

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ALEJANDRO SIFUENTES CLEMENTE

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CATALISADORES DE
 $x\text{Ni}/\text{CeO}_2$ E APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE METANO**

São Carlos

2022

ALEJANDRO SIFUENTES CLEMENTE

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CATALISADORES DE
xNi/CeO₂ E APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE METANO**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisabete Moreira Assaf

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Sifuentes Clemente, Alejandro

Estudo das propriedades físico-químicas de catalisadores de $x\text{Ni}/\text{CeO}_2$ e aplicação na produção de metano / Alejandro Sifuentes Clemente. — São Carlos, 2022.

109 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Edição revisada

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

1. Catálise. 2. Metanação. 3. Metano. 4. Cério. 5. Dióxido de carbono. I. Título.



DEDICATORIA

Dedico este trabalho aos meus pais Alejandro e Maria, que sempre estiveram me animando e apoiando em todo sentido, por me ajudar a persistir e chegar até aqui. À minha irmã Silvia e ao meu irmão Jhordy, meus grandes amigos, companheiros incondicionais.

Alejandro Sifuentes Clemente

AGRADECIMENTOS

Ao Deus, pela vida, por dar-me forças para persistir e continuar firme nos meus propósitos. E por todas as bênçãos que ele me envia.

À minha família que é a base de tudo o que sou hoje, pela confiança depositada, por sempre me incentivarem, me ampararem e por me ajudarem chegar aonde cheguei.

A Janeth por estar ciente de mim, mesmo estando longe. Acompanhando em todos os momentos incondicionalmente.

À todos os meus professores pelos ensinamentos, conselhos que nortearam minha vida pessoal e profissional.

Aos familiares, amigos e professores que não estão mais nesta terra e fizeram parte da minha vida, que Deus os tenha em sua glória.

Aos meus amigos da República da Armênia, por sua amizade e momentos inesquecíveis.

À professora Dr^a. Elisabete M. Assaf pela oportunidade que me deu para ingressar no grupo da Catálise Heterogênea, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pela confiança, pela paciência e, principalmente amizade.

Ao grupo de Catálise Heterogênea, pelo companheirismo e auxílio no laboratório. Em especial, a Dr^a Alessandra e Dr^a Francielle, pelo apoio, ensinamentos e contribuições para a realização deste trabalho, e pela grande amizade.

Aos amigos que transformaram o ambiente em uma segunda casa. Amigos com os quais pude aprender e compartilhar experiências: Alessandra, Francielle, Gabriela, Gabriel, Luiz, Raymundo, Rosembergue, Marcelo, Jeyson, Bryan, Nicolas, Nekap, Javier, Julio, Oskar, Jhon e tantas pessoas especiais que torceram e compreenderam os eventuais momentos de ausência para que eu pudesse realizar este trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, pela infraestrutura oferecida na realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo concessão da bolsa de Mestrado-Processo n° 133297/2020-9.

Aos técnicos da CAQI-USP: Márcio, Marcelo, Antônio, Mônica pelas análises obtidas, pelos ensinamentos, e pela amizade.

“A vida é igual andar de bicicleta. Para manter o equilíbrio é preciso se manter em movimento”.

Albert Einstein

RESUMO

A síntese do metano a partir do CO_2 de maneira direta, barata e com baixo consumo de energia é um objetivo perseguido pela indústria desde suas origens. A principal razão é que a produção de metano pode levar a um reuso do combustível mediante a reação de Sabatier, reduzindo o CO_2 na atmosfera. O objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e correlacionar as propriedades físico-químicas e estruturais dos catalisadores Ni/CeO_2 , para a produção do metano através da reação de hidrogenação do CO_2 . Para isso, o trabalho foi dividido em duas partes: a primeira, que estudou o efeito do método preparação dos catalisadores: impregnação e co-precipitação, e o efeito dos teores mássicos de níquel (1,3,5 % (m/m)); e, a segunda, que estudou a influência da morfologia, bastonete, cúbica e octaédrica do suporte (CeO_2) com 5% de níquel impregnado, sobre a atividade catalítica. Os catalisadores foram caracterizados através de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (TPR- H_2), dessorção de hidrogênio a temperatura programada (TPD- H_2), dessorção de dióxido de carbono a temperatura programada (TPD- CO_2), fisissorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho no modo reflectância difusa (DRIFTS). As reações de metanação foram realizadas em temperaturas de 300 °C até 450 °C, razão de $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, vazão de alimentação de 100 mL/min e pressão ambiente. O desempenho reacional obtido com os catalisadores de NiCeO_2 mostrou dependência da capacidade de adsorção e dessorção do hidrogênio, que está relacionada ao teor, dispersão e tamanho das partículas de níquel na superfície. Estas propriedades foram influenciadas pelo método de preparação, teor de níquel e diferentes morfologias da céria. Levando-se em conta o método de síntese e teor de Ni, os catalisadores 5% NiCeO_2 , preparados pelo método de impregnação, independentemente da morfologia da céria, tiveram um bom desempenho na reação de metanação na faixa de 300 a 400°C, o que foi atribuído à maior área metálica, que favoreceu a adsorção de H_2 e formação de espécies intermediárias que facilitaram a formação do metano. As melhores conversões de CO_2 foram a 350°C, porém a maior seletividade para metano foi observada em 300°C, devido à natureza exotérmica da reação. Considerando as diferentes morfologias, o melhor catalisador foi o 5% NiCeO_2 -BS, com morfologia bastonete (BS), devido aos planos (110) que facilitaram a formação de vacâncias de oxigênio e uma maior área de superfície, que favoreceu a dispersão do metal. Testes de estabilidade por 24 h, realizados a 300 °C, e para os catalisadores com diferentes morfologias de céria, mostraram que eles mantiveram-se estáveis durante todo o tempo de análise.

ABSTRACT

The direct, cheap, and low energy consumption methane synthesis from CO₂ is a goal pursued by the industry since its origin. The main reason is that methane production can lead to fuel reuse through the Sabatier reaction, reducing CO₂ in the atmosphere. This work aims to synthesize, characterize and correlate the physicochemical and structural properties of Ni/CeO₂ catalysts for the production of methane through the CO₂ hydrogenation reaction. For this, the work was divided into two parts: The first focuses on studying the effect of the catalyst preparation method: impregnation and co-precipitation, and the effect of nickel mass contents (1, 3 e 5% (m/m)). The second part develops the influence of the rod, cubic and octahedral morphology of the support (CeO₂) with 5% nickel impregnated. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction of hydrogen (TPR-H₂), temperature programmed desorption of hydrogen (TPD-H₂), temperature programmed desorption of carbon dioxide (TPD-CO₂) and N₂ physisorption, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, Fourier transform diffuse infrared reflectance spectroscopy (DRIFTS). The methanation reactions were carried out at temperatures from 300 °C to 450 °C, H₂/CO₂ ratio of 4, feed flow rate of 100 mL/min and ambient pressure. The reaction performance obtained with the NiCeO₂ catalysts showed dependence on the adsorption and desorption capacity of hydrogen, which is related to the content, dispersion and size of the nickel particles on the surface. These properties were influenced by the preparation method, nickel content and different ceria morphologies. Taking into account the synthesis method and Ni content, the 5%NiCeO₂ catalysts, prepared by the impregnation method, had a good performance in the methanation reaction in the range of 300 to 400°C, regardless the ceria morphology. It was attributed to the higher metallic area, which favored the adsorption of H₂ and the formation of intermediate species that facilitated the methanation reaction. The best CO₂ conversions were at 350 °C; however, the highest methane selectivity was observed at 300°C, due to the exothermic nature of the reaction. Considering the different morphologies, the best catalyst was 5%Ni/CeO₂-BS, with rod morphology (BS), due to the planes (110) that facilitated the formation of oxygen vacancies, and a higher surface area, which favored metal dispersion. Stability tests for 24 h, at 300 °C, and using samples with different ceria morphologies, showed the catalysts remained stable throughout the analysis time.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema sobre a captura e a reciclagem do CO ₂	18
Figura 2: Principais metais e suportes utilizados para a produção do metano através da hidrogenação do CO ₂	20
Figura 3: Constantes de equilíbrio das possíveis reações apresentadas na Tabela 2, em função da temperatura e a equação para o seu cálculo.	22
Figura 4: Fração do produto obtido através da metanação de CO ₂ no equilíbrio.	22
Figura 5: Efeito termodinâmico em função da pressão e temperatura sobre: a) conversão de CO ₂ , b) seletividade para o CH ₄	23
Figura 6: Configurações eletrônicas do Ni, Ru e Rh, metais ativos para a metanação do CO ₂	27
Figura 7: Comparação entre atividade e seletividade para metano dos catalisadores de Ni/CeO ₂ , Ni/ α -Al ₂ O ₃ , Ni/TiO ₂ e Ni/MgO contendo o mesmo teor de Ni empregados na reação de metanação através da hidrogenação do CO ₂	28
Figura 8: Mecanismo proposto da reação de metanação do CO ₂ para catalisadores baseados em níquel: a) Ni/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ e b) Ni/ γ -Al ₂ O ₃	29
Figura 9: Estrutura cristalina do CeO ₂ : sem defeitos à direita e dopado à esquerda. Os átomos de Ce ⁴⁺ são representados pelas esferas cinza e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas. Na imagem da esquerda dois átomos Ce ⁴⁺ foram substituídos por íons trivalentes (esferas pretas) surgindo a vacância de oxigênio entre eles (esfera amarela) (FERREIRA, 2013).	30
Figura 10: Mecanismo proposto da reação de metanação do CO ₂ (CO ₂ + 4H ₂) para catalisadores de Ni/CeO _{2-x} : (a) Adsorção do CO ₂ em 180 °C, (b) reação de metanação em 180 °C e (c) reação de metanação do CO ₂ em 260°C.	33
Figura 11: Espectros de DRIFTS coletados <i>in situ</i> durante a metanação do CO ₂ nas temperaturas de 200 até 400 °C para os catalisadores de NiCeO ₂ : a)1%NiCeO ₂ e b)10%NiCeO ₂	34
Figura 12: Procedimento experimental para a síntese dos catalisadores de xNiCeO ₂	38

Figura 13: Procedimento experimental para a síntese das morfologias do óxido de cério (IV).	39
Figura 14: Esquema da unidade catalítica: a) painel de controle, b) manta evaporadora, c) forno, d) serpentina e) trap contendo zeólita, f) cromatógrafo gasoso e g) condensador de líquido.....	49
Figura 15: DRX dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$	52
Figura 16: Deslocamento do pico de DRX (111) dos catalisadores $5\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$ e $5\text{NiCeO}_2\text{-C}$ e do padrão de CeO_2 com o eixo da 2θ ($^\circ$) ampliado.	53
Figura 17: MEV para os catalisadores $x\text{NiCeO}_2$: a) $1\text{NiCeO}_2\text{-C}$, b) $3\text{NiCeO}_2\text{-C}$, c) $5\text{NiCeO}_2\text{-C}$ d) $1\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$, e) $3\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$, f) $5\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$	55
Figura 18: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$	56
Figura 19: Distribuição de poros dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$	56
Figura 20: TEM do Catalisador $5\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$	57
Figura 21: Espectro Raman para os catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ e CeO_2	59
Figura 22: Perfil de TPR para suporte de ceria.	60
Figura 23: Perfil de TPR para os catalisadores $x\text{NiCeO}_2$	60
Figura 24. Deconvolução dos perfis de TPR para os catalisadores $5\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$ e $5\text{NiCeO}_2\text{-C}$	62
Figura 25: Perfis de TPD- H_2 dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$	63
Figura 26. Perfis de TPD- CO_2 para os catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ e CeO_2	65
Figura 27: Ensaios reacionais com os catalisadores $x\text{NiCeO}_2$	67
Figura 28: Resultados catalíticos das amostras $x\text{NiCeO}_2$ preparadas pelo método de coprecipitação (C)	68
Figura 29. Resultados catalíticos das amostras $x\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$ preparadas pelo método de impregnação (I).....	69
Figura 30: DRX dos catalisadores $5\text{Ni/CeO}_2\text{-X}$	75
Figura 31: MEV para os óxidos $\text{CeO}_2\text{-X}$ e os catalisadores $5\text{Ni/CeO}_2\text{-X}$: a) $\text{CeO}_2\text{-BS}$, b) $5\text{Ni/CeO}_2\text{-BS}$, c) $\text{CeO}_2\text{-CB}$, d) $5\text{Ni/CeO}_2\text{-CB}$, e) $\text{CeO}_2\text{-OT}$, f) $5\text{Ni/CeO}_2\text{-OT}$	76

Figura 32: MET dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X: (a) 5Ni/CeO ₂ -BS, (b) 5Ni/CeO ₂ -CB, (c) 5Ni/CeO ₂ -OT	77
Figura 33: HAADF-MET dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X: (a) 5Ni/CeO ₂ -BS, (b) 5Ni/CeO ₂ -CB, (c) 5Ni/CeO ₂ -OT	78
Figura 34: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X.....	79
Figura 35: Distribuição de poros dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X.....	79
Figura 36: Espectro Raman dos óxidos de cério (IV) CeO ₂ -X e os catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X	81
Figura 37: Perfil de TPR dos óxidos de cério (CeO ₂ -X) e os catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X.....	83
Figura 38: Deconvolução dos perfis de TPR para os catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X	84
Figura 39: Perfis de TPD-H ₂ dos catalisadores 5NiCeO ₂ -X.	85
Figura 40: Perfis de TPD-CO ₂ para os catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X.	87
Figura 41: Ensaio reacionais com os catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X.....	88
Figura 42: Resultados catalíticos das amostras 5NiCeO ₂ -X.....	89
Figura 43: DRIFTs de 5Ni/CeO ₂ -BS (A), 5Ni/CeO ₂ -CB (B), 5Ni/CeO ₂ -OT (C).	91
Figura 44: Detecção de limitações difusionais externas do catalisador 5Ni/CeO ₂ -BS	92
Figura 45: Prova de estabilidade a 300 °C por 24 horas dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X.....	93
Figura 46: MEV para os catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X antes e após reação a 300 °C por 24 horas: a) 5Ni/CeO ₂ -BS, b)5Ni/CeO ₂ -BS pós reação, c) 5Ni/CeO ₂ -CB, d)5Ni/CeO ₂ -CB pós reação, e) 5Ni/CeO ₂ -OT, f)5Ni/CeO ₂ -OT pós reação	94
Figura 47: DRX dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X após reação a 300 °C por 24 h.	94
Figura 48: Espectro Raman dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X após reação a 300 °C por 24 h....	95
Figura 49: MET do Catalisador 5Ni/CeO ₂ -BS após reação a 300°C por 24.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais reações em um sistema contendo CO_x e H_2	19
Tabela 2: Possíveis reações num sistema contendo CO_x e H_2	21
Tabela 3: Etapas Elementares do Mecanismo Dissociativo de Formilo.....	24
Tabela 4: Etapas Elementares do Mecanismo Dissociativo de Carbono	25
Tabela 5: Etapas Elementares do Mecanismo Associativo de Formiato.....	26
Tabela 6: Espécies formadas durante a reação de metanação do CO_2 sobre NiCeO_2	32
Tabela 7: Reagentes utilizados nos experimentos	36
Tabela 8: Nomenclatura dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ proposto.....	36
Tabela 9: Nomenclatura utilizada para os catalisadores $5\text{Ni}/\text{CeO}_2$ com diferentes morfologias do suporte (CeO_2)	37
Tabela 10: Composição elementar através da análise de FRX dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$	52
Tabela 11: Tamanho médio dos cristalitos (D) do óxido de cério dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$	54
Tabela 12: Propriedades texturais dos catalisadores de $x\text{NiCeO}_2$	58
Tabela 13: Vacância de oxigênio (V_{OX}) dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$	59
Tabela 14: Consumo de hidrogênio em TPR a 500°C	61
Tabela 15: Consumo de hidrogênio na Deconvolução de $5\text{NiCeO}_2\text{-C}$ e $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-I}$	62
Tabela 16: Quantidade de H_2 desorvido em função da temperatura de reação dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ calculados através da análise de $\text{H}_2\text{-TPD}$	64
Tabela 17: Resultados de quimissorção de H_2 dos catalisadores NiCeO_2	64
Tabela 18: Quantidade de CO_2 desorvido em função da temperatura de reação dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ calculados através da análise de $\text{CO}_2\text{-TPD}$	66
Tabela 19: Tabela comparativa de catalisadores $X\text{NiCeO}_2$ com outros catalisadores	70
Tabela 20: Composição elementar através da análise de FRX dos catalisadores $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-X}$	74

Tabela 21: Tamanho médio dos cristalitos (D) do CeO ₂ nos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X.....	75
Tabela 22: Propriedades texturais dos catalisadores de 5NiCeO ₂ -X.....	80
Tabela 23: Vacância de oxigênio (VOX) de suporte CeO ₂ -X e os catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X	82
Tabela 24: Consumo de hidrogênio em TPR a 500°C dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X e dos óxidos CeO ₂ -X.....	83
Tabela 25: Consumo de hidrogênio na Deconvolução de 5Ni/CeO ₂ -X.....	84
Tabela 26: Quantidade de H ₂ desorvido em função da temperatura de redução dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X calculados através da análise de H ₂ -TPD.	85
Tabela 27: Resultados de quimissorção de H ₂ dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X.	86
Tabela 28: Quantidade de CO ₂ desorvido em função da temperatura de reação dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X calculados através da análise de CO ₂ -TPD.....	87
Tabela 29: Resultados da detecção de limitações difusionais externas do catalisador 5Ni/CeO ₂ -BS	92
Tabela 30: Vacâncias de oxigênio (V _{ox}) dos catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X antes e após a reação.	95
Tabela 31: Tabela comparativa de catalisadores 5Ni/CeO ₂ -X com outros catalisadores	96

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Fundamentos da hidrogenação do CO ₂ para a síntese do metano	19
2.1.1. Metanação	19
2.1.2 Análise termodinâmica.....	21
2.1.3 Mecanismos para a reação de metanação de CO ₂	24
2.2 Catalisadores de níquel.....	26
2.4 Propriedades do suporte: CeO ₂	29
3. OBJETIVOS	35
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	36
4.1. Reagentes utilizados	36
4.2. Preparação dos catalisadores	36
4.2.1 Síntese dos catalisadores de xNiCeO ₂ através do método de co-precipitação.....	37
4.2.2 Síntese dos catalisadores de xNiCeO ₂ através do método de impregnação via úmida..	37
4.2.3 Síntese dos catalisadores de 5Ni/CeO ₂ mudando a morfologia do suporte (CeO ₂)	38
4.3. Caracterização dos catalisadores	40
4.3.1. Espectroscopia de Fluorescência de raios X (FRX)	40
4.3.2. Determinação da área superficial específica	41
4.3.3. Determinação do volume e da distribuição do tamanho dos poros	42
4.3.4. Difração de raios X (DRX)	42
4.3.5. Redução à temperatura programada (TPR)	43
4.3.6. Determinação da área metálica, dispersão metálica e tamanho da partícula do níquel (TPD-H ₂)	44
4.3.7. Dessorção à temperatura programada de CO ₂ (TPD-CO ₂)	46
4.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
4.3.9. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)	47
4.3.10. Espectroscopia por Espalhamento Raman	47
4.3.11 Espectroscopia no infravermelho com reflectância difusa (DRIFTS).....	48
4.4. Testes catalíticos	48
4.4.1. Ensaio catalítico a diferentes temperaturas	48
4.4.2. Teste de estabilidade catalítica	50
4.4.3. Detecção experimental de limitações difusionais externas	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. Catalisadores xNiCeO ₂ para produção de metano.....	51
5.1.1. Considerações iniciais	51

5.1.2.	Objetivo.....	51
5.1.3	Resultados e Discussão	51
5.1.4	Conclusão Parcial.....	73
5.2.	Catalisadores 5Ni/CeO ₂ com diferentes morfologias do suporte para produção de metano .	74
5.2.1	Considerações iniciais	74
5.2.2	Objetivo.....	74
5.2.3	Resultados e Discussão	74
5.2.4	Conclusão Parcial.....	98
6.	CONCLUSÃO FINAL.....	100
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia intensificou a exploração por combustíveis fósseis, que causam diversos problemas ambientais, sendo essa a principal preocupação do século XXI. Atualmente, o mercado mundial baseado na produção de energia é representado por aproximadamente 1,5 trilhão de dólares. Para uma melhor compreensão deste cenário, uma pequena comparação entre os últimos anos com o futuro próximo pode ajudar a esclarecer a quantidade de toneladas de petróleo necessária para atender toda a população global. Em 2012 a demanda global por energia primária foi de 13,37 mtep (milhões de toneladas de equivalente em petróleo), enquanto que, em 2035 estima-se atingir 18,30 mtep, o que representa uma taxa de crescimento de 1,37% anual (SINGH *et al.*, 2015).

A maior parte da demanda mundial de energia, aproximadamente 65%, é suprida por petróleo e gás natural, devido à sua ampla disponibilidade e simplicidade de uso (DEMIRBAŞ; ŞAHİN-DEMIRBAŞ; HILAL DEMIRBAŞ, 2004). No entanto, a taxa de consumo é tão alta que, em um único ano é consumido, o que a natureza leva um milhão de anos para produzir. É por isso que o esgotamento das reservas existentes é um fato, e que mesmo as previsões mais otimistas dão prazos menores que 100 anos para que isso aconteça (AAGE, 1984).

Por outro lado, a quantidade de CO₂ na atmosfera aumenta a uma taxa de 3.101 kg/ ano, devido ao consumo de combustíveis fósseis, e o nível de emissões já é 32% maior do que um século atrás (AHMED *et al.*, 2016). O aumento excessivo dessas emissões resulta em uma aceleração do aquecimento global devido ao efeito estufa (NORTH, 2015).

Diante dessa problemática, diversos países têm investido em tecnologias com o objetivo de reduzir a poluição atmosférica e substituir os combustíveis fósseis (AKHMAT *et al.*, 2014), incentivando assim a utilização de fontes renováveis alternativas para a produção de energia (DINCER, 2000).

A captura e o armazenamento de carbono (CCS) têm sido constantemente discutidos, abordando diretamente as emissões dos setores de energia e industrial e constituem um componente significativo dos planos para atingir o valor zero de carbono (STEENEVELDT; BERGER; TORP, 2006), (BAINS; PSARRAS; WILCOX, 2017). No entanto, apesar das pesquisas para o desenvolvimento dessas tecnologias, a implantação do CCS tem sido lenta. A capacidade de armazenamento de CO₂ em 2050 está projetada para em torno de 700 milhões de toneladas por ano, apenas 10% do que será necessário (MARTIN-ROBERTS *et al.*, 2021).

A energia verde, ou energia limpa, é qualquer energia gerada a partir de matérias-primas naturais e renováveis, como a água, o ar, biomassa, o calor da Terra e o Sol, e seu principal diferencial está no baixo impacto ambiental (GIBSON; WILMAN; LAURANCE, 2017). A geração sustentável de energia verde e produtos químicos a partir do dióxido de carbono é a rota mais desejável e promissora para reduzir o CO₂ da atmosfera, o que ajudaria a mitigar o aquecimento global e prevenir mudanças climáticas graves (ALI *et al.*, 2020).

Diante deste cenário, a hidrogenação do CO₂ é umas das reações que tem grande potencial para o reaproveitamento do CO₂ para produzir compostos de elevado valor agregado (SAEIDI *et al.*, 2021).

O hidrogênio é um material de alta energia que pode ser usado como reagente para a transformação de CO₂ (EDWARDS; KUZNETSOV; DAVID, 2007). Porém a dificuldade está na utilização de uma fonte de hidrogênio, pois seu uso é dificultado pelos custos de produção, armazenamento e transporte (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017). Além disso, deseja-se que o hidrogênio seja proveniente de energia limpa e renovável, como a eletrólise da água (ISHAQ; DINCER; CRAWFORD, 2021).

Os principais produtos da hidrogenação de CO₂ se dividem em duas categorias: combustíveis e produtos químicos, entre eles, hidrocarbonetos e metanol, respectivamente (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014).

A hidrogenação do CO₂ para metano (ou metanação do CO₂) é uma das reações muito estudadas. (FAN; TAHIR, 2021). O metano produzido apresenta várias vantagens em relação a outros produtos químicos, obtidos através de outras reações de hidrogenação do CO₂. Por exemplo, o metano pode ser injetado diretamente nos gasodutos existentes ou ser utilizado como combustível ou matéria-prima para a produção de outros produtos químicos (AZIZ *et al.*, 2015).

O desempenho dos catalisadores na reação de metanação do CO₂ depende de vários fatores, tais como, a interação metal-suporte, tamanho de partícula da fase ativa, basicidade, que podem ser otimizados através do método de síntese ou elementos presentes, e das condições operacionais (AZIZ *et al.*, 2015).

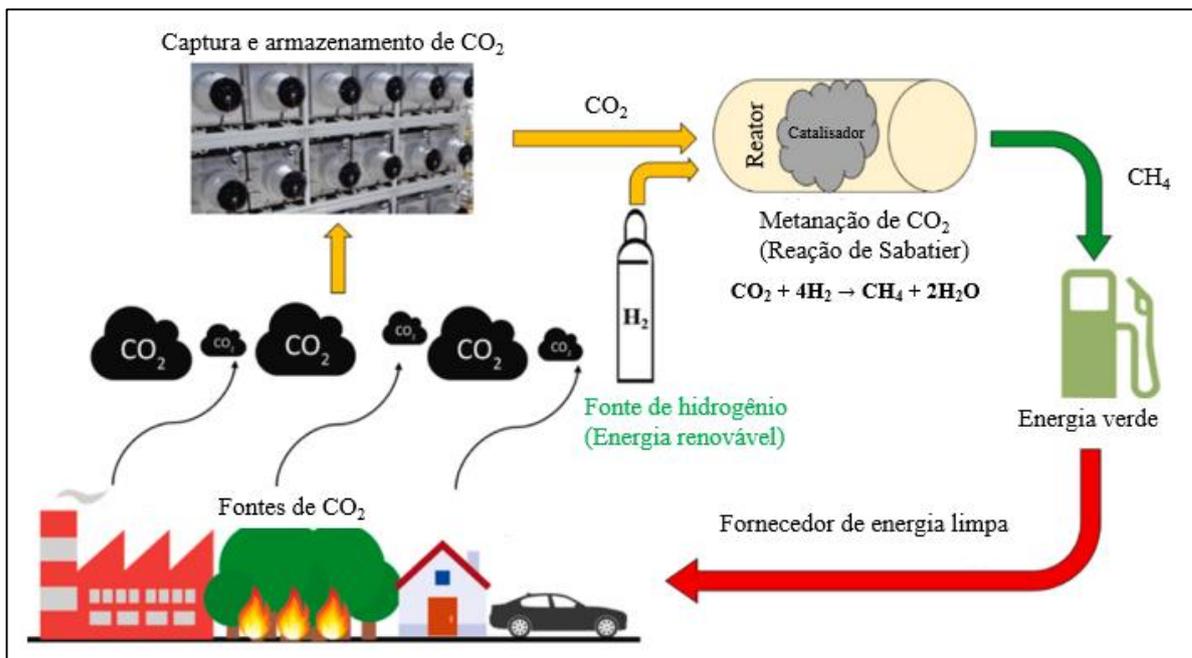
Os catalisadores a base de níquel têm sido amplamente estudados para a metanação do CO₂ devido à sua alta atividade e baixo custo operacional (WANG *et al.*, 2022). Porém, na presença de CO, principal subproduto desta reação, ocorre a formação de espécies de carbetos

de Ni e carbono, que também podem ser depositados na superfície do Ni resultando em desativação do catalisador (SHEN; DUMESIC; HILL, 1981). Diante disso, entender o mecanismo reacional para produzir catalisadores com propriedades físico-químicas e estruturais que minimizem a formação de carbono é de grande importância para alcançar uma elevada atividade e seletividade para o metano (ZHANG *et al.*, 2021).

A Figura 1 apresenta um possível ciclo para reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera através da captura, reação catalítica e reuso (FAN; TAHIR, 2021). A forma de captura de CO₂ depende do tipo de material utilizado (D’ALESSANDRO; SMIT; LONG, 2010), e a reação catalítica está sujeita ao catalisador, sendo um desafio a busca de catalisadores eficientes que convertam CO₂ em metano (YOUNAS *et al.*, 2016).

Frente ao exposto, percebe-se a importância de encontrar uma rota que permita reaproveitar o CO₂ produzido por diversas fontes estacionárias e transformá-lo em metano por meio de catálise heterogênea para que possa ser utilizado como um combustível.

Figura 1: Esquema sobre a captura e a reciclagem do CO₂.



Fonte: Adaptado de Wei Keen Fan e colaboradores 2021.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos da hidrogenação do CO₂ para a síntese do metano

2.1.1. Metanação

A metanação do dióxido de carbono é uma das reações de hidrogenação amplamente pesquisadas. O químico e francês Paul Sabatier em 1902 descobriu essa reação sendo o inovador dos processos de hidrogenação catalítica. Devido a sua descoberta, a reação de metanação de dióxido de carbono levou o seu nome, sendo conhecida por reação de Sabatier. Esta reação é exotérmica e termodinamicamente favorecida em baixas e moderadas temperaturas, entre 25 e 400 °C (FAN; TAHIR, 2021).

As principais reações que ocorrem em um sistema reacional contendo CO_x e H₂ para a produção de metano através de catalisadores de Ni estão apresentadas na Tabela 1, sendo elas, a reação reversa ao deslocamento gás-água (Equação 1), metanação do CO (Equação 2), reversa da reação de reforma seca (Equação 3) e metanação do CO₂ (Equação 4). A primeira reação é ligeiramente endotérmica, enquanto que as demais são altamente exotérmicas, resultando em um processo que produz uma quantidade relativamente elevada de calor (GHAIB; NITZ; BENFARES, 2016).

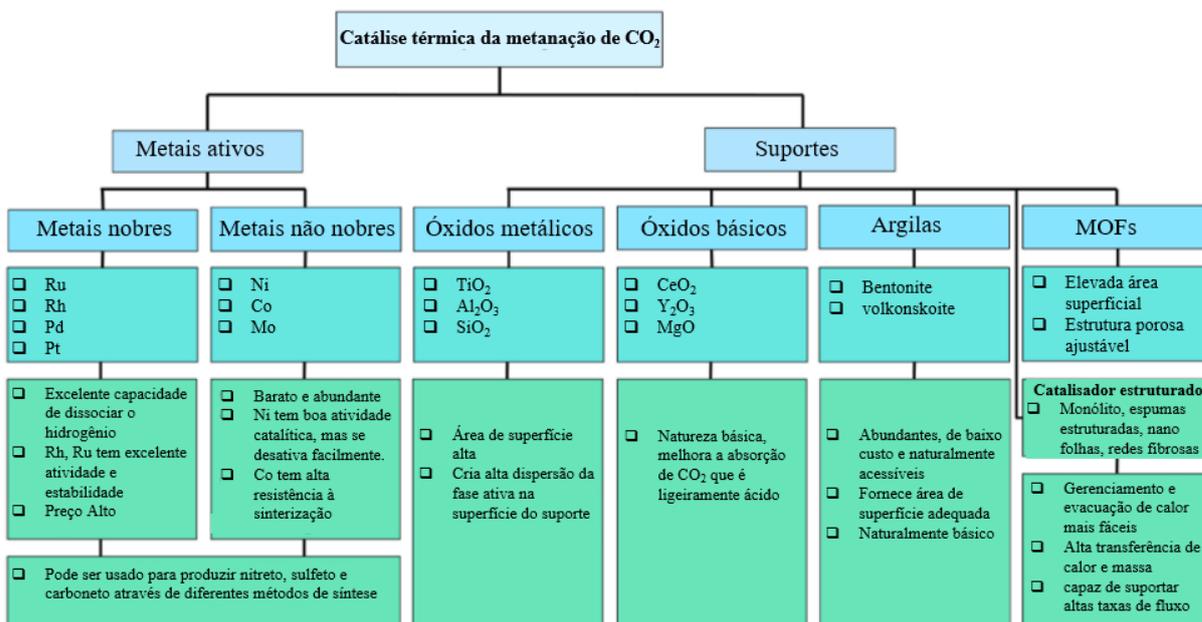
Tabela 1: Principais reações em um sistema contendo CO_x e H₂

Reação	ΔH_{298k} (kJ mol ⁻¹)	
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,2	(Equação 1)
$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,2	(Equação 2)
$2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247,3	(Equação 3)
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165,0	(Equação 4)

Fonte: GHAIB e colaboradores 2016.

A metanação do dióxido de carbono tem sido estudada aplicando-se vários catalisadores com diferentes metais e suportes. A Figura 2 apresenta um *overview* com os principais metais e suportes avaliados nesta reação. Os metais mais explorados são: Ni, Ru, Rh, Pt, Pd, Co e Fe, sendo eles, suportados em Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂ e CeO₂. Além destes, compostos híbridos baseados em estruturas metálicas orgânicas (MOFs) também têm sido avaliados (FAN; TAHIR, 2021).

Figura 2: Principais metais e suportes utilizados para a produção do metano através da hidrogenação do CO₂.



Fonte: Adaptado de Wei Keen Fan e colaboradores 2021.

A atividade e a seletividade dos catalisadores são geralmente atribuídas ao metal ativo utilizado. Vários metais nobres (Ru, Rh) (RAGHU; KAISARE, 2020),(SHARIFIAN; ASASIAN-KOLUR, 2020) e metais não nobres (Ni, Co) (NGUYEN; KIM; PARK, 2022),(GAC *et al.*, 2020), têm sido extensivamente investigados para a hidrogenação de dióxido de carbono em metano. Além disso, metais do grupo 8-10, como Fe, Pd e Pt (RÖNSCH *et al.*, 2016) também são comprovadamente ativos. A atividade do metal para a reação de metanação de dióxido de carbono segue a seguinte ordem: Ru> Rh> Ni> Fe> Co> Os> Pt> Ir> Mo> Pd (ASHOK *et al.*, 2020).

O suporte do catalisador desempenha um papel crucial no desempenho da reação (SHEN *et al.*, 2020). O suporte é geralmente um material sólido com uma grande área de superfície onde a fase ativa é depositada (SCHMAL, 2012). O objetivo de usar um suporte é criar uma melhor dispersão da fase ativa na superfície (GAO *et al.*, 2022). Um catalisador com metal suportado deve ser preparado com tamanho de cristalito controlados (CARGNELLO *et al.*, 2013). Para certas reações, como a metanação de CO₂, o suporte influencia o mecanismo e o rendimento da reação, devido à formação de intermediários quimicamente adsorvidos que facilitam sua conversão. Para este último, torna-se um catalisador bifuncional porque o suporte intervém na formação do produto (GAC *et al.*, 2020).

