; C01B 32/184; H05H 1/34.

**(54) Título:** REATORES A PLASMA PARA A PRODUÇÃO DE GRAFENO SINTÉTICO E GÁS DE SÍNTESE ACOPLADOS A ALTO-FORNO SIDERÚRGICO E MÉTODO DE PRODUÇÃO DE GRAFENO SINTÉTICO E GÁS DE SÍNTESE EM LARGA ESCALA

**(73) Titular:** PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, Pessoa Jurídica. CGC/CPF: 33000167000101. Endereço: AV. REPÚBLICA DO CHILE, N.65, CENTRO, RIO DE JANEIRO, RJ, BRASIL (BR), 20031912, Brasileira; UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 32479123000143. Endereço: AVENIDA FERNANDO FERRARI, Nº 514, CAMPUS UNIVERSITÁRIO, GOIABEIRAS, VITÓRIA, ES, BRASIL(BR), 29075-910, Brasileira

**(72) Inventor:** AURELIO REIS DA COSTA LABANCA; ALFREDO GONÇALVES DA CUNHA.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 29/11/2018, observadas as condições legais

**Expedida em:** 06/01/2026

Assinado digitalmente por:  
**Gisela Aparecida Silva Nogueira**  
Diretora de Patentes Substituta

**REATORES A PLASMA PARA A PRODUÇÃO DE GRAFENO  
SINTÉTICO E GÁS DE SÍNTESE ACOPLADOS A ALTO-FORNO  
SIDERÚRGICO E MÉTODO DE PRODUÇÃO DE GRAFENO  
SINTÉTICO E GÁS DE SÍNTESE EM LARGA ESCALA**

(Certificado de adição do BR 10 2018 074753 3, depositado em  
29/11/2018)

**CAMPO DO PRESENTE CERTIFICADO DE ADIÇÃO**

[001] O presente certificado de invenção refere-se a um processo e reator de produção de gás de síntese, grafeno sintético assim como nanotubos de carbono em larga escala. Mais especificamente, o presente certificado de invenção sugere um reator a plasma usando anodo segmentado e dióxido de carbono e um processo de reforma que utilize este reator para a produção de gás de síntese com alto poder calorífico, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido assim como nanotubos de carbono em larga escala. O reator do presente certificado de adição pode ser acoplado diretamente ao alto-forno siderúrgico fornecendo, assim, gases redutores e energia térmica, podendo ainda fornecer carbono em pó de alta pureza, a um processo de redução de minério de ferro.

[002] O presente certificado de adição pode ser aplicado na indústria química ou de combustíveis sintéticos a partir dos gases CO e H<sub>2</sub> gerados, bem como em unidades geradoras de hidrogênio, com aproveitamento do CO e do calor sensível do processo integrado. Encontra aplicação ainda no uso de CO e H<sub>2</sub> na redução do minério de ferro em fornos siderúrgicos. O certificado de invenção também tem aplicação na formação de grafeno e outros nanomateriais de carbono, como óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno, produtos considerados de maior valor agregado.

[003] Portanto, o certificado de adição encontra aplicação nas áreas de combustíveis, tecnologias de refino, siderurgia, conversão de biomassa,

produção de nanomateriais de carbono e energia renovável.

### FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

[004] O hidrogênio e os gases ricos em hidrogênio, chamados de gás de síntese, são produzidos em larga escala para uso na indústria do refino, na produção de amônia, metanol, hidrocarbonetos líquidos a partir do processo de “Fischer-Tropsch”, em diversos processos petroquímicos e em processos de hidrogenação de solventes, parafinas e produtos usados no ramo alimentício. Para a sua obtenção, alguns processos de reforma de hidrocarbonetos podem ser utilizados, como, por exemplo, a reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica ou reforma seca. Atualmente, o processo de reforma a vapor de gás natural (metano e/ou outros hidrocarbonetos leves) é o método mais utilizado para a produção de hidrogênio em escala industrial.

[005] Entretanto, tais processos apresentam parâmetros que podem encarecer ou prejudicar o processo, tal como a necessidade de compra e/ou fabricação, regeneração, reposição e descarte de catalisadores adequados a cada processo de reforma, bem como o uso de água (no caso de reforma a vapor), ou de oxigênio (no caso de reforma autotérmica, oxidação parcial ou ainda na gaseificação de hidrocarbonetos pesados). Alguns processos, neste último caso, usam o ar atmosférico como fonte de oxigênio, gerando gás de síntese de baixo poder calorífico, em vista do alto teor de nitrogênio presente no ar. Por outro lado, apesar de produzir gás de síntese de médio poder calorífico, a utilização de oxigênio puro oneraria ainda mais o processo, devido à necessidade de uma unidade separadora de ar para suprimento de oxigênio ao processo.

[006] Desta forma, faz-se necessário encontrar processos de produção de gás de síntese através de reforma de biogás, que é uma mistura gasosa formada principalmente pelo metano (biometano) e o dióxido de

carbono, e/ou biometano e/ou gás natural (e/ou de outros hidrocarbonetos leves) que possam ser realizados a seco, sem a utilização de gases diluentes, ou ainda sem a utilização de unidades separadoras de ar para fornecimento de oxigênio na geração de gás de síntese de médio poder calorífico e sem o uso de catalisadores na reforma.

[007] O atual estado da técnica para processos químicos no refino de petróleo, incluindo processos de reforma para produção de  $H_2$ , é o uso de diferentes tipos de reatores de combustão, ou seja, reatores aquecidos pela queima de combustível (principalmente gás natural). Dentro desses reatores, tubos contendo catalisadores realizam as reações químicas desejadas. Basicamente, o calor para a reação é primeiro transferido por radiação do combustível em combustão para as paredes externas dos tubos, depois o calor atravessa as paredes dos tubos por condução e, finalmente, atinge a superfície dos catalisadores localizados em suportes geralmente feitos de alumina, que são maus condutores térmicos. Portanto, os reatores a combustão são baseados em um mecanismo de transferência de calor de baixa eficiência. Além disso, as altas temperaturas exigem materiais de tubo resistentes à tensão, aumentando os custos de manutenção. Reatores eletrificados podem fornecer calor aos sistemas catalíticos de maneira uniforme, evitando pontos quentes térmicos ou grandes gradientes de temperatura da fonte de calor em direção ao catalisador.

[008] Adicionalmente, a utilização de energias renováveis em vez da queima de combustíveis fósseis para fornecer a energia necessária para a realização de reações químicas pode ajudar a atingir as metas de redução de  $CO_2$ . A transferência de energia térmica em reatores eletrificados pode ser realizada por diversos métodos, tais como: aquecimento assistido por micro-ondas, aquecimento ôhmico ou Joule, aquecimento por indução e plasma. A maioria destas abordagens requer a presença de catalisadores para realizar as reações desejadas. Os reatores térmicos a plasma podem dispensar o uso de

catalisadores e tubos, reduzindo custos de operação e manutenção, além de reduzirem sobremaneira as perdas térmicas devido ao contato direto entre os reagentes e a fonte de calor (tocha de plasma).

[009] O plasma térmico industrial é um gás quase totalmente ionizado e ocorre em pressões iguais ou ligeiramente superiores a 1 atm (101,4 kPa), a densidade de elétrons é muito alta, proporcionando grande incidência de processos de colisões entre as partículas existentes na região do plasma de alta intensidade, propiciando o que é conhecido como Equilíbrio Termodinâmico Local (LTE), quando as temperaturas cinéticas do elétron e do gás são iguais. Devido principalmente as elevadíssimas temperaturas dos plasmas térmicos, além da grande incidência de processos de colisões entre as partículas na região do plasma, é possível obter altas taxas de conversão química sem a utilização de catalisadores. Cabe ressaltar que quando um dos gases reagentes é utilizado como gás de plasma é possível obter elevada seletividade na reação desejada.

[0010] Portanto, os processos a plasma figuram como uma alternativa viável para a geração de gás de síntese da mais alta qualidade e grafeno sintético assim como nanotubos de carbono em larga escala. O objetivo básico dos reatores de arco elétrico na região do arco térmico, conhecido também como plasma térmico, é a transformação eficaz da energia elétrica em energia térmica, o que viabiliza o processo de reforma sem o uso de catalisadores.

[0011] Considerando o estado da técnica atual, foi desenvolvido uma tecnologia, utilizando o reator a plasma do presente certificado de invenção, que além de gerar gases de síntese praticamente puros ( $H_2$  e  $CO$ ), pode produzir nanomateriais-carbonosos, semelhantes ao da pirólise a plasma. Porém, em quantidades relativamente menores, por exemplo, é possível obter um rendimento de 10% na conversão da matéria-prima (hidrocarbonetos leves ou gás natural ou biogás ou biometano) em materiais

carbonosos. Por ser em quantidades relativamente menores, permite maior controle do processo visando a formação de materiais carbonosos nanoestruturados. Neste caso, óxido de grafeno e/ou óxido de grafeno reduzido devido à presença de oxigênio atômico do plasma térmico de  $\text{CO}_2$  em uma situação que fornece radicais  $\text{C}_2$ . O reator de plasma térmico de  $\text{CO}_2$  economicamente utiliza  $\text{CO}_2$  como gás de plasma, enquanto a pirólise de plasma térmico de hidrogênio precisa de uma reserva de  $\text{H}_2$  para iniciar o processo e, então, uma retroalimentação de parte do gás hidrogênio produzido.

[0012] Tanto o óxido de grafeno quanto o óxido de grafeno reduzido foram desenvolvidos para serem derivados valiosos de materiais à base de grafeno. A razão atômica C/O é significativamente maior em estruturas óxido de grafeno reduzido que se aproximam de teor de oxigênio quase zero. Métodos químicos, térmicos, micro-ondas e fotorredução são as abordagens mais utilizadas para obtenção de estruturas óxido de grafeno reduzido a partir do óxido de grafeno. Devido ao calor disponível no processo do certificado de invenção pode ocorrer redução térmica do óxido de grafeno.

[0013] Para produção de nanotubos de carbono, modificações pontuais no sistema do reator a plasma, aqui revelado, tais como o uso de catalisadores e/ou superfície interna rugosa foram introduzidas, sendo essas modificações adequadas a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono.

[0014] O reator a plasma do presente certificado de adição pode ainda ser acoplado diretamente ao alto-forno siderúrgico, fornecendo gases redutores e energia térmica, podendo ainda fornecer carbono em pó de alta pureza ao processo de redução de minério de ferro, reduzindo assim as emissões de  $\text{CO}_2$  na fabricação de aços.

[0015] Deste modo, não há relatos no estado da técnica que antecipem um reator movido a plasma de dióxido de carbono utilizando

anodo segmentado e interligado diretamente ao alto-forno siderúrgico de modo a propiciar energia térmica ao processo de redução do minério de ferro, propiciar os gases produtos do processo ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) como gases redutores do minério de ferro, além da possibilidade da injeção de carbono pulverizado, e reduzindo assim a emissão de gases do efeito estufa na indústria siderúrgica. Além do mais, não é descrito no estado da técnica um processo de reforma que utilize este reator para a produção de gás de síntese com alto poder calorífico, grafeno sintético com elevada capacidade produtiva e nanotubos de carbono em larga escala.

#### SUMÁRIO DO PRESENTE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

[0016] O presente certificado de adição está relacionado à produção de gás de síntese com alto poder calorífico, grafeno sintético com elevada capacidade produtiva e nanotubos de carbono em larga escala através de um reator de plasma de dióxido de carbono usando um anodo segmentado e que pode ainda ser acoplado a um alto-forno siderúrgico.

[0017] Um primeiro objetivo do presente certificado de adição é desenvolver o reator a plasma de dióxido de carbono para processamento do biogás e/ou biometano e/ou gás natural e/ou hidrocarbonetos leves com tocha de plasma que não necessite do uso de gás de proteção ao catodo (gás de blindagem). O reator a plasma usa anodo segmentado de modo a permitir o aumento no comprimento do arco e conseqüentemente o aumento na potência do jato de plasma.

[0018] Um segundo objetivo do presente certificado de adição é acoplar o reator a plasma diretamente ao alto-forno siderúrgico de modo a propiciar os gases produtos do processo ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) como gases redutores do minério de ferro e reduzir, assim, a emissão de gases do efeito estufa (GEE) na indústria siderúrgica.

[0019] Um terceiro objetivo do presente certificado de adição é

desenvolver um processo de reforma que utilize um reator a plasma para a produção de gás de síntese a partir do biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou hidrocarbonetos leves na produção em larga escala do grafeno sintético a partir da redução térmica, mediante calor do próprio processo, do óxido de grafeno produzido no objeto do certificado de invenção.

[0020] Um quarto objetivo do presente certificado de adição é desenvolver um processo de reforma que utilize um reator a plasma para a produção de nanotubos de carbono em larga escala a partir do biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou hidrocarbonetos leves mediante pequenas modificações no reator a plasma, tal como introdução de catalisadores e/ou superfície interna rugosa.

[0021] De forma a alcançar os objetivos acima descritos, o presente certificado de invenção propõe um reator movido a plasma de dióxido de carbono usando anodo segmentado e tocha contendo catodo de zircônio, bem como um processo de reforma a seco utilizando este reator. Em outra modalidade, um ou mais reatores a plasma estão acoplados a um alto-forno siderúrgico reduzindo assim a emissão dos gases do efeito estufa na indústria siderúrgica.

[0022] Esses objetivos e demais vantagens do presente certificado de adição ficarão mais evidentes a partir da descrição que se segue e dos desenhos anexos.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0023] A descrição detalhada apresentada adiante faz referência às figuras anexas, as quais:

[0024] A Figura 1 representa a tocha de arco elétrico utilizada, de acordo com o presente certificado de adição, onde são representados os seguintes elementos constitutivos: catodo (a), anodo (b), tubo para a passagem do gás (c), câmara de entrada do gás (d), sistema de estabilização



do arco (e), sistema de rotação do arco (f) e sistema de refrigeração dos eletrodos (g).

[0025] A Figura 2 representa as dimensões internas de um exemplo da tocha de plasma, de acordo com o presente certificado de adição, onde são representados os seguintes elementos constitutivos: catodo (a), anodo (b), tubo para a passagem do gás (c), câmara de entrada do gás (d) e sistema de rotação do arco (f).

[0026] A Figura 3 representa um esquema do acoplamento de reatores a plasma ao alto-forno siderúrgico de acordo com o presente certificado de adição, onde são representados os seguintes elementos constitutivos: (1) saída de gás e poeira; (2) alimentação: minério de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e fundentes; (3) alto-forno siderúrgico; (4)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (5) reator a plasma de  $\text{CO}_2$ ; (6) saída da escória; (7) saída do ferro-fundido e (8) Fonte de potência.

[0027] As Figuras 4A e 4B ilustram uma representação esquemática do anodo segmentado conduzindo o arco elétrico de um regime auto estabelecido para um regime com comprimento pré-estabelecido, sendo (a) arco no primeiro anodo no regime auto estabelecido e (b) arco no terceiro anodo no regime com comprimento pré-estabelecido.

[0028] A Figura 5 representa a ilustração do reator a plasma com uso de catalisadores para a produção de nanotubos de carbono.

[0029] A Figura 6 ilustra a representação de um (a) grafeno, (b) nanotubos de parede única e (c) nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

[0030] A Figura 7 representa um gráfico com as vazões de saída para os diversos gases resultantes da reação do GNV (Gás Natural de uso Veicular) com um plasma de  $\text{CO}_2$  no teste HZR11, onde, principalmente, se manteve fixa a vazão de  $\text{CO}_2$  e se variou a vazão de GNV.

[0031] A Figura 8 representa um gráfico da seletividade em termos da fração molar para os produtos da reforma a seco no teste HZR11, onde,

se manteve fixa a vazão de CO<sub>2</sub> e se variou a vazão de GNV.

[0032] A Figura 9 representa um gráfico com as vazões de saída para os diversos gases resultantes do teste HZR13, onde se fixou a corrente do arco elétrico, a vazão do CO<sub>2</sub> e se variou a vazão do GNV.

[0033] A Figura 10 representa um gráfico com os resultados da conversão de GNV em H<sub>2</sub> e abatimento de CO<sub>2</sub> do gás inicial, que faz referência a formação de carbono em fase sólida e que foi extraído do GNV, para o teste HZR13, onde se fixou a corrente do arco elétrico, a vazão do CO<sub>2</sub> e se variou a vazão do GNV.

[0034] A Figura 11 representa um gráfico com os resultados dos rendimentos energéticos para o H<sub>2</sub>, CO e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> do teste HZR13, onde se fixou a corrente do arco elétrico, a vazão do CO<sub>2</sub> e se variou a vazão do GNV.

[0035] A Figura 12 representa um gráfico da seletividade para os produtos da reforma no teste HZR13, onde se fixou a corrente do arco elétrico, a vazão do CO<sub>2</sub> e se variou a vazão do GNV.

[0036] A Figura 13 representa um gráfico com o consumo elétrico, energia elétrica consumida no plasma por mol de H<sub>2</sub> e CO gerados no teste HZR13, onde se fixou a corrente do arco elétrico e a vazão do CO<sub>2</sub>, variando-se a vazão do GNV.

[0037] A Figura 14 representa um gráfico da conversão percentual dos reagentes (GNV e CO<sub>2</sub>) em CO, H<sub>2</sub> e carbono para o teste HZR13, onde se fixou a corrente do arco elétrico a vazão do CO<sub>2</sub>, variando-se a vazão do GNV.

[0038] A Figura 15 representa um gráfico com as vazões de saída para os diversos gases resultantes da reação do GNV com um plasma de CO<sub>2</sub> no teste HZR13, onde se fixou as vazões do GNV e CO<sub>2</sub> e se variou a corrente do plasma.

[0039] A Figura 16 representa um Gráfico com os resultados da conversão de GNV em H<sub>2</sub> e abatimento de CO<sub>2</sub> no teste HZR13, que faz

referência a formação de carbono em fase sólida e que foi extraído do GNV, onde se fixou as vazões do GNV e CO<sub>2</sub> e se variou a corrente do plasma.

[0040] A Figura 17 representa um gráfico com os resultados dos rendimentos energéticos para o H<sub>2</sub>, CO e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> do para o teste HZR13, onde se fixou as vazões do GNV e CO<sub>2</sub> e se variou a corrente do plasma.

[0041] A Figura 18 representa um gráfico da seletividade em termos da fração molar para os produtos no teste HZR13, onde se fixou as vazões do GNV e CO<sub>2</sub> e se variou a corrente do plasma.

[0042] A Figura 19 representa um gráfico com o consumo elétrico, energia elétrica consumida no plasma por mol de H<sub>2</sub>, de CO e de carbono gerados no teste HZR13, onde se fixou as vazões do GNV e CO<sub>2</sub> e se variou a corrente do plasma.

[0043] A Figura 20 representa um gráfico da conversão percentual dos reagentes em CO, H<sub>2</sub> e carbono para teste HZR13, onde se fixou as vazões do GNV e CO<sub>2</sub> e se variou a corrente do plasma.

[0044] A Figura 21 representa um gráfico da análise termogravimétrica das amostras D e M.

[0045] A Figura 22 representa um gráfico do espectro Raman das amostras M (HZR 13M) e R (HZR 13R) retiradas de dentro do reator.

[0046] As Figuras 23 a 25 mostram as micrografias eletrônicas de transmissão (TEM) das amostras D e M.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DO PRESENTE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

[0047] O presente certificado de adição refere-se a um reator movido a plasma de dióxido de carbono, anodo segmentado e tocha de plasma contendo eletrodos para processamento do biometano, biogás, gás natural e/ou hidrocarbonetos leves. A configuração inventiva do presente certificado de adição compreende uma fonte de potência interligada à rede de

eletricidade fornecendo energia elétrica ao processo através dos eletrodos do certificado de invenção, o dióxido de carbono é usado como gás de plasma, sendo injetado na região do catodo (a) e o biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou metano e/ou hidrocarbonetos leves injetados próximo à saída do anodo (b) do reator de plasma (Figura 1), que contém diferentes câmaras para a entrada dos gases reagentes (d). O modo como os gases são introduzidos no reator e as diferentes câmaras de entrada (em número a depender da potência do plasma) garantem a alta taxa de conversão dos gases reagentes,  $\text{CO}_2$  e hidrocarboneto(s) leve(s) em seus produtos, tais como grafeno sintético (óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno), hidrogênio e monóxido de carbono e nanotubos de carbono. Em uma das modalidades do presente certificado de adição, o referido reator está acoplado diretamente ao alto-forno siderúrgico. Adicionalmente, um ou mais reatores a plasma estão acoplados a um alto-forno siderúrgico, mais especificamente, 1 a 48 reatores a plasma estão acoplados a um alto-forno siderúrgico. Cabe ressaltar que o reator só está acoplado quando usado em um processo siderúrgico, ou seja, o reator a plasma do certificado de invenção não está acoplado em outras aplicações.

[0048] A configuração proposta para o reator a plasma inventivo na produção de gás de síntese e grafeno sintético elimina a necessidade de gás de proteção do catodo (gás de blindagem), gerando assim gás de síntese com maior teor de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , do mais alto poder calorífico dentre todas as tecnologias de geração de gás de síntese, pode também produzir grafeno sintético ou nanotubos de carbono com alta capacidade produtiva. As proporções entre o  $\text{CO}$  e o  $\text{H}_2$  podem ser controladas mediante as proporções dos gases reagentes (biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou outros hidrocarbonetos leves e o  $\text{CO}_2$ ) e mediante a introdução adicional da reação de Shift do  $\text{CO}$  produzido, aumentando-se assim a quantidade de  $\text{H}_2$ .

[0049] Devido ao conjunto de características na produção de gás de

síntese assim como grafeno sintético do presente certificado de adição, ou seja, o efeito térmico e catalítico propiciado pelo arco de plasma gerado, configuração e tipos de materiais usados nos eletrodos, a geometria da tocha de plasma, a forma de injeção dos gases, a variação da potência da tocha de plasma, a variação dos gases e também das proporções entre os gases utilizados, a necessidade de catalisadores na reação, bem como de água na geração do gás hidrogênio, é eliminada. O uso do CO<sub>2</sub> como gás do plasma resolve problemas na manutenção da descarga plasmática e dificuldades técnicas-operacionais na fonte de potência, eliminando também a necessidade de se gerar o gás do plasma, para então, usá-lo no próprio processo, como no caso do uso do hidrogênio como gás do plasma. Ademais, o CO<sub>2</sub>, gás industrial e de processo, de fácil obtenção, tem a vantagem de ser não contaminante ou diluente do gás de síntese gerado, pois é convertido em CO, além de ser de ionização mais simples do que o gás hidrogênio.

[0050] O acoplamento de reatores a plasma de CO<sub>2</sub> para produção de gás de síntese a um alto-forno siderúrgico, conforme ilustrado na Figura 3, é capaz de fornecer H<sub>2</sub>, CO e energia térmica ao processo de redução do minério de ferro, também é capaz de fornecer carbono em pó de alta pureza para o processo no alto-forno. O processo de produção de ferro-gusa pode se valer do uso de carvão vegetal ao invés do coque mineral, sendo que ambos atuam como fornecedores de carbono na formação do ferro fundido, permeabilizadores, pois permitem o fluxo de gases quentes para cima e o fluxo de ferro e escória líquidos para baixo do forno, e agentes estruturais da carga. Desta forma, o uso de reator(es) a plasma acoplado(s) ao alto-forno siderúrgico é capaz de substituir parte do coque mineral ou do carvão vegetal resultando na redução dos impactos ambientais associados à indústria siderúrgica e, conseqüentemente, gera um processo mais ecológico.

[0051] O uso do hidrogênio como agente redutor do minério de ferro por si só é muito importante na redução de CO<sub>2</sub>, pois seu uso como agente

reductor contribui na emissão da molécula de H<sub>2</sub>O, conforme reação descrita na Equação 1, ao invés da emissão do gás CO<sub>2</sub>, conforme reação descrita na Equação 2, que faz uso do CO como agente reductor.



[0052] Portanto, o uso do CO proveniente do processo do presente certificado de invenção pode eliminar a necessidade da carga fóssil atualmente usada para o acionamento do alto-forno, pois no processo tradicional dos altos-fornos, o oxigênio do ar quente reage com o antracito (tipo de carvão) ou coque mineral gerando o CO, que por sua vez serve para retirar o oxigênio do óxido de ferro, conforme Equação (2). O gás hidrogênio empregado como agente reductor apresenta taxa de redução dos óxidos de ferro ao menos três vezes maior se comparando ao CO, portanto, a presença de hidrogênio gasoso aumenta a produtividade de ferro primário de um reator metalúrgico que utilize apenas CO como agente reductor. Além disso, o acoplamento do(s) reator(es) a plasma ao alto-forno possibilita a injeção de carbono em pó de alta pureza no alto-forno que pode ajudar na substituição, mesmo que parcial, do coque (mineral ou vegetal) necessário para a produção do ferro-gusa.

[0053] Com a utilização do(s) reator(es) a plasma do presente certificado de adição acoplado(s) ao alto-forno siderúrgico, não só o uso de antracito ou coque mineral poderá ser eliminado como dois agentes para a redução (CO e H<sub>2</sub>) do óxido de ferro serão fornecidos através do processo de reforma aqui descrita. Desse modo, essa configuração de acoplamento possibilita a produção de ferro fundido por um processo verde, quando o gás de síntese usado for obtido de matéria-prima renovável (biogás ou biometano e CO<sub>2</sub> biogênico) e quando o coque vegetal for utilizado como permeabilizador, agente estrutural da carga e fornecedor de carbono.

[0054] Essa configuração de acoplamento também elimina o uso do ar no processo de produção do ferro-gusa (ferro fundido) mediante o emprego do processo e reator a plasma para produção de gás de síntese do presente certificado de adição. A injeção de carbono pulverizado, usado na técnica conhecida como Injeção de Carbono Pulverizado (PCI, em inglês: Pulverized Carbon Injection), pode ser aplicada com o reator a plasma gerando grande redução de custos, pois elimina uma série de processos de adequação da matéria carbonácea necessária à técnica PCI convencional.

[0055] No âmbito do presente certificado de invenção, as tochas de plasma possuem os seguintes elementos construtivos, conforme indicado na Figura 1 e Figura 2:

- Eletrodos: catodo (a) e anodo (b); em que o anodo é um anodo segmentado, conforme ilustrado nas Figuras 4A e 4B;
- Um tubo para a passagem do gás (c), que pode ser alojado no anodo no caso de arco não transferido;
- Uma câmara de entrada do gás (câmara de vórtice) (d);
- Sistema de estabilização do arco (geralmente em vórtice) (e);
- Sistema de rotação do arco (magnética ou vórtice) (f);
- Sistema de refrigeração dos eletrodos (g).

[0056] De acordo com o certificado de invenção, as tochas apresentam anodo segmentado, o qual possibilita o aumento da potência de uma tocha de plasma sem aumentar sua corrente e a erosão do catodo, que está ligada diretamente a corrente do plasma. O anodo segmentado possibilita ainda o uso de potências mais elevadas no plasma, até 30000 kW, sendo preferencialmente de 100 kW até 6000 kW, minimizando assim o desgaste do anodo com a melhoria da eficiência térmica. Este tipo de anodo ainda possui o benefício de se reduzir a erosão dos eletrodos para qualquer que seja a potência usada (de 50 kW a 30 000kW). Portanto, o anodo segmentado proporciona maior potência de uma tocha com maior eficiência

e menor consumo de materiais e menor erosão do anodo.

[0057] Os benefícios encontrados no anodo segmentado devem-se ao fato deste tipo de anodo conduzir o arco elétrico de um regime auto estabelecido para um regime com comprimento pré-estabelecido, além de propiciar anodos mais duradouros com menor consumo de materiais quando da necessidade de manutenção, pois permite que apenas o último segmento seja trocado no momento da parada da substituição do anodo. Como ilustrado na representação esquemática das Figuras 4A e 4B, esse mecanismo permite um jato de plasma mais adequado às necessidades de processamento da carga, pois, por exemplo, o arco presente no terceiro segmento como anodo (Figura 4B) apresenta um jato de plasma maior do que aquele quando o arco está presente no primeiro segmento como anodo (Figura 4A). Cabe ressaltar que o número de segmentos dependerá da potência que se deseja alcançar, não se limitando a três segmentos, tal como ilustrado nestas Figuras.

[0058] De acordo com o presente certificado de adição, pode ocorrer injeção de gases na região do catodo ou do anodo. Preferencialmente,  $\text{CO}_2$  é injetado na região do catodo, que provoca primeiro a ionização do  $\text{CO}_2$ . Ainda, preferencialmente,  $\text{CH}_4$  é injetado na saída do anodo, o que permite:

- injetar qualquer vazão de  $\text{CH}_4$  sem afetar a estabilidade do arco elétrico;
- obter altos percentuais de conversão de  $\text{CO}_2$  (de 75% a 100%, preferencialmente entre 90 e 100%), independentemente da vazão de  $\text{CH}_4$  aplicada no processo;
- obter conversão de 75% a 100%, preferencialmente entre 90 e 100% de  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  para  $2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ .

[0059] Em uma modalidade do presente certificado de adição, o diâmetro do anodo e/ou do catodo pode estar na faixa entre 2 mm e 100mm, preferencialmente entre 5 e 50 mm.

[0060] No âmbito do presente certificado de adição, podem ser



utilizados eletrodos conforme descritos no estado da técnica. Preferencialmente, são utilizados catodos selecionados do grupo consistindo em cobre e zircônio.

[0061] De acordo com o presente certificado de adição, a potência a ser utilizada no plasma pode variar entre 50 a 30000 kW, preferencialmente entre 100 e 6000 kW.

[0062] O presente certificado de adição refere-se, ainda, a um processo de reforma que utilize um reator a plasma de dióxido de carbono, anodo segmentado e tocha de plasma contendo eletrodos para processamento do biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou hidrocarbonetos leves, visando a produção de gás de síntese e grafeno sintético e nanotubos de carbono a partir do biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou hidrocarbonetos leves. Para realizar o processo de acordo com o presente certificado de adição, são utilizadas vazões de saída de gás na faixa entre 300 e 300.000 mol/h, preferencialmente, entre 600 e 62.000 mol/h.

[0063] O processo de acordo com o presente certificado de invenção gera monóxido de carbono e hidrogênio, visando também o enriquecimento do gás natural com o gás hidrogênio em até pelo menos 10%. O gás natural assim enriquecido possibilitaria a operação de um motor de combustão interna com misturas pobres (maior percentual de ar em relação ao combustível do que o usual), apresentando uma variedade de aspectos positivos, entre eles, a redução de emissões desse motor e a melhoria da eficiência térmica do motor.