2.1.2 Análise termodinâmica

GAO e colaboradores (2012), realizaram estudos termodinâmicos em função da temperatura reacional para determinar as constantes de equilíbrio (K). Os valores obtidos foram calculados através da equação de van't Hoff. As reações químicas utilizadas estão apresentadas na Tabela 2.

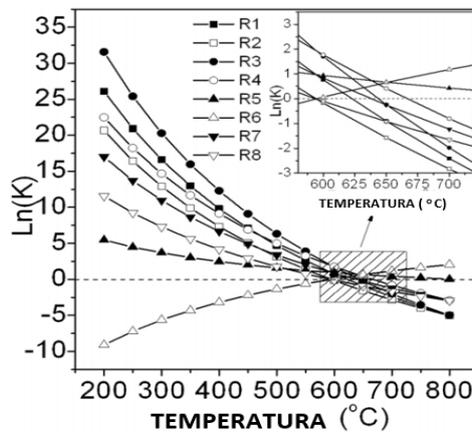
Tabela 2: Possíveis reações num sistema contendo CO_x e H₂

Equação	Reação	ΔH_{298k} (kJ mol ⁻¹)	Descrição
R1	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-206,1	Metanação do CO
R2	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-165,0	Metanação do CO ₂
R3	$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$	-247,3	Reforma inversa do CH ₄
R4	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$	-172,4	Reação de Boudouard
R5	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,2	Deslocamento gás-água
R6	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	74,8	Craqueamento do metano
R7	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	-131,3	Redução do CO
R8	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	-90,1	Redução do CO ₂
R9	$nCO + (2n + 1)H_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + nH_2O$	-	Fischer-Tropsch
R10	$nCO + 2nH_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n} + nH_2O$	-	Fischer-Tropsch

Fonte: GAO *et al.*, 2012

A Figura 3 apresenta os resultados das constantes de equilíbrio (K) e a equação para o cálculo em função da temperatura. Observa-se que todas as reações exotérmicas são suprimidas com o aumento da temperatura, exceto para a reação endotérmica de craqueamento do metano (R6). Além disso, observou-se que as reações R1, R2, R3, R4 e R7 desempenham um papel fundamental no sistema reacional devido as suas elevadas constantes de equilíbrio na faixa de temperatura a partir de 200 °C até 500 °C. Notou-se também que o consumo de CO através das reações R1, R3, R4 e R5 pode favorecer a uma conversão quase completa de CO, devido aos altos valores de K dessas reações em baixa temperaturas. Em contraste, o CO₂ é difícil de ser eliminado completamente da composição de saída do reator, uma vez que, as reações R3, R4 e R5 favorecem a sua produção. Além disso, conclui-se que a produção do carbono ocorre principalmente através da reação de Boudouard (R4). Isso pode ser explicado devido ao elevado valor da constante K ao comparar-se com as reações R6, R7 e R8. É importante ressaltar que todas essas reações podem ocorrer simultaneamente no processo de metanação e ter um efeito significativo na composição do produto (GAO *et al.*, 2012).

Figura 3: Constantes de equilíbrio das possíveis reações apresentadas na Tabela 2, em função da temperatura e a equação para o seu cálculo.



$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}$$

Onde:

K = Constante de equilíbrio

ΔH_R^0 = Entalpia padrão de reação

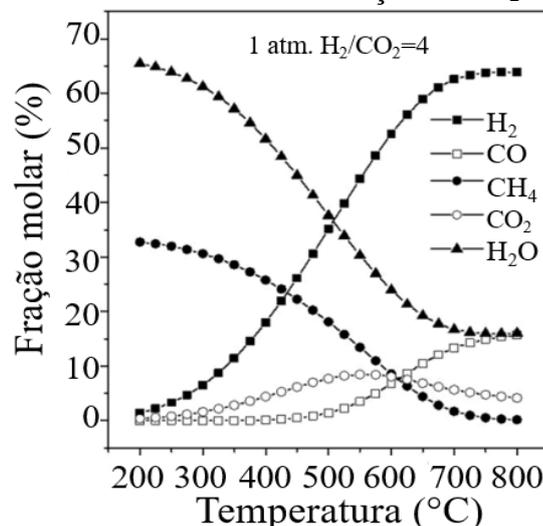
T = Temperatura

R = Constante dos gases

Fonte: GAO *et al.*, 2012.

GAO e colaboradores (2012), também calcularam as frações molares no equilíbrio através do método de minimização de energia livre de Gibbs a 1 atm para a reação da metanação de CO₂, Figura 4. O gás de alimentação contém H₂ e CO₂ com uma razão molar estequiométrica de H₂/CO₂ = 4:1. Observa-se que os produtos foram principalmente CH₄ e H₂O para temperaturas relativamente baixas (200–250 °C). Porém, para temperaturas maiores que 450 °C a produção de CO é favorecida, devido a um possível favorecimento da reação reversa de deslocamento gás-água (R5). Além disso, observa-se que CO₂ e H₂ não reagidos também aumentaram e, conseqüentemente, ocorreu a diminuição do CH₄. No entanto, quando a temperatura excede cerca de 550 °C, a fração molar de CO₂ atinge seu máximo e, em seguida, diminui porque a reação reversa ao deslocamento gás-água (R5) é dominante (GAO *et al.*, 2012).

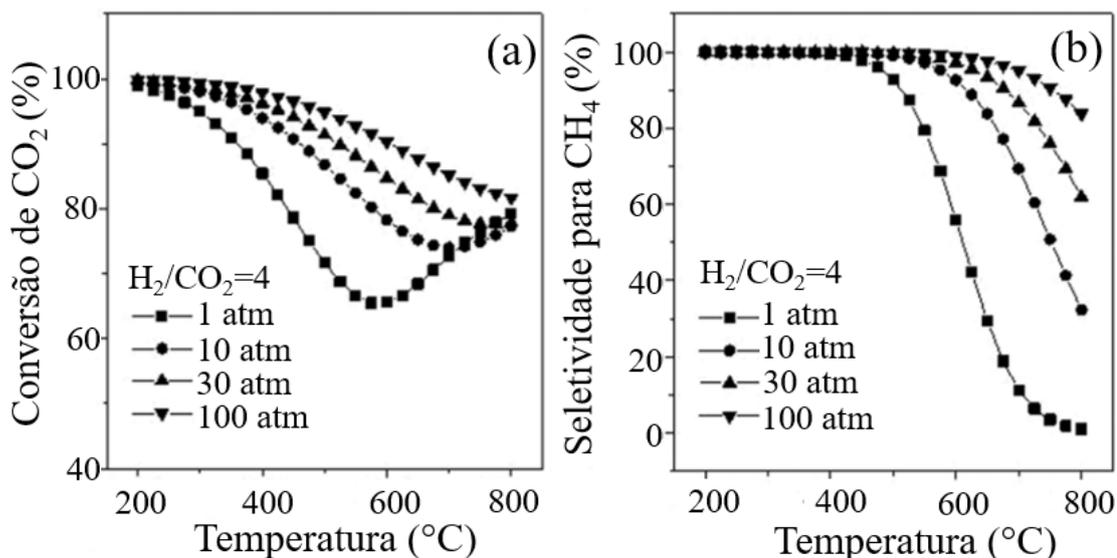
Figura 4: Fração do produto obtido através da metanação de CO₂ no equilíbrio.



Fonte: Adaptado de GAO e colaboradores 2012.

O efeito da temperatura em função da pressão (1, 10, 30 e 100 atm) também foi avaliado para uma alimentação $H_2/CO_2 = 4$ e na presença de vapor de água, Figura 5. Observa-se que tanto a conversão do CO_2 , como a seletividade de CH_4 , aumentaram para pressões mais elevadas, porém, diminuíram para temperaturas mais altas (GAO *et al.*, 2012).

Figura 5: Efeito termodinâmico em função da pressão e temperatura sobre: a) conversão de CO_2 , b) seletividade para o CH_4



Fonte: GAO e colaboradores 2012.

Estudos termodinâmicos sobre produção de coque para na reação de metanação de CO_2 , mostram que a razão molar (H_2/CH_4) maior ou igual a 4 não promove a formação de carbono, independentemente da aumento da pressão (GAO *et al.*, 2012). A formação do coque e a desativação do catalisador dependerão da natureza do material catalítico e das condições da reação (INUI; HAGIWARA; TAKEGAMI, 1982).

Um dos produtos da metanação é o CO , e alguns autores o consideram como um produto intermediário para a formação do metano (TADA *et al.*, 2021), enquanto outros como reações paralelas (GAO *et al.*, 2012). Estudos termodinâmicos para a hidrogenação de CO a metano (metanação de CO) mostram que em baixas e médias temperaturas a conversão é alta e que a conversão de CO e a seletividade para metano aumentam com o aumento da pressão e diminuem com o aumento da temperatura,

Os valores termodinâmicos mostraram que a formação de coque através da metanação do CO na razão molar $H_2/CO=3$ a 1 atm de pressão ocorre em temperaturas superiores a $400^{\circ}C$, diminuindo com o aumento da pressão (GAO *et al.*, 2012).

2.1.3 Mecanismos para a reação de metanação de CO₂

Compreender os mecanismos de reação dos processos de metanação de CO₂ é essencial para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com melhor atividade, seletividade e estabilidade (PAN *et al.*, 2014). Os mecanismos de reação dependem muito da natureza do material catalítico, por exemplo, do método de preparação, da concentração do metal, da morfologia do suporte (GAO *et al.*, 2022). É por isso que o mecanismo de reação geralmente é estudado para um catalisador específico.

Segundo a literatura, o mecanismo de metanação do CO₂ pode ocorrer de duas maneiras: mecanismo associativo (adsorção direta de CO₂ e hidrogenação) e mecanismo dissociativo (dissociação prévia de CO₂) (MIAO *et al.*, 2016).

2.1.3.1. Mecanismo Dissociativo

Esse tipo de mecanismo também é conhecido como mecanismo de CO porque tem o CO como intermediário para a produção de metano (JIA *et al.*, 2019). O CO₂ pode ser adsorvido na forma de CO*, sendo este último capaz de se dissociar em carbono (C*) ou hidrogenar em radical formil (CHO*), (ONRUBIA-CALVO *et al.*, 2022).

2.1.3.1.1. Mecanismo Dissociativo formil

Este mecanismo foi proposto recentemente por Koschany e colaboradores (KOSCHANY; SCHLERETH; HINRICHSEN, 2016), para um catalisador co-precipitado de NiAl(O)_x. A Tabela 3 descreve as reações produzidas na superfície do catalisador.

Tabela 3. Etapas Elementares do Mecanismo Dissociativo de Formilo

Etapas	Reação	Descrição
E1	$H_2 + 2* \rightleftharpoons 2H^*$	Quase equilíbrio
E2	$CO_2 + 2* \rightleftharpoons CO^* + O^*$	Quase equilíbrio
E3	$CO^* \rightleftharpoons CO_{(g)} + *$	Quase equilíbrio
E4	$CO^* + H^* \rightleftharpoons CHO^* + *$	Etapa determinante da taxa
E5	$CHO^* + * \rightleftharpoons CH + *O^*$	Baixa cobertura de CHO*
E6	$CH^* + 3H^* \rightleftharpoons CH_4^* + 3*$	Baixa cobertura de CH _x *
E7	$CH_4^* \rightleftharpoons CH_{4(g)} + *$	Baixa cobertura de CH ₄ *
E8	$O^* + H^* \rightleftharpoons OH^* + *$	Baixa cobertura de O*
E9	$OH^* + H^* \rightleftharpoons H_2O^* + *$	Quase equilíbrio
E10	$H_2O^* \rightleftharpoons H_{2O(g)} + *$	Baixa cobertura de H ₂ O*

Fonte: Adaptado de Onrubia-Calvo e colaboradores 2022.

Esta via de reação assume a adsorção dissociativa de H₂ e CO₂ na forma de átomos de hidrogênio (H*) e carbonilas (CO*) em uma superfície de Ni⁰ (FALCONER; ZAĞLI, 1980). Então o CO* reage com o H*, formando carbono-hidroxila (COH*) ou formil adsorvido (CHO*, E4). Depois disso, ocorre a clivagem da ligação carbono-oxigênio produzindo carbenos (CH_x*, E5). Finalmente, esta espécie é hidrogenada para formar metano (E7). Ao mesmo tempo, a reação entre o oxigênio adsorvido e o átomo de H leva à formação de hidroxilas, que são hidrogenadas para formar H₂O (E8 e E9). Pode também ocorrer a dessorção de carbonilas como CO, em vez de serem hidrogenadas (E3). A hidrogenação do carbonila (CO*, E4) foi considerada a etapa determinante da taxa de reação (ONRUBIA-CALVO *et al.*, 2022).

2.1.3.1.2. Mecanismo Dissociativo do carbono

Esta rota de reação foi proposta por Dalmon e Martin para catalisadores de Ni/SiO₂ (DALMON; MARTIN, 1979). A Tabela 4 mostra a adsorção dissociativa de H₂ e CO₂ que ocorre nesta via de reação, levando à formação de átomos de hidrogênio (H*) e carbonila (CO*) na superfície de Ni⁰. No entanto, as carbonilas se dissociam em carbono (C*) e oxigênio (O*, C4). Essas espécies são então hidrogenadas a carbenos (CH_x*, C5) e hidroxilas (OH*, C8), intermediários que são finalmente hidrogenados a metano (C6) e água (C9). Além disso, parte das carbonilas pode ser dessorvida como CO_{gás} em vez de ser hidrogenada (C3). A dissociação da carbonila (CO*) em carbono (*C) foi considerada como a etapa determinante da taxa de reação (ONRUBIA-CALVO *et al.*, 2022).

Tabela 4: Etapas Elementares do Mecanismo Dissociativo de Carbono

Etapas	Reação	Descrição
C1	$H_2 + 2* \rightleftharpoons 2H^*$	Quase equilíbrio
C2	$CO_2 + 2* \rightleftharpoons CO^* + O^*$	Quase equilíbrio
C3	$CO^* \rightleftharpoons CO_{(g)} + *$	Quase equilíbrio
C4	$CO^* + * \rightleftharpoons C^* + O^*$	Etapla determinante da taxa
C5	$C^* + H^* \rightleftharpoons *CH + *$	Baixa cobertura de C*
C6	$CH^* + 3H^* \rightleftharpoons CH_4^* + 3*$	Baixa cobertura de CH _x *
C7	$CH_4^* \rightleftharpoons CH_{4(g)} + *$	Baixa cobertura de CH ₄ *
C8	$O^* + H^* \rightleftharpoons OH^* + *$	Baixa cobertura de O*
C9	$OH^* + H^* \rightleftharpoons H_2O^* + *$	Quase equilíbrio
C10	$H_2O^* \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + *$	Baixa cobertura de H ₂ O*

Fonte: Adaptado de Onrubia-Calvo e colaboradores 2022.

2.1.3.2. Mecanismo Associativo

O mecanismo foi relatado pela primeira vez por Ibraeva e colaboradores para um catalisador comercial de níquel-alumina-cálcio (DALMON; MARTIN, 1979). A Tabela 5 mostra que o CO₂ é quimicamente adsorvido, preferencialmente na forma de bicarbonatos (HCO₃^{*}) sobre grupos OH⁻ da superfície do suporte. Os bicarbonatos adsorvidos podem ser facilmente hidrogenados com átomos de H adsorvidos na superfície das partículas de Ni para formar espécies formiatos (HCOO^{*}, F3) (WANG *et al.*, 2014).

Em seguida, os formiatos se decompõem em hidroxilas (OH^{*}) e formils (CHO^{*}) em uma via assistida por H (F4). Finalmente, o formil formado é sequencialmente reduzido a CH₄ (F5). Simultaneamente, as hidroxilas (OH^{*}) são hidrogenadas para formar água (ONRUBIA-CALVO *et al.*, 2022).

Tabela 5: Etapas Elementares do Mecanismo Associativo de Formiato

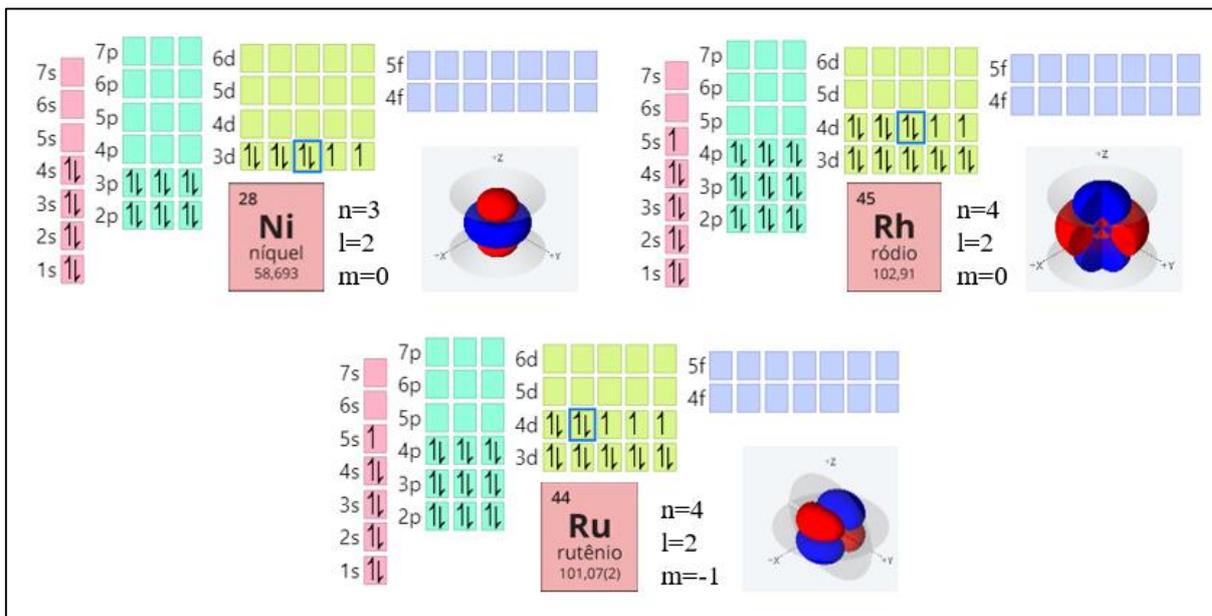
Etapas	Reação	Descrição
F1	$H_2 + 2* \rightleftharpoons 2H^*$	Quase equilíbrio
F2	$CO_2 + * \rightleftharpoons CO_2^*$	Quase equilíbrio
F3	$CO_2^* + H^* \rightleftharpoons HCOO^* + *$	Etapa determinante da taxa
F4	$HCOO^* + H^* \rightleftharpoons CHO^* + OH^*$	Baixa cobertura de HCOO [*]
F5	$CHO^* + H^* \rightleftharpoons CH^* + OH^*$	Baixa cobertura de CHO [*]
F6	$CH^* + 3H^* \rightleftharpoons CH_4^* + 3*$	Baixa cobertura de CH _x [*]
F7	$CH_4^* \rightleftharpoons CH_{4(g)} + *$	Baixa cobertura de CH ₄ [*]
F8	$OH^* + H^* \rightleftharpoons H_2O^* + *$	Quase equilíbrio
F9	$H_2O^* \rightleftharpoons H_{2O(g)} + *$	Baixa cobertura de H ₂ O [*]

Fonte: Adaptado de Onrubia-Calvo e colaboradores 2022.

2.2 Catalisadores de níquel

Os catalisadores baseados em níquel são estudados para a reação de metanação do CO₂ devido a este elemento ser ativo, ter baixo custo e apresentar uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), a mesma de vários metais nobres. Além disso, este metal tem facilidade de mudar para outros estados de oxidação e o seu orbital d externo tem preenchimento eletrônico semelhante aos orbitais do Ru e Rh (CABRAL, 2019), como ilustrado na Figura 6. Estas características favorecem à utilização do Ni para ser aplicado na reação de metanação do CO₂.

Figura 6: Configurações eletrônicas do Ni, Ru e Rh, metais ativos para a metanação do CO₂.



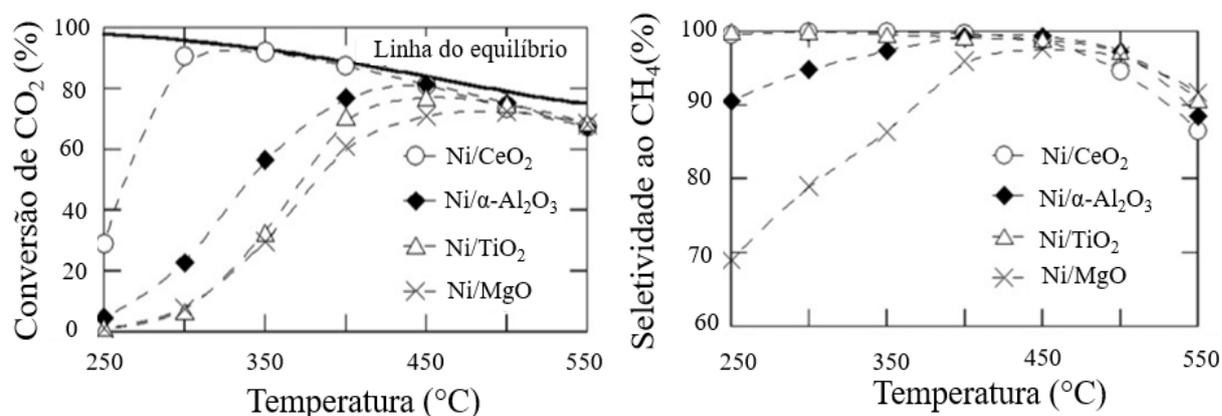
Fonte: Tabela periódica dinâmica. Adaptado, acessado em 27/05/2022 e disponível em: <https://www.ptable.com/?lang=pt>.

Entretanto, enquanto os metais nobres (Ru, Rh) são ativos e estáveis em baixas temperaturas (200 a 500°C), o Ni geralmente sofre um processo de desativação por fortes interações com espécies CO adsorvidas nessas condições, além de sofrer sinterização e oxidação em temperaturas maiores (FAN; TAHIR, 2021). Por isso, muitos estudos têm tentado conferir estabilidade térmica e química ao catalisador de níquel através da inserção de um segundo metal promotor, tais como Mo, Fe, Zr, Ce, Co, Cu, La, Y e Mg e metais nobres (TSIOTSIAS *et al.*, 2021). Os metais de transição Fe e Co oferecem a vantagem de serem baratos como o Ni e seu tamanho e propriedades eletrônicas semelhantes permitem sua interação e fácil dissolução na rede de Ni, formando ligas de NiFe e NiCo. Metais nobres geralmente aumentam a redutibilidade e dispersão da fase de Ni e também podem participar da reação como fases ativas de metanação de CO₂.

A principal função do metal na metanação de CO₂ é a dissociação do hidrogênio gasoso. O hidrogênio dissociado e quimissorvido na superfície do metal pode migrar (*spillover*) (SHEN *et al.*, 2022) para hidrogenar compostos de carbono na reação de metanação (CÁRDENAS-ARENAS *et al.*, 2020a). Além do sítio metálico o suporte também tem papel fundamental nesta reação e a interação entre eles também é bastante estudada para entender o mecanismo reacional (XU *et al.*, 2017). Dependendo do tipo e natureza do suporte, este pode adsorver espécies intermediárias que facilitam sua conversão em metano (SHEN *et al.*, 2020). Por exemplo Tada

e colaboradores (2012) estudaram o efeito de vários suportes (CeO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 e MgO) em catalisadores impregnados com 10% de Ni para metanação de CO_2 . Nota-se através da Figura 7 que o catalisador Ni/CeO_2 apresentou uma elevada conversão do CO_2 , principalmente em baixas temperaturas, e a seletividade para CH_4 foi muito próxima de 100%. Além disso, o catalisador Ni/CeO_2 apresentou o maior rendimento em metano seguido dos seguintes catalisadores: $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/TiO_2 e Ni/MgO , sugerindo que as propriedades texturais e estruturais da céria são mais adequadas para esta reação quando comparado aos outros suportes (TADA *et al.*, 2012).

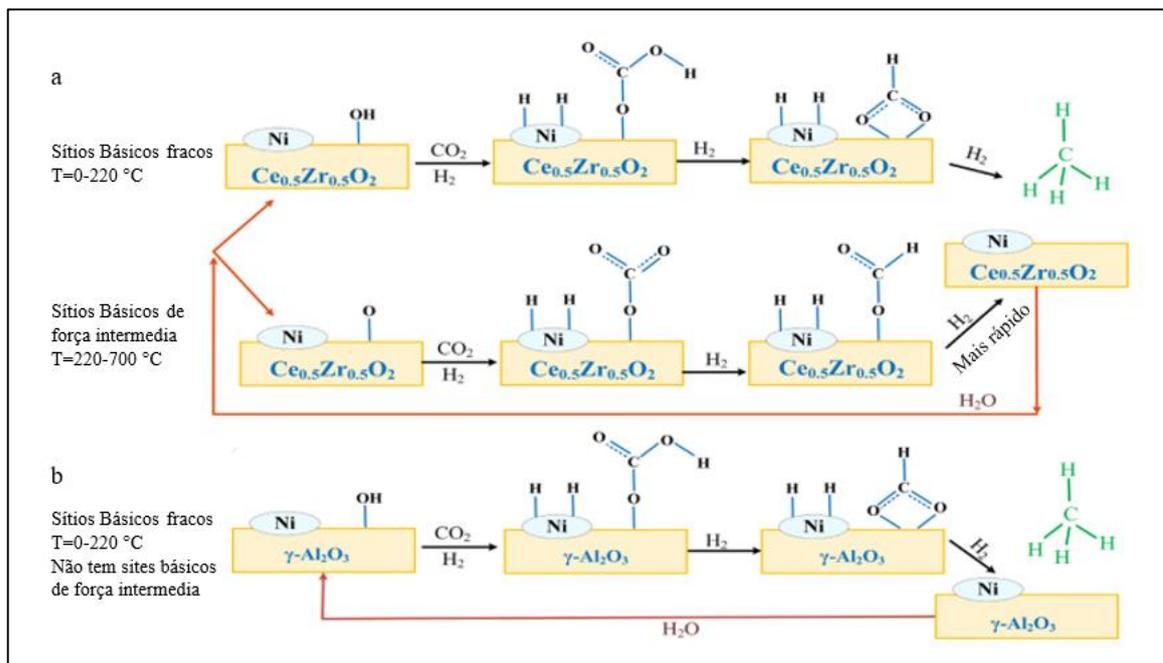
Figura 7: Comparação entre atividade e seletividade para metano dos catalisadores de Ni/CeO_2 , $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/TiO_2 e Ni/MgO contendo o mesmo teor de Ni empregados na reação de metanação através da hidrogenação do CO_2 .



Fonte: Adaptado de TADA e colaboradores 2012.

PAN e colaboradores (2014), estudaram catalisadores de níquel suportados em diferentes suportes e avaliaram a influência dos sítios básicos presentes nos suportes, $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para a reação de metanação. Eles observaram que a adsorção do CO_2 sobre os sítios básicos de força intermediária referente ao catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ resultou na produção de carbonatos monodentados. Diante disso, eles assumiram que o formiato monodentado derivado do carbonato monodentado, presentes em sítios básicos de força intermediária, poderia ser hidrogenado mais rapidamente do que o formiato bidentado, concluindo que este tipo de sítio é importante para reação de metanação do CO_2 (PAN *et al.*, 2014). A Figura 8 mostra o mecanismo proposto sobre os catalisadores $\text{Ni/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ e $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observando que os sítios de força intermediária permitem a formação de espécies intermediárias que aceleram a reação. O catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não apresentou sítios de força intermediária, portanto não houve alteração considerável.

Figura 8: Mecanismo proposto da reação de metanação do CO₂ para catalisadores baseados em níquel: a) Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e b) Ni/ γ -Al₂O₃.



Fonte: Adaptado de Pan e colaboradores 2014.

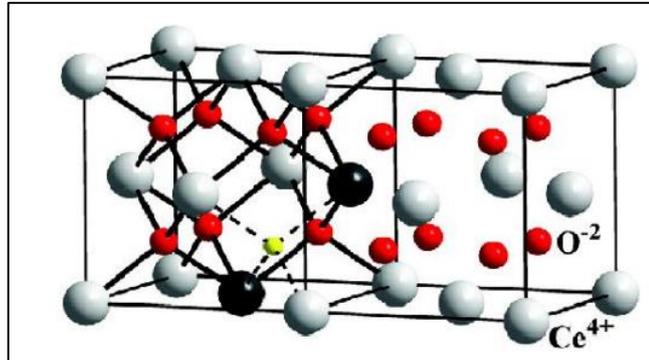
Jia e colaboradores (2019), avaliaram catalisadores de Ni/ZrO₂ preparados por diferentes métodos. Eles observaram que o método de síntese influenciava o mecanismo reacional. A hidrogenação de CO₂ ocorreu através de rotas dissociativas ou intermediadas por CO sobre Ni/ZrO₂-P (amostra impregnada usando plasma de descarga de barreira dielétrica), enquanto, a via mediada por formiato ocorreu sobre o catalisador Ni/ZrO₂-C (impregnado e calcinado a 500 °C) (JIA *et al.*, 2019).

2.4 Propriedades do suporte: CeO₂

O CeO₂ possui estrutura cúbica de face centrada (fcc) do tipo fluorita e pertencente ao grupo espacial Fm3m (TROVARELLI, 2006). Espécies de Ce³⁺ (base de Lewis) formadas durante o movimento do oxigênio são benéficas para a adsorção e conversão de CO₂ (MIN *et al.*, 2018).

Além disso, o óxido de cério se mantém na estrutura fluorita mesmo após a perda de oxigênio de sua estrutura (KÖRNER *et al.*, 1989), conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9: Estrutura cristalina do CeO₂: sem defeitos à direita e dopado à esquerda. Os átomos de Ce⁴⁺ são representados pelas esferas cinza e os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas. Na imagem da esquerda dois átomos Ce⁴⁺ foram substituídos por íons trivalentes (esferas pretas) surgindo a vacância de oxigênio entre eles (esfera amarela) (FERREIRA, 2013).



Fonte: Ferreira e colaboradores 2013.

As vacâncias de oxigênio (V_{ox}) são os defeitos dominantes na estrutura da céria e o seu processo de formação ocorre após a remoção de um átomo de oxigênio de sua posição na rede deixando dois elétrons que irão localizar-se em dois átomos de Ce, sendo estes, portanto, reduzidos: $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ (SKORODUMOVA *et al.*, 2002). As vacâncias de oxigênio no CeO₂ melhoram a atividade e estabilidade de nanopartículas metálicas suportadas (TA *et al.*, 2012), além disso, elas servem como sítios ativos para ativar a ligação contendo oxigênio em reações catalíticas envolvendo CO₂ (WANG *et al.*, 2015).

De acordo com Kroger–Vin as vacâncias de oxigênio da ceria são representadas através da equação 5 (NOLAN; PARKER; WATSON, 2005).



Skorodumova e colaboradores (2002) propuseram um mecanismo de formação de vacâncias de oxigênio. O orbital p do oxigênio possui dois elétrons fornecidos pelo cério e esses elétrons são deixados no sistema quando o átomo de oxigênio deixa sua posição na rede, vindo a ocupar o orbital 4f dos átomos de cério (SKORODUMOVA *et al.*, 2002).

O CO, um produto da reação de metanação, pode interagir com a superfície da céria (*), se adsorvendo (CO_{ads}) e depois reagindo com o oxigênio da céria (O^{2-}), formando assim vacâncias de oxigênio, como mostrado nas equações 6 e 7 (TROVARELLI, 2006).



De acordo com Tada e colaboradores (2021), para catalisadores com baixa concentração de níquel suportados em céria (1, 3, 5, 10% Ni/CeO₂), a taxa de conversão de CO₂ não está relacionada ao número de vacâncias de oxigênio presente no CeO₂ (Ce-V_{ox}-Ce) e sim com as vacâncias dos óxidos mistos (Ni-V_{ox}-Ce) que se formam durante a redução da solução sólida Ni_xCe_{1-x}O₃, sendo esses sítios essenciais para a metanação do CO₂ (TADA *et al.*, 2021).

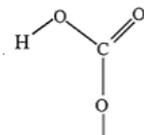
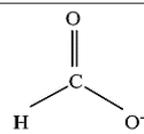
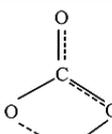
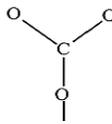
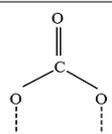
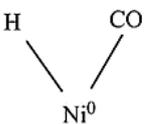
Nolan e colaboradores (2005), propuseram através de cálculos teóricos que a energia de formação de vacância de oxigênio do CeO₂ foi sensível ao plano cristalino presente na superfície do catalisador, seguindo a seguinte ordem {110} < {100} < {111} (NOLAN; PARKER; WATSON, 2005). Isso pode explicar a diferença na atividade catalítica das diferentes morfologias da céria, devido ao fato de que cada morfologia da céria apresenta principalmente um tipo de plano na superfície (JIANG *et al.*, 2020).

Jomjaree e colaboradores (2021), estudaram a influência da morfologia da ceria (nanopoliedros (PH), nano-bastões (NR), nanopartículas (NP) e nano-cubos (NC) em catalisadores de níquel suportados em céria para a metanação do CO₂ em baixa temperatura. Eles mostraram que os catalisadores exibiram maior conversão de CO₂ e seletividade para o CH₄ do que METH®134 (um catalisador de metanação comercial). Entre as diferentes morfologias do CeO₂, o catalisador Ni/CeO₂-NR exibiu a maior área de superfície e a maior redutibilidade, proporcionando as maiores frações de vacâncias de oxigênio/capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), mas a forte interação metal-suporte (SMSI) entre Ni e Ce teve um impacto negativo na conversão de CO₂ em baixa temperatura (T<300°C). O catalisador Ni/CeO₂-PH apresentou alta atividade catalítica para metanação de CO₂ em baixa temperatura devido à cristalinidade do catalisador. O ordem de atividade encontrada experimentalmente foi: Ni/CeO₂-PH > Ni/CeO₂-NR > Ni/CeO₂-NP > Ni/CeO₂-NC > METH®134.