[0064] O processo para obtenção de nanotubos de carbono em larga escala com o reator do certificado de invenção utiliza catalisadores, como ilustrado na Figura 5, ou mesmo uma superfície interna rugosa, tal como parede interna da câmara de reação constituída por material refratário de modo a permitir inicialmente o ancoramento das primeiras nanoestruturas de carbono nucleando os nanotubos de carbono e permitindo posterior

crescimento dos nanotubos de carbono. Os catalisadores utilizados no presente certificado de adição para produção de nanotubos de carbono podem compreender  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiAlO}_3$  e um catalisador de hidrogenação de  $\text{CoMo}$ , todos com tamanho de partícula entre 115 (abertura: 125  $\mu\text{m}$ ) e 270 mesh (abertura: 53  $\mu\text{m}$ ), entre outros similares. Na produção dos nanotubos de carbono a adição de quantidade diminuta de água no interior da câmara de reação também pode contribuir para melhoria da qualidade e comprimento dos nanotubos. Os nanotubos de carbono são tubos nanométricos tais como se fossem grafenos enrolados em torno do seu próprio eixo, Figura 6.

[0065] Vantajosamente, o processo de acordo com o presente certificado de adição obtém carbono nanoestruturado (grafeno sintético e outros nanomateriais carbonosos) e de alta pureza com elevada capacidade produtiva, que possuem alto valor agregado e grandes demandas industriais. O processo apresenta aperfeiçoamento na produção do grafeno sintético a partir da redução térmica, mediante calor do próprio processo, do óxido de grafeno produzido no objeto do certificado de invenção, bem como a introdução de quantidades ínfimas de  $\text{H}_2\text{O}$  no processo para melhoria da qualidade do nanomaterial de carbono. Devido à otimização térmica foi possível aumentar a quantidade de óxido de grafeno reduzido em relação à quantidade de óxido de grafeno, pois o calor existente no reator a plasma pode ser usado para maior redução do óxido de grafeno, aumentando o teor de óxido de grafeno reduzido (ou grafeno sintético), melhorando a qualidade dos produtos.

[0066] A quantidade de água quando introduzida no processo é ínfima e nem se compara com a quantidade de água usada na reforma a vapor, sendo a quantidade de 500 ml a 2000ml/h por cada 50kW de potência. Cabe ressaltar que essa água está relacionada à produção dos grafenos e nanotubos de carbono. Na reforma a vapor a água contribui para formar 11

kg de CO<sub>2</sub> por Kg de H<sub>2</sub> produzido. A água borrifada na câmara de reação, serve apenas para aumentar a quantidade e melhorar a qualidade do nanomaterial de carbono produzido pelo reator a plasma. No presente caso, a quantidade de água é muito pequena e serve para aumentar a atividade catalítica na superfície do anodo (na produção do grafeno sintético) ou dos catalisadores (usados na produção de nanotubos de carbono) e purificação dos nanomateriais de carbono (óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono).

[0067] Cabe ressaltar que tanto o óxido de grafeno reduzido como os nanotubos de carbono possuem valor de mercado muito superior ao do hidrogênio. Portanto, os custos com catalisadores e com o fornecimento de água ao processo são irrisórios frente aos valores desses dois nanomateriais de carbono. Os outros métodos de produção de H<sub>2</sub> citados (reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica) não produzem material carbonoso sólido, muito menos nanomateriais de carbono. Além disso, essa pequena adição de água mencionada não contribui para emissões significativas de CO<sub>2</sub>.

[0068] Mediante análise dos espectros RAMAN de amostras obtidas foi possível constatar que o processo de reforma a seco via plasma de CO<sub>2</sub> produz óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), conhecidos como grafeno sintético, e o faz com a mais alta produtividade dentre os métodos existentes de produção desses nanomateriais, conforme descrito no exemplo 2 abaixo. o processo do presente certificado possibilita ainda o aumento da quantidade relativa (ou seja, o percentual) de óxido de grafeno reduzido em relação à quantidade de óxido de grafeno. Este aumento pode ser considerado um aperfeiçoamento, pois o óxido de grafeno reduzido está mais próximo do grafeno do que o óxido de grafeno e, portanto, possui maior valor de mercado.

[0069] Os processos convencionais de fabricação de grafeno

sintético produzem esse nanomaterial de carbono via reordenação das moléculas do grafite para o formato hexagonal, em um demorado processo *top-down* constituído por várias etapas e reações químicas ou, então, via processo conhecido como *Chemical Vapor Deposition*, que apresenta baixíssima produtividade. Por outro lado, o processo do presente certificado de invenção produz grafeno sintético com taxas de produção muito superiores aos processos concorrentes citados, pois o certificado de invenção é capaz de produzir nanomateriais de carbono de modo *bottom-up* ou de “dentro para fora”, a partir de dímeros ou radicais  $C_2$  (C-C). O  $C_2$  pode ser considerado como unidade elementar de uma nanoestrutura em átomos de carbono e que surgem no plasma propiciado pelas condições do processo do presente certificado de invenção. Portanto, em uma única operação se tem desde os radicais  $C_2$  até a formação dos hexágonos de carbono com três dessas unidades cada. Essa vantagem decorre do fato do plasma térmico do presente certificado de invenção fornecer ao mesmo tempo energia térmica aos reagentes ( $CO_2$  e  $CH_4$ ), como também produz instantaneamente radicais ou dímeros  $C_2$  a partir da dissociação da molécula de metano ( $CH_4$ ) ou outro hidrocarboneto leve (ex.:  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ , etc.). Sabe-se que o  $C_2$  é precursor do grafeno/grafita, que são constituídos por uma rede de átomos de carbono interligados em forma de hexágonos regulares (ilustrado no item (a) da Figura 6), estes hexágonos, por sua vez, estão presentes nas estruturas dos nanomateriais de carbono, como grafenos e nanotubos de carbono.

[0070] A descrição que se segue partirá de concretizações preferenciais do presente certificado de invenção. Como ficará evidente para qualquer técnico no assunto, o certificado de invenção não está limitado a essas concretizações particulares.

#### Exemplos de concretização, Testes e Resultados

##### **Exemplo 1:**

[0071] Para o melhor entendimento dos processos ocorridos dentro das tochas de plasmas, foi utilizado o recurso de simulação por Fluido Dinâmica Computacional (CFD - *Computational Fluid Dynamics*). O tornado apresentou um bom rendimento energético na produção do hidrogênio, entretanto, com baixa conversão do CO<sub>2</sub>. No entanto, a tocha de plasma térmico com arco elétrico obteve resultados superiores na conversão do gás natural com plasma de CO<sub>2</sub>, em termos de rendimento e escala.

#### Teste HZR11

[0072] Visando observar os efeitos do confinamento dos gases, o segundo anodo teve seu diâmetro interno reduzido. Neste teste foi mantida a vazão fixa de 131 mol/h para o CO<sub>2</sub>, enquanto a vazão de GNV foi variada de 112 a 639 mol/h. A corrente do arco elétrico foi mantida constante em 103 A, mas a potência diminuiu com o aumento da vazão do GNV, devido ao pequeno diâmetro do segundo anodo que provocou um aumento da pressão na saída do primeiro anodo. A diminuição do diâmetro do segundo anodo, além de provocar uma maior queda de pressão, aumenta a temperatura dos gases que passam por ele. Este fato reflete na vazão do CO que diminui com o aumento da vazão do GNV. Este comportamento pode ser visto no gráfico da seletividade mostrado na Figura 8.

#### Teste HZR13

[0073] Como a diminuição do diâmetro do segundo anodo fez diminuir o rendimento energético na produção do H<sub>2</sub>, no teste HZR13, o diâmetro retornou para 25 mm. Como uma nova tentativa para aumentar a temperatura do plasma, neste teste o diâmetro do primeiro anodo foi diminuído. Os resultados deste teste foram divididos em dois grupos. No primeiro, o procedimento foi igual ao do teste HZR11, onde se fixou a vazão do CO<sub>2</sub> em 135 mol/h, fazendo variar a vazão do GNV, para uma corrente constante de 103 A. Neste caso não houve diminuição da potência devido ao

aumento da vazão do GNV. No segundo grupo, foram fixadas as vazões do GNV em 312 mol/h e a do CO<sub>2</sub> em 135 mol/h, fazendo variar a corrente em 70, 103, 125 e 150 A, consequentemente, a potência e a temperatura do plasma.

#### Variação da vazão do GNV

[0074] Os gráficos das Figuras 9 a 14 mostram os resultados do teste onde foram mantidas constantes a corrente e a vazão do CO<sub>2</sub>, que é o gás de trabalho, enquanto a vazão do GNV foi variada.

[0075] A Figura 9 mostra um gráfico com as vazões dos gases de entrada e saída da tocha de plasma, bem como a potência para cada vazão de GNV. A potência do arco aumenta ligeiramente com o aumento da vazão do GNV, comportamento oposto ao encontrado no teste HZR11, onde a potência diminuiu devido ao aumento de pressão na saída do primeiro anodo, provocado pela perda de carga devido ao pequeno diâmetro do segundo anodo. A vazão do H<sub>2</sub> atinge um máximo quando a vazão do GNV é aproximadamente 2,3 vezes a vazão do CO<sub>2</sub>. O mesmo máximo acontece para o rendimento energético na produção do H<sub>2</sub>, e sua seletividade, como podem ser vistos nas Figuras 12 e 13. A Figura 10 mostra que para o maior rendimento energético na produção de H<sub>2</sub>, a conversão do GNV em H<sub>2</sub> está em torno de 58% e o abatimento de CO<sub>2</sub> em 10%, neste caso, quando a vazão do GNV é aproximadamente 2,3 vezes a vazão de CO<sub>2</sub>. Para a condição de máximo rendimento energético na produção de H<sub>2</sub>, o percentual de conversão dos reagentes em CO, H<sub>2</sub> e carbono ficou em 60%, sendo que o máximo de conversão foi de 92% para vazões de GNV menores que a vazão de CO<sub>2</sub>, conforme Figura 14.

#### Variação da potência do plasma

[0076] Os gráficos das figuras 15 a 20 foram resultados dos testes com a variação da potência do plasma, via variação da corrente do arco

elétrico, onde a razão entre as vazões do GNV e CO<sub>2</sub> correspondia ao máximo do rendimento energético na produção do H<sub>2</sub>, para a razão  $[Vazão\ CO_2 / (Vazão\ CO_2 + Vazão\ GNV)] = 0,30$ . O gráfico da Figura 15 mostra a vazão dos gases reagentes e os produtos, onde se observa que o aumento da potência fez diminuir as vazões residuais do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Quanto aos produtos, houve um leve aumento nas vazões de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e CO, sendo que o aumento na vazão de H<sub>2</sub> foi muito maior. A Figura 16 mostra que a conversão de GNV em H<sub>2</sub> variou de 40 para 77%, na faixa de potência explorada, sendo que o comportamento da curva indica que esse resultado pode ser maior para potências maiores. Este gráfico também sinaliza que o abatimento de CO<sub>2</sub> deve aumentar com o aumento da potência do plasma.

[0077] A Figura 17 mostra o rendimento energético para os produtos, que diminui para o CO, aumenta continuamente para o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e passa por um máximo para o H<sub>2</sub>. Esta queda no rendimento pode estar associada à curva característica do plasma, que com o aumento da corrente, a tensão do arco diminui, seguido de uma diminuição do comprimento do arco elétrico, fazendo com que a tocha de plasma saia do ponto de máximo rendimento. Assim, para que a tocha de plasma continue operando com máximo rendimento é preciso aumentar a vazão do CO<sub>2</sub>, a fim de que a tensão do arco volte ao valor inicial e, conseqüentemente, o comprimento do arco.

[0078] O gráfico da seletividade representada em termos de fração molar, visualizado na Figura 18, mostra que o aumento da potência favorece a formação do H<sub>2</sub>, diminui a formação do CO, variando-se muito pouco a vazão de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e carbono.

[0079] O consumo elétrico para o H<sub>2</sub>, mostrado na Figura 19, indica uma redução quase imperceptível com o aumento da potência, enquanto aumenta para o CO e passa por um máximo para o carbono.

[0080] O gráfico da Figura 20 mostra que o aumento da potência do

plasma aumenta o percentual de conversão dos reagentes em CO, H<sub>2</sub> e carbono.

[0081] Cabe ressaltar que o anodo segmentado foi fundamental na transição de escala piloto para industrial, tendo em vista a possibilidade do aumento na potência do plasma com o aumento no comprimento do arco proporcionado pelo uso de anodo segmentado.

### **Exemplo 2:**

[0082] Para o melhor entendimento do produto obtido pelo processo de reforma utilizando reator a plasma do presente certificado de adição, segue descrição da caracterização do material carbonoso.

[0083] O reator a plasma térmico de dióxido de carbono usou descargas de arco elétrico, anodo reto, em degrau e anodo segmentado e CO<sub>2</sub> como gás de plasma para fazer a conversão térmica de moléculas leves de hidrocarbonetos em gás de síntese. A formação de nanomateriais carbonosos ocorreu quando a razão molar “n” entre CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foi maior que um, conforme Equação 3 abaixo, que é válida para o intervalo ( $1 \leq n \leq 1,4$ ).



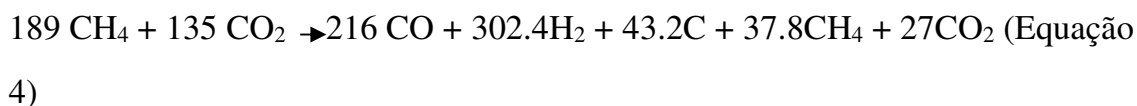
[0084] Cabe ressaltar que a formação de nanomateriais carbonosos também ocorreu para n maiores do que 1,4, como por exemplo para n =2,3, como indicado na Figura 12. No entanto, a Equação 3 é válida para o intervalo ( $1 \leq n \leq 1,4$ ).

[0085] Considerando a Equação 3, uma pequena porção do metano foi submetida à pirólise por plasma. Neste sentido, destaca-se que o estado da técnica já revela que os materiais carbonosos obtidos em temperaturas muito altas devido ao plasma térmico possuem uma estrutura diferente em comparação ao negro de fumo convencional e vários nanomateriais carbonosos podem ser obtidos, tais como óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono. Assim como na produção de nanotubos de



carbono pela pirólise a plasma, cabe ressaltar que para a produção de nanotubos de carbono pelo reator a plasma de CO<sub>2</sub>, faz-se necessário a introdução de catalisadores no interior da câmara de reação ou o uso de paredes internas rugosas para a nucleação e posterior crescimentos dos nanotubos de carbono.

[0086] O presente exemplo utilizou 189 moles de CH<sub>4</sub> com 135 moles de CO<sub>2</sub>, usados como gás do plasma, mediante consumo elétrico de 30 a 80 kWh, preferencialmente cerca de 45kW de potência do plasma, produzindo diferentes produtos a seguir (em número de moles):



ou valores múltiplos aos apresentados proporcionáveis em escalas maiores, ou seja, para faixas maiores de potência elétrica, por exemplo, de 80 a 3000kW, maiores quantidades de reagentes e produtos deverão ser proporcionadas.

[0087] Cabe ressaltar que é possível realizar a reação descrita acima (Equação 4) com o uso de biometano e/ou biogás (que é o biometano mais dióxido de carbono) no reator a plasma de CO<sub>2</sub> aqui descrito.

[0088] O exemplo citado considerou, de modo conservativo, uma conversão de 80% dos reagentes, no entanto, é possível obter conversões próximas a 100% (>90%), o que aumenta a quantidade de grafeno sintético a ser produzido e reduz a quantidade de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (não citado nesse exemplo). Mediante a reação acima (Equação 4) se produziu grande quantidade de óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno, além da produção de CO e hidrogênio. A reação acima pode ser isenta de emissões de CO<sub>2</sub> ao se considerar o uso de eletricidade limpa e do biogás (metano e CO<sub>2</sub>) ou biometano e o CO<sub>2</sub> biogênico. Portanto, a tecnologia pode ser considerada como útil na transição da atual economia baseada em

combustíveis fósseis para uma economia renovável.

[0089] Os rendimentos dos produtos dependeram de parâmetros como potência do plasma, proporção dos reagentes gasosos (gás natural ou  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ), modo de injeção dos gases na tocha de plasma, entre outras possibilidades. É importante ressaltar que o plasma não necessita de catalisadores e o gás de síntese produzido tem alta qualidade, principalmente por não conter gás nitrogênio em sua composição. O desempenho do reator a plasma foi calculado monitorando a água no sistema de resfriamento e medindo sua vazão e temperatura em diferentes pontos, bem como analisando a composição do gás que entra e sai do sistema do reator e a energia elétrica consumida na tocha de plasma.

[0090] A coleta de material carbonoso nos experimentos foi feita em diversas partes do sistema, pois o pó fino resultante se espalha facilmente. Devido à sua difícil remoção do reator, foi utilizada água para arrastar as partículas aderidas no vaso do reator. Sobre este pó úmido coletado apareceram aglomerados da ordem de centímetros exibindo propriedades viscoelásticas peculiares. A amostra assim retirada foi denominada amostra M, contendo grande quantidade de água retida. Outras amostras foram coletadas em forma de pó fora da câmara do reator, e estas não estavam úmidas, esta amostra foi denominada D. Outra amostra do interior do reator em forma de pó foi denominada R.

[0091] A primeira caracterização do material carbonoso foi a análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio até a temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ . Utilizou equipamento Shimadzu, modelo TGA-50H. A taxa de aquecimento utilizada foi de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  com temperatura variando entre 25 e  $1000^\circ\text{C}$ , utilizando fluxo constante de 30 mL/min de  $\text{N}_2$ . Para cada medição foi utilizada uma pequena quantidade de amostra pulverizada com massa inicial de 10 a 30 mg, que foi colocada em um cadinho de platina suspenso no braço da balança por uma haste de quartzo.

[0092] A natureza estrutural dos materiais carbonosos foi caracterizada por espectroscopia RAMAN, que foi aplicada às amostras M e R. Para a análise dessas amostras, foi configurado um espectrômetro RAMAN da Thermo Fisher, modelo SmartRaman DXR, com um laser de excitação que emite em 532 nm. O acessório DXR 180° foi utilizado para amostragem através de suporte para amostras sólidas.

[0093] Micrografias eletrônicas de transmissão de amostras foram realizadas utilizando JEM-1400 JEOL. As amostras foram diluídas em etanol e/ou clorofórmio e com auxílio de uma pipeta uma gota desta solução foi colocada no porta-amostras. É de conhecimento ordinário que diferentes solventes dissolvem materiais diferentes. Em seguida, as amostras foram deixadas na estufa por 30 minutos para evaporar o solvente.

[0094] Os materiais carbonosos obtidos pelo processo, conforme apresentado na Fig. 18, são gerados a partir da pirólise parcial do gás natural, constituído em sua maioria por gás metano, quase 90% no caso do gás natural utilizado. A pirólise parcial ocorre na reforma a seco de plasma quando a razão molar entre  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  é maior que um. Assim como no processo de pirólise do plasma gás natural, o material carbonoso produzido na reforma a seco do plasma possui nanoestruturas, pois também é sintetizado sob altas temperaturas, bem como a presença de radicais  $\text{C}_2$  participantes desses processos. A principal diferença é que o material carbonoso obtido pela pirólise a plasma é produzido via plasma  $\text{H}_2$  e possui maior pureza, enquanto no reformador a seco de plasma é produzido via plasma  $\text{CO}_2$ .

[0095] A primeira caracterização desses materiais foi a análise de termogravimétrica das amostras D e M em atmosfera de nitrogênio até temperatura de 1000°C. Essas medidas são mostradas na Figura 21. A amostra D apresentou perda de massa significativa até 250°C e continuou com taxa um pouco menor até 1000°C, atingindo uma redução de 30% da massa inicial. A amostra M apresentou uma queda muito acentuada até

190°C, perdendo 55% de sua massa inicial, mas após esse evento a massa quase não diminuiu, diferindo bastante da amostra D. Ressalta-se que é de conhecimento ordinário do estado da técnica que esse comportamento de mudança de pouca massa até 1000°C em atmosfera inerte é típico de grafite.

[0096] Os espectros RAMAN das duas amostras são mostrados na Figura 22. O espectro mostra três bandas dominantes (G, D e 2D) para as duas amostras, que são mais intensas na amostra M (HZRM13). A Banda G em aproximadamente  $1574\text{ cm}^{-1}$ , a qual corresponde à configuração dos átomos de carbono ligados com hibridização  $sp^2$ , é uma característica da presença de material gráfitico. A presença da Banda D em aproximadamente  $1337\text{ cm}^{-1}$  indica desordem na estrutura cristalina, que provavelmente foi causada pelo oxigênio, e mesmo quando o óxido de grafeno é reduzido esta banda não desaparece. Porém, a Banda D também está associada à presença de outras imperfeições como formações de defeitos de contorno na estrutura. A banda 2D junto com a banda G é usada para identificação do grafeno. Portanto, devido à semelhança com o espectro RAMAN do grafeno, esse espectro é compatível com resultados encontrados na literatura para grafeno reduzido óxido e/ou óxido de grafeno. É possível notar um espectro característico mais acentuado da presença de regiões grafitizadas na estrutura da amostra M na Banda 2D. A chamada Banda D' em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à desordem do sistema. A razão  $I_D/I_G$  é habitualmente utilizada para quantificar os defeitos presentes em uma amostra derivada de grafeno. Os espectros mostram que a amostra R ( $I_D/I_G > 1$ ) tem mais defeitos que a amostra M ( $I_D/I_G < 1$ ), portanto, a amostra M tem um grau de grafitização maior que a amostra R. Bandas Adicionais, incluindo 2D, G + D e 2LO são devidos a diferentes grupos funcionais que indicam uma estrutura altamente desordenada destas amostras.

[0097] Ao contrário dos processos *top-down* para produção de grafeno sintético a partir de grafite, os materiais carbonosos apresentados

surgiram a partir de radicais  $C_2$  que podem ser considerados como uma unidade estrutural destes materiais. Portanto, é um processo *bottom-up* na produção de nanoestruturas de carbono. Desta forma, as amostras não partiram do grafite, e, portanto, é possível concluir que os espectros RAMAN se referem a materiais à base de grafeno.

[0098] As Figuras 23 a 25 mostram a micrografia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras D e M. A Figura 23 mostra a imagem TEM da amostra D após amostragem de sua pré-dispersão de etanol. A Figura 24 mostra a presença de discos na Amostra M pré-dispersos em etanol e que foram dissolvidos na presença de clorofórmio (Figura 25). Essas imagens mostram o aparecimento de derivados de grafeno como filmes finos e semitransparentes, bem como aparentemente rugosos. Bordas, dobras e poros podem ser vistos na estrutura das folhas rGO. Macroestruturas porosas baseadas em materiais à base de grafeno possuem excelentes características, como alta porosidade, baixa densidade, grande área superficial específica e excelentes propriedades mecânicas, permitindo a esses materiais uma ampla gama de aplicações, como purificação de água, eletrodo de bateria recarregável flexível, filmes opticamente transparentes, papéis, sensores, nanocarreadores para catálise metálica, aditivos antieletrostáticos, material de adsorção etc. Os materiais GO e rGO também são muito importantes na fabricação de grafeno e polímeros.

[0099] A partir dos exemplos, podemos concluir que o reator de plasma térmico de  $CO_2$  desenvolvido realiza a reforma a seco do metano (ou gás natural ou biometano ou hidrocarbonetos leves) sem utilizar nenhum gás adicional para proteção dos eletrodos (gás de proteção). Além da produção de gás de síntese de alta qualidade, a tecnologia é capaz de produzir grandes quantidades de óxido de grafeno reduzido, que é formado quando a razão molar entre  $CH_4$  e  $CO_2$  é maior que um. Em outras palavras, a formação de carbono ocorre apenas quando a relação molar  $CH_4/CO_2$  for maior do que 1.

Conversões de 90% de gás natural foram obtidas experimentalmente, produzindo  $H_2$ , CO e óxido de grafeno reduzido em uma única passagem pelo reator de plasma, sem uso de catalisadores e sem qualquer regeneração de calor. Considerando 20% de perda de energia entre a fonte de alimentação e a tocha de plasma, a Energia Específica (SE) e a Eficiência de Conversão de Energia (ECE) do protótipo (descritos nos exemplos) foram de cerca de 262,6 kJ/mol e 47,8%, respectivamente, sem levar em conta a energia do carbono sólido.

[00100] A tecnologia foi comprovada na síntese de derivados de grafeno em pó, bem como na produção de gás de síntese de alta qualidade sem uso de catalisadores ou queima de combustível, como é usual nas técnicas atuais (reatores a combustão). O reator de plasma térmico de  $CO_2$  pode contribuir significativamente para a redução das emissões de  $CO_2$  na indústria de refino. Além disso, a tecnologia pode ser de grande importância na síntese de grandes quantidades de substâncias valiosas derivados de grafeno, uma vez que o processo proposto é capaz de produzir quantidades muito maiores de materiais à base de grafeno do que os processos *top-down* de síntese de grafeno.

[00101] A utilização de  $CO_2$  como gás de plasma permite tanto a utilização de biogás (que é composto principalmente pelos gases metano e  $CO_2$ ) como de gás natural que normalmente é extraído contendo elevados níveis de gás  $CO_2$ . Além disso, a tecnologia fornece uma aplicação ao  $CO_2$  como gás de processo, acrescentando-lhe um valor econômico. A possibilidade de utilização de gás natural, biometano, biogás,  $CO_2$  biogênico e eletricidade favorece a transição da economia baseada em combustíveis fósseis para a economia de fontes renováveis. A produção de  $H_2$  a partir de biometano ou biogás com captura de carbono sólido na forma de óxido de grafeno reduzido pelo reator eletrificado (plasma) proposto tem enorme apelo na mitigação das emissões de gases de efeito estufa. Como o biogás

pode ser produzido em qualquer local, permite a criação de uma ampla infraestrutura de distribuição de hidrogênio para veículos.

[00102] O presente certificado de adição pode resultar nas seguintes vantagens:

**- Econômicas/Produtividade:**

-- Produção em larga escala de grafeno sintético, na forma de óxido de grafeno reduzido ou óxido de grafeno.

-- Produção de combustível verde, de maior valor agregado.

**- Ambientais:**

-- Redução da emissão de CO<sub>2</sub> mediante o uso da tecnologia na redução do minério de ferro.

--Redução da emissão de CO<sub>2</sub> no setor de transporte mediante o uso de combustível líquido sintético obtido a partir dos gases gerados pela tecnologia.

-- Redução da emissão de CO<sub>2</sub> no setor de transporte mediante o uso de hidrogênio verde veicular.

**- Sociais:**

-- Possibilita o uso do biogás, o que pode favorecer pequenos produtores de biogás em qualquer região, mesmo isenta de riquezas minerais.

[00103] A descrição que se fez até aqui do objeto do presente certificado de adição deve ser considerada apenas como uma possível ou possíveis concretizações, e quaisquer características particulares nelas introduzidas devem ser entendidas apenas como algo que foi escrito para facilitar a compreensão. Desta forma, não podem de forma alguma ser consideradas como limitantes do presente certificado de invenção, a qual está

limitada ao escopo das reivindicações que seguem.



### REIVINDICAÇÕES

1. Reator a plasma (5) para produção de gás de síntese, caracterizado por compreender:

tocha compreendendo anodo segmentado; em que o diâmetro dos eletrodos, sendo catodo (a) e/ou anodo (b), está na faixa entre 2 mm e 100mm, onde o dióxido de carbono é usado como gás de plasma sendo injetado na região do catodo (a) e o biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou metano e/ou hidrocarbonetos leves injetados próximo à saída do anodo (b) do reator a plasma (5);

câmara(s) de entrada de gás (d), em que o reator (5) comporta vazões de saída de gás (c) na faixa entre 300 e 300.000 mol/h e em que a potência do plasma se encontra entre 50 e 30000 kW.

2. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender preferencialmente uma potência do plasma entre 100 kW e 6000 kW.

3. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por estar acoplado a um alto-forno siderúrgico (3).

4. Reator a plasma (5), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por opcionalmente compreender um ou mais reatores acoplados a um alto-forno siderúrgico (3).

5. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que preferencialmente 1 a 48 reatores estão acoplados a um alto-forno siderúrgico (3).

6. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o carbono em pó de alta pureza gerado no reator a plasma (5) é injetado no alto-forno siderúrgico (3) através do acoplamento.

7. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por fornecer energia térmica ao processo de redução do

minério de ferro através do acoplamento entre o reator a plasma (5) e o alto-forno siderúrgico (3).

8. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por injetar ainda agentes redutores do minério de ferro no alto-forno siderúrgico (3) através do acoplamento.

9. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que os agentes redutores do minério de ferro gerados no reator a plasma (5) compreendem hidrogênio e monóxido de carbono.

10. Reator a plasma (5), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por adicionalmente produzir grafeno sintético, em que o grafeno sintético compreende óxido de grafeno e/ou óxido de grafeno reduzido.

11. Reator a plasma (5) para produção de nanotubos de carbono, caracterizado por compreender:

tocha compreendendo anodo reto ou em degrau ou segmentado; em que o diâmetro dos eletrodos, sendo catodo (a) e/ou anodo (b), está na faixa entre 2 mm e 100mm, onde o dióxido de carbono é usado como gás de plasma sendo injetado na região do catodo (a) e o biometano, biogás, gás natural e/ou metano e/ou hidrocarbonetos leves injetados próximo à saída do anodo (b) do reator a plasma (5);

câmara(s) de entrada de gás (d),

em que o reator (5) comporta vazões de saída de gás (c) na faixa entre 300 e 300.000 mol/h e em que a potência do plasma se encontra entre 50 e 30000 kW; e catalisadores;

em que os catalisadores compreendem Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAlO<sub>3</sub> e catalisador de hidrogenação de CoMo, todos com tamanho de partícula entre 115 (abertura: 125 µm) e 270 mesh (abertura: 53 µm), entre outros.

12. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por compreender preferencialmente uma potência do plasma entre 100 kW e 6000 kW.

13. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por opcionalmente usar uma superfície interna rugosa na câmara de reação.

14. Reator a plasma (5), de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a superfície interna rugosa compreende um material refratário na parede interna da câmara de reação.