Através da espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) é possível avaliar as espécies adsorvidas *in situ* durante a reação catalítica. De acordo com a literatura, as principais espécies encontradas na superfície

do catalisador Ni/CeO₂ para a reação de metanação de CO₂, estão apresentadas na Tabela 6, sendo elas carbonatos, formiatos, carbonilas e CO (LEE *et al.*, 2019), (TADA *et al.*, 2021).

Tabela 6: Espécies formadas durante a reação de metanação do CO₂ sobre NiCeO₂.

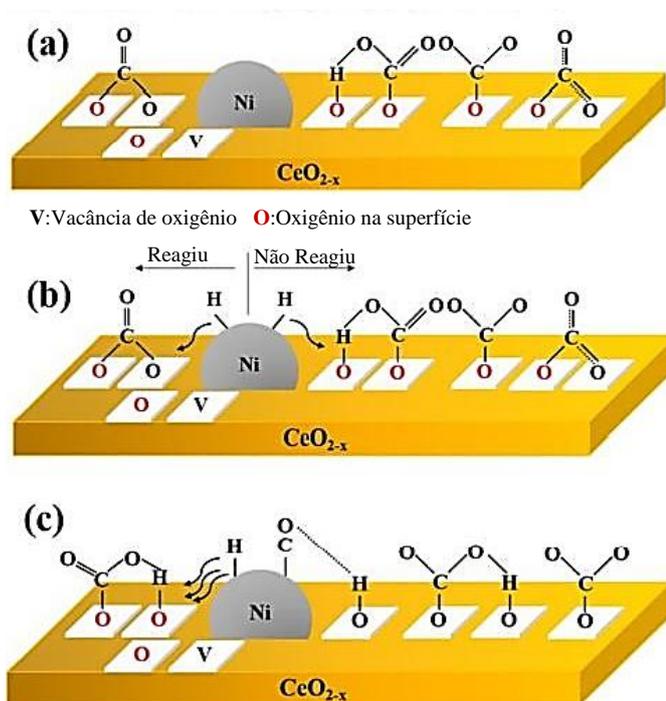
Espécies	Frequências (cm⁻¹)
 <p>Carbonato de hidrogênio</p>	~1220, 1540, 1603
 <p>Formiato</p>	~1545
 <p>Carbonato bidentado</p>	~1273, 1562, 856, 1011, 1286, 1586
 <p>Carbonato monodentado</p>	~1395, 856, 1045, 1354, 1454
 <p>Carbonato em ponte</p>	~1150, 1600, 1325, 1040, 1232, 1219, 1396, 1728
 <p>Ligação linear de CO em Ni</p>	~2019
 <p>Hidreto de carbonila de níquel</p>	~1917

Fonte: Adaptado de Lee e colaboradores 2019 e Trovarelli 1996.

Lee e colaboradores (2019) examinaram as propriedades de adsorção do CO₂ em diferentes temperaturas sobre o catalisador com 10% em massa de Ni suportado em CeO₂, Figura 10. As medições de FT-IR com CO₂ na faixa de temperatura entre 180 até 300 °C mostraram que diferentes espécies foram formadas em função da temperatura reacional. Em temperaturas menores que 260 °C, o CO₂ foi ativado em sítios Ce³⁺ por vacâncias de oxigênio

formando carbonatos que foram hydrogenados para formiatos. O hidrogênio dissociado sobre o Ni^0 provavelmente reagiu com os carbonatos fracamente adsorvidos no sítio Ce^{3+} produzindo metano, enquanto a céria reduzida pode ser oxidada pelo CO_2 nesta temperatura para Ce^{4+} . Já na faixa de temperatura entre 260 até 300 °C, foi observado CO e hidreto de carbonila ($\text{H}_2\text{-CO}$) adsorvido em Ni^0 . Nesta faixa de temperatura existe energia suficiente para dissociar e hydrogenar o CO a produção do metano (LEE *et al.*, 2019).

Figura 10: Mecanismo proposto da reação de metanação do CO_2 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) para catalisadores de $\text{Ni}/\text{CeO}_{2-x}$: (a) Adsorção do CO_2 em 180 °C, (b) reação de metanação em 180 °C e (c) reação de metanação do CO_2 em 260°C.

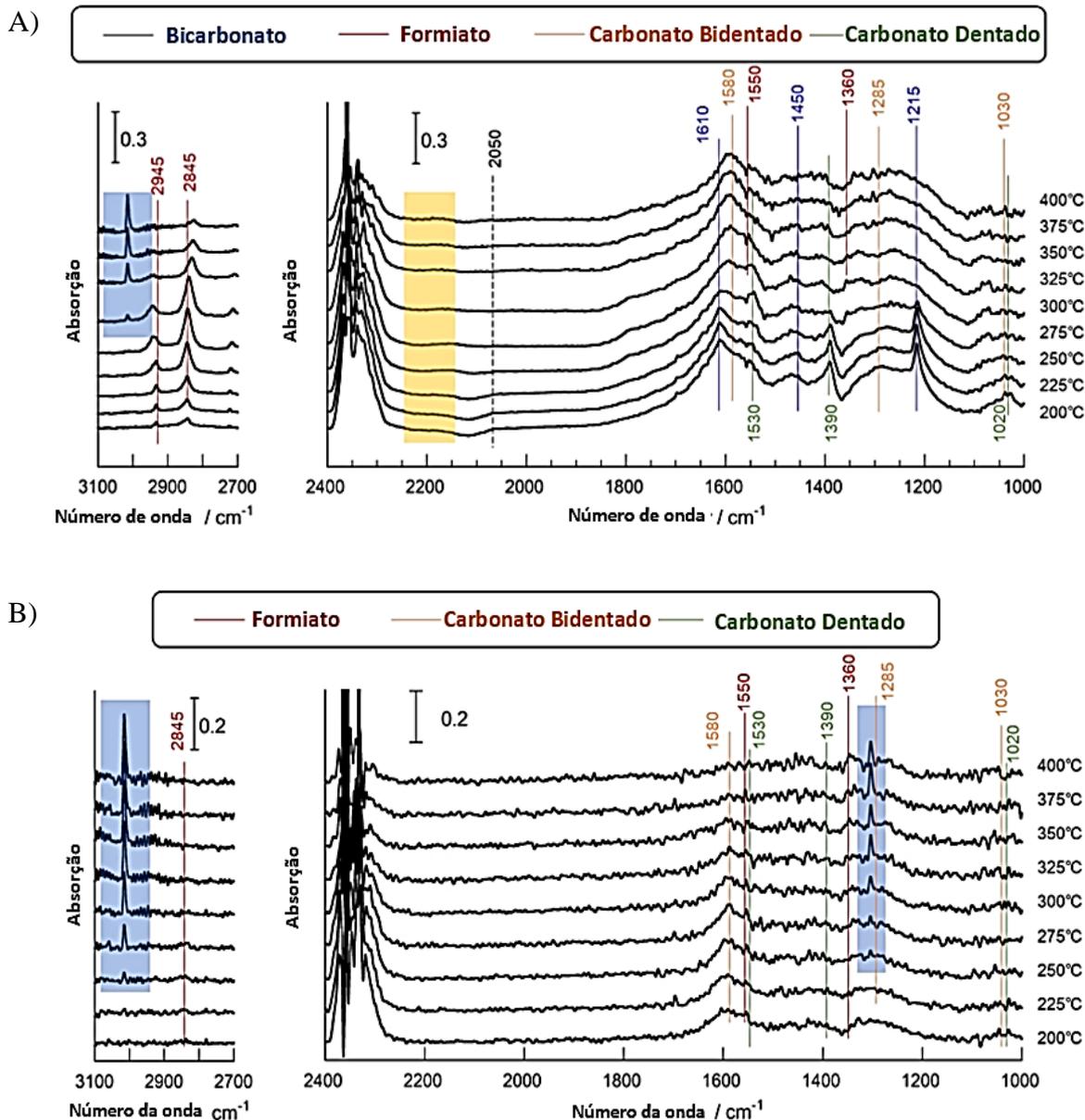


Fonte: Lee e colaboradores 2019.

O teor de Ni também apresenta uma forte influência no mecanismo reacional sobre catalisadores de NiCeO_2 . Tada e colaboradores (2021), estudaram este comportamento através da análise de DRIFTS e eles observaram que o catalisador contendo um baixo teor de Ni, 1%Ni/ CeO_2 , foi similar ao suporte, CeO_2 . Além disso, eles observaram que as espécies de carbonato e bicarbonato são dominantes em baixas temperaturas de reação, enquanto, em alta temperatura, as espécies de formiato são as principais encontradas na superfície do catalisador, conforme apresentado na Figura 12. Por outro lado, foi observado em função do aumento da temperatura que o catalisador contendo 10 % em massa de Ni suportado em CeO_2 as espécies de formiato (2845 , 1550 e 1360 cm^{-1}) desapareceram e, simultaneamente, as bandas correspondentes ao CH_4 gasoso foram observadas em 3015 e 1300 cm^{-1} . Além disso, para

ambos os catalisadores, 10% e 1%Ni suportados em CeO₂, as espécies de formiato foram os intermediários da reação para a metanação de CO₂ (TADA *et al.*, 2021).

Figura 11: Espectros de DRIFTS coletados *in situ* durante a metanação do CO₂ nas temperaturas de 200 até 400 °C para os catalisadores de NiCeO₂: a)1%NiCeO₂ e b)10%NiCeO₂.



Fonte: Tada e colaboradores 2021.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral:

Estudar o efeito das propriedades físico-químicas e estruturais dos catalisadores Ni/CeO₂ sobre a reação de hidrogenação de CO₂ a metano.

3.2. Objetivos específicos:

- Estudar o efeito do método de síntese: impregnação e co-precipitação e o efeito das interações entre o níquel e o cério no sistema Ni_xCeO₂ para a seleção do catalisador mais ativo e seletivo para metano;
- Estudar o efeito do teor de Ni nos catalisadores suportados em CeO₂ para a síntese do metano através da hidrogenação do CO₂;
- Estudar o efeito das diferentes morfologias do suporte CeO₂ (bastão, cúbica e octaédrica), visando encontrar a melhor morfologia do CeO₂;
- Analisar a interação do metal-suporte com diferentes morfologias do CeO₂ para propor um mecanismo reacional da produção do metano através da hidrogenação do CO₂, visando a otimização do catalisador para um maior rendimento em metano.

4. METODOLGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes utilizados

Todos os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 7.

Tabela 7: Reagentes utilizados nos experimentos

Nome	Fórmula	Procedência
Nitrato de níquel (II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Aldrich)
Nitrato de cério (III)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Aldrich)
Hidróxido de sódio	$\text{Na}(\text{OH})$	(Synth)
Nitrogênio	N_2 (99, 995%)	IBG gases especiais
Hidrogênio	H_2 (99, 995%)	IBG gases especiais
Dióxido de carbônico	CO_2 (99, 995 %))	IBG gases especiais
Hidrogênio diluído em Ar	10% H_2 /Ar	White Martins
Argônio	Ar (99, 995 %)	IBG gases especiais
Hélio	He (99, 995 %)	IBG gases especiais
Ar sintético	(99, 995 %)	IBG gases especiais
Carbeto de silício	SiC	Alfa aesar

Fonte: Autoria própria.

4.2. Preparação dos catalisadores

A Tabela 8 apresenta a nomenclatura que foi utilizada para os catalisadores preparados pelos métodos de sínteses de impregnação via úmida e co-precipitação, sendo utilizadas as letras I e C para os catalisadores preparados pelos métodos de impregnação e co-precipitação, respectivamente, e números no início da nomenclatura representam os teores mássicos de níquel no material.

Tabela 8: Nomenclatura dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ proposto

Catalisador	Nomenclatura	Método
1%Ni/Ce-I	1Ni/CeO ₂ -I	Impregnação via úmida
3%Ni/Ce-I	3Ni/CeO ₂ -I	
5%Ni/Ce-I	5Ni/CeO ₂ -I	
1%NiCe-C	1NiCeO ₂ -C	Co-precipitação
3%NiCe-C	3NiCeO ₂ -C	
5%NiCe-C	5NiCeO ₂ -C	

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 9 apresenta a nomenclatura que foi utilizada para os catalisadores preparados pelo método de impregnação via úmida mudando as estruturas do suporte (CeO_2), sendo utilizado as letras BS, CB e OT para as estruturas bastão, cubica e octaédrica, respectivamente, e números no início da nomenclatura representam os teores mássicos de níquel no material.

Tabela 9: Nomenclatura utilizada para os catalisadores $5\text{Ni}/\text{CeO}_2$ com diferentes morfologias do suporte (CeO_2)

Catalisador	Nomenclatura	Estrutura
5%Ni/Ce-BS	5Ni/CeO ₂ -BS	Bastão
5%Ni/Ce-CB	5Ni/CeO ₂ -CB	Cubica
5%Ni/Ce-OT	5Ni/CeO ₂ -OT	Octaédrica

Fonte: Autoria própria.

4.2.1 Síntese dos catalisadores de $x\text{NiCeO}_2$ através do método de co-precipitação

Nesta metodologia, os catalisadores de $x\text{Ni}/\text{CeO}_2$ foram preparados através de uma solução aquosa contendo as quantidades necessárias de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de níquel II ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para se obter catalisadores contendo 1%, 3% e 5% (m/m) de Ni sobre a céria. A co-precipitação foi realizada em uma única etapa por meio da adição das soluções aquosas contendo os precursores e de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M. Durante a síntese, o pH foi mantido entre 9,5 e 10 sob agitação constante. Após a precipitação, manteve-se a agitação por mais 2 h. O material co-precipitado foi lavado através de centrífuga (7000 rpm por 7 min) até atingir um pH~7. Em seguida, secou-se o material na temperatura de 80 °C por 12 h. Após a secagem, o material foi calcinado a 500 °C com rampa de 5 °C min⁻¹ durante 4 h. (BROCKNER; EHRHARDT; GJIKAJ, 2007)).

4.2.2 Síntese dos catalisadores de $x\text{NiCeO}_2$ através do método de impregnação via úmida

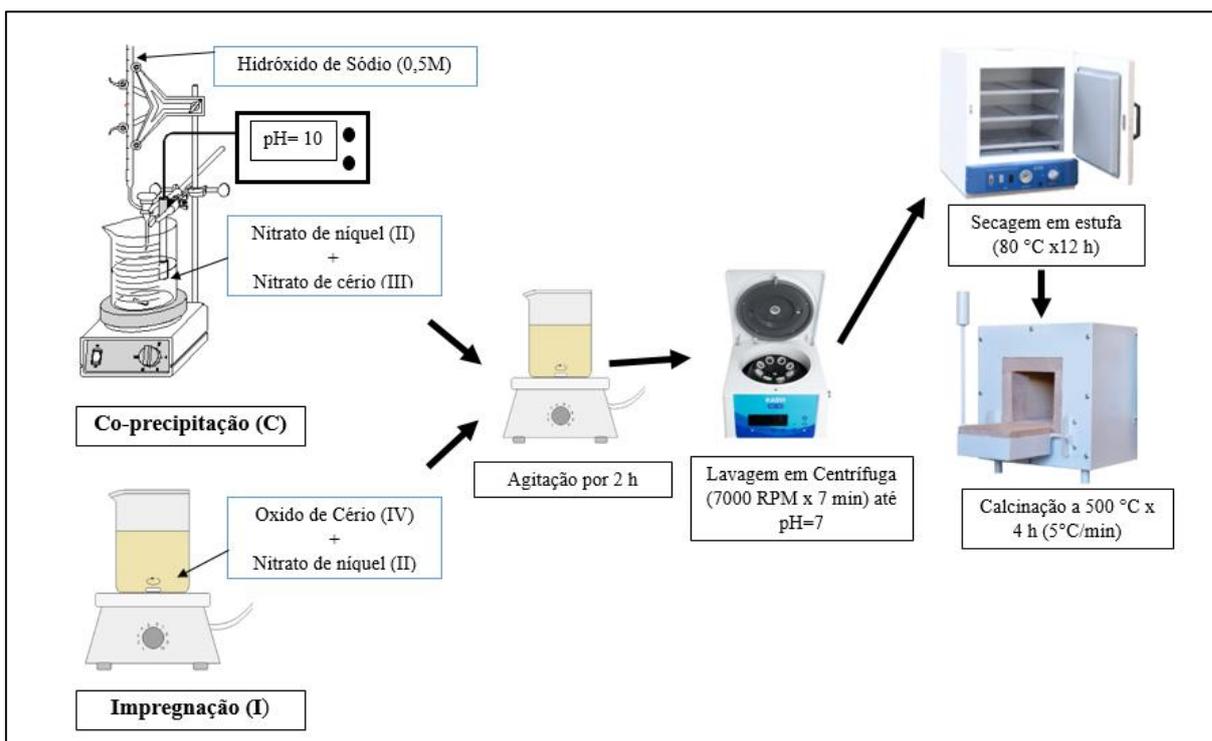
Primeiramente foi preparado o óxido de cério amorfo através da precipitação do sal precursor, nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em solução, com uma solução aquosa de NaOH 0,5 M em pH 9,5 – 10. Após a precipitação, o precipitado foi centrifugado e lavado com água (7000 RPM x7 min) até obter um pH~7. Em seguida, o material foi seco a 80 °C por 12 h e seguido de calcinação a 500 °C por 4 h com rampa de 5 °C min⁻¹ (LEE *et al.*, 2019).

Para a impregnação do Ni sobre o suporte CeO_2 , preparou-se uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ contendo a massa necessária de Ni e esta solução foi adicionada ao CeO_2 disperso em água. A mistura foi mantida sob agitação constante por 2 h.

Após a impregnação do Ni, a amostra foi lavada através de centrifuga (7000 rpm por 7 min) até atingir um pH ~ 7, ficando apenas o nitrato de níquel adsorvido na superfície do óxido de cério. O material foi seco a 80 °C na estufa e calcinado a 500 °C por 4 h com rampa de 5 °C min⁻¹. Os teores mássicos de Ni impregnados foram 1%, 3% e 5% sobre a céria.

A Figura 12 ilustra o procedimento experimental para a síntese dos catalisadores de $x\text{NiCeO}_2$ via impregnação e co-precipitação.

Figura 12: Procedimento experimental para a síntese dos catalisadores de $x\text{NiCeO}_2$.



Fonte: Autoria própria

4.2.3 Síntese dos catalisadores de $5\text{Ni}/\text{CeO}_2$ mudando a morfologia do suporte (CeO_2)

A síntese dos suportes foi feita seguindo a metodologia de Feng Jiang e colaboradores (JIANG *et al.*, 2020).

4.2.3.1. Síntese de suporte CeO_2 com estrutura bastão (BS) e cubica (CB)

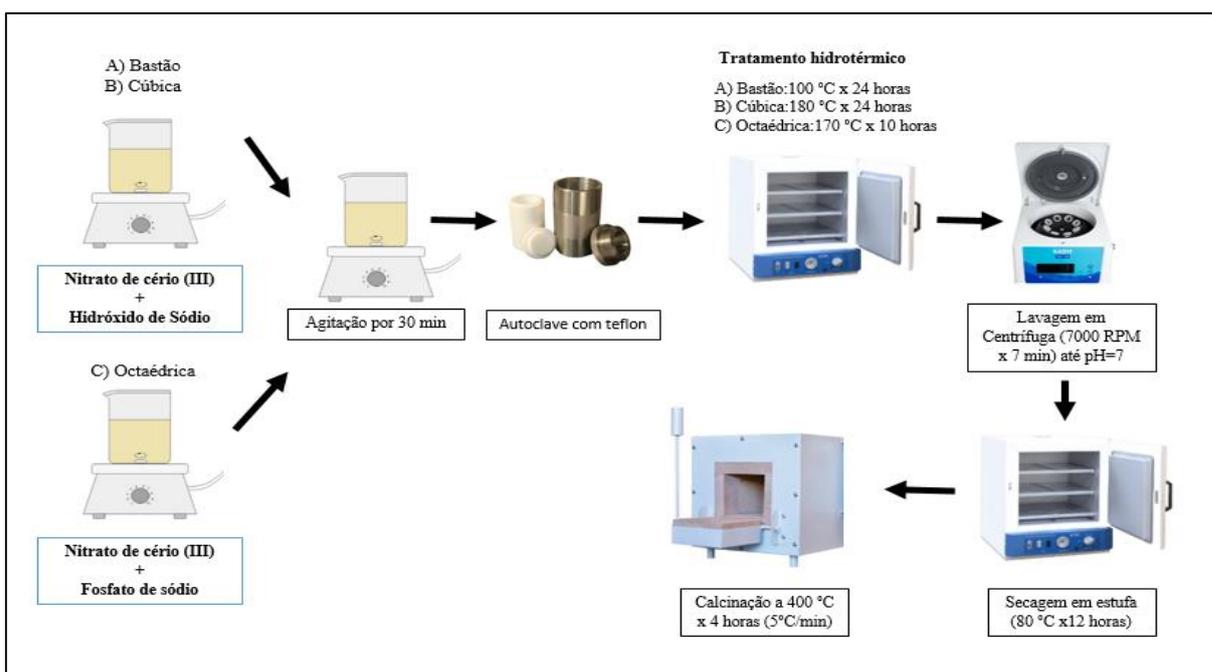
Uma solução composta por 3,472 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 20 mL de água de-ionizada (DI) foi misturada com outra solução composta por 38,4 g de NaOH e 140 mL de água DI. Após a solução obtida ser continuamente agitada por 30 min, a mesma foi transferida e distribuída em quatro autoclaves de aço inoxidável de 50 mL com revestimento de teflon, seguido de tratamento hidrotérmico a 100°C por 24 h para obter CeO_2 bastão e 180 °C por 24 h para obter CeO_2 cubico. O material obtido foi lavado com água destilada por meio de centrifugação até

pH 7. Após esta etapa foi lavado com etanol puro por três vezes, sendo posteriormente seco em estufa a 80 °C por 8h e calcinação em ar a 400 °C por 4h.

4.2.3.2. Síntese de suporte CeO₂ com estrutura octaédrica (OT)

Uma solução composta por 1,716 g de Ce(NO₃)₃·6H₂O e 20 mL de água DI foi misturada com outra solução composta por 0,0348 g de Na₃PO₄·12 H₂O e 140 mL de água DI. A solução obtida foi agitada continuamente por 30 min, e, em seguida foi transferida e distribuída em quatro autoclaves de 50 mL e tratada hidrotêrmicamente a 170°C por 10 h. O material obtido foi lavado com água destilada por meio de centrifugação (7000 rpm x 7 min) até obter até pH = 7 e com etanol puro por mais três vezes sendo posteriormente seca em estufa a 80 °C por 8 h e calcinação em ar a 400 °C por 4 h. A Figura 13 ilustra o procedimento experimental para a síntese dos suportes (CeO₂).

Figura 13: Procedimento experimental para a síntese das morfologias do oxido de cério (IV).



Fonte: Autoria própria

4.2.3.3. Impregnação de Níquel (Ni) nas diferentes morfologias da céria (CeO₂)

Os catalisadores 5Ni/CeO₂ com diferentes morfologias do suporte (CeO₂) foram preparados pelo método de impregnação via úmida. No procedimento, 0,4244 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O foram dissolvidos em 20 mL de água deionizada e misturados com 2 g de suporte (CeO₂), preparado previamente. A mistura foi mantida em agitação por 2h. Após a impregnação do Ni,

a água foi removida por evaporação em um agitador magnético com controle de temperatura. O material foi seco a 80 °C na estufa e calcinado a 400 °C por 4 h com rampa de 5 °C min⁻¹ (as mesmas condições de preparação dos óxidos de cério para não quebrar a morfologia e, além disso, permitir a decomposição do nitrato de níquel em óxido (BROCKNER; EHRHARDT; GJIKAJ, 2007)). Os teores mássicos de Ni impregnados foram 5% sobre a céria.

4.3. Caracterização dos catalisadores

Para avaliar a composição química e as propriedades texturais e estruturais os catalisadores foram caracterizados através das seguintes técnicas: Fluorescência de raios X (FRX), Difração de raios X (DRX), Determinação de área específica pelo método B.E.T, Redução à temperatura programada com H₂ (H₂-TPR), Dessorção com temperatura programada de H₂ (H₂-TPD) , Dessorção com temperatura programada de CO₂ (CO₂-TPD), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).

4.3.1. Espectroscopia de Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) é uma ferramenta bem estabelecida e poderosa para a análise elementar dos materiais e não destrutiva. É amplamente utilizada para aplicações ambientais, industriais, farmacêuticas, investigação forense e científica para determinar a presença ou ausência e, em alguns casos, para medir a concentração de constituintes elementares ou contaminantes (CHEN; GIBSON; HUANG, 2008).

A fluorescência de raios X é o fenômeno no qual a energia característica dos raios X é emitida de um elemento após a excitação do material e o processo ocorre quando um átomo é excitado por energia suficiente para ejetar um elétron de uma camada do orbital interno. As transições eletrônicas ocorrem no átomo ionizado instável resultante. Diante disso, o elétron de uma camada do orbital mais externo preenche a vaga deixada pelo elétron ejetado. A perda de energia deve ocorrer para acompanhar essa transição, geralmente pela emissão de fluorescência de raios X (também chamada de radiação característica). Quando um material de teste é excitado por raios X, o espectro de FRX resultante contém linhas discretas características dos elementos presentes. A intensidade dessas linhas é proporcional às concentrações de elementos individuais na matriz. A análise de FRX é capaz de medir concentrações elementares de quase todos os elementos da tabela periódica (por convenção, Na a U) em limites de detecção que, sob condições ideais, caem abaixo do nível mg kg⁻¹ (ANALYTICAL METHODS

COMMITTEE, 2005). As análises foram realizadas através de um Espectrômetro por fluorescência de raios X da marca PANalytical - Modelo: MiniPaI4

4.3.2. Determinação da área superficial específica

A área superficial específica dos materiais foi determinada através da equação desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) (Equação 8) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O volume de N₂ adsorvido pode ser obtido a partir de gás adsorvido em diversas pressões relativas (P/P₀) e na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

V = volume de N₂ adsorvido à pressão relativa P/P₀.

V_m = volume de N₂ para cobrir o adsorbato em uma monocamada.

P = pressão do N₂ líquido.

P₀ = pressão de saturação do N₂ líquido.

C = constante do sistema gás-sólido.

O V_m e a constante C são obtidos através dos coeficientes angular e linear da equação da reta, $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ versus $\frac{P}{P_0}$, sendo o coeficiente linear $\frac{1}{CV_m}$ e o angular, $\frac{(C-1)}{CV_m}$.

Uma vez encontrado o V_m, a área superficial específica (S_{BET}) pode ser calculada pela Equação 9:

$$S_{BET} = \frac{n \cdot \sigma \cdot V_m}{M_a} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

$$n = \frac{6,023 \times 10^{23}}{22,414} \text{ moléculas/cm}^3$$

M_a = massa da amostra em gramas

σ = área de cobertura de uma molécula de N₂ adsorvido (16 Å²)

As medidas de área superficial foram realizadas em um equipamento Nova1000e Surface Area & Pore Size Analyser (Quantachrome Instrument). Antes do processo de adsorção/dessorção do N₂ as amostras foram degaseificadas durante 8 h a 200 °C sob vácuo.

4.3.3. Determinação do volume e da distribuição do tamanho dos poros

O método para a medida da porosidade depende do tipo de material, tamanho de poros e da forma dos seus poros. Segundo Dubinin (1960), o diâmetro dos microporos varia entre 0,3 nm a 2 nm, enquanto, para os mesoporos varia entre 2 nm a 50 nm. Os macroporos têm diâmetros maiores que 50 nm podendo chegar até a 10^5 nm (SCHMAL, 2012). Em 1951, Barret, Joyner e Halenda propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado no cálculo da distribuição dos tamanhos de mesoporos. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

O modelo BJH considera que a pressão relativa inicial é próxima da unidade e todos os poros são preenchidos com líquido, Equação 10.

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \Delta t_n / 2} \right)^2 \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right) \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

r_p = raio de poro

V_p = volume de poro

Δt = espessura da camada adsorvida de nitrogênio

r_k = raio de poro interno

A_c : área exposta pelo poro na qual o gás é fisicamente adsorvido e desorvido

Determina-se r para cada valor de P/P_0 , depois, constrói-se um gráfico de V em função de r , obtendo, assim uma isoterma experimental. A seguir, faz-se uma derivada da isoterma (dV/dr) em função de r e obtém-se a curva de distribuição do raio dos poros do catalisador.

4.3.4. Difração de raios X (DRX)

O método de DRX está baseado no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Desde os primeiros estudos deste fenômeno determinou-se a relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda (λ). O material composto de átomos, cujos planos cristalinos, com distância (d) funcionam como rede de difração, produzem máximos de interferência de ordem (n) para os ângulos (θ) que satisfaçam a relação de Bragg, conforme

apresentado na Equação 11. Através desta equação é possível determinar a distância entre planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente e o tipo de átomo ou de molécula responsável pelo espalhamento do feixe.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{Equação 11})$$

A radiação refratada é registrada e o registro é conhecido como difratograma de raios X, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2θ). Nele, uma série de picos pode aparecer em função das fases e da sua cristalinidade, os quais constituem uma característica própria do material estudado.

As medidas de difração de raios X foram efetuadas em um equipamento da Bruker, modelo D8 Advance, equipado com uma fonte de Cu ($K_{\text{alfa}} = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com uma voltagem de 40 kV e 40 mA (1600 W) e um detector do tipo PSD, modelo LynxEye. As medidas foram realizadas no modo Theta/2 Theta acoplado, com varredura contínua utilizando-se um incremento de 0,02 grau e tempo de acumulação de 0,5 s por passo.

Os picos observados foram atribuídos às fases cristalinas dos materiais preparados pela comparação com a base de dados JCPDS-International Center of Diffraction Data (JCPDS,1994) e o tamanho dos cristalitos (D) foi calculado através da equação de Scherrer (Equação 12).

$$D_{(111)} = K \lambda / \beta \cos(\theta) \quad (\text{Equação 12})$$

Onde,

Θ =ângulo de Bragg considerado;

β =largura da linha à meia altura correspondente ao pico principal;

λ =radiação (1,5406 \AA);

K=valor constante igual a 0,9.

4.3.5. Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada é uma técnica empregada para estudar a redutibilidade dos óxidos. Este método consiste na passagem de um gás redutor, normalmente H_2 diluído com um gás inerte, pelo catalisador em função do aumento de temperatura programada. A taxa de redução é medida continuamente pela composição do gás de saída do

reator. Dependendo da facilidade de redução dos componentes presentes no catalisador um ou mais picos irão representar o consumo de hidrogênio em função da temperatura (SCHMAL, 2012). A área sob o pico é proporcional a quantidade total de H₂ consumida para a redução da espécie em questão. Os moles de hidrogênio consumido foram calculados através da relação obtida na equação 13 usando Ag₂O como padrão.

$$\text{mol de H}_2 \text{ consumido} = 0,00004466 * \text{Area do pico} \quad (\text{Equação 13})$$

As análises de TPR, neste trabalho, foram realizadas em um reator tubular de quartzo utilizando um equipamento Micromeritics Pulse ChemiSorb 2750. O consumo de H₂ foi medido através de um detector de condutividade térmica. Nesta análise foram utilizadas 200 mg de amostra, uma vazão de 25 mL.min⁻¹ de uma mistura 10% H₂ /Ar, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até 900 °C.

4.3.6. Determinação da área metálica, dispersão metálica e tamanho da partícula do níquel (TPD-H₂)

O H₂-TPD é uma análise que auxilia na compreensão da dispersão do metal sobre o suporte e quantifica a sua área metálica. A dispersão metálica é definida como a razão entre o número de átomos de metal expostos à superfície e o número total de átomos de metal reduzidos existentes no catalisador, lembrando que nem todo átomo reduzido está acessível para a reação.

A análise de quimissorção consiste numa adsorção seletiva de um gás (sobre os sítios ativos) com formação de uma monocamada da espécie quimissorvida na superfície, levando a uma relação entre o número de moléculas adsorvidas e o número de átomos metálicos (FIGUEIREDO, J.L, RAMÔA RIBEIRO, 1987).

Diante disso, após conhecer a estequiometria da reação de quimissorção é possível calcular a sua área metálica, conforme apresentado na Equação 14:

$$S_M = \frac{n_m N n}{n_s} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde,

S_M= área específica do metal (m²/g cat)

n_m= quantidade dessorvida de H₂ (mol/g cat) correspondente à formação da monocamada;

n_s = número de átomos de Ni na superfície por unidade de área = $1,54 \times 10^{19}$ átomos de Ni/m² (SCHMAL, 2012).

n = número de átomos metálicos por molécula adsorvida ($n_{Ni} = 2$);

N = número de Avogadro;

O procedimento de quimissorção adotado para a realização das medidas de área e dispersão metálica foram divididos em 4 etapas e conforme apresentado nas Equações 15- 17:

1. Realização de um ensaio de TPR na temperatura da redução total do metal durante 1 h.



2. Esfriou-se a amostra até a temperatura de 29 °C e iniciou-se a quimissorção do H₂ durante 1h sob um fluxo de 25 mL.min⁻¹ de H₂ puro para ocorrer a quimissorção do H₂ sobre a superfície do sólido. A estequiometria da reação é uma molécula de H₂ para dois sítios metálico de Ni ($n=2$).



3. Depois trocou-se H₂ por argônio e deixou-se por 1h na temperatura de 30 °C para se retirar possíveis moléculas de H₂ fisicamente adsorvidas na superfície.
4. Por último, a amostra foi aquecida sob atmosfera de argônio até 700 °C para a liberação do hidrogênio quimissorvido (Equação 17). A quantidade de hidrogênio dessorvido foi analisada através de um detector condutividade térmica (TCD).



Após obter os perfis de dessorção de hidrogênio, a quantidade de moles dessorvido foi calculada usando a Equação 13.

A dispersão metálica foi calculada através da Equação 18:

$$D(\%) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos de níquel que quimissorveram}}{\text{n}^\circ \text{ de átomos de Ni reduzidos da amostra}} \quad (\text{Equação 18})$$

O tamanho da partícula do níquel (d_p) foi calculada através da Equação 19:

$$d_p = \frac{101,2}{D(\%)} (nm) \quad (\text{Equação 19})$$

4.3.7. Dessorção à temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂)

A dessorção à temperatura programada de CO₂ tem por finalidade avaliar a interação e a força de adsorção entre a molécula sonda e a superfície do catalisador (SCHMAL, 2012). Diante disso, os sítios básicos fracos, moderados e fortes são determinados de acordo com Tushar Sakpal e Leon Lefferts (SAKPAL; LEFFERTS, 2018). Eles foram calculados com base na quantidade de CO₂ desorvido.