15. Processo para produção de gás de síntese, caracterizado por compreender realizar a reforma de biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou hidrocarbonetos leves através das seguintes etapas:

a) injetar  $\text{CO}_2$  na região do catodo (a) de um reator (5) conforme definido na reivindicação 1, e

b) injetar biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou metano ( $\text{CH}_4$ ) e/ou hidrocarbonetos leves, próximo à saída do anodo (b) do referido reator (5), conforme definido na reivindicação 1, em que o gás de síntese gerado é composto principalmente por  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  e sem nitrogênio; em que a vazão de saída de gás (c) está na faixa entre 300 e 300.000 mol/h; e em que a potência do plasma se encontra na faixa entre 50 e 30000 kW, preferencialmente, entre 100 kW e 6000 kW.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por adicionalmente produzir grafeno sintético, em que o grafeno sintético compreende óxido de grafeno e/ou óxido de grafeno reduzido.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por usar calor do próprio processo para a redução do óxido de grafeno produzido.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por introduzir quantidades ínfimas de  $\text{H}_2\text{O}$  no interior da câmara de reação, como 500 ml a 2000ml/h por cada 50kW de potência.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a formação de grafeno sintético ocorre quando a razão molar entre  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  for maior que 1.

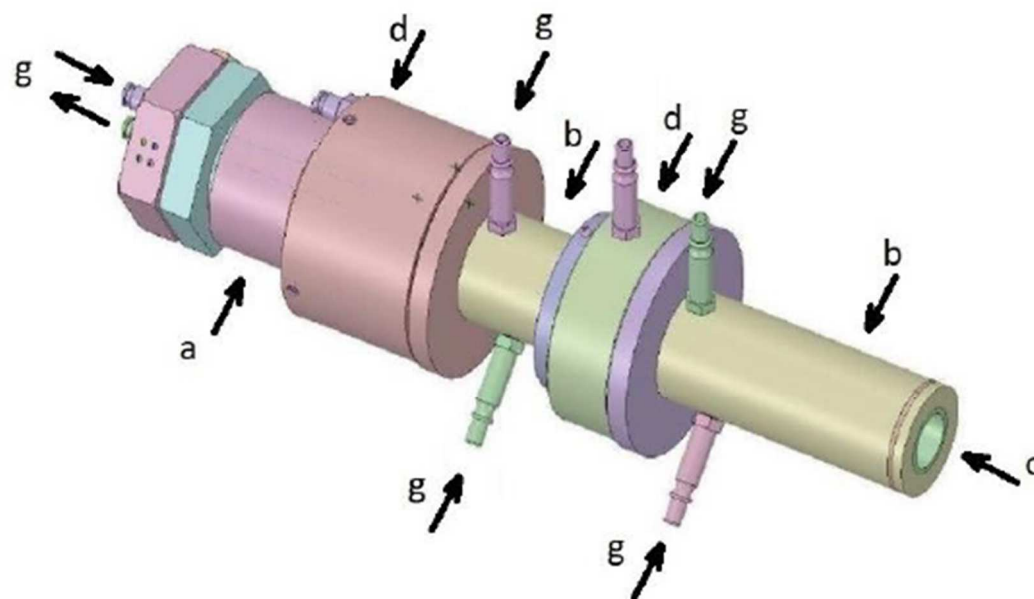
20. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a formação de grafeno sintético ocorre através de um processo *bottom-up* de síntese de grafeno.

21. Processo para produção de nanotubos de carbono, caracterizado por compreender realizar a reforma de biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou hidrocarbonetos leves através das seguintes etapas:

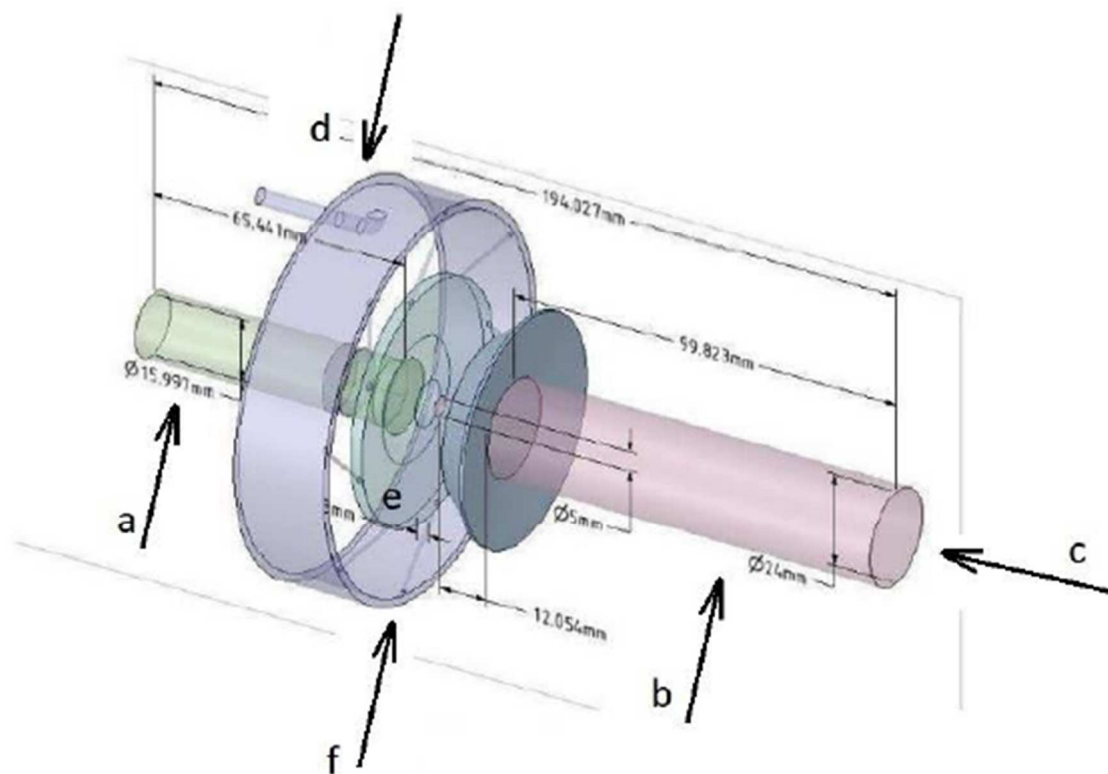
a) injetar  $\text{CO}_2$  na região do catodo (a) de um reator (5) conforme definido na reivindicação 11, e

b) injetar biometano e/ou biogás e/ou gás natural e/ou metano ( $\text{CH}_4$ ) próximo à saída do anodo (b) do referido reator (5), conforme definido na reivindicação 11, em que o gás de síntese gerado é composto principalmente por  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  e sem nitrogênio; em que a vazão de saída de gás (c) está na faixa entre 300 e 300.000 mol/h; e em que a potência do plasma se encontra na faixa entre 50 e 30000 kW, preferencialmente, entre 100 kW e 6000 kW.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por introduzir quantidades ínfimas de  $\text{H}_2\text{O}$  no interior da câmara de reação, como 500 ml a 2000ml/h por cada 50kW de potência.



**Figura 1**

**Figura 2**

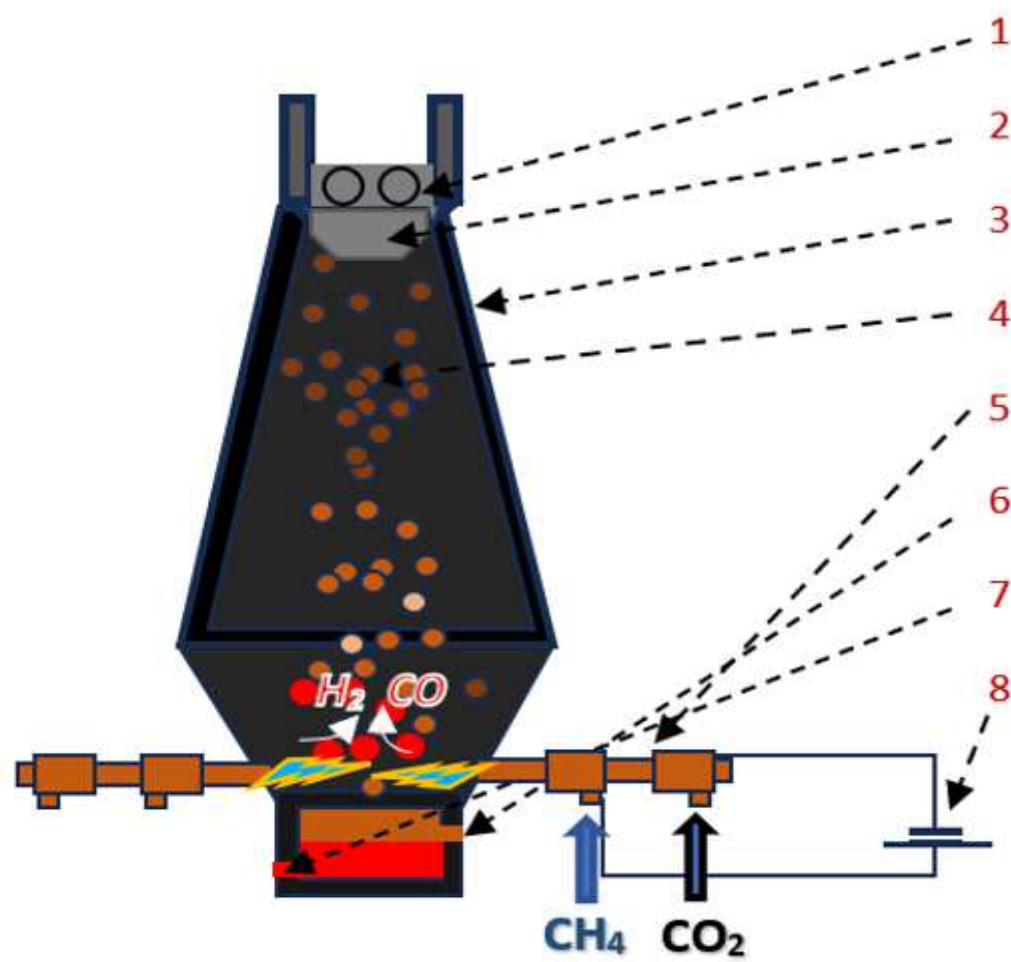


Figura 3

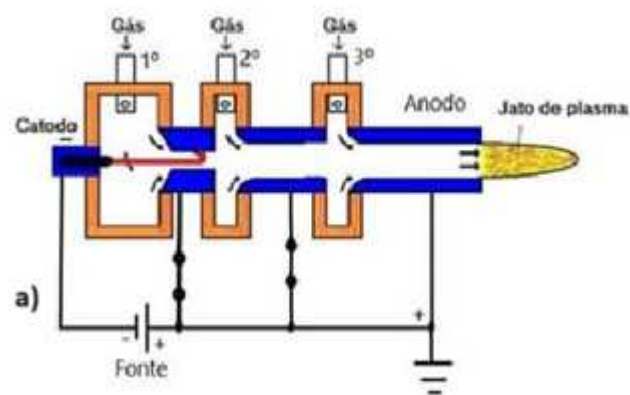


Figura 4A

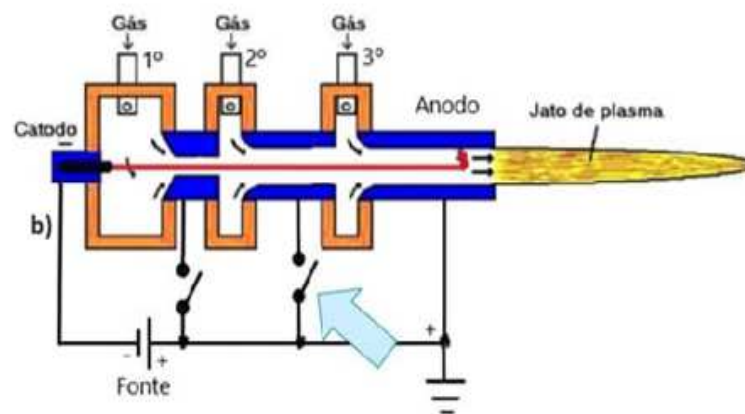
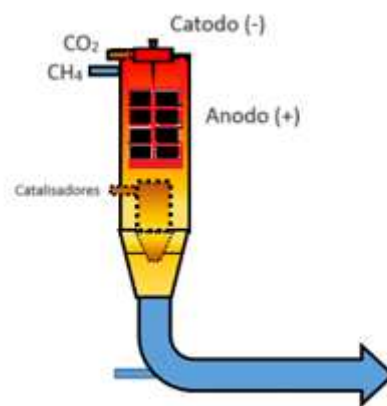
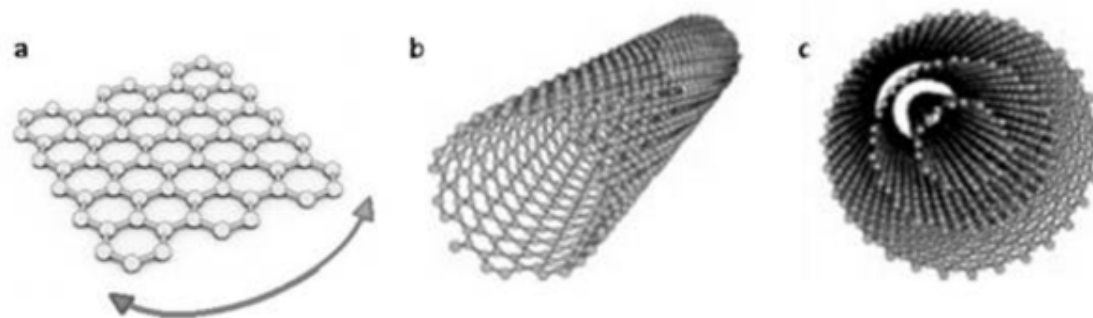