Utilizou-se a integração do pico presente no perfil TPD-CO₂ para calcular a basicidade presente no catalisador (SCHMAL, 2012). E através de injeções de CO₂ em Hélio, foi calibrado, obtendo a relação área do pico e moles de CO₂ mostrada na equação 20.

$$\mu\text{mol de CO}_2 \text{ desorvido} = 132,421 * \textit{Area do pico} \quad (\text{Equação 20})$$

O procedimento para determinar a basicidade foi dividido em quatro etapas:

1. Primeiramente, foi realizado um TPR da forma do experimento apresentado na etapa 1 do H₂-TPD.
2. Em seguida, o catalisador foi resfriado sob atmosfera de He até atingir a temperatura de 40 °C. Nesta temperatura iniciou-se a quimissorção do CO₂ durante 1 h sob o fluxo CO₂.
3. Após a quimissorção, o material foi resfriado até a temperatura ambiente sob fluxo de 25 mL.min⁻¹ de He e manteve-se a atmosfera durante 1 h para se remover possíveis moléculas de CO₂ adsorvidas fisicamente na superfície.
4. Por último, aqueceu-se a amostra, ainda com He, até 800 °C para retirada do CO₂ quimissorvido, conseguindo obter os perfis de dessorção de CO₂ com temperatura. A quantidade de CO₂ desorvida foi determinada por um (TCD).

A quantidade de CO₂ desorvido por grama de catalisador à temperatura de reação foi calculada usando a equação 21.

$$A_{\text{CO}_2} = \frac{\mu\text{mol de CO}_2 \text{ desorvido a temperatura de reação}}{\text{massa do catalisador}} \quad (\text{Equação 21})$$

4.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada para visualizar os tipos de depósitos carbonáceos e as características dos catalisadores ao final da reação de metanação de CO₂. Essa técnica faz uso,

essencialmente, de elétrons secundários. Um feixe de alta energia incide na superfície da amostra onde, após um conjunto de interações, parte do feixe é refletida (elétrons secundários) e coletada pelo detector. As imagens obtidas provêm das colisões inelásticas entre elétrons e a amostra.

Para esta análise, uma pequena quantidade do catalisador em pó, antes e após da reação, foi dispersado sobre uma fita de carbono presa em uma porta amostra de alumínio. O aparelho utilizado consiste do microscópio eletrônico LEO-440 com detector Oxford operando com feixes eletrônicos de 20 kV e da metalizadora BaI-Tec MED 020. Para a análise, as amostras foram recobertas com ouro por pulverização catódica (sputtering).

4.3.9. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

A análise por MET é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos. As micrografias para cada catalisador foram determinadas em um microscópio JEOL 2100 com uma energia de 200 keV, acoplado a um filamento de LaB₆. A técnica da microscopia eletrônica consiste na emissão e detecção de um feixe de elétrons a través da amostra de interesse, processando este feixe como imagem. O preparo de cada amostra consiste na suspensão de uma pequena quantidade do catalisador em álcool isopropílico. A suspensão obtida foi colocada em um banho ultrassom por 2 h para obter uma melhor dispersão das partículas. A suspensão obtida foi gotejada lentamente sobre uma porta amostra de grade de cobre. Em cada análise, foram tomadas imagens entre 200 e 20 nm, permitindo a observação das estruturas formadas. A estimativa das distâncias entre os planos da rede cristalina em uma micrografia de 20 nm de escala, foi feita mediante o software Image J.

4.3.10. Espectroscopia por Espalhamento Raman

O espectro do Raman é obtido pelo seguinte procedimento: Um feixe de luz monocromático atinge um meio material. Uma fração muito pequena dessa luz sofre mudança na sua frequência (espalhamento inelástico) e o conjunto dessas frequências modificadas constitui o espectro de Raman, o qual contém informações sobre a estrutura das moléculas.

As análises de Espectroscopia de Raman foram realizadas utilizando-se o aparelho Raman spectrometer Horiba de Modelo LabRam HR evolution, com comprimento onda laser de 473 nm- intensidade 100% =25 mW.

4.3.11 Espectroscopia no infravermelho com reflectância difusa (DRIFTS)

A técnica DRIFTS tem se mostrado uma ferramenta valiosa na caracterização de catalisadores. O acessório com câmara para aquecimento e fluxo de gases possibilita a análise in situ de diversos sistemas catalíticos. A análise permite obter informações a respeito das modificações ocorridas na superfície dos catalisadores durante uma reação química, bem como a identificação e formação de espécies intermediárias e fases gasosa (SCHMAL, 2012).

O equipamento utilizado foi uma câmara DRIFTS marca HARRICK acoplada a um espectrômetro infravermelho IR-Prestige da SHIMADZU.

A amostra foi colocada na câmara e reduzida a 500 °C por 1 h em atmosfera de H₂. Após a redução, o catalisador foi resfriado em N₂ a 100 °C e se fez o background. Após o background (feito em atmosfera de N₂) iniciou-se a reação utilizando uma estequiometria H₂/CO₂=4 (vazão de H₂=28 mL/min), a mesma proporção utilizada no teste catalítico. Os catalisadores foram avaliados nas temperaturas de 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 °C. A resolução das análises foi 4.

4.4. Testes catalíticos

4.4.1. Ensaios catalíticos a diferentes temperaturas

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo (quartzo) com diâmetro interno de 7 mm. A temperatura de reação foi medida e controlada por um termopar próximo ao leito catalítico. O sistema catalítico, Figura 15, está conectado a um cromatógrafo a gás (CP-3800 Varian) equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD), sendo um canal com duas colunas em paralelo, Porapak N e Molecular Sieve e He como gás de arraste e outro canal com uma peneira Molecular Sieve e N₂ como gás de arraste. Primeiramente, 200 mg de amostra foram diluídas em 100 mg de carvão de silício (SiC) (utilizado para dissipar o calor e evitar a formação de pontos quentes) e reduzidas na temperatura de 500 °C durante 1 h, (dado pré-estabelecido pela análise de TPR), sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ puro com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Os catalisadores foram avaliados na razão de CO₂/H₂=1/4 e nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C durante 90 min em cada temperatura e GHSV = 30 000 mL h⁻¹ g⁻¹.

A conversão de CO₂ (%XCO₂) foi calculada através da Equação 22:

$$\%X_{CO_2} = \frac{[CO_2]_0 - [CO_2]_f}{[CO_2]_0} \times 100 \quad (\text{Equação 22})$$

Onde,

$[CO_2]_0$ = vazão inicial de CO_2 (20 mL/min)

$[CO_2]_f$ = vazão final de CO_2

A seletividade para CO (S_{CO}) e para CH_4 (S_{CH_4}) foi calculada através das Equações 23 e 24, respectivamente.

$$S_{CO} = \frac{[CO]_f}{[CH_4]_f + [CO]_f} \times 100 \quad (\text{Equação 23})$$

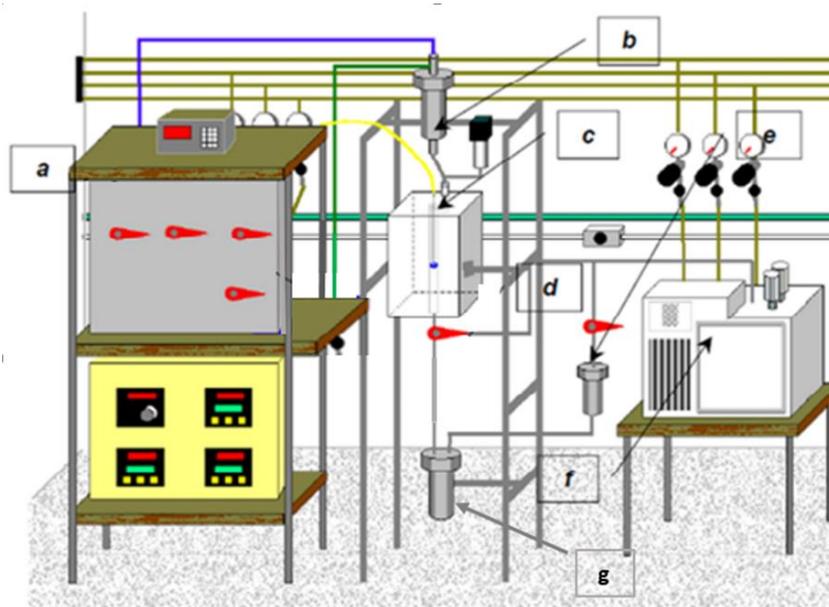
$$S_{CH_4} = \frac{[CH_4]_f}{[CH_4]_f + [CO]_f} \times 100 \quad (\text{Equação 24})$$

Onde,

$[CO]_f$ = vazão de saída de CO

$[CH_4]_f$ = vazão de saída de CH_4

Figura 14: Esquema da unidade catalítica: a) painel de controle, b) manta evaporadora, c) forno, d) serpentina e) trap contendo zeólita, f) cromatógrafo gasoso e g) condensador de líquido.



Fonte: Adaptado de Asencios 2012.

4.4.2. Teste de estabilidade catalítica

Para a prova de estabilidade dos catalisadores 5Ni/CeO₂, utilizou-se 200 mg dos catalisadores com diferentes morfologias de suporte. Os catalisadores foram reduzidos a 500 °C com fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ por 1 h (rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹). A estequiometria da reação usada (H₂/CO₂=4) foi a mesma que no teste catalítico e a temperatura de reação foi de 300 °C por 24 h.

4.4.3. Detecção experimental de limitações difusionais externas

A análise permite determinar o valor de vazão volumétrica (v_0) a partir da qual a conversão se mantém constante, indicando a ausência de limitações difusionais externas (FIGUEIREDO, J.L., RAMÔA RIBEIRO, 1987).

Assim, determinou-se a conversão de CO₂ em função da vazão volumétrica (v_0), mantendo-se constante para cada ensaio o tempo de contato (t). As vazões estudadas foram de 50, 75, 100, 125 mL.min⁻¹.

O tempo de contato foi calculado através da Equação 25.

$$t = \frac{W_{cat}}{\rho_{cat} v_0} \quad (\text{Equação 25})$$

Onde:

t = tempo do contato

W_{cat} = massa do catalisador (g)

ρ_{cat} = densidade aparente média do catalisador (g.mL⁻¹)

v_0 = vazão volumétrica (mL.min⁻¹)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão divididos e apresentados em duas partes:

- Caracterização e testes catalíticos dos compostos $x\text{NiCeO}_2$ ($x=1, 3$ e 5% em massa), com o objetivo de avaliar o efeito dos métodos de preparação e a influência da variação da concentração do Ni na reação de hidrogenação de CO_2 para metano.
- Caracterização e testes catalíticos dos compostos $5\text{Ni/CeO}_2\text{-X}$ ($X=$ morfologia BS, CB e OT), com o objetivo de avaliar o efeito da morfologia do suporte e a influência de intermediários produzidos na reação de hidrogenação de CO_2 para metano.

5.1. Catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ para produção de metano.

5.1.1. Considerações iniciais

Neste item serão apresentadas as caracterizações e os testes catalíticos dos catalisadores preparados pelo método de co-precipitação ($1\text{NiCeO}_2\text{-C}$, $3\text{NiCeO}_2\text{-C}$, $5\text{NiCeO}_2\text{-C}$) e impregnação ($1\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$, $3\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$, $5\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$). As técnicas utilizadas para a caracterização foram: DRX, MEV, TEM, TPR, Fisissorção de N_2 , TPD- H_2 e TPD- CO_2 . Os catalisadores foram avaliados nas reações de hidrogenação de CO_2 para metano.

5.1.2. Objetivo

Avaliar o efeito do método de preparação (co-precipitação e impregnação) e a influência da variação do teor de níquel (1% , 3% e 5%) nas reações de hidrogenação de CO_2 para metano.

5.1.3 Resultados e Discussão

A Tabela 10 apresenta os resultados da composição elementar, obtidos através da espectroscopia de fluorescência de raios X, dos catalisadores preparados por ambos os métodos. É importante ressaltar que esta análise é semiquantitativa. Observa-se que os valores reais obtidos foram próximos aos valores nominais para ambos os métodos.

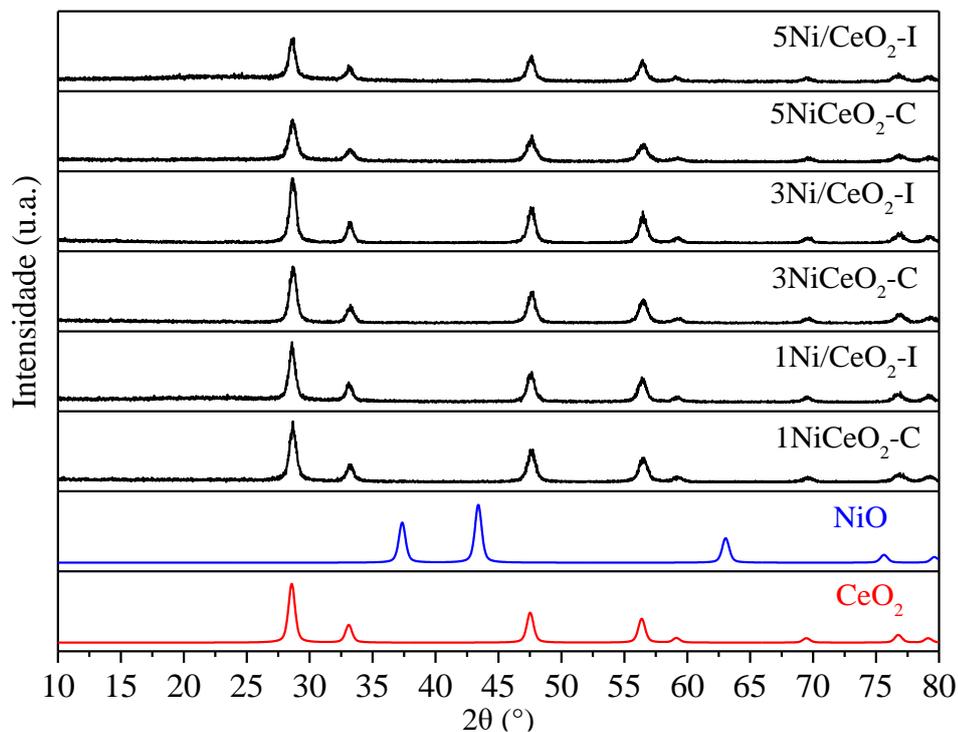
Tabela 10: Composição elementar através da análise de FRX dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$

Catalisador	%Ni	%Ce
1NiCeO ₂ -C	0,8	99,2
1Ni/CeO ₂ -I	1,2	98,8
3NiCeO ₂ -C	3,0	97,0
3Ni/CeO ₂ -I	3,5	96,5
5NiCeO ₂ -C	5,7	94,3
5Ni/CeO ₂ -I	6,0	94,0

Fonte: Autoria própria.

A Figura 16 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ preparados por ambos os métodos. Observou-se para todos os catalisadores picos de difração em $2\theta = 29^\circ, 33, 47^\circ, 56$ e 59° os quais foram atribuídos à estrutura do tipo fluorita da ceria (cúbica de face centrada) e grupo espacial Fm-3m (JCPDS 34-0394)). Em relação ao óxido de níquel, não foi possível observar picos de difração para os catalisadores com baixos teores devido à limitação da técnica e ou à elevada dispersão do metal, a qual será investigada através da análise de H₂-TPD.

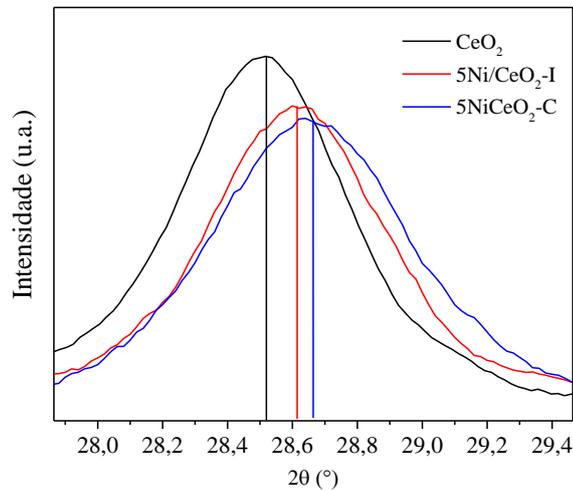
Figura 15: DRX dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$.



Fonte: Autoria própria.

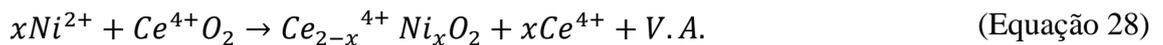
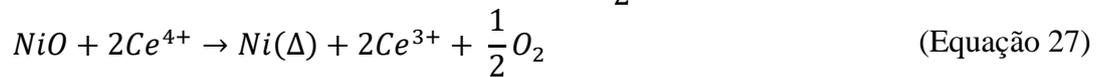
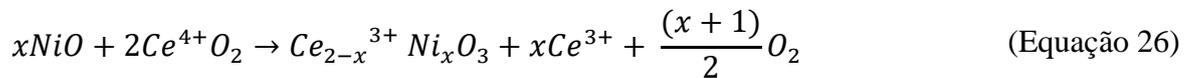
Os picos relativos ao suporte de CeO₂ mostraram um ligeiro deslocamento, para maiores ângulos, para as amostras contendo níquel. Este deslocamento pode ser atribuído à formação de uma solução sólida entre o óxido de níquel e a céria, sendo os deslocamentos mais evidentes nos catalisadores preparados pelo método de co-precipitação, conforme destacado na Figura 16, o que está de acordo com o esperado devido à co-precipitação levar a espécies mais distribuídas homogeneamente em todo o suporte e não somente na superfície como no caso das amostras impregnadas (DERAZ, 2008).

Figura 16: Deslocamento do pico de DRX (111) dos catalisadores 5Ni/CeO₂-I e 5NiCeO₂-C e do padrão de CeO₂ com o eixo da 2θ (°) ampliado.



Fonte: Autoria própria.

Segundo N.M, Deraz (2012), a dissolução do NiO na rede de céria (DERAZ, 2012) ocorre das seguintes maneiras:



onde, Ni(Δ) são íons de níquel divalentes retidos nas posições intersticiais;

Ce_{2-x}³⁺Ni_xO₃, é a solução sólida formada por níquel e céria reduzida (Ce³⁺);

Ce_{2-x}⁴⁺Ni_xO₂, é a solução sólida formada por níquel inserido na rede CeO₂; e

V.A. é a vacância aniônica.

Pelas equações 26 e 27 tem-se que a dissolução do NiO na rede de CeO₂ é acompanhada pela transformação de alguns dos íons Ce⁴⁺ em íons Ce³⁺ (o raio iônico desses íons é 0,087 e 0,102 nm, respectivamente), produzindo um aumento no parâmetro de rede do CeO₂ (PARTHÉ, 1970).

Já a equação 28 indica uma possível criação de vacâncias aniônicas, devido à inserção do Ni²⁺ na rede do CeO₂, formando uma solução sólida, a qual leva a uma contração da rede cristalina, indicando uma maior interação metal-suporte (DERAZ, 2012).

A Tabela 11 apresenta o tamanho médio dos cristalitos do óxido de cério referente aos planos (111), (200) e (220) dos catalisadores *x*NiCeO₂, estimados através da equação de Scherrer. Observa-se que todos os catalisadores preparados através do método de impregnação via úmida apresentaram maiores valores de tamanho médio de cristalitos e que o aumento do teor de níquel não teve influência na cristalização do óxido de cério. A diminuição do tamanho médio dos cristalitos para os catalisadores preparados pelo método de co-precipitação pode ser devido a maior interação entre o Ni-Ce durante a síntese, em única etapa, e a presença de maior quantidade de óxidos mistos de níquel e céria (solução sólida) (WANG *et al.*, 2019).

Tabela 11. Tamanho médio dos cristalitos (D) do óxido de cério dos catalisadores *x*NiCeO₂

Catalisador	Tamanho médio dos cristalitos		
	D(nm)		
	CeO ₂ (111)	CeO ₂ (200)	CeO ₂ (220)
CeO ₂	11,8	12,3	10,6
1NiCeO ₂ -C	11,5	11,7	10,4
1Ni/CeO ₂ -I	12,2	12,8	11,4
3NiCeO ₂ -C	11,3	11,8	11,2
3Ni/CeO ₂ -I	12,4	13,1	11,4
5NiCeO ₂ -C	10,5	10,8	9,5
5Ni/CeO ₂ -I	12,3	13,0	11,0

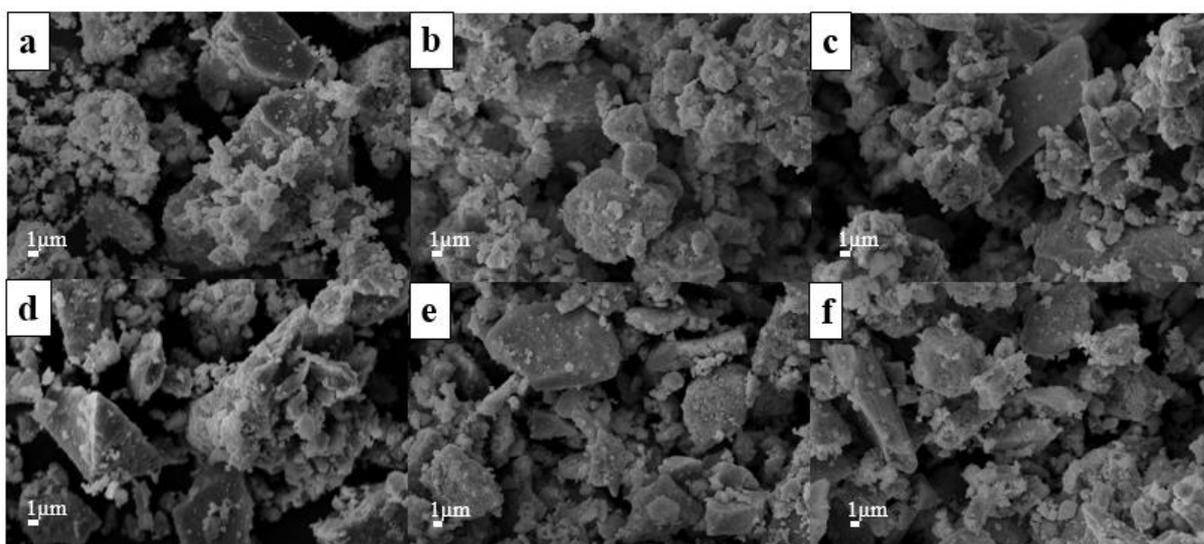
Fonte: Autoria própria. *D foi estimado através da equação de Scherer.

Além disso, a possibilidade de um efeito sinérgico pode ocorrer de acordo com as equações 29, 30, 31 (DERAZ, 2012). Este efeito pode levar a modificações nas propriedades texturais e morfológicas.



A Figura 17 mostra as superfícies dos catalisadores após calcinação a 500 °C por 4 h, na escala de 1µm, analisados pelo MEV. Pelas micrografias é possível observar que não há diferença significativa entre eles e que os tamanhos das partículas são variados.

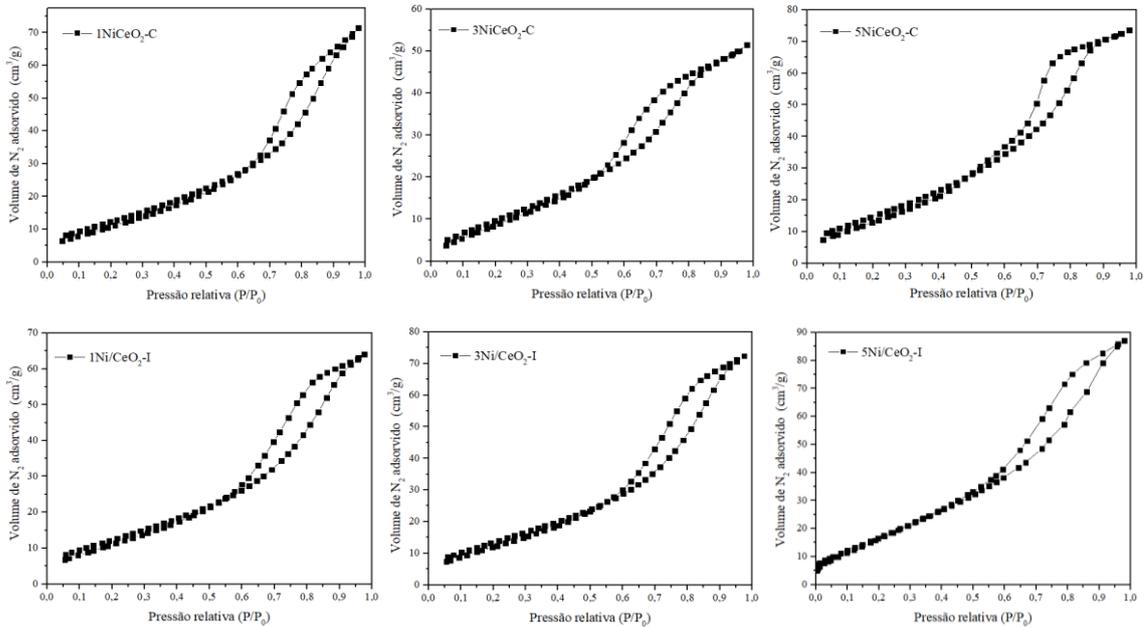
Figura 17: MEV para os catalisadores $xNiCeO_2$: a)1NiCeO₂-C, b)3NiCeO₂-C, c)5NiCeO₂-C d)1Ni/CeO₂-I, e)3Ni/CeO₂-I, f)5Ni/CeO₂-I



Fonte: autoria própria.

Na Figura 18 estão ilustradas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores $xNiCeO_2$. As isotermas foram classificadas segundo a IUPAC (ROUQUEROL *et al.*, 1994) e observa-se que todos os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1. As isotermas do tipo IV acontecem através da adsorção em multicamadas ocorrendo a condensação capilar geralmente devido a presença de mesoporos (SCHMAL, 2012). E a histerese do tipo H1 é característica de materiais porosos com morfologia de poros cilíndricos bem definidos ou aglomerados de esferas uniformes (JOMJAREE *et al.*, 2021). Observa-se que os catalisadores avaliados apresentaram o mesmo tipo de isoterma e tamanhos de poros. Diante disso, concluímos que o método de síntese não teve influência.

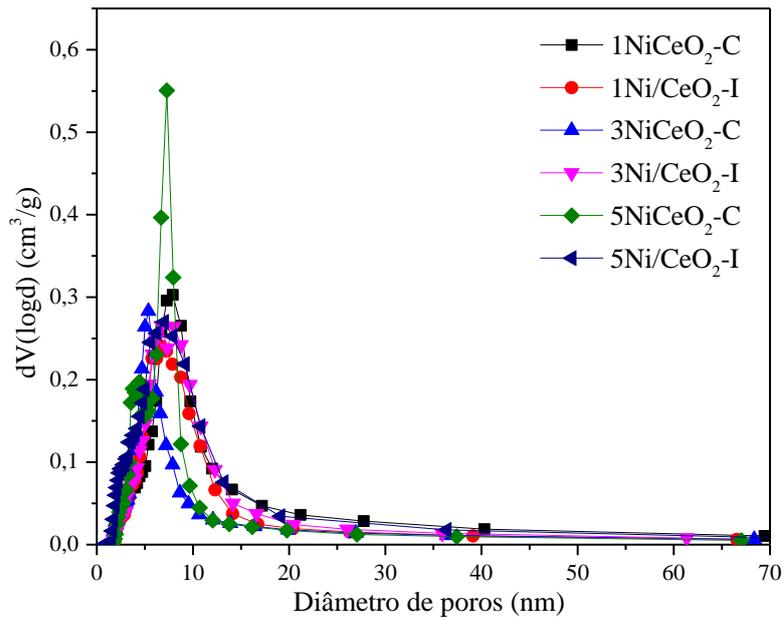
Figura 18: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores xNiCeO₂.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 19 apresenta a distribuição do tamanho de poros dos catalisadores xNiCeO₂ calculado pelo método B.J.H. Todos os catalisadores apresentaram poros na região de 4 nm até 20 nm com maior frequência em 7 nm.

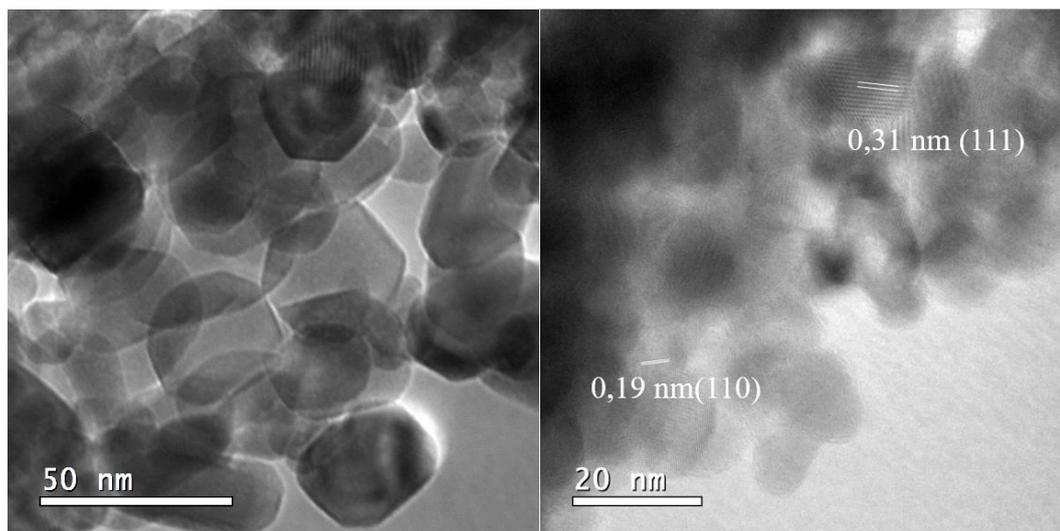
Figura 19: Distribuição de poros dos catalisadores xNiCeO₂.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 20 mostra as partículas de CeO₂ analisadas por TEM do catalisador 5Ni/CeO₂-I, e pode-se observar a morfologia amorfa da ceria. Foram encontrados os planos (111) e (110) característicos de óxido de cério (IV) (TROVARELLI, 2006). Deve-se mencionar que não consegue distinguir a contribuição dos poros e dos espaços vazios entre as partículas (ROUQUEROL *et al.*, 1994), (LEOFANTI *et al.*, 1998).

Figura 20: TEM do Catalisador 5Ni/CeO₂-I



Fonte: autoria própria.

Na Tabela 12 estão apresentadas as propriedades texturais dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ e da ceria pura. Observa-se para os catalisadores com teor mássico de Ni igual ou maior que 3%, preparados através do método de impregnação via úmida, um aumento da área superficial específica. O método de preparação dos catalisadores influenciou as propriedades texturais principalmente para os catalisadores com maiores teores de níquel. Além disso, observa-se que o valor de área superficial específica (S_{BET}) da ceria pura é maior quando comparada aos catalisadores preparados pelos métodos de co-precipitação e impregnação, exceto para o catalisador preparado pelo método de impregnação com maior teor de Ni, 5Ni/CeO₂-I, o que pode ser explicado devido à diferença nos métodos de preparação. Zhang e colaboradores (2020), prepararam catalisadores de NiO/CeO₂ com maior área superficial específica, observando que com o aumento do óxido de níquel, a área superficial específica diminuiu devido ao recobrimento dos poros do CeO₂ (ZHANG *et al.*, 2020). Por outro lado, de acordo com o Deraz (2012), catalisadores NiO/CeO₂ preparados por impregnação podem apresentar um aumento na área superficial específica e volume do poro, com o aumento da concentração do óxido de níquel devido à criação de poros produzidos pela liberação de óxidos de nitrogênio durante a decomposição térmica do nitrato de níquel na calcinação (DERAZ, 2012).

O volume (V_p) e o diâmetro médio (d_{poro}) dos poros foram calculados através do método B.J.H., porque o modelo que se ajusta bem para mesoporos (2-50 nm). Observa-se que o volume de poros seguiu a mesma tendência da área superficial específica. Ao comparar os diâmetros médios dos poros nota-se que o diâmetro médio de céria pura é menor do que dos catalisadores avaliados.

Tabela 12: Propriedades texturais dos catalisadores de $x\text{NiCeO}_2$

Catalisador	S _{B.E.T} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	d _{poro} (nm)
CeO ₂	77	0,16	3,5
1NiCeO ₂ -C	52	0,12	7,3
1Ni/CeO ₂ -I	49	0,11	5,7
3NiCeO ₂ -C	44	0,09	5,4
3Ni/CeO ₂ -I	55	0,12	6,2
5NiCeO ₂ -C	61	0,13	7,2
5Ni/CeO ₂ -I	79	0,15	5,5

Fonte: Autoria própria.

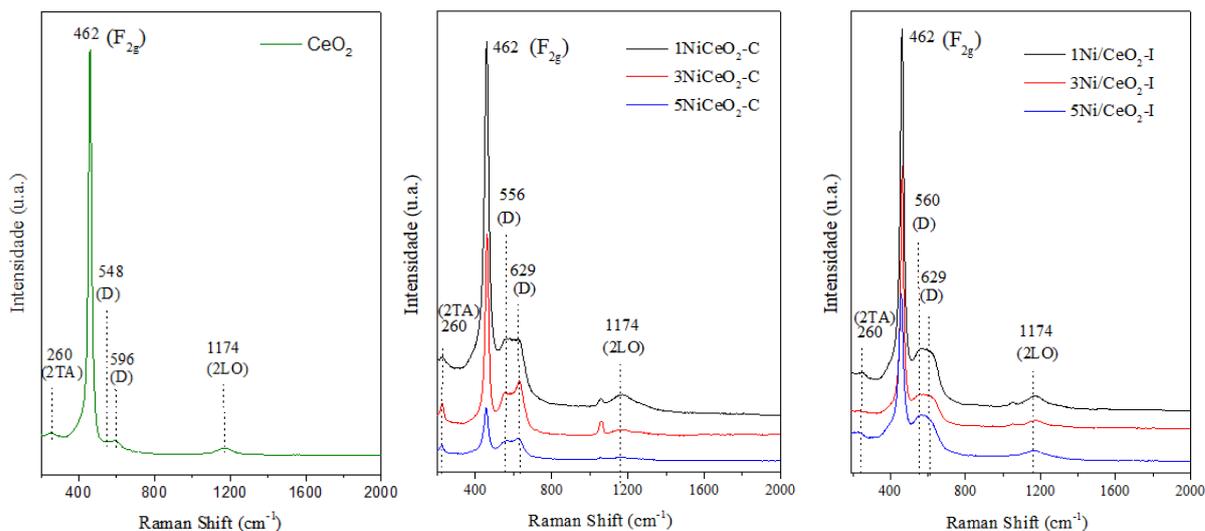
A Figura 21 apresenta os espectros Raman das amostras de CeO₂ e os catalisadores calcinados $x\text{NiCeO}_2$ sob excitação de laser de 473 nm. As diferentes contribuições para a céria podem ser encontradas na literatura (WEBER; HASS; MCBRIDE, 1993), mas, este trabalho se limitará às principais bandas localizadas em 260, 462, 548, 596, 1174 cm⁻¹.