Figura 4B





**Figura 5**

**Figura 6**

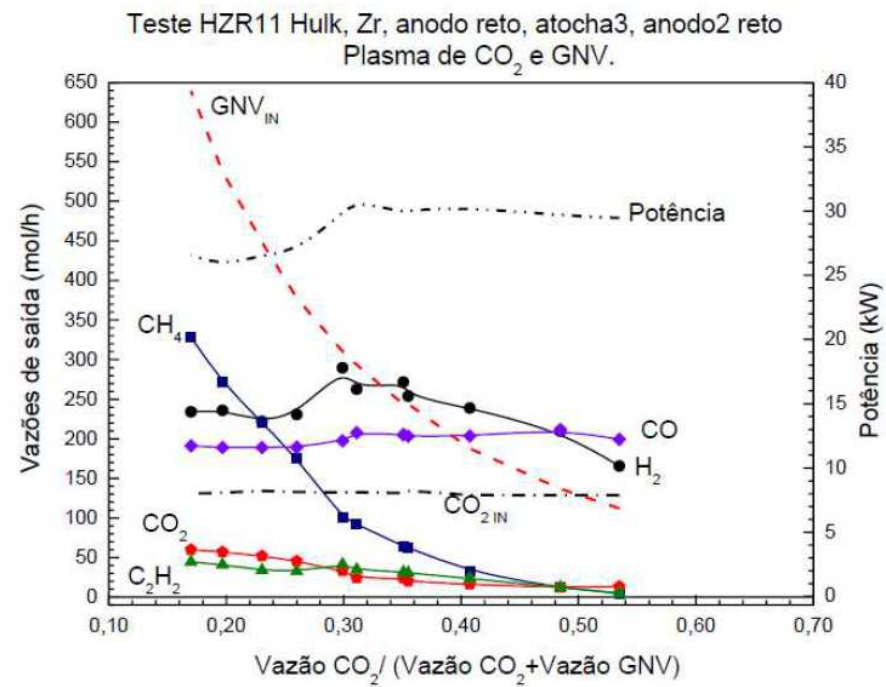
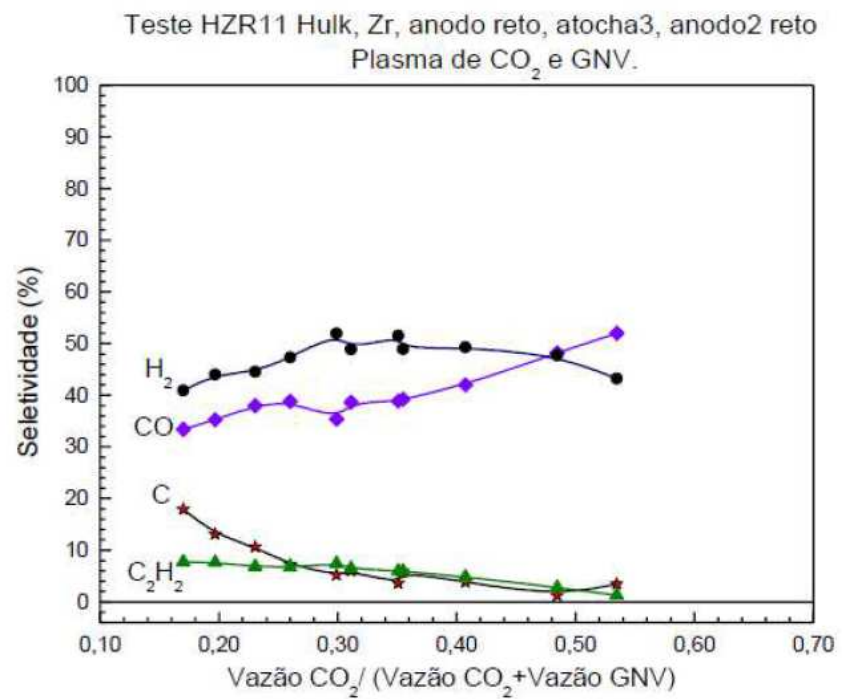
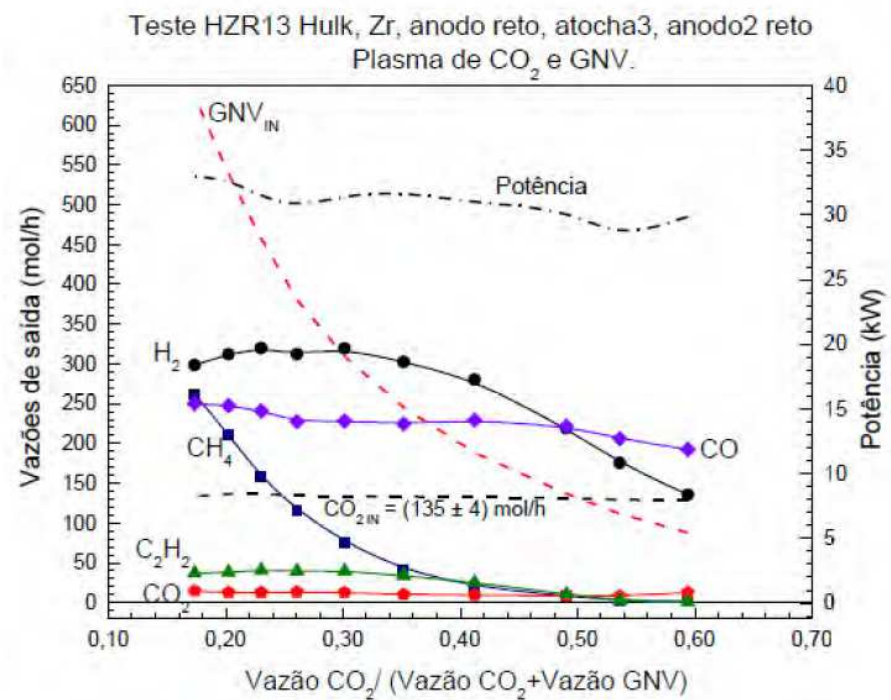
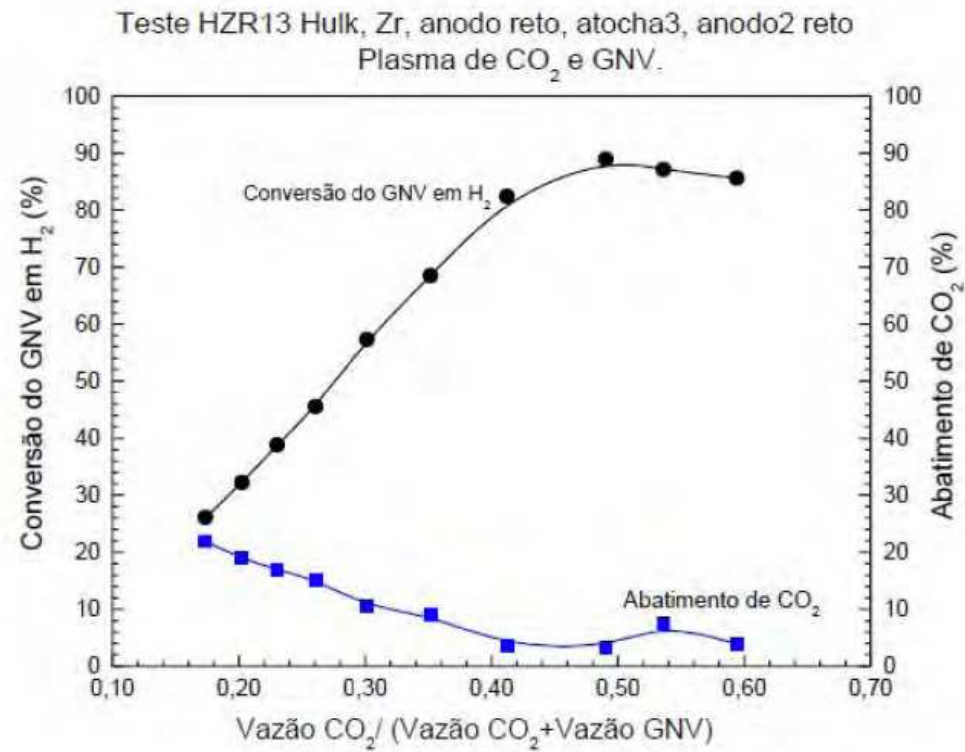


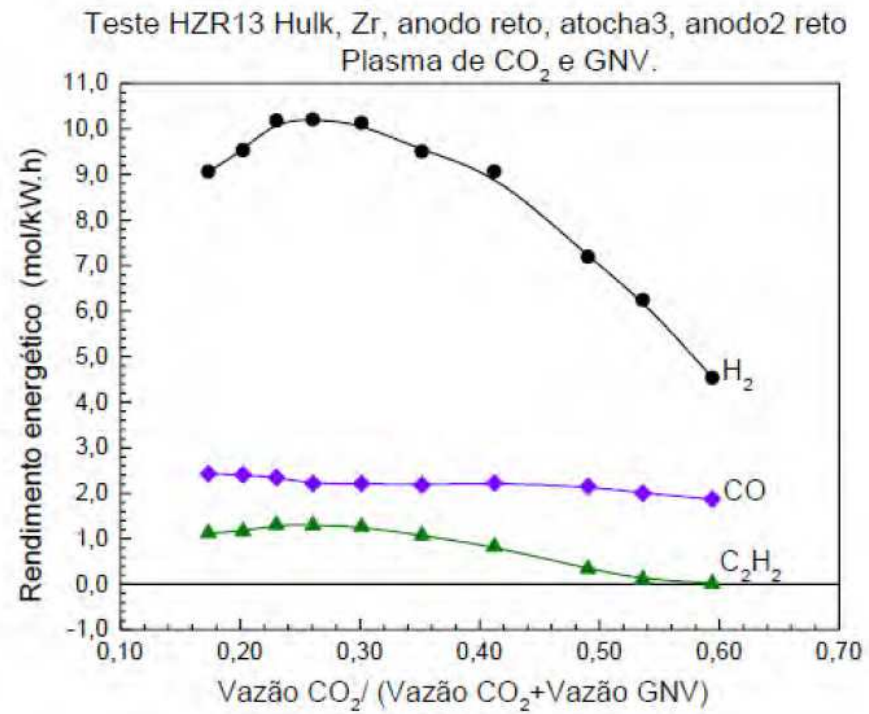
Figura 7

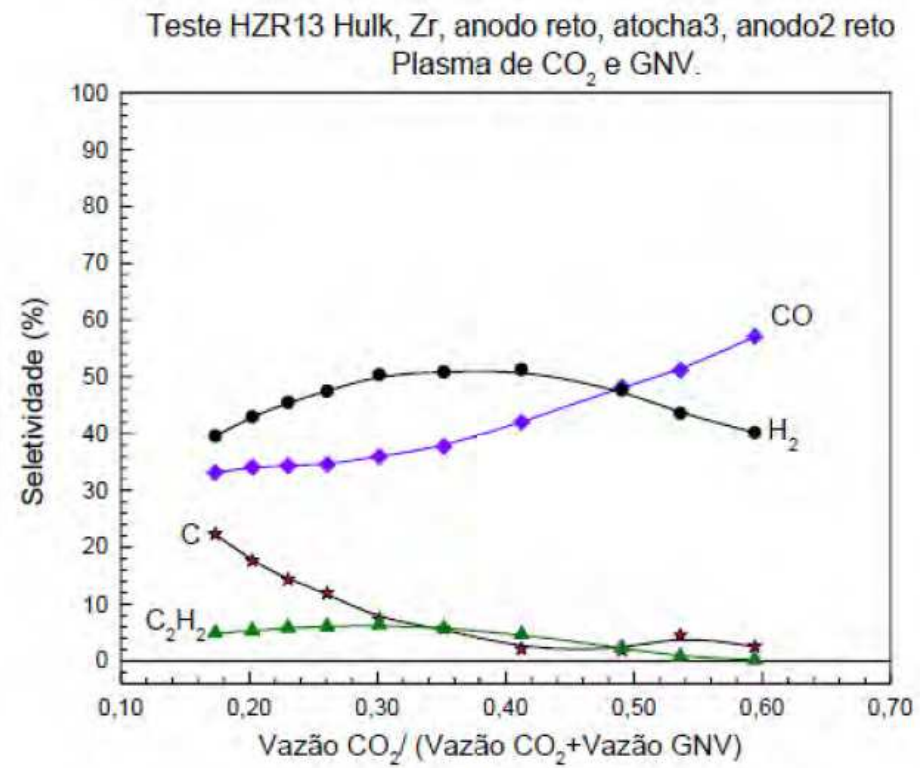
**Figura 8**



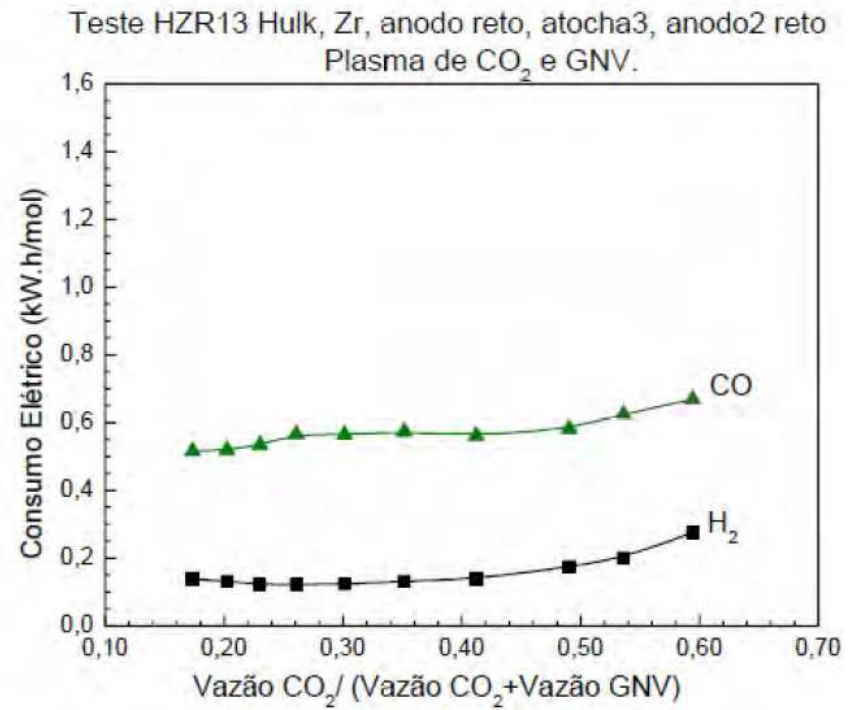
**Figura 9**

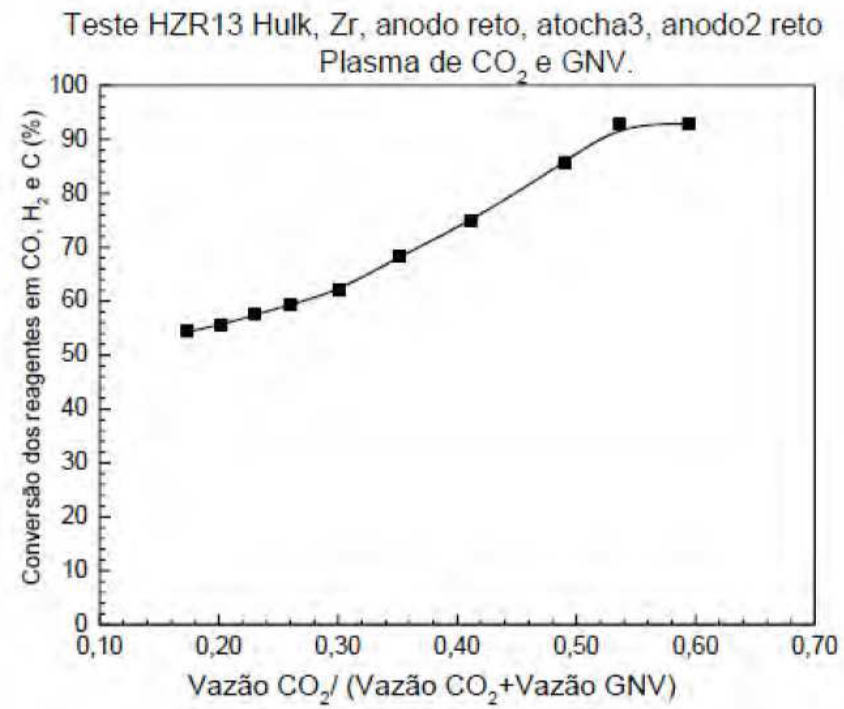
**Figura 10**

**Figura 11**

**Figura 12**



**Figura 13**

**Figura 14**

Teste HZR13 Hulk, Zr, anodo reto, atocha3, anodo2 reto  
Plasma de  $\text{CO}_2$  e GNV.