A banda em 260 cm⁻¹ representa um modo acústico transversal de segunda ordem (2TA), em 462 cm⁻¹ encontra-se uma banda intensa pertencente ao modelo de vibração de simetria local octaédrica da rede CeO₂ (F_{2g}) e em 1174 cm⁻¹ é referente à vibração no modo óptico longitudinal de segunda ordem (2LO) (JIANG *et al.*, 2020).

As bandas características em 548 e 596 cm⁻¹ são referentes aos defeitos da céria (D) e originam-se devido a vacâncias de O²⁻ e da substituição de átomos de cério (IV) por átomos de cério (III) ou átomos de impureza na massa, respectivamente (FILTSCHIEW; HOFMANN; HESS, 2016).

Considerando os resultados encontrados neste estudo para os catalisadores de $x\text{NiCeO}_2$, observa-se que todas as amostras apresentam uma banda intensa em 461 cm⁻¹, correspondendo ao modo simétrico F_{2g} da estrutura tipo fluorita. A diminuição da intensidade desta banda com o aumento do teor de Ni pode ser devido à redução do tamanho das partículas ou aumento da concentração de vacâncias de oxigênio (JAYAKUMAR *et al.*, 2022).

Figura 21: Espectro Raman para os catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ e CeO_2



Fonte: autoria própria.

Uma maneira de estimar a presença relativa de vacâncias de oxigênio da céria é através da razão entre a intensidade das bandas em 548 cm^{-1} e em 462 cm^{-1} (I_{548}/I_{462}) (JIANG *et al.*, 2020). A Tabela 13 mostra os valores obtidos para I_{548}/I_{462} e observa-se que os catalisadores preparados pelo método de co-precipitação possuem uma maior contribuição de vacância de oxigênio, o que pode ser devido ao fato de possuírem maior número de átomos de Ce^{3+} sugerido por uma maior intensidade da banda 629 cm^{-1} (SKORODUMOVA *et al.*, 2002) (Figura 21) ou apresentarem maior quantidade de solução sólida com átomos de Níquel produzindo mais defeitos em sua estrutura (DERAZ, 2012), conforme mostrado na equação 28. Em ambos os casos, co-precipitados e impregnados, observa-se uma maior contribuição das vacâncias de oxigênio com o aumento da concentração de níquel. Este efeito provavelmente se deve ao fato de que o aumento do teor de níquel também aumenta o número de defeitos na estrutura da céria, causados pela inserção de átomos de níquel na rede da céria ou por um efeito sinérgico.

Tabela 13: Vacância de oxigênio (V_{Ox}) dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$

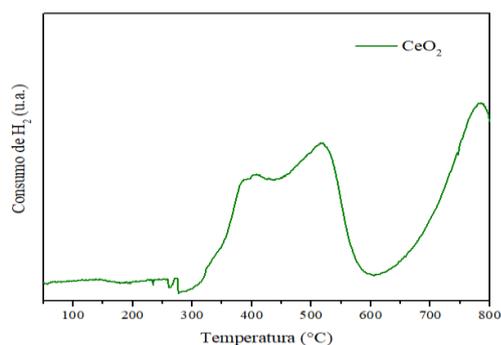
CATALISADOR	V_{Ox}	CATALISADOR	V_{Ox}
1NiCeO ₂ -C	0,22	1Ni/CeO ₂ -I	0,17
3NiCeO ₂ -C	0,25	3Ni/CeO ₂ -I	0,23
5NiCeO ₂ -C	0,41	5Ni/CeO ₂ -I	0,29

Fonte: autoria própria.

De acordo com Lee e colaboradores (2019), o perfil de TPR da ceria apresenta 3 etapas: $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CeO} \rightarrow \text{Ce}^0$, e as reduções ocorrem nas seguintes temperaturas de 390 , 490 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. A primeira é atribuída para a redução do oxigênio de superfície na

rede $\text{Ce}^{4+}\text{-O-Ce}^{4+}$. O segundo pico é atribuído à redução de $\text{Ce}^{3+}\text{-O-Ce}^{4+}$ e o último pico, em $800\text{ }^\circ\text{C}$ é atribuído a redução de CeO para Ce^0 (LEE *et al.*, 2019). Um perfil similar foi encontrado para o suporte preparado neste trabalho e é mostrado na Figura 22.

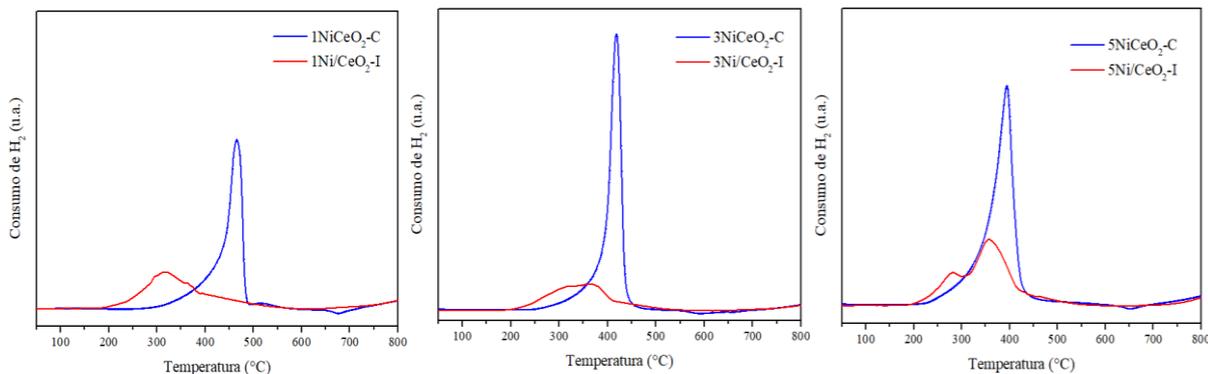
Figura 22: Perfil de TPR para suporte de ceria.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 23 estão apresentados os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$. Nota-se que os perfis de redução das amostras preparadas pelo método de co-precipitação apresentaram um maior consumo de hidrogênio quando comparados aos catalisadores preparados pelo método de impregnação. Isso pode ser explicado porque o método de precipitação, que foi realizado em uma única etapa, permitiu uma maior inclusão de átomos de níquel na estrutura da ceria, formando assim uma maior quantidade de solução sólida, maior interação com átomos de níquel e vacâncias de oxigênio. (LE *et al.*, 2017). Por outro lado, observou-se para os catalisadores preparados através do método de impregnação um deslocamento para menor temperatura para a redução do níquel, sugerindo que no método de co-precipitação o Ni está mais fortemente interagido com a ceria.

Figura 23: Perfil de TPR para os catalisadores $x\text{NiCeO}_2$



Fonte: Autoria própria.

Para confirmar a redução da céria interagida com o níquel calculou-se o consumo de hidrogênio dos perfis até a região de 500 °C, temperatura escolhida para a ativação dos catalisadores, para serem comparados com o consumo teórico de hidrogênio (número de mols de H₂ teórico = número de mols de Ni teórico), Tabela 14. Observa-se, para ambos os métodos, que o consumo de H₂ apresentado foi maior do que o teórico, confirmando a redução da céria juntamente com o níquel. Além disso, observa-se que os catalisadores co-precipitados apresentaram um consumo ainda maior do que os valores encontrados para os catalisadores impregnados, sugerindo que uma forte interação Ni-Ce e também a formação de vacâncias de oxigênio nos materiais preparados pelo método de co-precipitação. É importante ressaltar que a redução das espécies de CeO₂ é favorecida quando ela se encontra nas proximidades de espécies metálicas (TADA *et al.*, 2012).

Tabela 14: Consumo de hidrogênio em TPR a 500°C

Catalisador	H ₂ (Teórico) mmol.g ⁻¹	H ₂ (Experimental) mmol g ⁻¹
1NiCeO ₂ -C	0,14	1,2
1Ni/CeO ₂ -I	0,14	0,7
3NiCeO ₂ -C	0,40	2,0
3Ni/CeO ₂ -I	0,40	0,8
5NiCeO ₂ -C	0,70	2,0
5Ni/CeO ₂ -I	0,70	1,0

Fonte: Autoria própria.

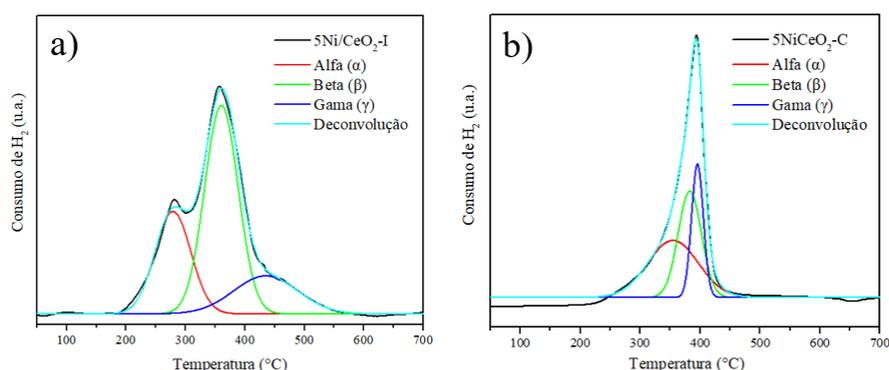
De acordo com Tada e colaboradores (2021), a redução à temperatura programada dos catalisadores NiCeO₂ preparado pelo método de impregnação geralmente ocorre em 3 faixas de temperaturas, que foram designadas por: α (baixa), β (moderada) e γ (alta). O pico α foi atribuído à redução do oxigênio adsorvido e indica a presença de óxidos mistos Ni-Ce. Já os picos β e γ correspondem à redução de Ni²⁺ e parte do CeO₂ superficial (TADA *et al.*, 2021).

Para entender as interações entre os catalisadores, preparados por diferentes métodos de síntese, fez-se a deconvolução dos picos presentes na região entre 25 °C até 600 °C para os catalisadores contendo o maior teor de níquel, 5NiCeO₂-C e 5Ni/CeO₂-I, Figura 24. Observa-se que ambos os catalisadores apresentaram uma deconvolução dos picos similar ao apresentado pela literatura, contendo 3 regiões distintas de consumo de hidrogênio, que também foram denominados por α , β e γ . Observou-se que a amostra preparada pelo método de co-precipitação apresentou um maior consumo de hidrogênio na temperatura ~ 450 °C referente a

redução do Ni e à redução de $Ce^{3+}-O-Ce^{4+}$ presentes no material quando comparado ao catalisador impregnado.

A Tabela 15 apresenta o consumo de hidrogênio por região de deconvolução, mostrando que em α , que corresponde à redução do oxigênio adsorvido (devido a presença de óxidos mistos Ni-Ce), teve um maior consumo de hidrogênio para catalisadores preparados pelo método de co-precipitação, verificando que o método permite uma maior formação de solução sólida; em β , que corresponde a espécies de óxidos de níquel que interagem com o suporte, apresentou maior redução de NiO no método de impregnação, devido a uma maior concentração de níquel na superfície; e em γ , que representa a redução de clusters de níquel e céria, o método de co-precipitação apresentou maior quantidade de consumo de hidrogênio, o que indica maior quantidade de redução de céria.

Figura 24. Deconvolução dos perfis de TPR para os catalisadores 5Ni/CeO₂-I e 5NiCeO₂-C.



Fonte: Autoria própria.

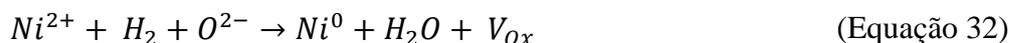
Tabela 15: Consumo de hidrogênio na Deconvolução de 5NiCeO₂-C e 5Ni/CeO₂-I.

Catalisador	Consumo de hidrogênio				
	Teórico mmol.g ⁻¹	Alfa mmol.g ⁻¹	Beta mmol.g ⁻¹	Gama mmol.g ⁻¹	Total mmol.g ⁻¹
5NiCeO ₂ -C	0,70	1,16	0,54	0,35	2,05
5Ni/CeO ₂ -I	0,70	0,29	0,55	0,19	1,03

Fonte: Autoria própria.

Tada e colaboradores (2021) propuseram possíveis reações que podem ocorrer durante a redução de catalisadores $xNiCeO_2$, as quais estão representadas pelas equações 32-34 (TADA *et al.*, 2021):

1. Ni^{2+} próximo ao CeO_2 é reduzido a Ni^0 com H_2 formando vacâncias de oxigênio.



2. As vacâncias de oxigênio formadas são preenchidas com H_2 .



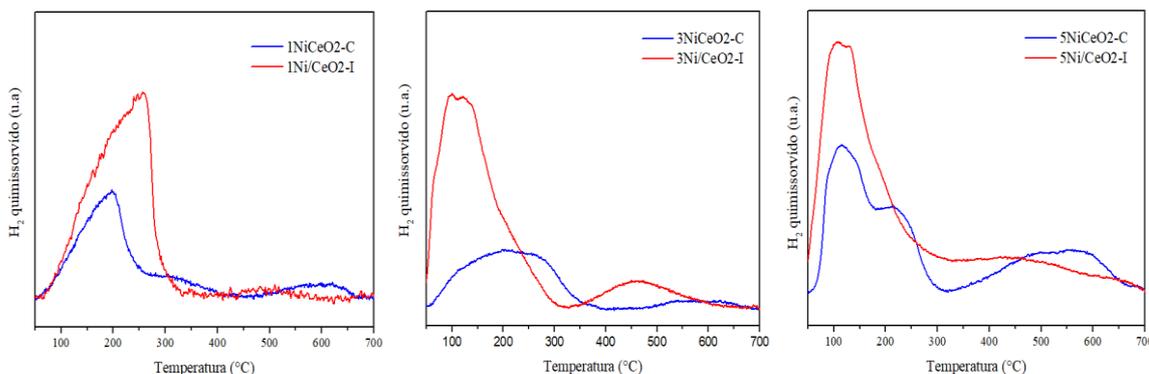
3. Uma parte do metal Ni pode ser reoxidada, reduzindo Ce^{4+} a Ce^{3+} (equação 35).



Como pode ser visto, após a redução poderão haver espécies de Ce^{3+} , Ce^{4+} , Ni^0 e Ni^{2+} interagindo entre si durante a reação.

Na Figura 25 estão ilustrados os perfis de TPD- H_2 dos catalisadores $xNiCeO_2$. Nota-se que os catalisadores preparados pelo método de impregnação apresentaram uma maior quimissorção de H_2 e o que aumento do teor de Ni também favoreceu a quimissorção. Nos perfis de TPD- H_2 observaram-se dois picos, sendo o primeiro entre 50 °C e 350 °C e, outro entre 350° e 700°C. Segundo Li e colaboradores (2015), o pico na menor temperatura pode ser atribuído ao H_2 fracamente quimissorvido em uma superfície contendo o Ni altamente disperso e uma alta densidade de defeitos (LI *et al.*, 2015). Tais defeitos podem atuar durante a difusão do hidrogênio na superfície e, assim, reduzir a energia de ativação da dissociação do H_2 (KONG *et al.*, 2011). O segundo pico, em maior temperatura é característico de H_2 que está mais fortemente quimissorvido. Em relação aos catalisadores aqui avaliados, observou-se que a maior quantidade de hidrogênio disponível se encontra na faixa de temperatura de 50°C até 300°C, característico de H_2 fracamente adsorvido na superfície do níquel.

Figura 25: Perfis de TPD- H_2 dos catalisadores $xNiCeO_2$.



Fonte: autoria própria.

Para uma melhor comparação entre os métodos foi realizado o cálculo da quantidade de H₂ desorvido nos catalisadores xNiCeO₂ em função da temperatura da reação avaliada (equação 13), pois são esses hidrogênios quimissorvidos que são liberados para a formação do metano, Tabela 16. Independente da temperatura observou-se que a quantidade de H₂ quimissorvido foi maior para os catalisadores preparados através do método de impregnação.

Tabela 16: Quantidade de H₂ desorvido em função da temperatura de reação dos catalisadores xNiCeO₂ calculados através da análise de H₂-TPD.

Catalisador	Sítio fraco		Sítio médio	
	300 °C μmol/g	350 °C μmol/g	400 °C μmol/g	450 °C μmol/g
1NiCeO ₂ -C	10,5	11,3	11,7	11,9
1Ni/CeO ₂ -I	22,6	23,1	23,3	23,4
3NiCeO ₂ -C	17,2	18,9	19,2	19,2
3Ni/CeO ₂ -I	45,0	45,3	46,1	50,0
5NiCeO ₂ -C	33,5	33,6	34,3	36,1
5Ni/CeO ₂ -I	56,3	59,0	61,7	64,5

Fonte: autoria própria.

Considerando a relação que o átomo de níquel se liga a um átomo de hidrogênio (Ni-H), foi calculada a quantidade de níquel ativo e a área metálica mostradas na Tabela 17. Observou-se a quantidade de níquel ativo por grama de catalisador e a área metálica foram maiores para os catalisadores preparados através do método de impregnação do que via co-precipitação. Além disso, é importante ressaltar que o catalisador com maior teor de níquel, 5Ni/CeO₂-I, apresentou maior quantidade de hidrogênio quimissorvido quando comparado com os demais. Os valores de área metálica aumentaram com o aumento do teor de Ni.

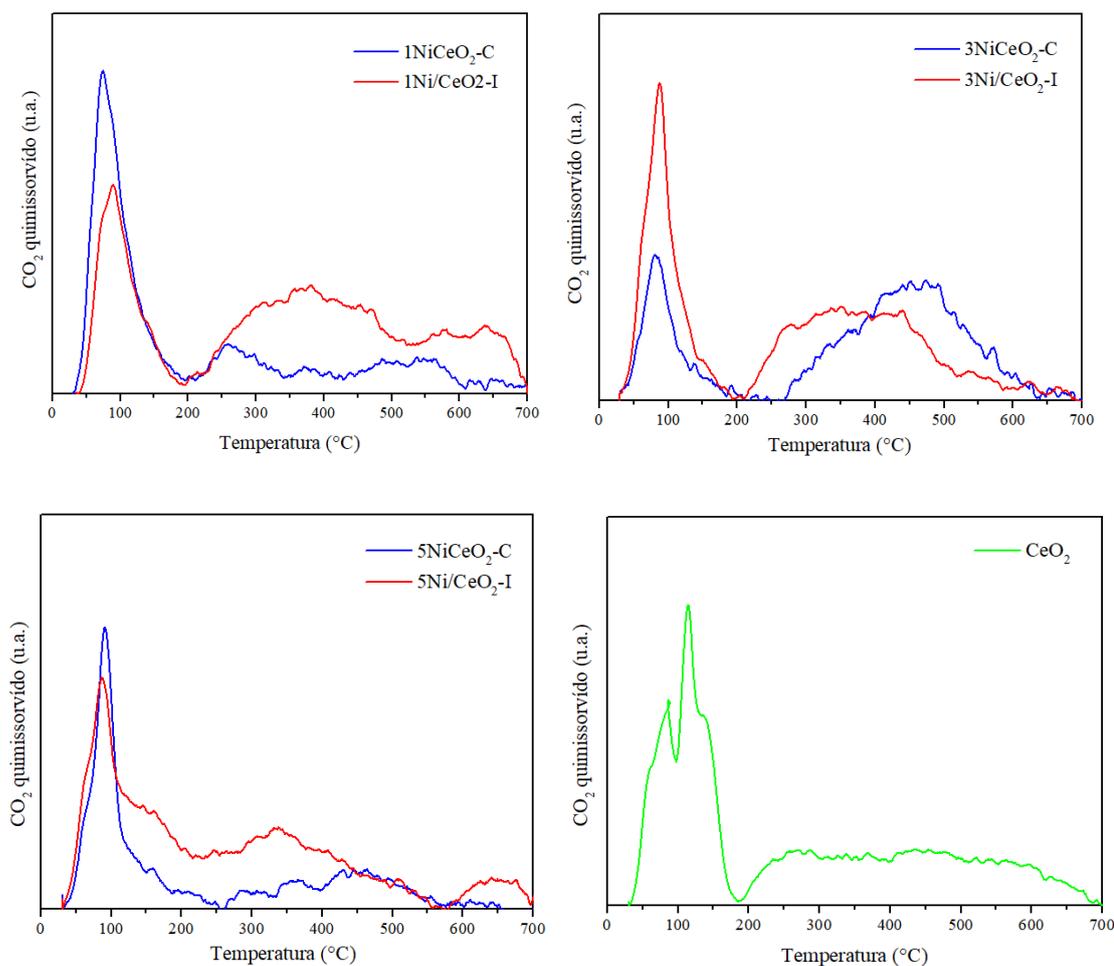
Tabela 17: Resultados de quimissorção de H₂ dos catalisadores NiCeO₂.

Catalisador	Ni ativo (μmol /g _{cat})	S _{Ni} (m ² /g _{cat})
1NiCeO ₂ -C	26,8	1,0
1Ni/CeO ₂ -I	48,2	1,8
3NiCeO ₂ -C	42,9	1,6
3Ni/CeO ₂ -I	106,3	4,0
5NiCeO ₂ -C	96,4	2,0
5Ni/CeO ₂ -I	145,8	5,5

Fonte: autoria própria.

Os perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores e do CeO₂ estão apresentados na Figura 26. Observa-se que os perfis TPD-CO₂ dos catalisadores foram similares entre os métodos avaliados, porém, com diferenças nas temperaturas de dessorção do CO₂ e nas quantidades adsorvidas. A natureza básica do óxido de cério (IV) permite a adsorção de compostos levemente ácidos como o CO₂ e assim avaliar sua força básica em relação à quantidade de CO₂ quimissorvido. Segundo Lee e colaboradores (2019), o CeO₂ e os catalisadores baseados em Ni/CeO₂ apresentam amplos picos de dessorção de CO₂ entre as temperaturas de 50 até 200 °C que são atribuído ao CO₂ que está fracamente quimissorvido em uma superfície, também chamados de sítios básicos fracos. Na faixa de temperaturas de 200-500°C os sinais são característicos de CO₂ coordenado aos sítios com força básica média, onde o CO₂ é quimicamente adsorvido com intensidades moderadas, e em 500-800°C atribuídos aos sítios com força básica forte, exigindo esta alta energia para sua dessorção de CO₂ (LEE *et al.*, 2019).

Figura 26. Perfis de TPD-CO₂ para os catalisadores $x\text{NiCeO}_2$ e CeO₂.



Fonte: autoria própria.

Os métodos de preparação dos catalisadores podem influenciar suas propriedades físico-químicas devido à estrutura da céria poder sofrer inclusão de átomos de níquel em sua rede cristalina (equação 28), bem como na redução do catalisador e na formação de vacâncias de oxigênio (equação 33). Pan e colaboradores (2014) mostraram que existe uma preferência do CO₂ se adsorver em superfícies contendo oxigênio adjacentes ao Ce³⁺ em relação ao Ce⁴⁺, sendo que quando o CO₂ é ativado no Ce³⁺ este é mais fácil de hidrogenar (PAN *et al.*, 2014).

A Tabela 18 apresenta a quantidade de CO₂ dessorvido sobre os catalisadores *x*NiCeO₂ e do CeO₂ em função da temperatura, calculada a partir da equação 20. Observa-se que a céria apresentou uma maior quantidade de CO₂ adsorvido quando comparada aos catalisadores contendo níquel. A quantidade de CO₂ quimissorvida não seguiu uma tendência entre os teores de Ni e os métodos avaliados. Porém, o aumento da temperatura favoreceu a dessorção do CO₂ para ambos os métodos.

Tabela 18: Quantidade de CO₂ dessorvido em função da temperatura de reação dos catalisadores *x*NiCeO₂ calculados através da análise de CO₂-TPD.

Catalisador	CO ₂ dessorvido			
	300 °C μmol/g	350 °C μmol/g	400 °C μmol/g	450 °C μmol/g
CeO ₂	97,9	107,1	116,2	127,3
1NiCeO ₂ -C	40,6	42,7	44,6	46,2
1Ni/CeO ₂ -I	32,5	40,4	49,4	57,3
3NiCeO ₂ -C	15,8	19,8	26,1	35,3
3Ni/CeO ₂ -I	36,3	43,6	51,0	58,2
5NiCeO ₂ -C	40,9	43,3	46,7	51,1
5Ni/CeO ₂ -I	41,7	48,1	53,7	57,8

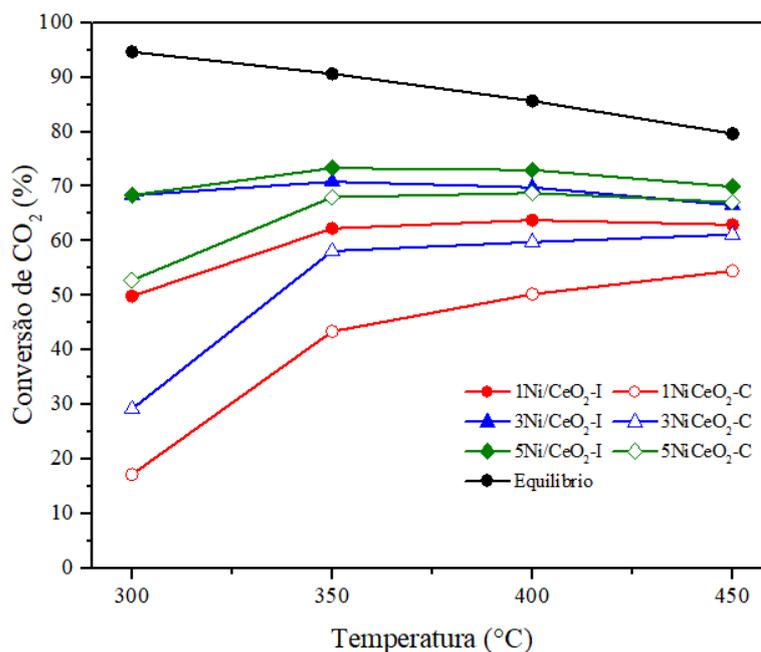
Fonte: autoria própria.

Segundo Kohei Yoshikawa e colaboradores (2017), a adsorção de CO₂ em CeO₂ gera principalmente quatro tipos de espécies de CO₂ adsorvidas: três de carbonato e uma de carbonato de hidrogênio. A temperatura de dessorção do CO₂ difere de acordo com as espécies adsorvidas, sendo liberado em cerca de 200 °C as espécies de carbonato de hidrogênio, em 300 °C as espécies carbonatos monodentados e espécies carbonatos bidentado, e em 450 °C as espécies carbonatos polidentados. Considerando que a quantidade de oxigênio na superfície é suficiente em condições secas, supõe-se que a adsorção de CO₂ no CeO₂ leva à formação de espécies principalmente de carbonatos monodentados, bidentados e polidentados (YOSHIKAWA; KANEEDA; NAKAMURA, 2017).

As possíveis espécies quimissorvidas na superfície dos catalisadores de $x\text{NiCeO}_2$ são àquelas apresentadas previamente na Tabela 6, não apresentando significantes diferenças com as quimissorvidas na céria pura. De acordo com a literatura (TROVARELLI, 2006), (LEE *et al.*, 2019) algumas destas espécies também atuam como intermediárias na reação de metanação.

Os ensaios reacionais com os catalisadores de níquel suportado em óxido de cério (IV) são apresentadas na Figura 27. As reações foram feitas com 200 mg de catalisador e 100 mg de SiC em um reator de 7 mm de diâmetro interno. As temperaturas de reação foram 300, 350, 400, 450°C. Observa-se que a conversão de CO_2 aumenta com a concentração do níquel, sendo isso possível devido ao efeito benéfico desse metal em promover o *spillover* de hidrogênio, aumentando a quantidade de H_2 quimissorvido (Tabela 16), o qual irá reagir com o CO_2 também adsorvido quimicamente (Tabela 18) na superfície. Destaca-se que os catalisadores preparados pelo método de impregnação tiveram maior área metálica, o que sugere que a quimissorção de H_2 na superfície do catalisador foi determinante para conversão de CO_2 .

Figura 27: Ensaios reacionais com os catalisadores $x\text{NiCeO}_2$.



Fonte: Autoria própria

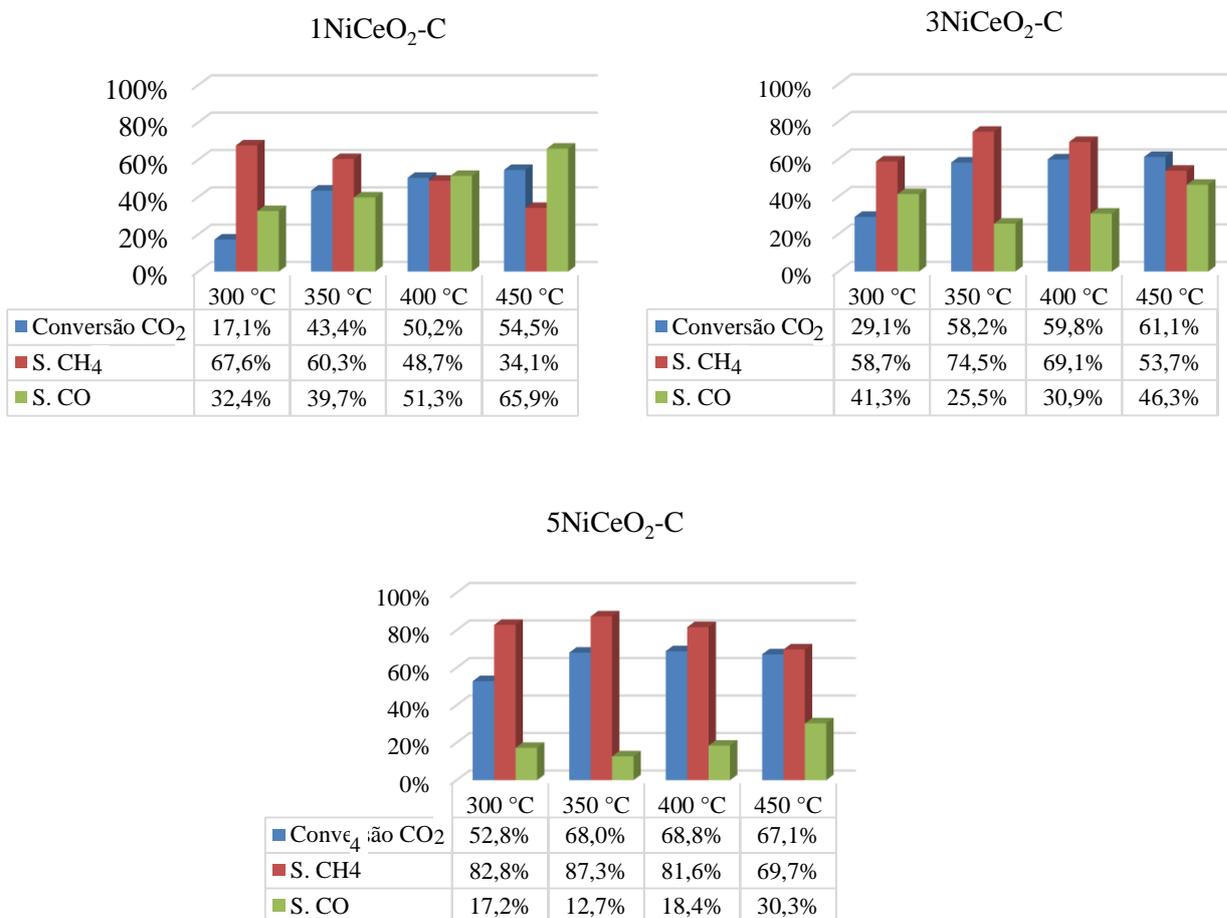
De acordo com alguns trabalhos (FAN; TAHIR, 2021),(GAO *et al.*, 2012), a metanação de CO_2 é considerada uma combinação das reações de deslocamento gás-água reversa e a metanação do CO (reações paralelas), enquanto que em outros, o CO é considerado como intermediário da reação, como já foi mencionado anteriormente (mecanismo de reação). O

desafio de muitas pesquisas é produzir uma maior quantidade de metano em baixa temperatura, reduzindo assim sua seletividade para o CO.

Os testes catalíticos das amostras de $x\text{NiCeO}_2$ mostraram que o melhor catalisador foi o $5\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$ em todas as temperaturas avaliadas. Este catalisador foi o que apresentou maior área metálica (S_{Ni}), maior área superficial (S_{BET}) e maior quantidade de H_2 quimissorvido.

Os resultados catalíticos para as amostras preparadas pelo método de co-precipitação, na Figura 28, mostram que a conversão de CO_2 aumentou com o aumento da temperatura, mas a seletividade para o metano foi desfavorável. Observou-se a $300\text{ }^\circ\text{C}$, uma baixa conversão e boa seletividade para metano. Para os catalisadores $3\text{NiCeO}_2\text{-C}$ e $5\text{NiCeO}_2\text{-C}$, observou-se que em $350\text{ }^\circ\text{C}$ foi obtida a melhor seletividade para metano de 74,5 e 87,3, respectivamente. E o aumento da temperatura favoreceu a dessorção do CO e não sua hidrogenação.

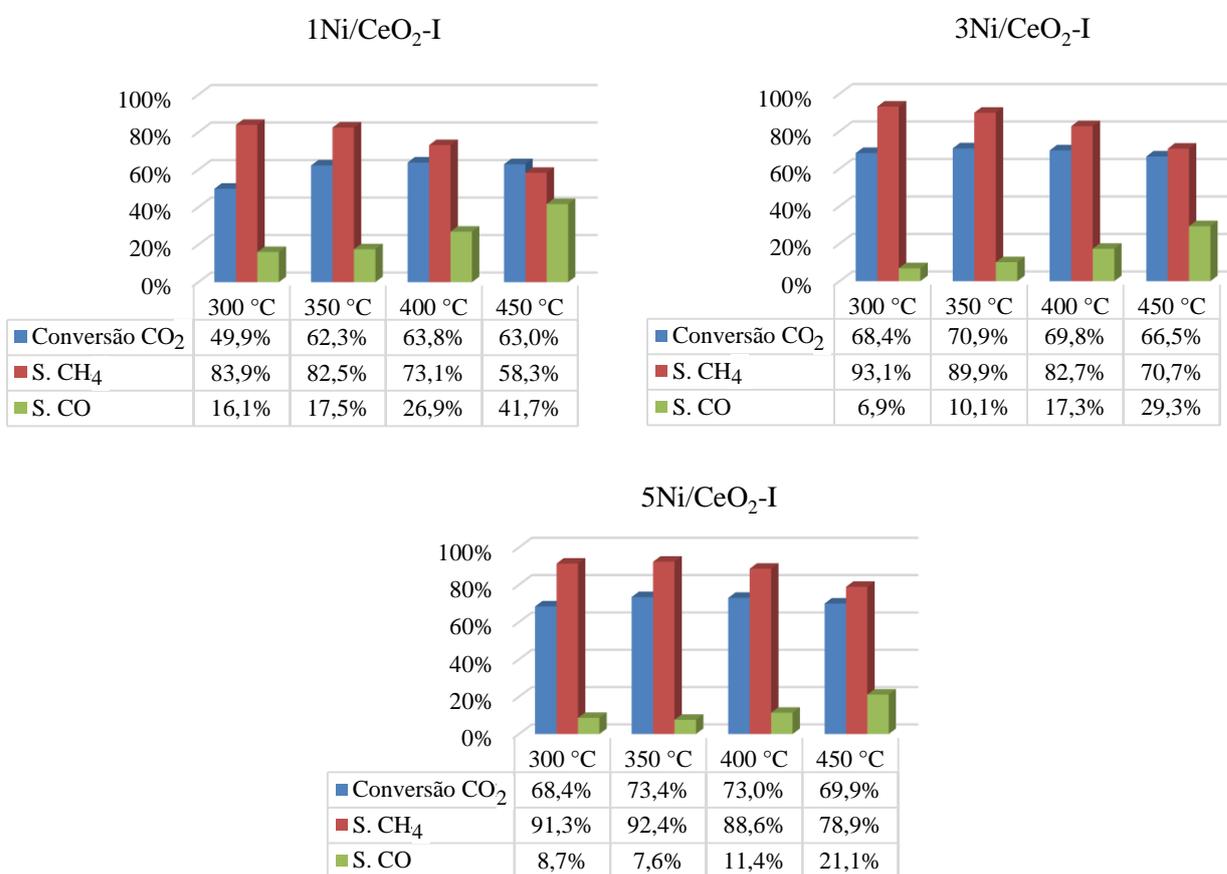
Figura 28: Resultados catalíticos das amostras $x\text{NiCeO}_2$ preparadas pelo método de co-precipitação (C)



Fonte: Autoria própria.

Os resultados catalíticos para catalisadores preparados pelo método de impregnação estão apresentados na Figura 29. Observou-se que os catalisadores xNi/CeO₂-I apresentaram melhores conversões de CO₂ e melhores seletividades para metano do que aqueles preparados por co-precipitação (xNiCeO₂-C) quando comparados com o mesmo teor de níquel. Os catalisadores xNi/CeO₂-I mostraram alta seletividade para metano a 300 °C, porém a seletividade diminuiu com o aumento da temperatura. Para temperaturas superiores a 350°C, observa-se uma estabilidade de conversão de CO₂ com tendência a diminuir.

Figura 29. Resultados catalíticos das amostras xNi/CeO₂-I preparadas pelo método de impregnação (I).



Fonte: Autoria própria.

Os resultados de quimissorção de hidrogênio mostraram que o catalisador 5Ni/CeO₂-I apresentou a maior quantidade de níquel ativo e área metálica entre os catalisadores estudados (Tabela 17), sendo justamente este o que apresentou a melhor conversão do CO₂ e seletividade ao metano em todas as temperaturas. O melhor resultado obtido foi uma conversão de CO₂ de

73,38 % e uma seletividade ao metano de 92,36%, a 350 °C, mostrando que este catalisador é especialmente promissor na reação estudada.

Em geral, a atividade dos catalisadores ($x\text{NiCeO}_2$) seguiu a ordem da quantidade de hidrogênio dessorvido calculada pelo TPD- H_2 (Tabela 16) e não da quantidade de CO_2 dessorvido (Tabela 18). Indicando que a reação de metanação catalisada por Ni/CeO_2 favorece a liberação de espécies formadas nas superfícies do catalisador em baixas temperaturas (dessorção de CO_2), mas não é suficiente para atingir a formação de metano. Este último sendo diretamente proporcional ao níquel na superfície do catalisador, o que indica uma relação direta com a adsorção e quebra do H_2 .

A Tabela 19 apresenta os resultados dos catalisadores estudados nesta etapa do trabalho comparando-os com outros catalisadores. Observou-se um bom desempenho do suporte de ceria com baixa concentração de níquel ao comparar com outros suportes. Os outros suportes precisam de uma quantidade maior de níquel para conseguir uma boa conversão de CO_2 . Além disso, as melhores conversões são alcançadas em temperaturas entre 300 e 350 °C. Recentes pesquisas tentam reduzir a quantidade de ceria na estrutura do catalisador por meio de suportes mais baratos e usando métodos de preparação que permitem uma melhor dispersão do metal.

Tabela 19: Tabela comparativa de catalisadores XNiCeO_2 com outros catalisadores

Catalisador	Método de Síntese	Parâmetros	Resultados	Referência
$1\text{NiCeO}_2\text{-C}$	Co-precipitação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=300-450°C • GHSV=30 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=43,4% • SCH₄=60,3% 	Este trabalho
$1\text{Ni/CeO}_2\text{-I}$	Impregnação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=300-450°C • GHSV=30 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=62,3% • SCH₄=82,5% 	Este trabalho
$3\text{NiCeO}_2\text{-C}$	Co-precipitação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=300-450°C • GHSV=30 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=58,2% • SCH₄=74,5% 	Este trabalho

3Ni/CeO₂-I	Impregnação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=300-450°C • GHSV=30 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=70,9% • SCH₄=89,9% 	Este trabalho
5NiCeO₂-C	Co-precipitação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=300-450°C • GHSV=30 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=68,0% • SCH₄=87,3% 	Este trabalho
5Ni/CeO₂-I	Impregnação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=300-450°C • GHSV=30 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=73,4% • SCH₄=92,4% 	Este trabalho
27wt%Ni/Mg	Impregnação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=260-375°C • H₂/CO₂=5 	<ul style="list-style-type: none"> • T=325 °C • XCO₂=91,2% • SCH₄=99% 	(LODER; SIEBENHOFE R; LUX, 2020)
20wt%Ni/TiO₂	Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=100-550°C • H₂/CO₂/He=24/6/10 • GHSV=48000 mLmin⁻¹g⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=400 °C • XCO₂=~52% • SCH₄=~100% 	(UNWISSET <i>et al.</i> , 2020)
8,68wt%Ni/ZrO₂	Decomposição de plasma	<ul style="list-style-type: none"> • T=200-400°C • GHSV=60 000 h⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=79,1% • SCH₄=~100% 	(JIA <i>et al.</i> , 2019)
10,4wt%Ni/SiO₂-C	Solvotérmico	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1-2 MPa • GHSV=10 000 mL h⁻¹ g⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=310 °C • XCO₂=77,2% • SCH₄=99,8% 	(YE <i>et al.</i> , 2021)
35Ni/Y₂O₃	Método de síntese de combustão em solução (SCS)	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1atm • T=250-500 °C • GHSV=10 000 mL h⁻¹ g⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=83,5% • SCH₄=90,3% 	(ITALIANO <i>et al.</i> , 2020)
Ni-Co/CeO₂-ZrO₂	Impregnação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • H₂/CO₂=4 • WHSV=12 000 mL h⁻¹ g⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=300 °C • XCO₂=61% • SCH₄=97% 	(PASTOR-PÉREZ <i>et al.</i> , 2020)
8,5wt%Ni/CeO₂	Impregnação a seco	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-500°C • H₂/CO₂/He=64/16/20 • GHSV=12 000 h⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=375 °C • XCO₂=~80% • SCH₄=~100% 	(CÁRDENAS-ARENAS <i>et al.</i> , 2020a)

10wt%Ni/CeO₂-M1	Impregnação a seco	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1atm • T=250-450°C • H₂/CO₂=4 • GHSV=45 000 mL h⁻¹ g⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=325 °C • XCO₂=~80% • SCH₄=~100% 	(TANG <i>et al.</i> , 2021)
10%wtNi/CeO₂	Impregnação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1atm • T=250-450°C • H₂/CO₂/N₂=1/4/5 • GHSV=10 000 h⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=~80% • SCH₄=~100% 	(TADA <i>et al.</i> , 2021)
8,5wt%Ni-US	Impregnação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-450°C • H₂/CO₂/He=64/16/20 • GHSV=12 000 h⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=400 °C • XCO₂=~80% • SCH₄=~100% 	(CÁRDENAS-ARENAS <i>et al.</i> , 2020b)
20Ni/KCC-1	Microemulsão hidrotermal melhorada	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-450°C • H₂/CO₂=4 • GHSV=12 000 mL h⁻¹ g⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=400 °C • XCO₂=76% • SCH₄=98% 	(LV <i>et al.</i> , 2020)
20Ni-0,5V/KIT-6	Hidrotermico	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=250-500°C • H₂/CO₂/N₂=4/1/3 • GHSV=96 000 mL h⁻¹ g⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=87,2 % • SCH₄=100% 	(CAO <i>et al.</i> , 2020)
25Ni-5CeO₂-Al₂O₃	Co-precipitação assistida por ultrassom	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-500°C • H₂/CO₂=3,5/1 • GHSV=9 000 mL h⁻¹ g⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=76,4% • SCH₄=99,1% 	(DAROUGH <i>et al.</i> , 2021)
Ni/Ca_{0,1}Ce_{0,9}O_x	Sol gel	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=230-45°C • H₂/CO₂=4 • GHSV=36 000 mL h⁻¹ g⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=290 °C • XCO₂=75% • SCH₄=99% 	(LIU <i>et al.</i> , 2020)
Ni4Ce/SBA-15	Co-impregnação	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=250-350°C • H₂/CO₂=4 • GHSV=15 000 h⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • XCO₂=90% • SCH₄=99% 	(VAN <i>et al.</i> , 2020)

Fonte: Autoria própria

5.1.4 Conclusão Parcial

Na primeira etapa do trabalho, catalisadores do tipo $x\text{NiCeO}_2$ foram preparados através dos métodos de co-precipitação e impregnação e avaliados na reação de metanação do CO_2 . Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas que possibilitaram relacionar com sua atividade catalítica.

As análises de DRX revelaram uma estrutura do tipo fluorita (cúbica de face centrada) e grupo espacial Fm-3m (JCPDS 34-0394)) para o suporte (CeO_2). Não foi possível distinguir a fase óxido de níquel devido à sua baixa concentração no catalisador. Foi observado um deslocamento do pico de CeO_2 , nos difratogramas dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$, preparados pelos dois métodos, quando comparados ao CeO_2 puro, sugerindo a formação da solução sólida e, que foi confirmada pelo perfil TPR, reduzindo em baixas temperaturas.

A distribuição de tamanho de poros dos catalisadores $x\text{NiCeO}_2$, calculada pela equação de BJH, revelou poros com diâmetros na região de 4 nm até 20 nm. E o volume de poros seguiu a mesma tendência da área superficial específica (S_{BET}).

Os espectros Raman mostraram, para todos os catalisadores, que houve um aumento das vacâncias de oxigênio com o aumento do teor de níquel, devido ao aumento dos defeitos nos catalisadores. Observou-se também uma maior razão de intensidade (I_{629}/I_{462}) para o método de co-precipitação atribuída a maior inserção de átomos de níquel na estrutura da céria.

As análises de TPR- H_2 dos catalisadores ($x\text{NiCeO}_2$) preparados pelo método de co-precipitação mostraram maior consumo de hidrogênio, sugerindo uma maior interação Ni-Ce favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio.

Os catalisadores preparados pelo método de impregnação mostraram maior conversão de CO_2 do que os preparados por co-precipitação. Isso acontece porque o método de impregnação mostrou maior quantidade de Ni ativo (TPD- H_2), indicando que o número de sítios ativos está diretamente relacionado à adsorção e ativação dos reagentes (H_2 e CO_2), facilitando a transferência de elétrons na superfície.

A natureza básica do suporte ceria, ajuda à adsorção de CO_2 mas não foi o fator principal na conversão de CO_2 porque os testes catalíticos mostraram que as reações seguem a mesma ordem da quantidade de hidrogênio quimicamente adsorvido e não a de CO_2 quimissorvido.

A melhor conversão de CO_2 e seletividade de metano foi a 350°C .

5.2. Catalisadores 5Ni/CeO₂ com diferentes morfologias do suporte para produção de metano

5.2.1 Considerações iniciais

Neste item serão apresentados as caracterizações e os testes catalíticos dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X preparados com diferentes morfologias (bastão, cúbica e octaédrica) de suporte de CeO₂. Os catalisadores foram caracterizados por FRX, DRX, MEV, MET, Fisissorção de N₂, TPR-H₂, TPD-H₂, TPD-CO₂ e DRIFTS. Nos testes catalíticos estudou-se o desempenho da reação em diferentes temperaturas e a estabilidade do catalisador 5Ni/CeO₂-X a 300°C por 24 h. Além disto, fez-se um estudo experimental de limitações de difusão externa para o melhor catalisador

5.2.2 Objetivo

Estudar as propriedades físico-químicas dos catalisadores de 5NiCeO₂-X e avaliar o efeito da morfologia do suporte de CeO₂.

5.2.3 Resultados e Discussão

A Tabela 20 apresenta os resultados da composição elementar obtidos através da espectroscopia de fluorescência de raios X dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X com diferentes morfologias do suporte (bastão, cúbica e octaédrica) de CeO₂-X. De acordo com a tabela, observa-se que os valores obtidos foram próximos aos valores nominais.

Tabela 20: Composição elementar através da análise de FRX dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X

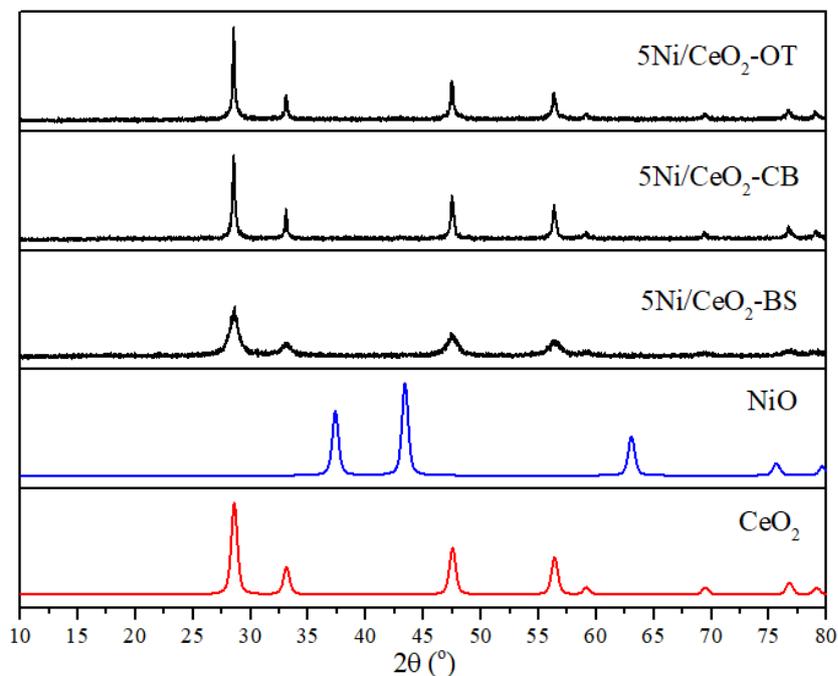
Catalisador	%Ni	%Ce
5Ni/CeO ₂ -BS	6,0	94,0
5Ni/CeO ₂ -CB	5,6	94,4
5Ni/CeO ₂ -OT	5,3	94,7

Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X preparados com diferentes morfologias do suporte. Observou-se para todos os catalisadores, picos de difração característicos da ceria em $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ$ e 59° , os quais foram atribuídos à estrutura do tipo fluorita (cúbica de face centrada) e grupo espacial Fm-3m (JCPDS 34-0394)). Em relação ao óxido de níquel, não foi possível observar picos de difração para os

catalisadores 5Ni/CeO₂-X devido à limitação da técnica e ou uma elevada dispersão do metal, a qual será investigada através da análise de H₂-TPD.

Figura 30: DRX dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X.



Fonte: Autoria própria.

Comparando as amostras, observou-se que os picos de DRX do catalisador 5Ni/CeO₂-BS foram mais amplos, o que ocorre devido a um menor tamanho do cristalito deste material em relação aos catalisadores 5Ni/CeO₂-CB e 5Ni/CeO₂-OT, conforme mostrado na Tabela 21.

Tabela 21: Tamanho médio dos cristalitos (D) do CeO₂ nos catalisadores 5Ni/CeO₂-X

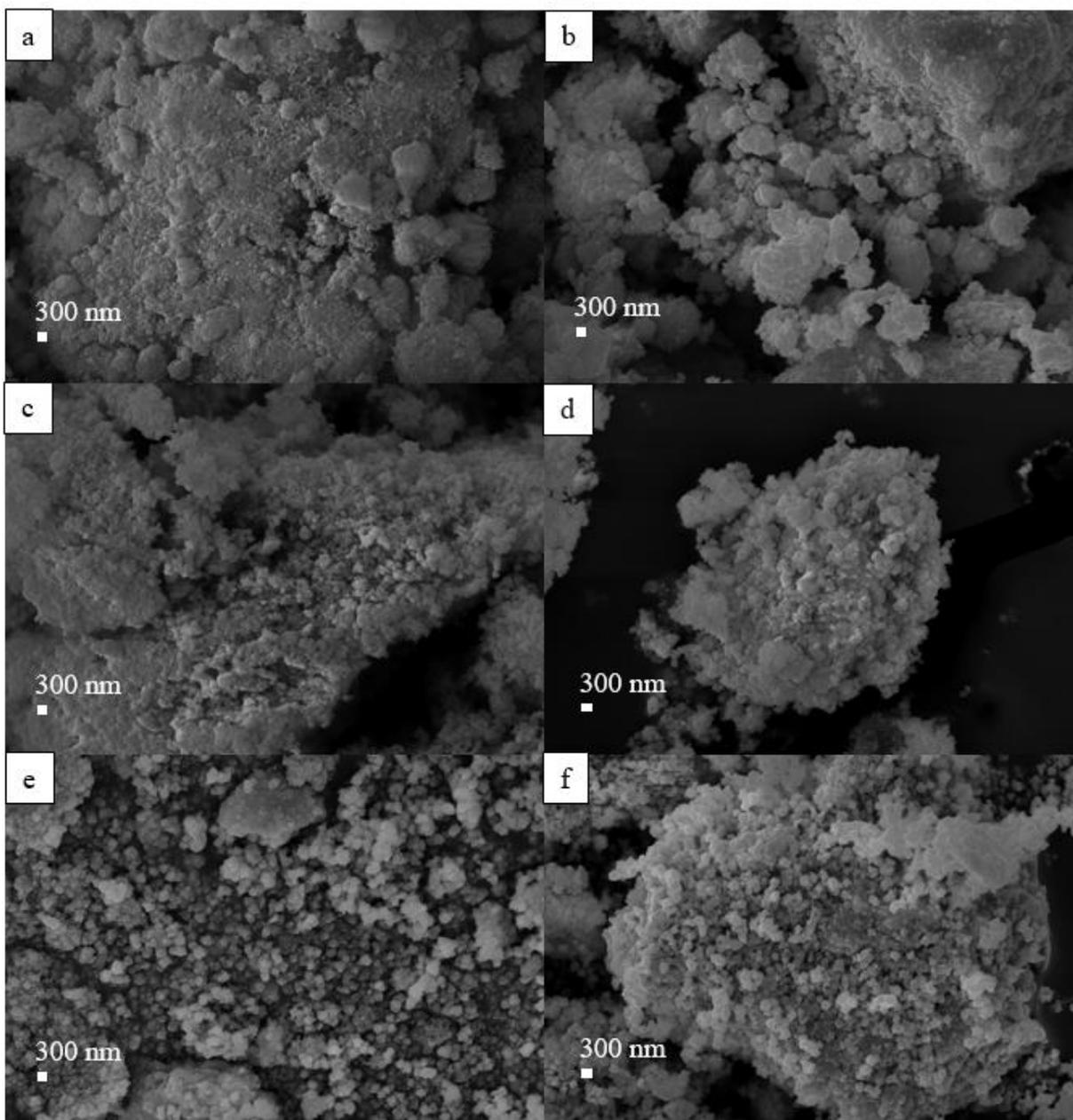
Catalisador	Tamanho médio dos cristalitos D(nm)		
	CeO ₂ (111)	CeO ₂ (200)	CeO ₂ (220)
5Ni/CeO ₂ -BS	7,4	6,5	7,0
5Ni/CeO ₂ -CB	24,0	29,2	22,3
5Ni/CeO ₂ -OT	32,1	30,2	23,9

Fonte: Autoria própria. *D foi estimado através da equação de Scherer.

A Figura 31 mostra micrografias de MEV das superfícies dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X e dos suportes CeO₂-X após calcinação a 400 °C por 4 h, na escala de 300 nm. Pelas micrografias é possível observar que a impregnação com nitrato de níquel e calcinação, não

alterou a forma da superfície. Além disso, é possível observar que a ceria com morfologia octaédrica ($\text{CeO}_2\text{-OT}$) e o catalisador $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-OT}$ aparentemente apresentaram tamanhos de partículas maiores.

Figura 31: MEV para os óxidos $\text{CeO}_2\text{-X}$ e os catalisadores $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-X}$: a) $\text{CeO}_2\text{-BS}$, b) $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-BS}$, c) $\text{CeO}_2\text{-CB}$, d) $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-CB}$, e) $\text{CeO}_2\text{-OT}$, f) $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-OT}$

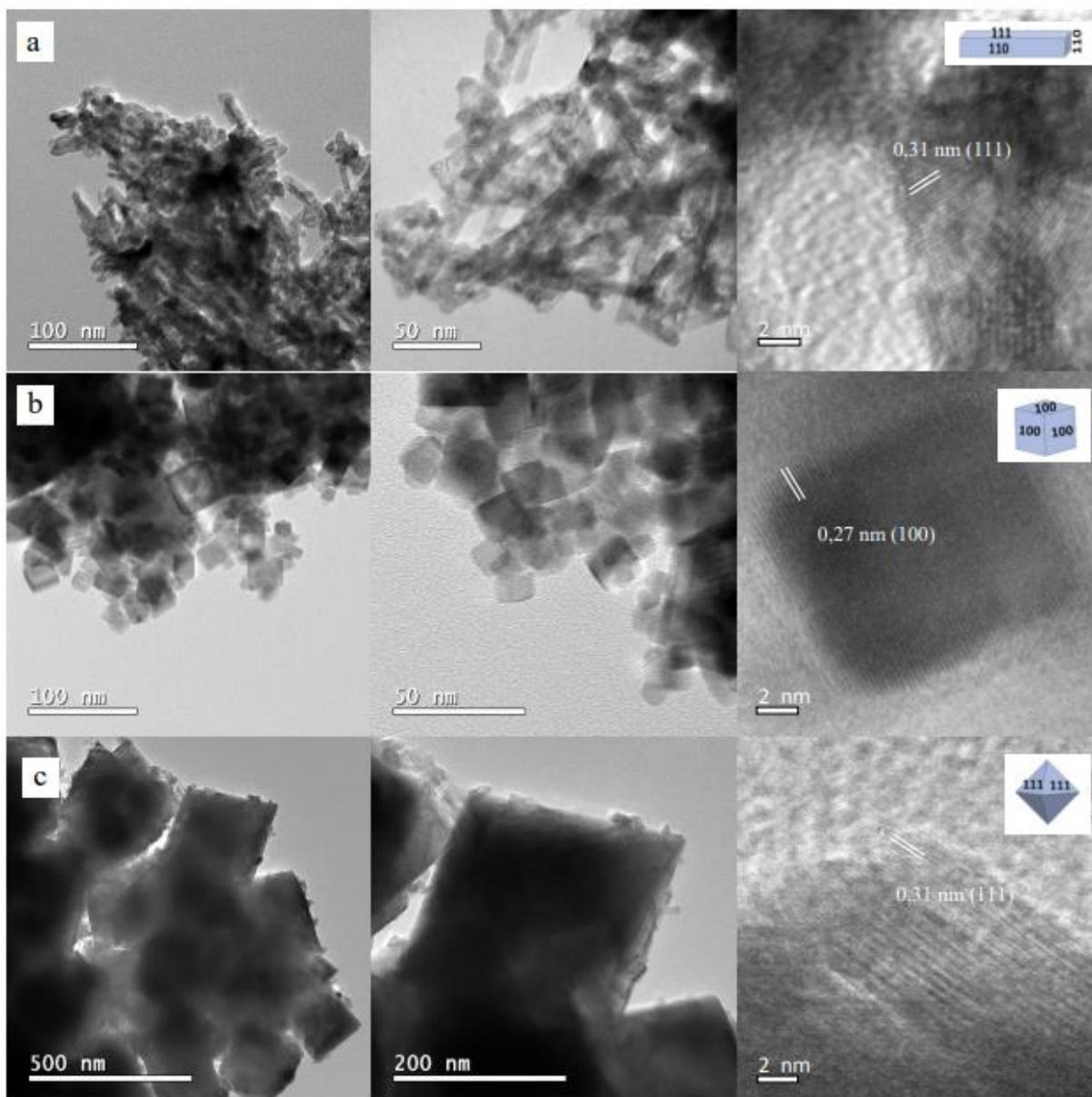


Fonte: Autoria própria

Para verificar a formação das estruturas dos catalisadores $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-X}$ após calcinação, realizou-se uma análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), a qual é apresentada na Figura 32. Pela micrografia observa-se a formação de estruturas do tipo bastonete, cúbica e octaédrica. Observa-se que a morfologia da ceria expõe planos na superfície, que são os planos

111, 110 na morfologia bastonete; plano 100 em morfologia cúbica; o plano 111 na morfologia octaédrica. Alguns desses planos foram encontrados através do software Image J. Devido à baixa concentração de NiO no catalisador, não foi possível distinguir sua estrutura.

Figura 32: MET dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X: (a) 5Ni/CeO₂-BS, (b) 5Ni/CeO₂-CB, (c) 5Ni/CeO₂-OT

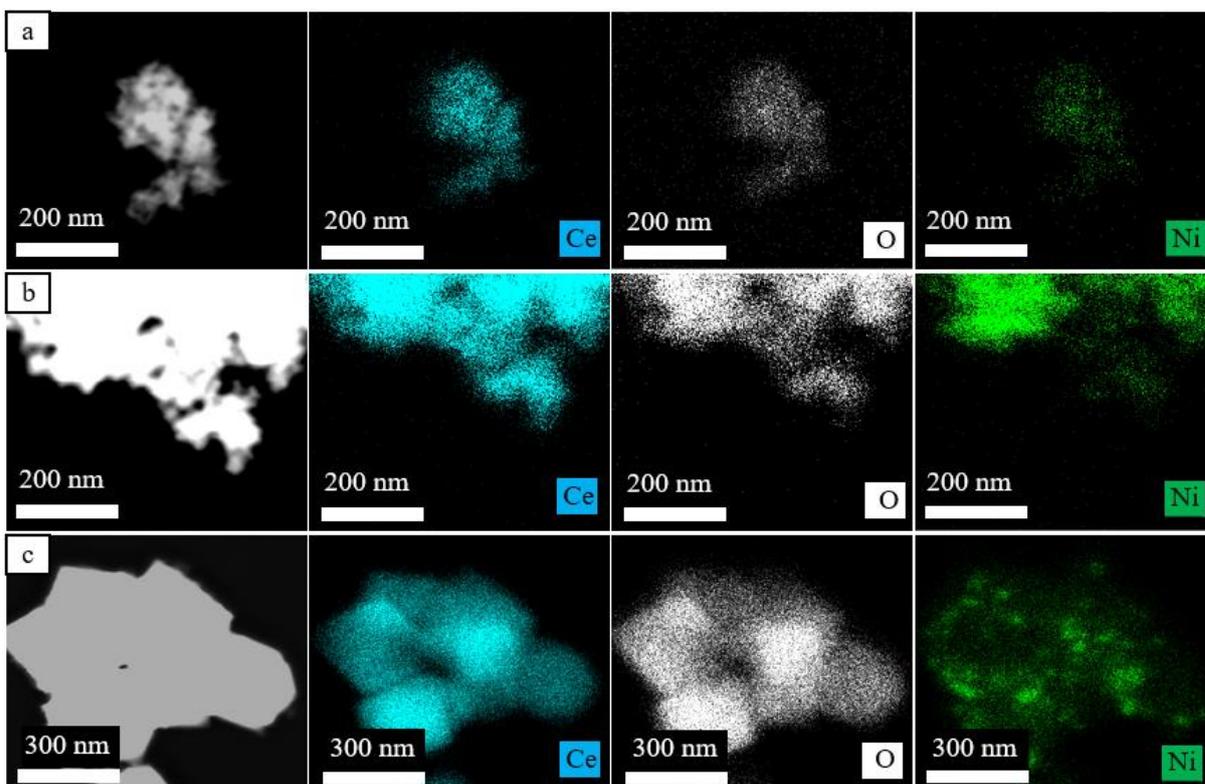


Fonte: Autoria própria

A Figura 33 apresenta um scanner de MET e mapeamento elemental usando espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Pela figura observa-se uma boa

dispersão dos elementos Ce, O e Ni nas estruturas dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X, o que é muito importante para a reação de metanação

Figura 33: HAADF-MET dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X: (a) 5Ni/CeO₂-BS, (b) 5Ni/CeO₂-CB, (c) 5Ni/CeO₂-OT

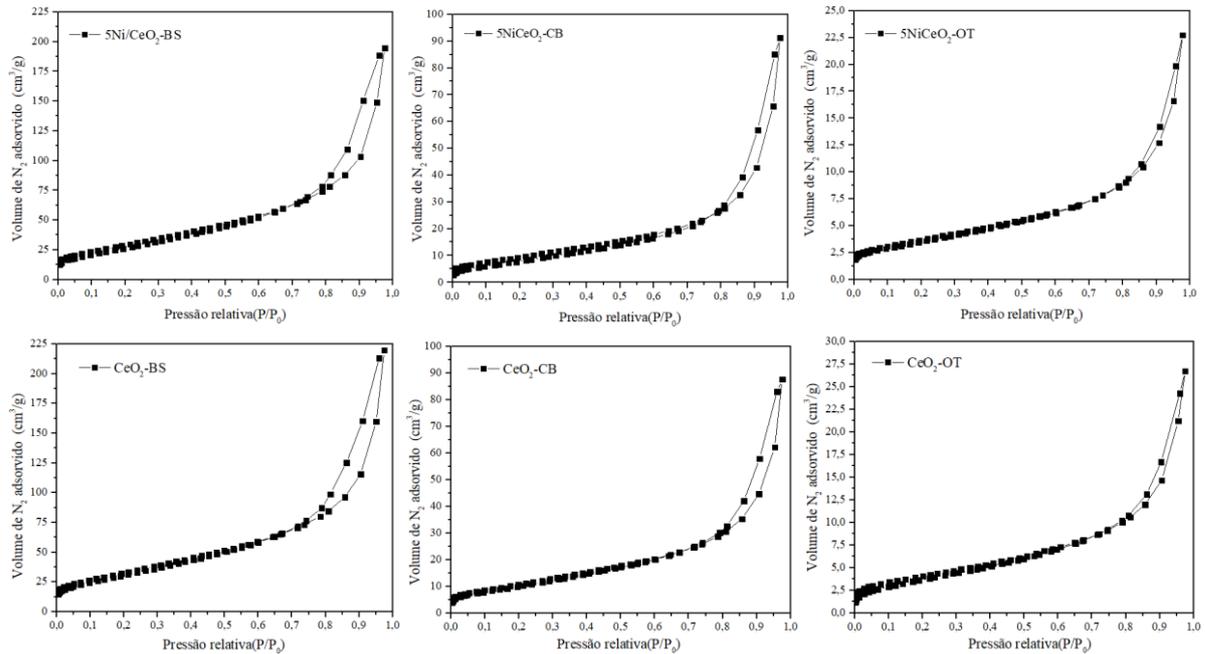


Fonte: Autoria própria

Na Figura 34 estão ilustradas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos suportes CeO₂-X e dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X. As isotermas foram classificadas de acordo com a classificação da IUPAC (ROUQUEROL *et al.*, 1994). Observa-se que todos os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV e histerese do tipo H3. As isotermas do tipo IV acontecem através da adsorção em multicamadas ocorrendo a condensação capilar geralmente devido a presença de mesoporosos (SCHMAL, 2012). E a histerese do tipo H3 que está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda (FIGUEIREDO, J.L., RAMÔA RIBEIRO, 1987).

Os catalisadores foram calcinados na mesma temperatura da preparação do suporte para não destruir sua morfologia. Os resultados indicam que a impregnação com nitrato de níquel e a calcinação a 400 °C não alteraram o tipo de isoterma, nem o tipo de histerese em relação à sua respectiva morfologia da céria.