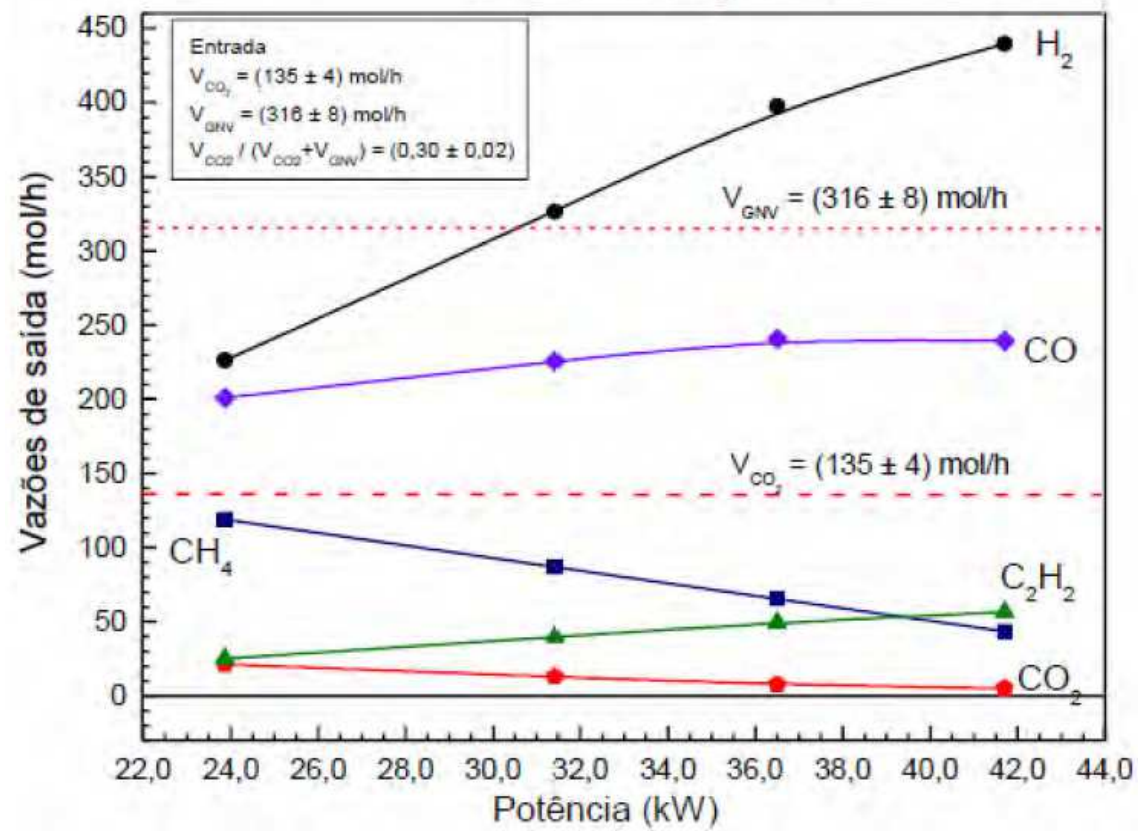


Figura 15

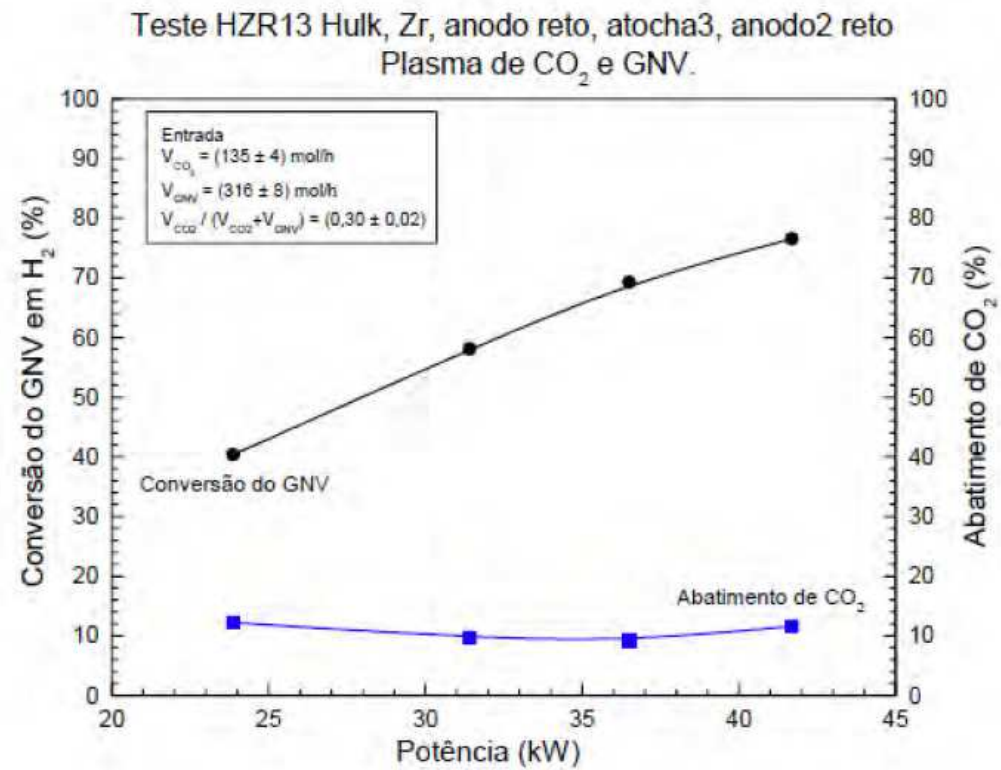
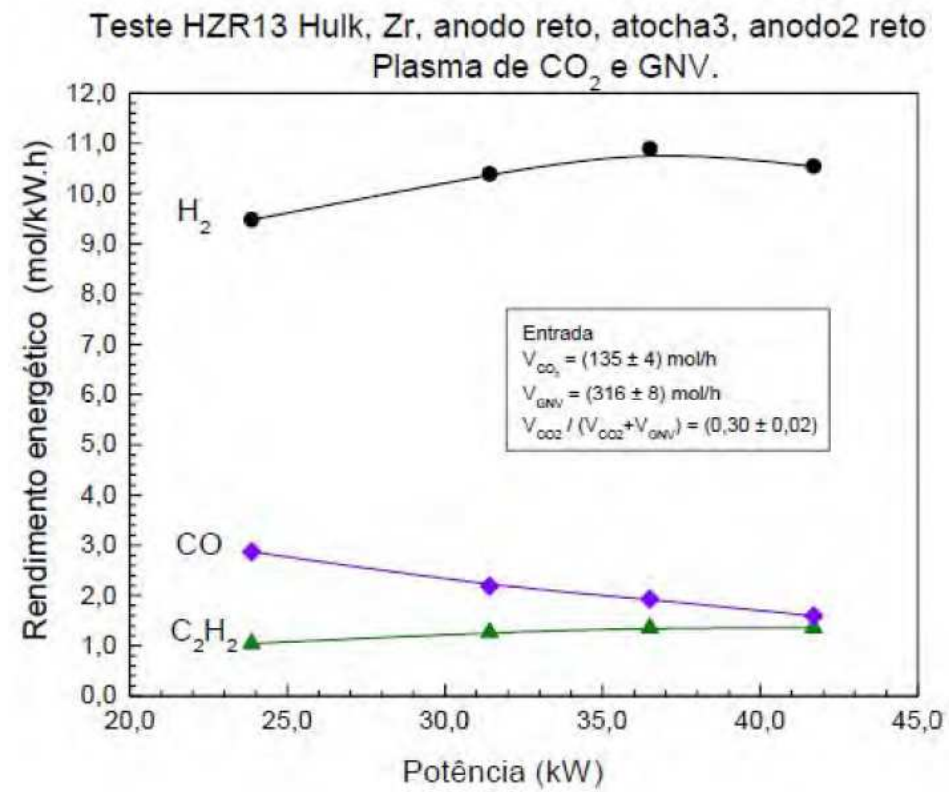
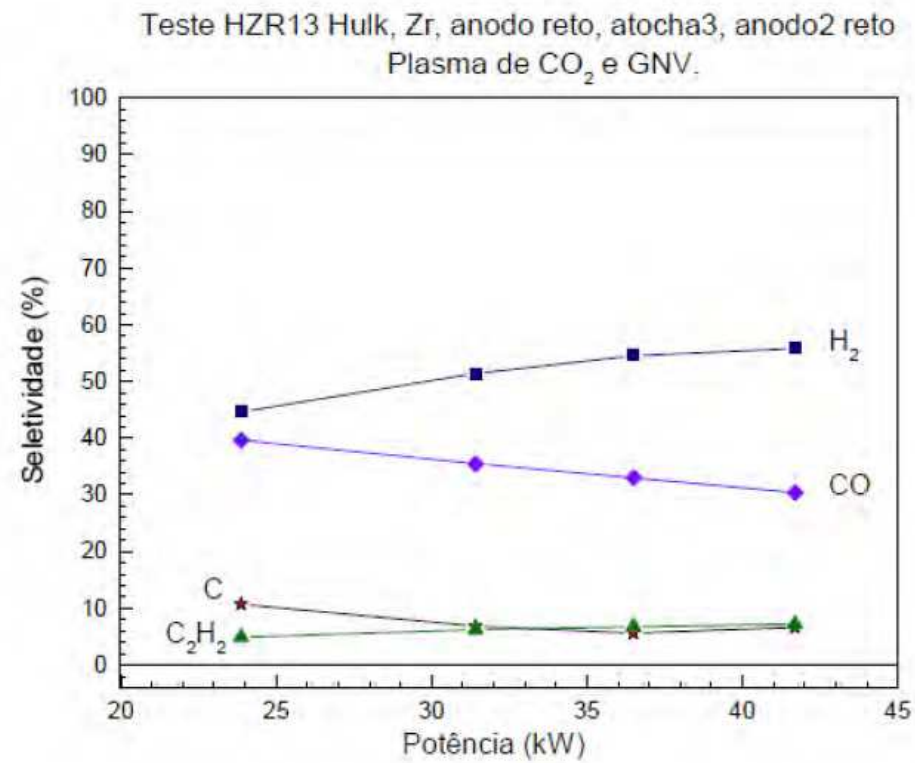
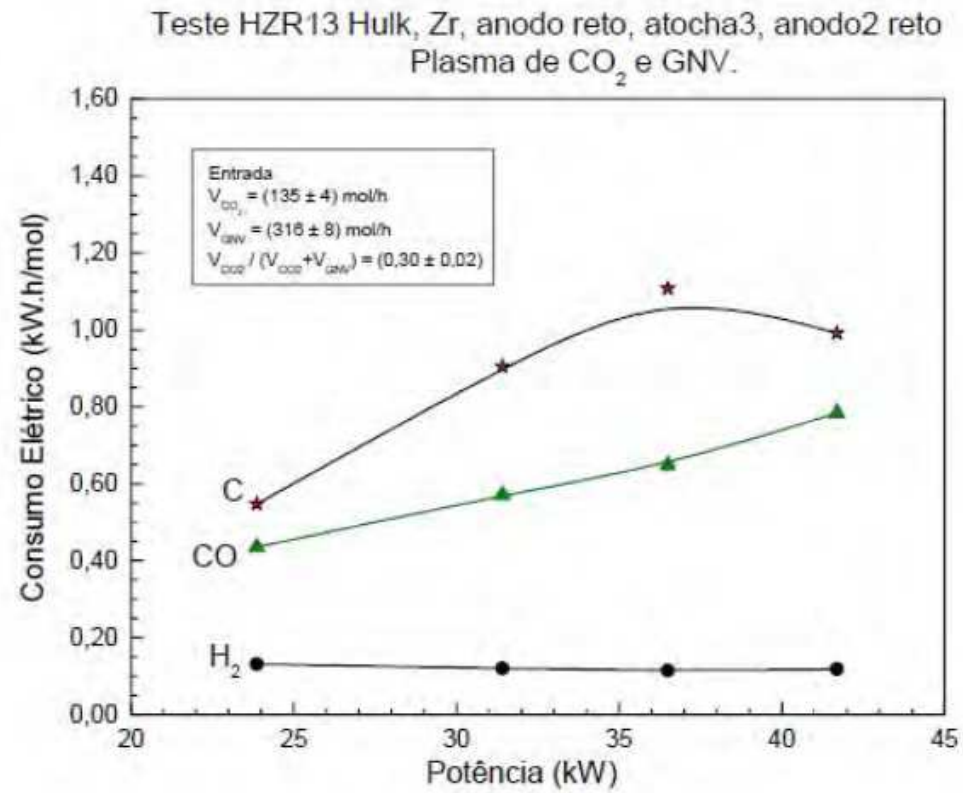


Figura 16

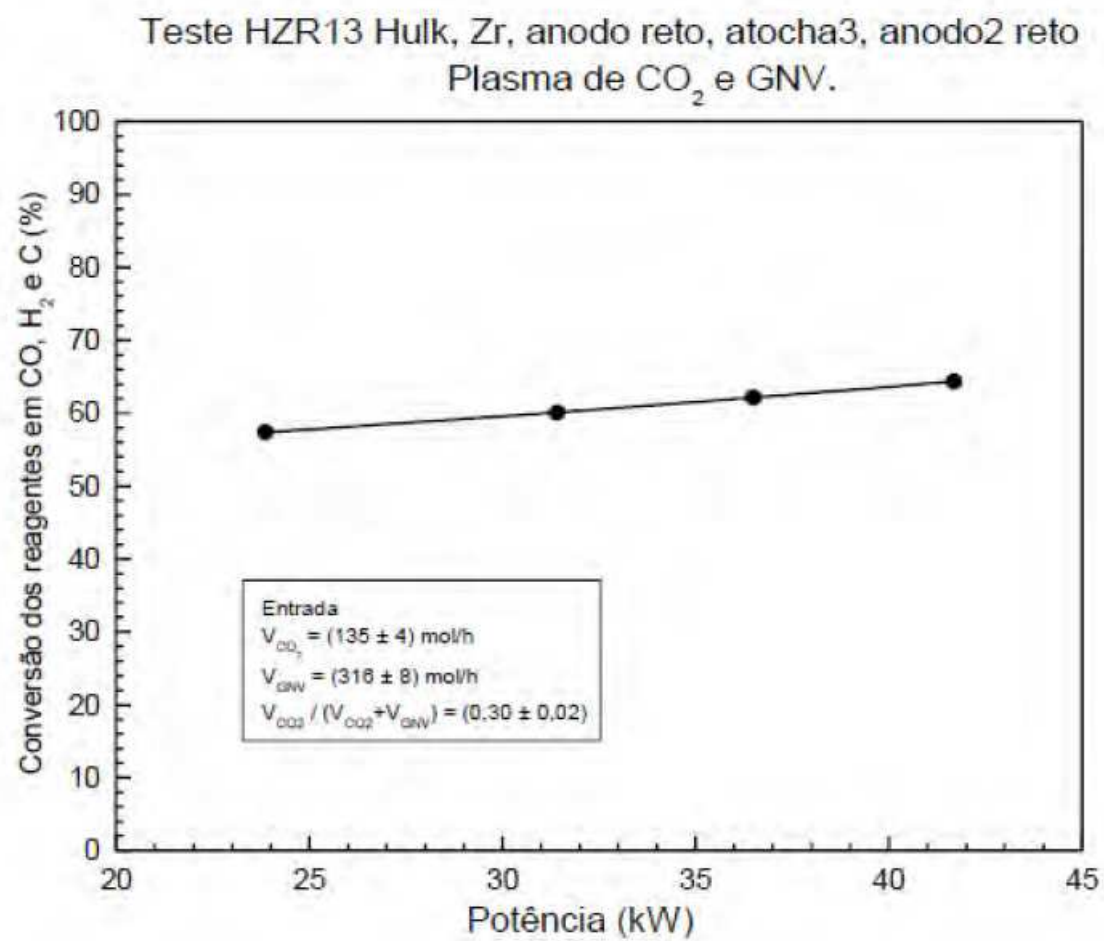


**Figura 17**

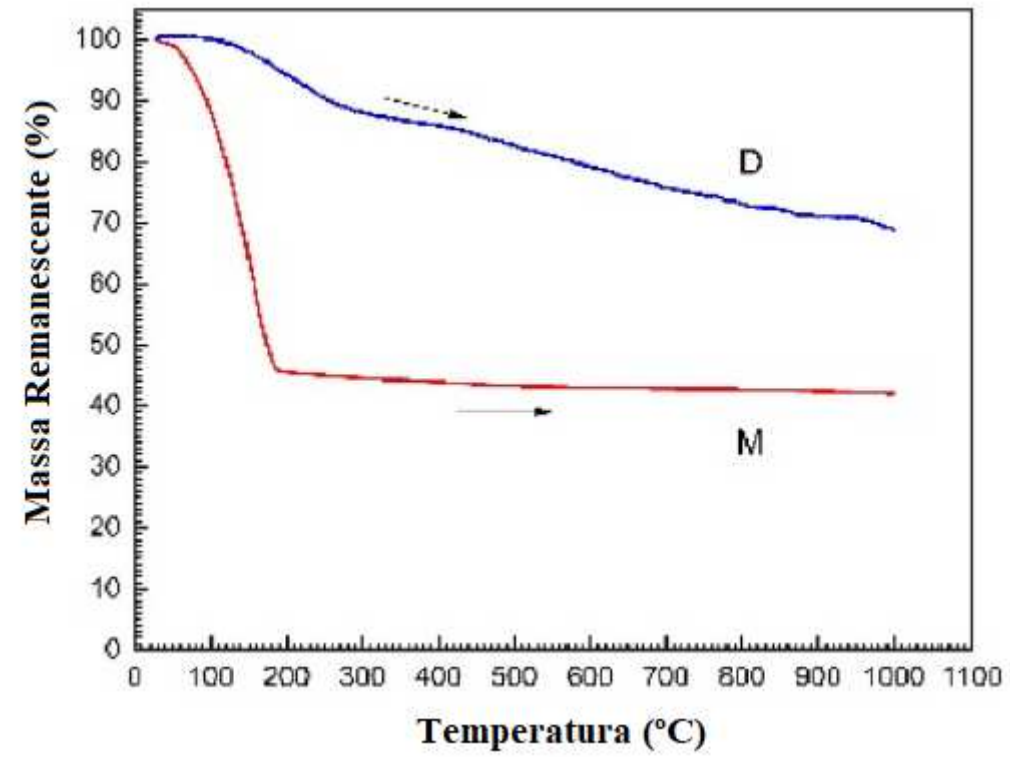
**Figura 18**

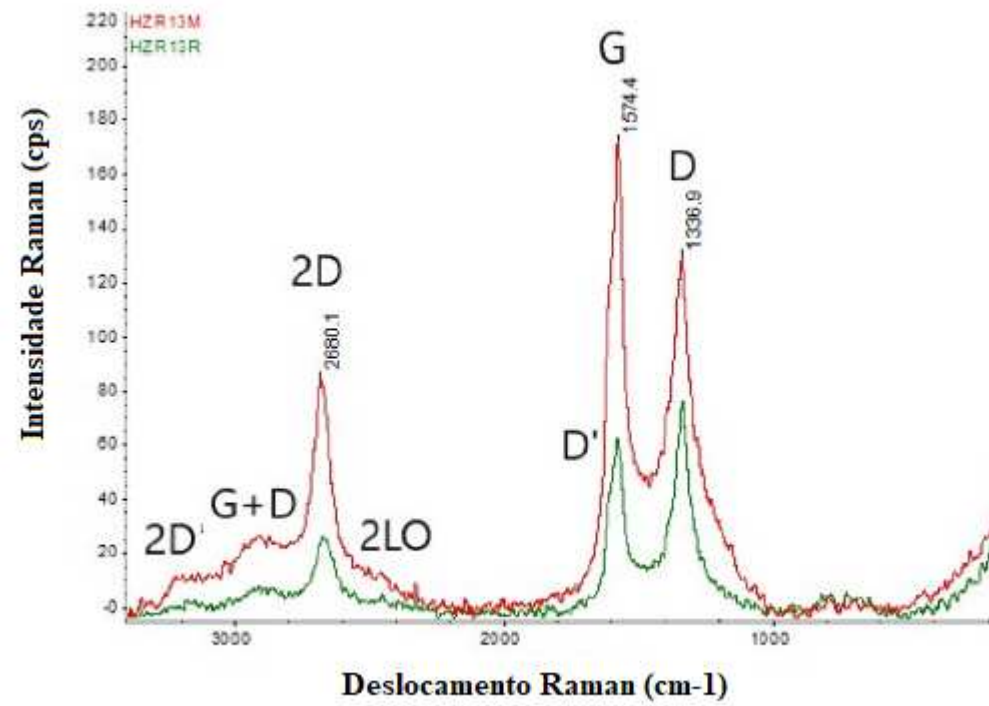


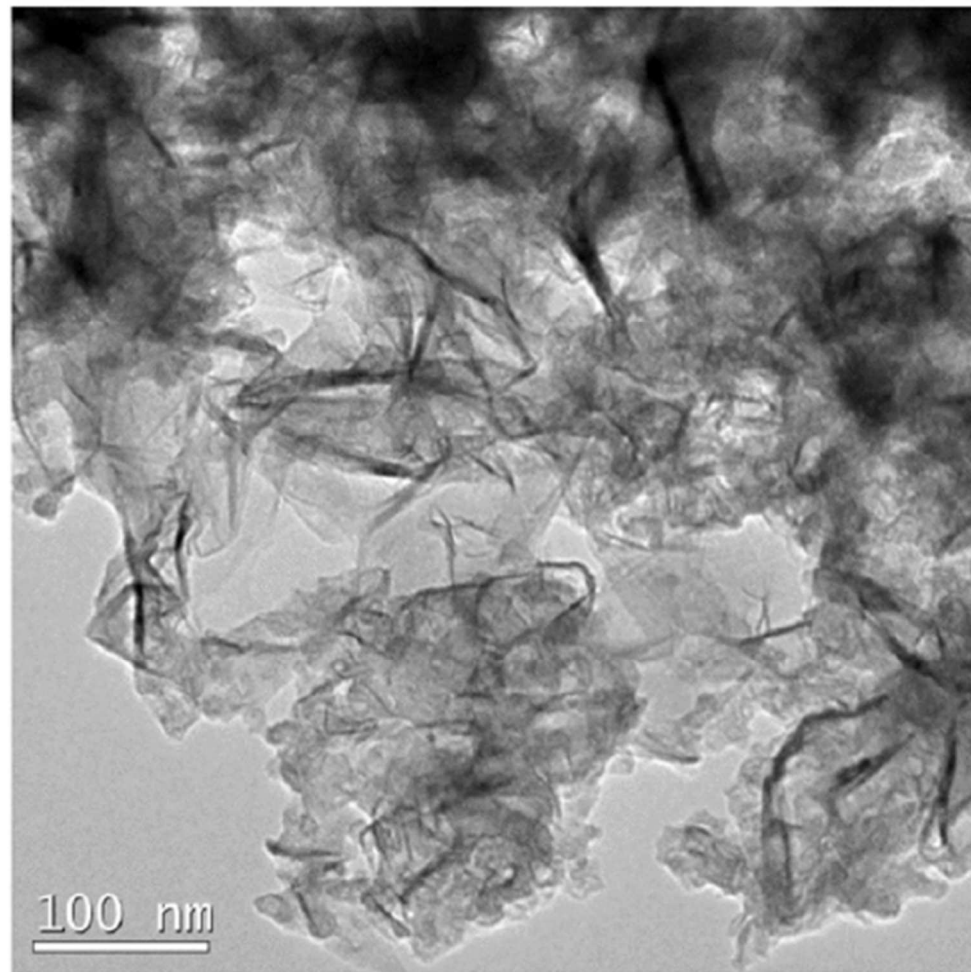
**Figura 19**

**Figura 20**

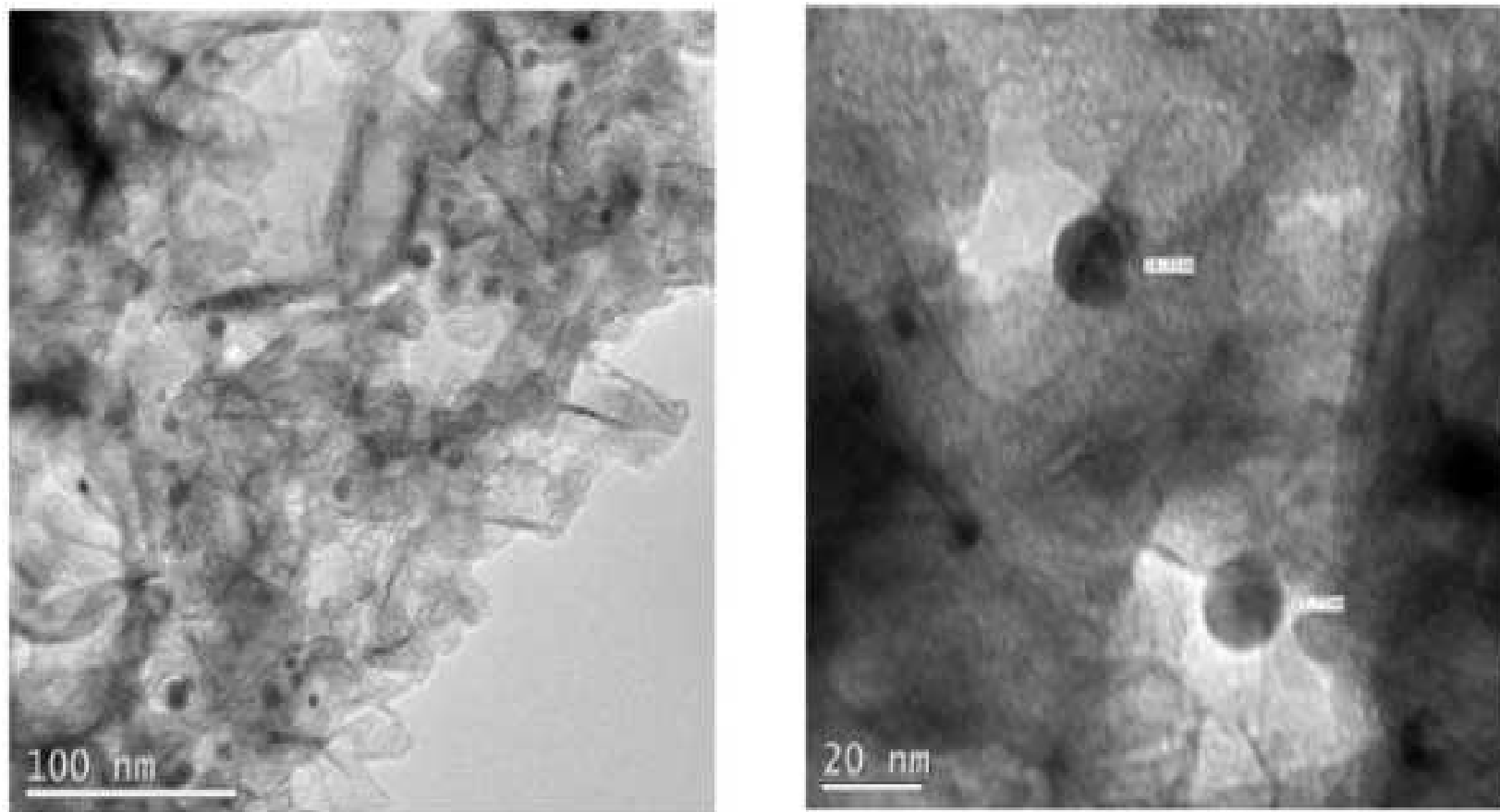


**Figura 21**

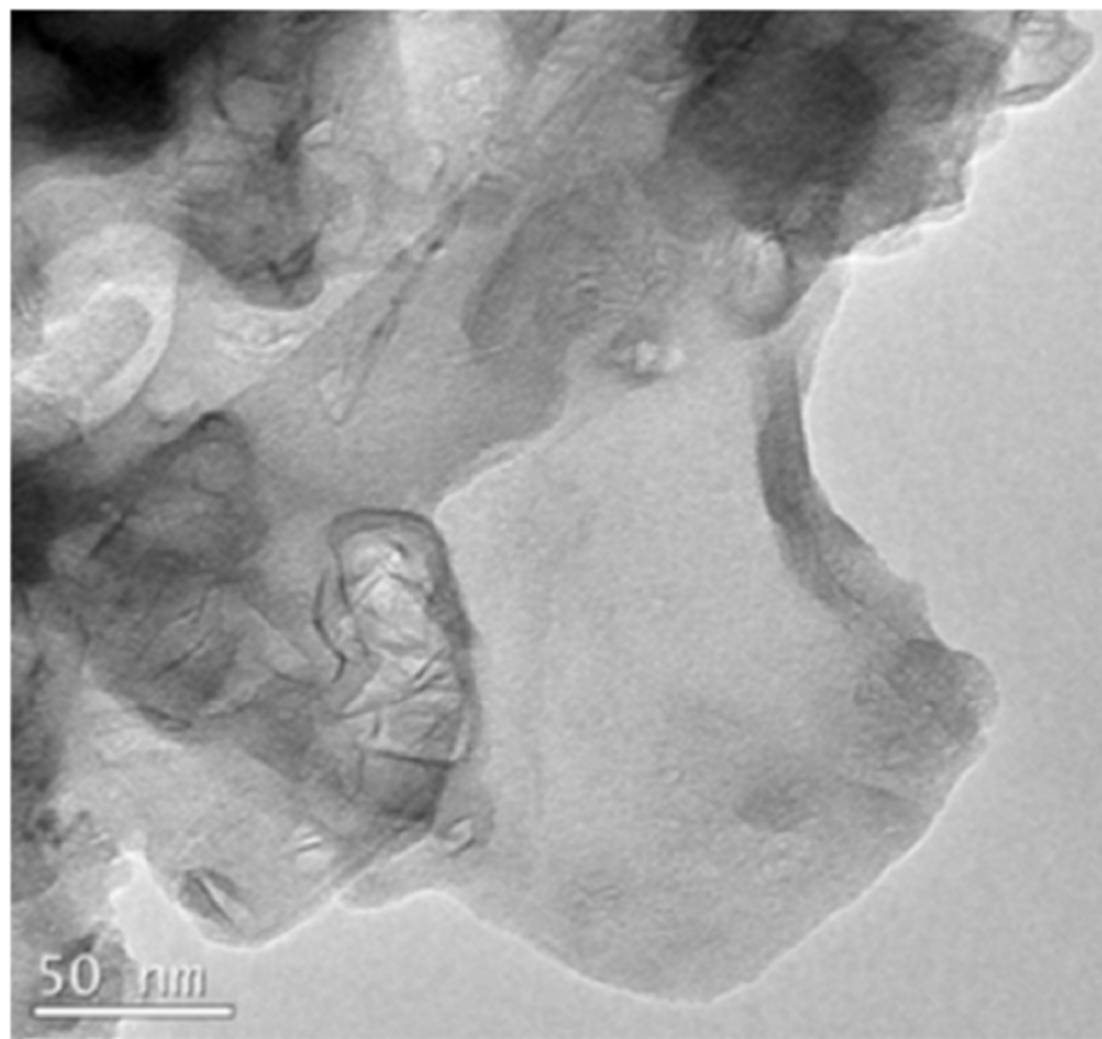
**Figura 22**



**Figura 23**



**Figura 24**



**Figura 25**