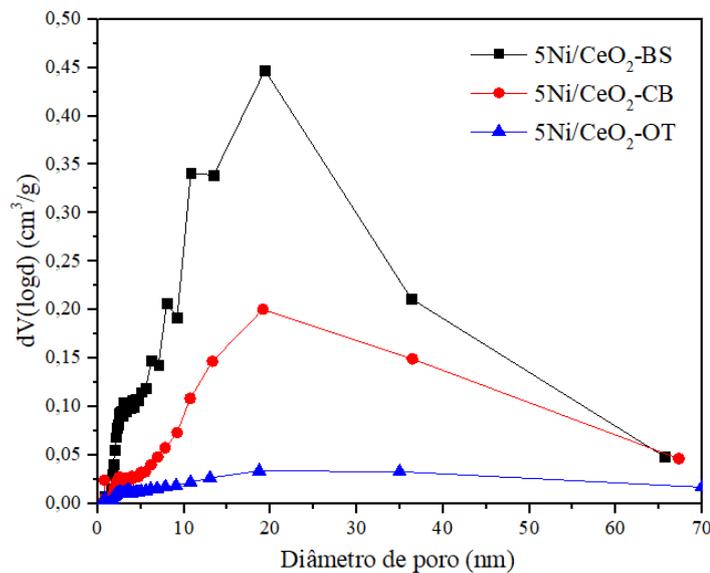
Figura 34: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X



Fonte: Autoria própria

A Figura 35 apresenta a distribuição do tamanho de poros dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X calculado pelo método B.J.H. Observa-se uma distribuição não uniforme com a maior frequência de diâmetros em torno de 19 nm para os catalisadores. Deve-se mencionar que não foi possível distinguir a contribuição dos poros e dos espaços vazios entre as partículas (LEOFANTI *et al.*, 1998) (Figura 32).

Figura 35: Distribuição de poros dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X



Fonte: Autoria própria

Na Tabela 22 estão apresentadas as propriedades texturais dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X e da céria com diferentes morfologias (CeO₂-X). Observa-se que o valor de área superficial específica (S_{B.E.T}) da céria com diferentes morfologias é ligeiramente maior quando comparada aos catalisadores contendo níquel, isso pode ser devido à deposição de óxido de níquel em alguns poros da superfície da céria, reduzindo assim a área BET (ZHANG *et al.*, 2020). Por outro lado, o volume médio dos poros apresenta a mesma tendência que a área superficial, sendo esta uma representação do espaço entre as partículas, pois pela análise TEM não apresentou poros abertos, mas sim misturas de cristalitos. Além disso, observou-se que tanto para o suporte, quanto para o catalisador, a área seguiu a seguinte ordem: BS>CB>OT. Comparando com os resultados do tamanho dos cristalitos tem-se que BS<CB<OT (Tabela 21), indicando que a área superficial específica foi inversamente proporcional ao tamanho do cristalito.

Tabela 22: Propriedades texturais dos catalisadores de 5NiCeO₂-X

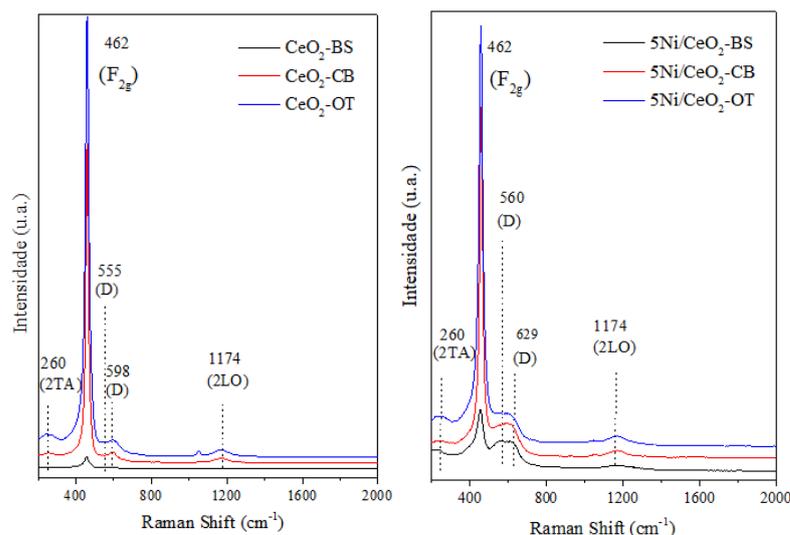
Catalisador	S _{B.E.T} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)
5Ni/CeO ₂ -BS	108,8	0,31
5Ni/CeO ₂ -CB	36,1	0,13
5Ni/CeO ₂ -OT	13,3	0,03
CeO ₂ -BS	121,7	0,35
CeO ₂ -CB	41,1	0,14
CeO ₂ -OT	14,9	0,04

Fonte: Autoria própria.

A Figura 36 mostra os espectros Raman das amostras de CeO₂ e dos catalisadores calcinados 5Ni/CeO₂-X sob excitação de laser de 473 nm. As diferentes contribuições para a céria podem ser encontradas na literatura (WEBER; HASS; MCBRIDE, 1993), mas para este trabalho se limitará às principais bandas em 260, 462, 555, 596, 1174 cm⁻¹. Conforme descrito anteriormente, as bandas em 260 cm⁻¹ representam um modo acústico transversal de segunda ordem (2TA), em 462 cm⁻¹ o modo de vibração de simetria local octaédrica da rede CeO₂ (F_{2g}), em 1174 cm⁻¹ o modo óptico longitudinal de segunda ordem (2LO) (JIANG *et al.*, 2020). As bandas características em 555 e 598 cm⁻¹ são referentes aos defeitos da ceria (D) e originam-se de vacâncias de O²⁻ e da substituição de átomos de cério (IV) por átomos de cério (III) ou átomos de impureza na massa, respectivamente (FILTSCHIEW; HOFMANN; HESS, 2016).

A intensidade da banda em 462 nm (F_{2g}) do CeO foi maior em comparação com os catalisadores $5NiCeO_2-X$ e isso se deve à influência do metal na estrutura da céria como foi explicado na primeira parte do trabalho. Além disso, tanto os óxidos quanto os catalisadores impregnados apresentaram a mesma ordem de intensidades.

Figura 36: Espectro Raman dos óxidos de cério (IV) CeO_2-X e os catalisadores $5Ni/CeO_2-X$



Fonte: autoria própria.

A Tabela 23 apresenta os valores estimados de vacâncias de oxigênio através da razão da intensidade da banda em 555 cm^{-1} e a intensidade da banda em 462 cm^{-1} (I_{548}/I_{462}) (JIANG *et al.*, 2020). Os óxidos de cério preparados seguiram a ordem CeO_2-BS (110,111) > CeO_2-CB (100) > CeO_2-OT (111). Isso porque as morfologias expõem os planos correspondentes, sendo o plano (110) o que requer menor quantidade de energia para a formação de vacâncias de oxigênio, seguido dos planos (100) e (111) (CAPDEVILA-CORTADA *et al.*, 2016).

Para os catalisadores $5Ni/CeO_2-X$, seguiu-se a mesma ordem dos óxidos. Além disso a contribuição das vacâncias de oxigênio aumentou com a impregnação do níquel e calcinação a 400°C , devido ao aumento dos defeitos. Esses defeitos podem ser devidos à possibilidade de inserção do níquel dentro da estrutura da céria ou um efeito sinérgico (DERAZ, 2012).

Na Figura 37 estão apresentados os perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos óxidos de cério (CeO_2-X) e catalisadores $5Ni/CeO_2-X$. Nota-se que os perfis de redução para os óxidos de cério mostraram que o CeO_2 com morfologia de bastonete começa sua redução em baixas temperaturas (200°C), ao contrário dos outros óxidos, onde a morfologia cúbica começa em 300°C e a octaédrica em 400°C . Este deslocamento se deve ao fato de que o

a ceria com a morfologia bastão expõe os planos (111) e (110), este último tendo maior facilidade de mobilidade de oxigênio da superfície. A ceria com plano (110) exposto (CeO₂-BS) requer menos energia para sua redução (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) e também permite o aumento de vacâncias de oxigênio durante a redução (CHENG; SHERMAN; LO, 2013). Os picos de CeO₂ em temperaturas superiores a 600 °C correspondem à redução do bulk de CeO₂ (CARLTONBIRD *et al.*, 2018).

Tabela 23: Vacância de oxigênio (VOX) de suporte CeO₂-X e os catalisadores 5Ni/CeO₂-X

SUPORTE	V _{OX}	CATALISADOR	V _{OX}
CeO ₂ -BS	0,10	5Ni/CeO ₂ -BS	0,51
CeO ₂ -CB	0,03	5Ni/CeO ₂ -CB	0,15
CeO ₂ -OT	0,02	5Ni/CeO ₂ -OT	0,10

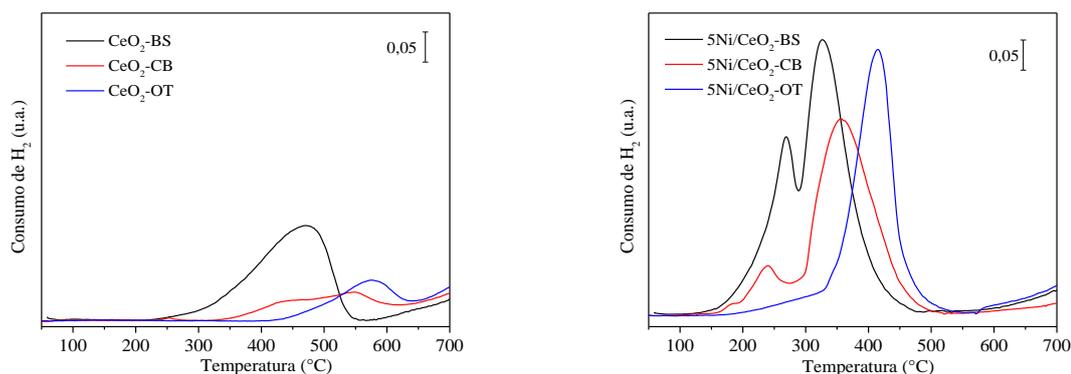
Fonte: autoria própria.

As amostras BS apresentaram maior quantidade de vacâncias de oxigênio, conforme observado por Raman, e isso pode auxiliar na redução. Além disso, BS tem menores tamanhos de cristalitos que podem favorecer a redução em menores temperaturas.

Para os catalisadores 5Ni/CeO₂-X, observou-se que a redução inicia em 130°C e termina em 500°C, assumindo que nesta faixa de temperatura todo o Ni é reduzido (SHAN *et al.*, 2003). A adsorção de hidrogênio em baixa temperatura tem sido atribuída à redução de espécies reativas de oxigênio, como peróxidos adsorvidos nas vacâncias de oxigênio da superfície da solução sólida de Ni-Ce (CHENG; SHERMAN; LO, 2013). As temperaturas de redução do sistema Ni-CeO₂ dependerão da interação entre o Ni e a estrutura da ceria; sendo que as interações mais fortes são caracterizadas pelas temperaturas de redução mais altas (KUGAI *et al.*, 2006).

Por outro lado, as temperaturas de redução da fase de NiO livre ou aglomerado relatadas na literatura são bastante diversas dependendo do tamanho da partícula (SÁ *et al.*, 2014). Os picos de redução em temperaturas mais altas são atribuídos à redução de partículas maiores de NiO e essas temperaturas são modificadas ainda mais se ocorrer interação com o suporte (ROMERO-NÚÑEZ; DÍAZ, 2015).

Figura 37: Perfil de TPR dos óxidos de cério ($\text{CeO}_2\text{-X}$) e os catalisadores $5\text{Ni/CeO}_2\text{-X}$.



Fonte: Autoria própria.

Pela Tabela 24 observa-se que o hidrogênio consumido é maior do que o necessário para reduzir o níquel, indicando que parte da ceria está se reduzindo. Além disso, o catalisador $5\text{Ni/CeO}_2\text{-BS}$ foi o que apresentou maior consumo de hidrogênio entre os catalisadores.

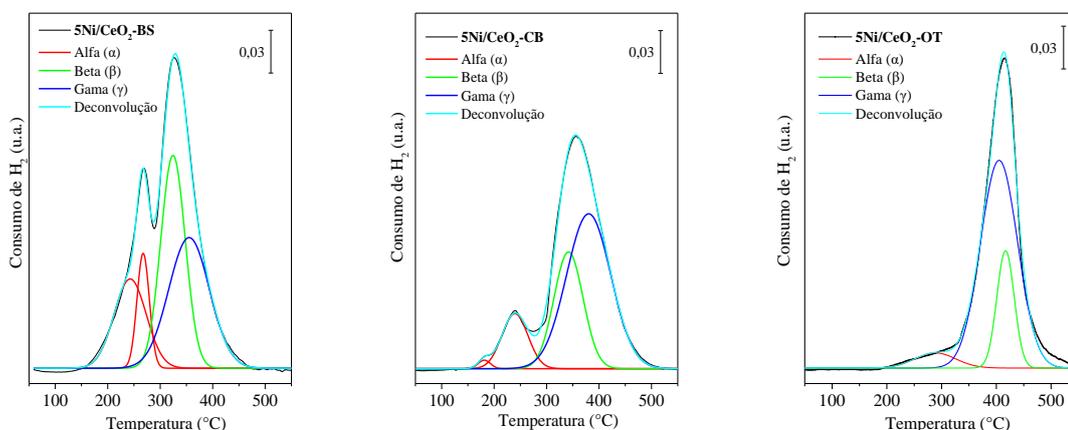
Tabela 24: Consumo de hidrogênio em TPR a 500°C dos catalisadores $5\text{Ni/CeO}_2\text{-X}$ e dos óxidos $\text{CeO}_2\text{-X}$

Catalisador	H_2 (Teórico) mmol.g^{-1}	H_2 (Experimental) mmol.g^{-1}
$5\text{Ni/CeO}_2\text{-BS}$	0,70	1,16
$5\text{Ni/CeO}_2\text{-CB}$	0,70	0,87
$5\text{Ni/CeO}_2\text{-OT}$	0,70	0,76
$\text{CeO}_2\text{-BS}$	-	0,44
$\text{CeO}_2\text{-CB}$	-	0,09
$\text{CeO}_2\text{-OT}$	-	0,02

Fonte: Autoria própria.

Seguindo a mesma forma de deconvolução de Tada e colaboradores (2021) para catalisadores de Ni/CeO_2 (TADA *et al.*, 2021), a Figura 38 apresenta a deconvolução dividida em três regiões, alfa, correspondendo à redução das espécies de O^- adsorvidas pelas espécies mistas; beta, às espécies de NiO ; e gama, às espécies de Ni cluster (bulk) e parte de óxido de cério.

Figura 38: Deconvolução dos perfis de TPR para os catalisadores 5Ni/CeO₂-X



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 25 apresenta o consumo de hidrogênio para cada zona e observa-se que a zona alfa seguiu a ordem de 5Ni/CeO₂-BS > 5Ni/CeO₂-CB > 5Ni/CeO₂-OT. Segundo Pu Huang e colaboradores (2021), a redução das espécies O⁻ adsorvidas são diretamente proporcionais à quantidade de solução sólida formada (HUANG *et al.*, 2021), o que é um indicativo de que o catalisador 5NiCeO₂-BS, com planos 111 e 100 expostos na superfície, apresentou uma maior quantidade de solução sólida.

A zona beta, correspondente à redução de espécies de NiO altamente dispersas na superfície da céria (TADA *et al.*, 2021), seguiu a mesma ordem da área BET, pois quanto maior a área BET maior a possibilidade de impregnação e dispersão na superfície (SCHMAL, 2012).

Em relação a zona gama, observa-se um aumento na ordem 5Ni/CeO₂-BS < 5Ni/CeO₂-CB < 5Ni/CeO₂-OT, isso é devido ao suporte CeO₂-OT, que possui baixa porosidade e baixa área BET, formando partículas de NiO maiores na superfície, as quais reduzem em temperaturas mais altas e consomem mais hidrogênio (MANUKYAN *et al.*, 2015).

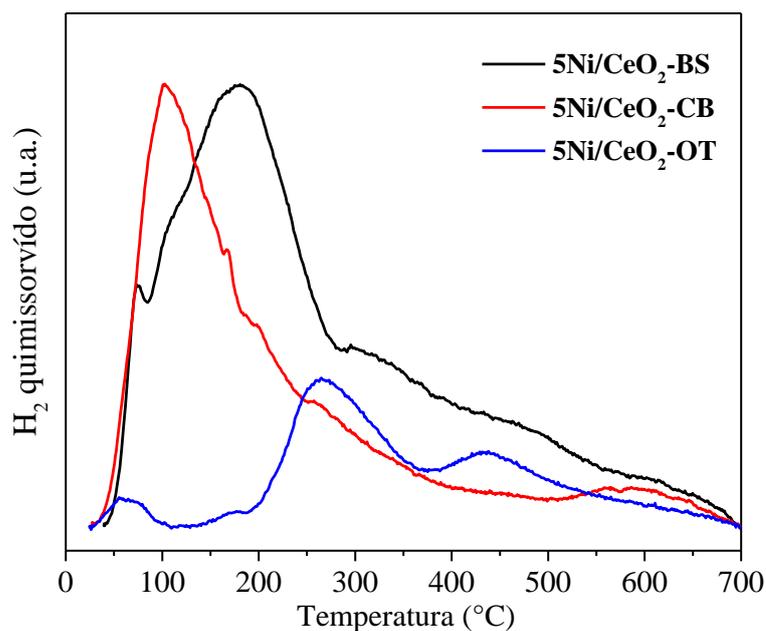
Tabela 25: Consumo de hidrogênio na Deconvolução de 5Ni/CeO₂-X

Catalisador	Consumo de hidrogênio				
	Ni (Teórico) mmol.g ⁻¹	Alfa mmol.g ⁻¹	Beta mmol.g ⁻¹	Gama mmol.g ⁻¹	Total mmol.g ⁻¹
5Ni/CeO ₂ -BS	0,70	0,33	0,41	0,42	1,16
5Ni/CeO ₂ -CB	0,70	0,11	0,25	0,51	0,87
5Ni/CeO ₂ -OT	0,70	0,05	0,16	0,55	0,76

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 39 estão ilustrados os perfis de TPD-H₂ dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X. Nota-se que os catalisadores 5Ni/CeO₂-BS e 5Ni/CeO₂-CB apresentaram picos mais intensos que o catalisador 5Ni/CeO₂-OT na faixa de 50 °C até 350 °C, mostrando os picos de maior intensidade a 120°C, 180°C e 270°C, respectivamente. Nesta região, o hidrogênio é fracamente quimissorvido e está relacionado com a quantidade de níquel disperso na superfície.

Figura 39: Perfis de TPD-H₂ dos catalisadores 5NiCeO₂-X.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 26, apresenta a quantidade de H₂ desorvido na temperatura de redução, mostrando que em temperaturas superiores a 300°C, o catalisador 5Ni/CeO₂-BS tem uma quantidade maior de hidrogênio dissociado disponível para reagir com CO₂ e formar metano.

Tabela 26: Quantidade de H₂ desorvido em função da temperatura de redução dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X calculados através da análise de H₂-TPD.

Catalisador	H ₂ desorvido			
	300 °C μmol/g	350 °C μmol/g	400 °C μmol/g	450 °C μmol/g
5Ni/CeO ₂ -BS	160,5	178,5	193,3	205,6
5Ni/CeO ₂ -CB	126,4	134,5	139,8	143,7
5Ni/CeO ₂ -OT	27,6	37,7	44,2	51,8

Fonte: autoria própria.

Usando a razão de 1 átomo de níquel ligado com um átomo de hidrogênio, foi calculada a quantidade de níquel ativo e área metálica (S_{Ni}) e dispersão (D_{Ni}) do níquel a uma temperatura de 700 °C, os resultados são mostrados na Tabela 27. O catalisador 5Ni/CeO₂-BS mostrou maior quantidade de níquel ativo, área metálica e dispersão na superfície, isso sendo consistente com a área BET.

Tabela 27: Resultados de quimissorção de H₂ dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X.

Catalisador	Ni ativo ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	S_{Ni} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$)	D_{Ni} (%)
5Ni/CeO₂-BS	473,2	17,9	62,5
5Ni/CeO₂-CB	318,4	12,1	42,0
5Ni/CeO₂-OT	136,2	5,2	18,0

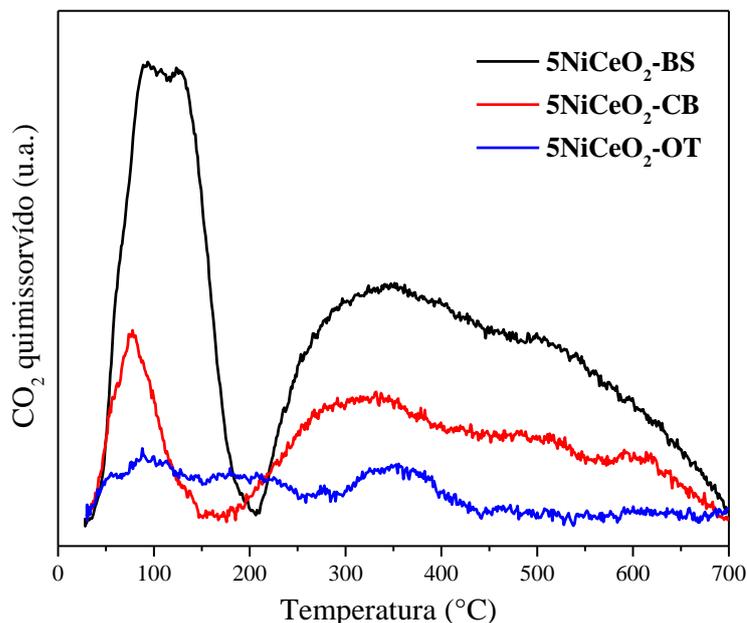
Fonte: autoria própria.

A Figura 40 mostra a capacidade de adsorção de CO₂ dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X, onde pode-se observar a superioridade do NiCeO₂-BS em relação aos demais, 5Ni/CeO₂-CB e 5Ni/CeO₂-OT. Isso pode ser devido às vacâncias de oxigênio na superfície, que podem atuar como sítios de ácido de Lewis durante a adsorção de CO₂ (XIN *et al.*, 2017). Lembrando que o catalisador com planos 110 e 111 (BS) apresentou maior facilidade de formação de vacâncias de oxigênio (Tabela 22). Assim, o catalisador NiCeO₂-BS foi capaz de adsorver muito mais CO₂ como resultado de sua maior concentração de vacâncias de oxigênio e também maior ativação de CO₂ em suas interfaces metal/óxido.

O 5Ni/CeO₂-BS também mostrou um número maior de sítios de adsorção fracos e de força média, que desempenham um papel mais importante no processo de metanação de CO₂, em oposição a sítios fortemente básicos que não participam da reação. (SUN; BEAUNIER; DA COSTA, 2020)

A Tabela 28 apresenta a quantidade de CO₂ dessorvido em relação à temperatura de dessorção dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X. Observou-se que a dessorção de CO₂ a 300 °C seguiu a mesma tendência que as vacâncias de oxigênio (Tabela 23) e área superficial específica (Tabela 22), não mudando com o aumento da temperatura.

Figura 40: Perfis de TPD-CO₂ para os catalisadores 5Ni/CeO₂-X.



Fonte: autoria própria.

Tabela 28: Quantidade de CO₂ desorvido em função da temperatura de reação dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X calculados através da análise de CO₂-TPD.

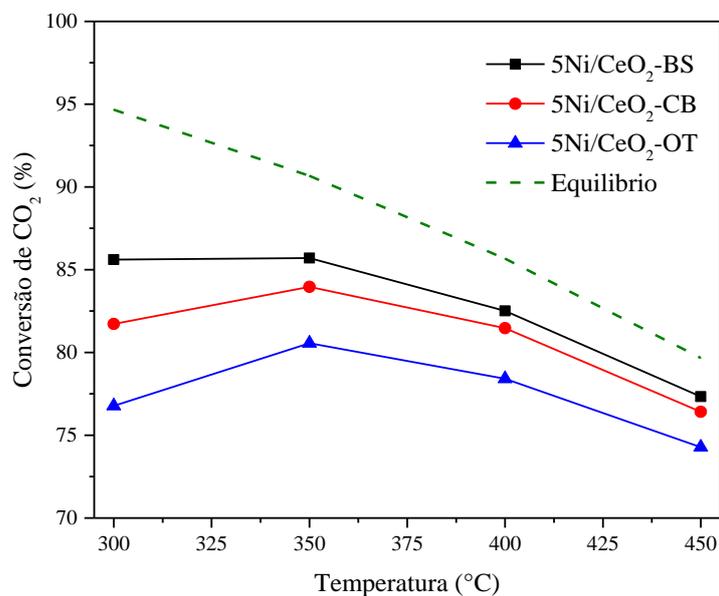
Catalisador	CO ₂ desorvido			
	300 °C μmol/g	350 °C μmol/g	400 °C μmol/g	450 °C μmol/g
5Ni/CeO ₂ -BS	133	160	186	209
5Ni/CeO ₂ -CB	43	57	69	79
5Ni/CeO ₂ -OT	24	29	34	35

Fonte: autoria própria.

As curvas de conversão do CO₂ para os catalisadores de 5Ni/CeO₂-X em função da temperatura estão apresentadas na Figura 41. As reações foram feitas com 200 mg de catalisador e 100 mg de SiC em um reator de 7 mm de diâmetro interno. As temperaturas de reação foram 300, 350, 400, 450°C. Observa-se que a conversão de CO₂ seguiu a mesma tendência do hidrogênio desorvido (Tabela 26), indicando que a reação de metanação é diretamente proporcional à dispersão e ao tamanho da partícula de metal na superfície, como já apontado na primeira parte do trabalho.

A ordem de desempenho de reação também seguiu a ordem das vacâncias de oxigênio e da área BET: $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-BS} > 5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-CB} > 5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-OT}$, sendo isso possível porque as diferentes morfologias do CeO_2 estão diretamente relacionadas à adsorção de CO_2 (Tabela 28). Diferentes morfologias apresentam diferentes tipos de planos expostos para a adsorção do CO_2 , que irão favorecer a formação e liberação de intermediários que facilitam ou não sua transformação em metano (ZHANG *et al.*, 2021). Além disso, a presença de vacâncias de oxigênio pode melhorar a adsorção e ativação do CO_2 , resultando na melhora de sua atividade catalítica (MA *et al.*, 2022).

Figura 41: Ensaio reacionais com os catalisadores $5\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-X}$



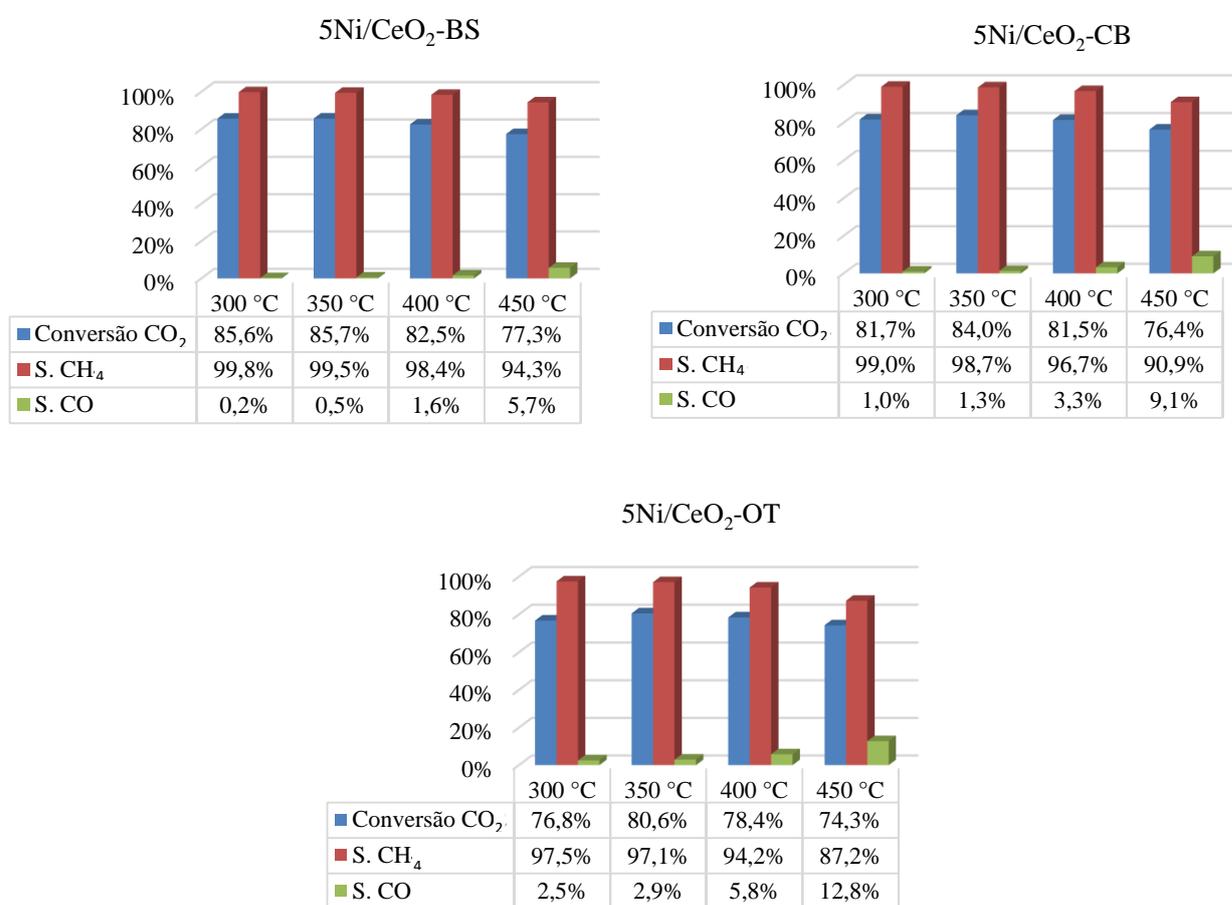
Fonte: autoria própria.

Pode-se observar na Figura 41 que a conversão de CO_2 atingiu um valor máximo em 350°C para todos os catalisadores, e em seguida diminuiu, seguindo a mesma tendência da linha de equilíbrio, mas a melhor seletividade para o metano foi a 300°C (Figura 42), isso porque a reação de metanação é favorecida em baixas temperaturas devido à sua natureza exotérmica (GAO *et al.*, 2012). O aumento da temperatura favoreceu a formação de CO .

O catalisador $5\text{NiCeO}_2\text{-BS}$ não apresentou uma grande diferença de conversão de CO_2 a 300°C (85,6 %) e 350°C (85,7%), sendo que a 300°C apresentou a maior seletividade para o metano (99,8%) e menor seletividade para o CO (0,5%) (Figura 42). Observando o desempenho

dos catalisadores com outras morfologias, tem-se que tanto 5Ni/CeO₂ – CB quanto 5Ni/CeO₂ – OT apresentaram menores valores de conversão e seletividade para CH₄ e maiores seletividades para CO mesmo em 300°C. Assim, tem-se que a ordem de atividade dos catalisadores para a metanação do CO₂ é a seguinte: 5Ni/CeO₂ – BS > 5Ni/CeO₂ – CB > 5Ni/CeO₂ – O, que segue a mesma tendência observada para a concentração de vacâncias, área BET, dispersão metálica e dessorção do CO₂.

Figura 42: Resultados catalíticos das amostras 5NiCeO₂-X



Fonte: autoria própria.

Para elucidar os possíveis caminhos de reação, os catalisadores foram acompanhados por espectroscopia na região do infravermelho por reflectância difusa em condições similares àquelas usadas nos ensaios catalíticos. Os espectros de DRIFT dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X em diferentes temperaturas de reação são apresentados na Figura 43. Observa-se que o 5Ni/CeO₂-BS, 5Ni/CeO₂-CB e 5Ni/CeO₂-OT apresentaram espectros semelhantes.

As bandas de CO₂ da fase gasosa são intensas e podem ser vistas em 2350 cm⁻¹. A banda típica de CH₄ em 3015 cm⁻¹ pode ser vista a partir de 250 °C, indicando a excelente atividade de metanação de CO₂ em baixa temperatura. As bandas em 2040 e 1920 cm⁻¹ podem ser atribuídas a uma pequena quantidade de CO produzido adsorvido na superfície do Ni⁰ (ANG *et al.*, 2014) e uma banda em 2060 cm⁻¹ que pode ser atribuída a à adsorção de Ni⁺-CO (KONG; ZHU; ERNST, 2016). As bandas em 1593 e 1375 cm⁻¹ são atribuídas às espécies de formiato na superfície do catalisador 5Ni/CeO₂-BS, 1598 e 1377 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-CB e 1585 e 1375 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-OT (KATTEL *et al.*, 2016). A banda em 1285 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-BS, 1286 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-CB e 1285 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-OT pode ser atribuída ao carboxilato inorgânico.(YU *et al.*, 2018) E as bandas em 1425 e 1335 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-BS, 1425 e 1331 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-CB ou aquelas em 1425 e 1335 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-OT foram relatadas como espécies de carbonato bidentado originárias de adsorção de CO₂ na céria (BIAN *et al.*, 2020). As bandas em 1490 e 1399 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-BS, 1480 e 1392 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-CB, 1489 e 1394 cm⁻¹ para 5Ni/CeO₂-OT podem ser atribuídas ao carbonato monodentado (BIAN *et al.*, 2023).

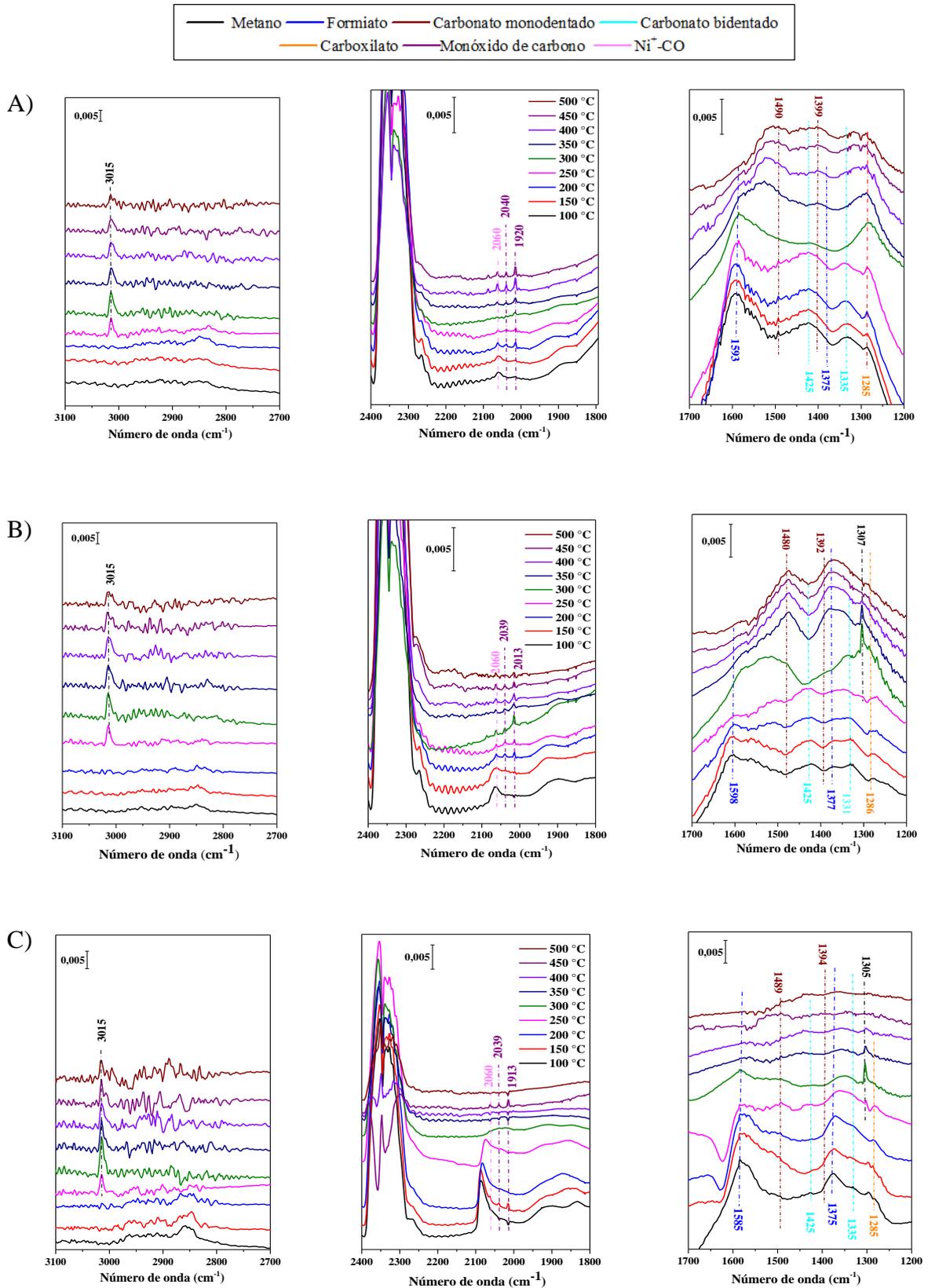
Observou-se que a intensidade das bandas de formiato para 5Ni/CeO₂-BS é maior do que para os outros catalisadores, implicando uma maior convergência de espécies de formiato na superfície de 5Ni/CeO₂-BS a baixa temperatura. À medida que a temperatura aumenta de 250 para 300°C, a banda de CH₄ aumenta, o que é consistente com nosso teste de atividade.

Além disso, para todas as amostras, as bandas de formiato tornam-se menos intensas quando a temperatura é aumentada acima de 200 °C, provavelmente devido à conversão do formiato em produtos de CH₄ e CO.

Os resultados de DRIFTS indicam que o formiato é um intermediário “chave” quando a reação é realizada a baixa temperatura. E que a maior concentração de vacâncias de oxigênio (concentração de Ce³⁺), como sítios ativos na superfície o catalisador 5Ni/CeO₂-BS, pode explicar a maior atividade deste catalisador.

Quando a reação é levada a temperaturas superiores a 350 ° C, observa-se que o pico de formiato desaparece favorecendo a formação de espécies carbonato como intermediários, o que contribui para a formação de CO.

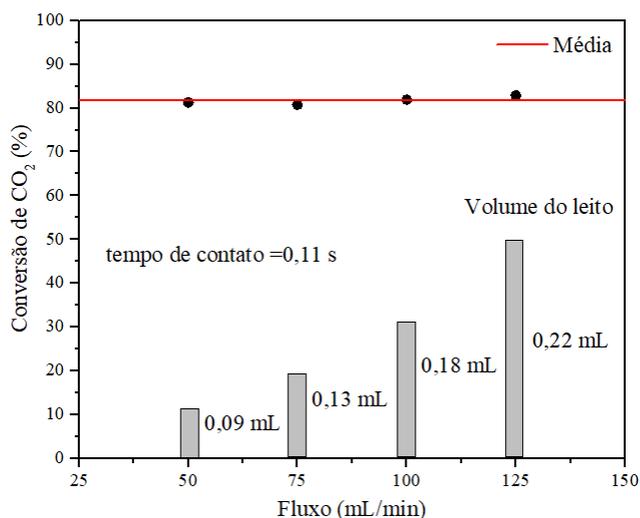
Figura 43: DRIFTs de 5Ni/CeO₂-BS (A), 5Ni/CeO₂-CB (B), 5Ni/CeO₂-OT (C).



Fonte: autoria própria.

A Figura 44 apresenta um estudo experimental para verificar se o catalisador apresentava limitações difusionais externas. Para isso realizaram-se ensaios com diferentes massas de catalisador e diferentes vazões, mantendo sempre constante a razão de volume e fluxo (tempo de contato). Pelo estudo pode-se inferir que nas condições utilizadas nos ensaios são isentas de efeitos difusionais externos

Figura 44: Detecção de limitações difusionais externas do catalisador 5Ni/CeO₂-BS



Fonte: autoria própria.

A Tabela 29 mostra os resultados dos efeitos difusionais do catalisador 5Ni/CeO₂-BS na reação de metanação a 300 °C. Observou-se que com o aumento do volume de leito catalítico não houve aumento significativo da difusão externa, portanto para as condições trabalhadas estes podem ser desprezados.

Tabela 29: Resultados da detecção de limitações difusionais externas do catalisador 5Ni/CeO₂-BS

Fluxo (ml/min)	Conversão CO ₂	Seletividade CH ₄	Seletividade CO
50	81,30%	98,87%	1,13%
75	80,78%	98,56%	1,44%
100	81,94%	99,04%	0,96%
125	82,95%	99,40%	0,60%
Média	81,74%	98,97%	1,03%

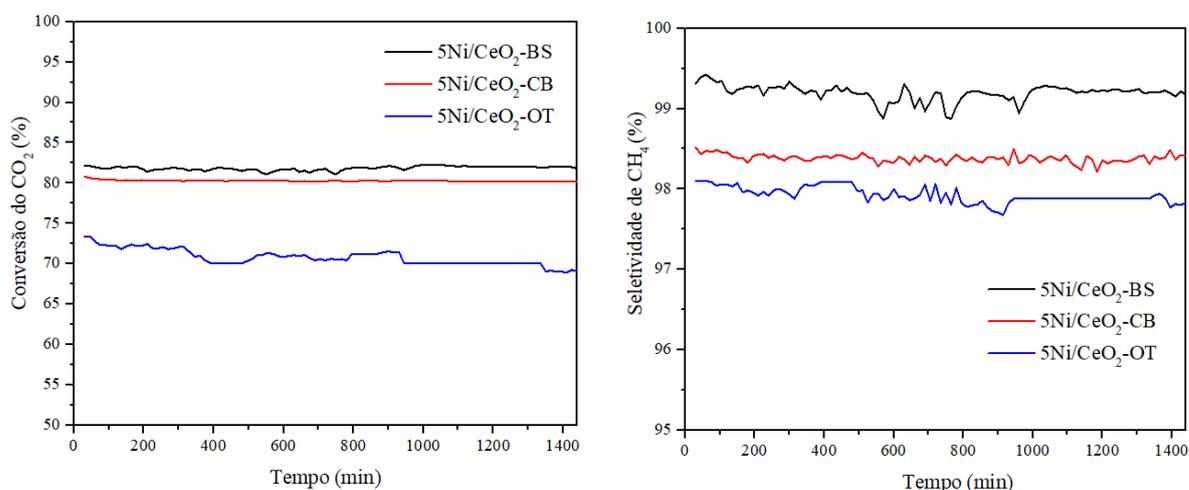
Fonte: autoria própria.

A fim de testar a estabilidade dos catalisadores, realizou-se testes reacionais 24 h a 300 °C para os catalisadores 5Ni/CeO₂-BS, 5Ni/CeO₂-CB e 5Ni/CeO₂-OT. Nestes experimentos

não foi usado SiC para reduzir os pontos quentes, a fim de observar a possível formação de carbono e desativação do catalisador.

Os resultados do teste de estabilidade a 300°C por 24 h podem ser observados na Figura 45. Eles mostram que a conversão de CO₂ para os catalisadores 5Ni/CeO₂-BS (~81,9%) e 5Ni/CeO₂-CB (~80,2%) praticamente permaneceu estável ao longo do período avaliado, mas o catalisador 5Ni/CeO₂-OT apresentou uma ligeira queda na conversão de 73,4% até 69,1% após de 24 h. A seletividade para o metano permaneceu estável na ordem de 5Ni/CeO₂-BS (~99,0%) > 5Ni/CeO₂-CB (~98,3%) > 5Ni/CeO₂-OT (~97,7%).

Figura 45: Prova de estabilidade a 300 °C por 24 horas dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X.



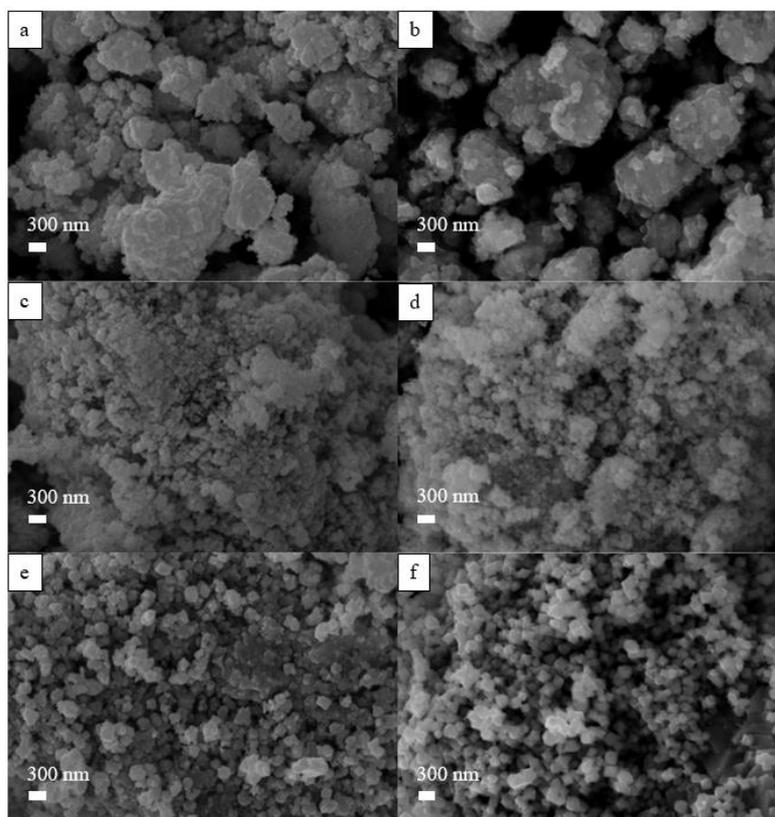
Fonte: autoria própria.

A Figura 46 apresenta os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores antes e após a reação por 24 h a 300 °C. A análise de MEV foi realizada para mapear possíveis espécies de carbono que podem desativar o catalisador. Verificou-se que após o teste de estabilidade não houve a formação de espécies de carbono.

A Figura 47 apresenta a análise de DRX para os catalisadores 5Ni/CeO₂-X após 24 h de reação a 300 °C. Pela figura observa-se que os picos de ceria não sofreram alterações significativas e que não houve a formação de outras espécies.

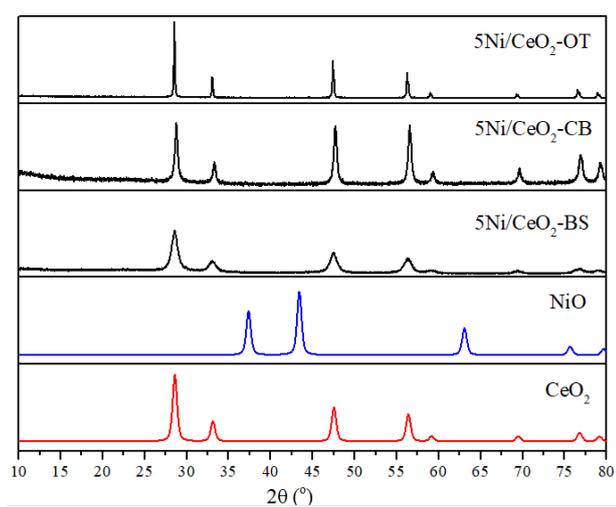
A Figura 48 apresenta os espectros Raman dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X após a reação de 24 h a 300 °C. Os espectros não mostram bandas características de carbono, indicando que não foram observadas outras vibrações além daquelas observadas nos catalisadores antes das reações. A intensidade da banda F_{2g} diminuiu na mesma ordem das amostras antes das reações: 5Ni/CeO₂-BS > 5Ni/CeO₂-CB > 5Ni/CeO₂-OT.

Figura 46: MEV para os catalisadores 5Ni/CeO₂-X antes e após reação a 300 °C por 24 horas: a) 5Ni/CeO₂-BS, b) 5Ni/CeO₂-BS pós reação, c) 5Ni/CeO₂-CB, d) 5Ni/CeO₂-CB pós reação, e) 5Ni/CeO₂-OT, f) 5Ni/CeO₂-OT pós reação



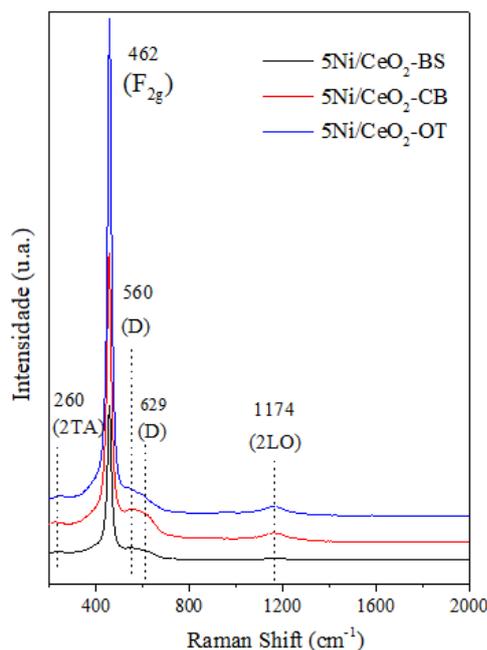
Fonte: autoria própria.

Figura 47: DRX dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X após reação a 300 °C por 24 h.



Fonte: autoria própria.

Figura 48: Espectro Raman dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X após reação a 300 °C por 24 h.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 30, apresenta a estimativa da concentração de vacâncias calculada antes e após a reação de 24 h a 300°C e observa-se uma redução na concentração das vacâncias de oxigênio.

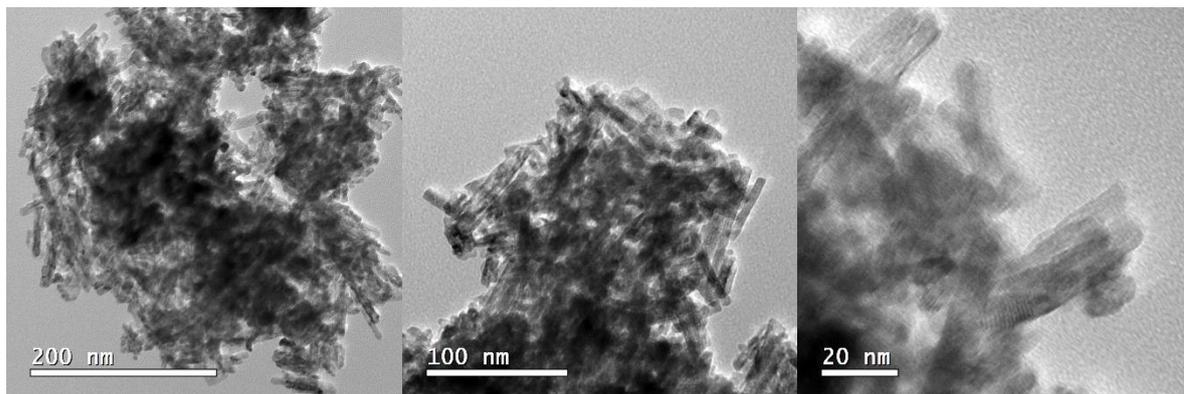
Tabela 30: Vacâncias de oxigênio (V_{ox}) dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X antes e após a reação.

Catalisador	V_{ox}	V_{ox}
	Antes	Após
5Ni/CeO ₂ -BS	0,51	0,22
5Ni/CeO ₂ -CB	0,15	0,13
5Ni/CeO ₂ -OT	0,10	0,05

Fonte: autoria própria.

A Figura 49 mostra o espectro de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do catalisador 5Ni/CeO₂-BS após a reação de 24 h a 300°C, observando que a reação não alterou a morfologia da céria. Além disso, não foi possível encontrar espécies de carbono que poderiam desativar o catalisador. Portanto, a concentração de Ni (5%) e em céria (110), é um catalisador adequado para a reação de metanação.

Figura 49: MET do Catalisador 5Ni/CeO₂-BS após reação a 300°C por 24.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 31 apresenta um resumo comparativo de catalisadores Ni/CeO₂ com diferentes morfologias do suporte, incluindo as observadas neste trabalho. Conforme pode ser observado nessa tabela, o uso de catalisadores com diferentes morfologias da ceria e parâmetros operacionais distintos influencia na conversão de CO₂ e a seletividade do metano. Comparativamente aos outros trabalhos, nossos catalisadores apresentaram bons resultados nas condições estudadas.

Tabela 31: Tabela comparativa de catalisadores 5Ni/CeO₂-X com outros catalisadores

Ano	catalisador	Parâmetros	Resultados	Referência
2022	5Ni/CeO ₂ -BS	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=300-450°C • GHSV=30 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T=300 °C • X_{CO₂}=85,6% • S_{CH₄}=99,8% 	Este trabalho
2022	5Ni/CeO ₂ -CB	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=300-450°C • GHSV=30 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • X_{CO₂}=84,0% • S_{CH₄}=98,7% 	Este trabalho
2022	5Ni/CeO ₂ -OT	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=300-450°C • GHSV=30 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T=350 °C • X_{CO₂}=80,6% • S_{CH₄}=97,1% 	Este trabalho
2021	10wt% Ni/CeO ₂ -PH	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-500°C • WHSV=21 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂/He=4/1/5 	<ul style="list-style-type: none"> • T= 300°C • X_{CO₂}=57,1% • S_{CH₄}=98,5% 	(JOMJAREE <i>et al.</i> , 2021)

2021	METH@134	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-500°C • WHSV=21 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂/He=4/1/5 	<ul style="list-style-type: none"> • T= 300°C • X_{CO2}=45,6% • S_{CH4}=97,6% 	(JOMJAREE <i>et al.</i> , 2021)
2021	10wt%Ni/CeO ₂ -NP	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-500°C • WHSV=21 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂/He=4/1/5 	<ul style="list-style-type: none"> • T= 300°C • X_{CO2}=56,7% • S_{CH4}=98,4% 	(JOMJAREE <i>et al.</i> , 2021)
2017	Ni/CeO ₂ -NP	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-500°C • WHSV=7 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂/He=4/1/5 	<ul style="list-style-type: none"> • T= 300°C • X_{CO2}=87,2% • S_{CH4}=99,0% 	(FUKUHARA <i>et al.</i> , 2017)
2012	Ni/CeO ₂ -NP	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=250-550°C • WHSV=10 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂=4 	<ul style="list-style-type: none"> • T= 300°C • X_{CO2}=90,0% • S_{CH4}=100% 	(TADA <i>et al.</i> , 2012)
2016	Ni/CeO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=260-340°C • WHSV=22 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂/Ar=46/10/44 	<ul style="list-style-type: none"> • T= 300°C • X_{CO2}=73,1% • S_{CH4}=100% 	(ZHOU <i>et al.</i> , 2016)
2018	5wt%Ni/CeO ₂ -NR	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-250°C • GHSV=24 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂/He=8/2/10 	<ul style="list-style-type: none"> • T= 250°C • X_{CO2}=~25% • S_{CH4}=~100% 	(BIAN <i>et al.</i> , 2020)
2018	5wt%Ni/CeO ₂ -NC	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-250°C • GHSV=24 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂/He=8/2/10 	<ul style="list-style-type: none"> • T= 250°C • X_{CO2}=~10% • S_{CH4}=~100% 	(BIAN <i>et al.</i> , 2020)
2021	10wt%NiCeO ₂ -NR	<ul style="list-style-type: none"> • Reator de leito fixo • P=1 atm • T=200-500°C • WHSV=21 000 mL h⁻¹ g⁻¹ • H₂/CO₂/He=4/1/5 	<ul style="list-style-type: none"> • T= 300°C • X_{CO2}=54,6% • S_{CH4}=98,3% 	(JOMJAREE <i>et al.</i> , 2021)

2021	10wt%NiCeO ₂ -NC	• Reator de leito fixo		
		• P=1 atm	• T= 300°C	(JOMJAREE <i>et al.</i> , 2021)
		• T=200-500°C	• XCO ₂ =48,5%	
		• WHSV=21 000 mL h ⁻¹ g ⁻¹	• SCH ₄ =97,5%	
		• H ₂ /CO ₂ /He=4/1/5		
2021	Ni/CeO ₂ -NR	• Reator de leito fixo		
		• P=1 atm	• T= 320°C	(HASHIMOTO <i>et al.</i> , 2021)
		• T=240-320°C	• XCO ₂ =74,1%	
		• GHSV=80 800 mL h ⁻¹ g ⁻¹	• SCH ₄ =~100%	
		• H ₂ /CO ₂ /N ₂ =4/1/5		
2021	Ni/CeO ₂ -NC	• Reator de leito fixo		
		• P=1 atm	• T= 320°C	(HASHIMOTO <i>et al.</i> , 2021)
		• T=240-320°C	• XCO ₂ =42,9%	
		• GHSV=80 800 mL h ⁻¹ g ⁻¹	• SCH ₄ =~100%	
		• H ₂ /CO ₂ /N ₂ =4/1/5		
2021	Ni/CeO ₂ -NO	• Reator de leito fixo		
		• P=1 atm	• T= 320°C	(HASHIMOTO <i>et al.</i> , 2021)
		• T=240-320°C	• XCO ₂ =15,1%	
		• GHSV=80 800 mL h ⁻¹ g ⁻¹	• SCH ₄ =~100%	
		• H ₂ /CO ₂ /N ₂ =4/1/5		
2022	10wt%Ni/CeO ₂	• Reator de leito fixo		
		• P=1 atm	• T= 325°C	(LIU <i>et al.</i> , 2022)
		• T=250-375°C	• XCO ₂ =89,8%	
		• GHSV=60 000 mL h ⁻¹ g ⁻¹	• SCH ₄ =~90%	
		• H ₂ /CO ₂ /N ₂ =12/3/5		

Fonte: autoria própria.

5.2.4 Conclusão Parcial

Nesta segunda etapa do trabalho, catalisadores do tipo 5Ni/CeO₂-X foram preparados através tratamento hidrotérmico (CeO₂) e impregnação com níquel e avaliados na reação de metanação do CO₂. Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas que possibilitaram relacionar as propriedades físico-químicas com sua atividade catalítica.

As análises de difração de raios X revelaram uma estrutura do tipo fluorita (cúbica de face centrada) e grupo espacial Fm-3m (JCPDS 34-0394)) para os suportes (CeO₂). Não foi possível identificar óxido de níquel devido à sua baixa concentração no catalisador, provavelmente associada a uma alta dispersão.

Observou-se que a largura dos picos de DRX seguiu a ordem 5Ni/CeO₂-BS>5Ni/CeO₂-CB>5Ni/CeO₂-OT, sugerindo que o catalisador 5Ni/CeO₂-OT tem um tamanho de cristalito maior que os outros, o que foi confirmado por análise de microscopia eletrônica de transmissão.

A distribuição de tamanho poros dos catalisadores 5NiCeO₂-X, calculada pela equação de BJH, revelou poros de diferentes tamanhos, não uniformes, apresentando média aparente de 19 nm. O volume de poros seguiu a mesma tendência da área superficial específica (S_{BET}): 5Ni/CeO₂-BS > 5Ni/CeO₂-CB > 5Ni/CeO₂-OT.

Devido à facilidade do plano cristalino (110) em formar vacâncias de oxigênio, o catalisador 5NiCeO₂-BS, com morfologia de bastonetes da céria, foi o que apresentou maior concentração de vacâncias de oxigênio de acordo com análise Raman.

As análises de TPR-H₂ dos suportes CeO₂-X mostraram que o CeO₂-BS iniciou sua redução em temperatura mais baixa seguido pelo CeO₂-CB e CeO₂-OT, indicando uma maior facilidade de redução dos planos (110) > (100) > (111), respectivamente, e também o efeito da presença de vacâncias.

TPR-H₂ mostrou três regiões de temperaturas onde ocorre a redução, região alfa, que está diretamente relacionada com a formação da solução sólida (Ni_xCe_{1-x}O₂), indicando que o catalisador 5Ni/CeO₂-BS possui maior inserção de átomos de níquel na rede de céria. Além disso, região beta, que relaciona-se com a dispersão de NiO na superfície da céria, e, região gama, com o tamanho da partícula de NiO (sinterização) depois da calcinação.

A análise de TPD-CO₂ mostrou que o catalisador 5NiCeO₂-BS possui a maior capacidade de adsorção do CO₂, visto que os planos expostos (110) e (100) estão correlacionados com as vacâncias de oxigênio na superfície (V_{ox}), e estas podem atuar como sítios ácidos de Lewis durante a adsorção de CO₂,

Os testes catalíticos indicaram que a atividade seguiu a mesma ordem da quantidade de hidrogênio quimissorvido (TPD-H₂) e espécies do CO₂ desorvidas (TPD-CO₂). Também se verificou que os ensaios foram realizados na ausência de efeitos difusionais externos.

O catalisador 5Ni/CeO₂-BS mostrou a maior conversão de CO₂ devido a possuir a maior quantidade de Ni ativo, área metálica e dispersão. Além disso, a atividade catalítica dos catalisadores 5Ni/CeO₂-X seguiu a mesma tendência da facilidade de formação de vacâncias dos planos expostos 5Ni/CeO₂-BS (110) > 5Ni/CeO₂-CB (100) > 5Ni/CeO₂-OT (111).

Os catalisadores foram capazes de resistir a um teste de estabilidade de 24 h a 300 °C, não encontrando nenhuma formação de carbono que pudesse desativar o catalisador.

6. CONCLUSÃO FINAL

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

O método de preparação dos catalisadores é muito importante, podendo melhorar a atividade e seletividade catalíticas. A escolha do método adequado permite a formação de catalisadores com melhor dispersão metálica, sendo a impregnação um bom método para a adição de níquel ao suporte ceria.

A síntese adequada também pode levar a diferentes morfologias da ceria, as quais influenciam diretamente na formação dos planos cristalinos, levando a menores tamanhos de cristalitos, maior concentração de vacâncias e maiores áreas BET, permitindo assim uma maior dispersão do metal durante a impregnação. Além disso, as diferentes morfologias da ceria mostraram diferentes planos cristalinos, que permitem maior formação de vacâncias, sendo o plano (110) aquele que conduziu à maior conversão de CO₂.

A conversão de CO₂ foi diretamente proporcional à quantidade de hidrogênio dessorvido. (TPD-H₂), sendo a seletividade do metano favorecida a 300°C.

A conversão de CO₂ para catalisadores com diferentes morfologias de ceria seguiu a mesma tendência de facilidade de formação de vacâncias de oxigênio, mostrando que o plano (110) permite maior adsorção de CO₂ e formação de espécies intermediárias que reajam com o hidrogênio dissociado (*spill over*).

Por meio do DRIFTS observou-se que a partir de 250°C a banda do metano foi encontrada em 3015 cm⁻¹. E em temperaturas abaixo de 300°C são observadas bandas de formiato com maior intensidade, indicando que provavelmente nesta faixa de temperatura os materiais seguem a rota do formiato.

A prova de estabilidade de 24 h a 300 °C para os catalisadores com diferente morfologias do suporte (5Ni/CeO₂-X) mostrou que os catalisadores não favorecem a formação de carbono que desative o catalisador.

As melhores conversões de CO₂ para catalisadores xNiCeO₂ estão na faixa de 350 °C a 400°C e para os catalisadores 5Ni/CeO₂-X na faixa de 300 °C e 350°C, mas ambos mostraram boa seletividade para metano a 300°C.

De todos os catalisadores avaliados, o 5Ni/CeO₂-BS foi o que apresentou a maior produção de metano a baixa temperatura (300 °C), resultando em um catalisador adequado para a reação de metanação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAGE, H. Economic arguments on the sufficiency of natural resources. **Cambridge Journal of Economics**, Oxford, , v. 8, n. 1, p. 105-113, 1984.
- AHMED, A.; AL-AMIN, A. Q.; AMBROSE, A. F.; SAIDUR, R. Hydrogen fuel and transport system: a sustainable and environmental future. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 41, n. 3, p. 1369-1380, 2016.
- AKHMAT, G.; ZAMAN, K.; SHUKUI, T.; SAJJAD, F.; KHAN, M. A.; KHAN, M. Z. The challenges of reducing greenhouse gas emissions and air pollution through energy sources: Evidence from a panel of developed countries. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, n. 12, p. 7425-7435, 2014.
- ALI, N.; BILAL, M.; NAZIR, M. S.; KHAN, A.; ALI, F.; IQBAL, H. M. N. Thermochemical and electrochemical aspects of carbon dioxide methanation: a sustainable approach to generate fuel via waste to energy theme. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 712, p. 136482, 2020.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). n. 21, p. 1-2, 2005. Disponível em: https://www.rsc.org/images/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-spectrometrytechnical-brief-21_tcm18-214849.pdf. Acesso em: 20 out. 2022
- ANG, M. L.; OEMAR, U.; SAW, E. T.; MO, L.; KATHIRASER, Y.; CHIA, B. H.; KAWI, S. Highly active Ni/xNa/CeO₂ catalyst for the water-gas shift reaction: Effect of sodium on methane suppression. **ACS Catalysis**, Washington, v. 4, n. 9, p. 3237-3248, 2014.
- ASENCIOS, Y. J. O. Reações de reforma de biogás sobre catalisadores de NiO-MgO-ZrO₂ e NiO-Y₂O₃-ZrO₂. Orientadora: Elisabete Moreira Assaf. 2012. 122f. Tese (Doutor em Química)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- ASHOK, J.; PATI, S.; HONGMANOROM, P.; TIANXI, Z.; JUNMEI, C.; KAWI, S. A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 356, p. 471-489, 2020.
- AZIZ, M. A. A.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; AHMAD, A. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 17, n. 5, p. 2647-2663, 2015.
- BAINS, P.; PSARRAS, P.; WILCOX, J. CO₂ capture from the industry sector. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 63, p. 146-172, 2017.
- BIAN, Y.; XU, C.; WEN, X.; XU, L.; CUI, Y.; WANG, S.; WU, C. E.; QIU, J.; CHENG, G.; CHEN, M. CO₂ methanation over the Ni-based catalysts supported on nano-CeO₂ with varied morphologies. **Fuel**, Oxford, v. 331, n. P1, p. 125755, 2023.
- BIAN, Z.; CHAN, Y. M.; YU, Y.; KAWI, S. Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ for CO₂ methanation: A kinetic and mechanism study. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 347, p. 31-38, 2020.
- BROCKNER, W.; EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 456, n. 1, p. 64-68, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CABRAL, T. O. **Estudo cinético da hidrogenação catalítica do CO₂ sobre Ru/SiO₂**. Orientadores: Fabio Souza Toniolo; Fábio Bellot Noronha. 2019. 219f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Departamento de engenharia química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

CAO, H.; WANG, W.; CUI, T.; WANG, H.; ZHU, G.; REN, X. Enhancing CO₂ hydrogenation to methane by Ni-based catalyst with V species using 3d-mesoporous kit-6 as support. **Energies**, Basel, v. 13, n. 9, 2020.

CAPDEVILA-CORTADA, M.; VILÉ, G.; TESCHNER, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; LÓPEZ, N. Reactivity descriptors for ceria in catalysis. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 197, p. 299-312, 2016.

CÁRDENAS-ARENAS, A.; QUINDIMIL, A.; DAVÓ-QUIÑONERO, A.; BAILÓN-GARCÍA, E.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; DE-LA-TORRE, U.; PEREDA-AYO, B.; GONZÁLEZ-MARCOS, J. A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; BUENO-LÓPEZ, A. Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 265, p. 118538, 2020.

CÁRDENAS-ARENAS, A.; QUINDIMIL, A.; DAVÓ-QUIÑONERO, A.; BAILÓN-GARCÍA, E.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; DE-LA-TORRE, U.; PEREDA-AYO, B.; GONZÁLEZ-MARCOS, J. A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; BUENO-LÓPEZ, A. Design of active sites in Ni/CeO₂ catalysts for the methanation of CO₂: tailoring the Ni-CeO₂ contact. **Applied Materials Today**, Amsterdam, v. 19, p. 100591, 2020.

CARGNELLO, M.; DOAN-NGUYEN, V. V. T.; GORDON, T. R.; DIAZ, R. E.; STACH, E. A.; GORTE, R. J.; FORNASIERO, P.; MURRAY, C. B. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts. **Science**, Washington, v. 341, n. 6147, p. 771-773, 2013.

CARLTONBIRD, M.; EAIMSUMANG, S.; PONGSTABODEE, S.; BOONYUEN, S.; SMITH, S. M.; LUENGNARUEMITCHAI, A. Effect of the exposed ceria morphology on the catalytic activity of gold/ceria catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 344, p. 545-555, 2018.

CHEN, Z. W.; GIBSON, W. M.; HUANG, H. High definition x-ray fluorescence: principles and techniques. **X-Ray Optics and Instrumentation**, London, v. 2008, p. 1-10, 2008.

CHENG, Z.; SHERMAN, B. J.; LO, C. S. Carbon dioxide activation and dissociation on ceria (110): a density functional theory study. **Journal of Chemical Physics**, Washington, v. 138, n. 1, 2013.

D'ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials. **Angewandte Chemie: international edition**, Weinheim, v. 49, n. 35, p. 6058-6082, 2010.

DALMON, J.A.; MARTIN, G. A. Intermediates in CO and CO₂ hydrogenation over Ni catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: physical chemistry in condensed phases**, Cambridge, v. 75, p. 1011, 1979.

DAROUGHEGI, R.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over ceria-promoted Ni-Al₂O₃ nanocatalyst. **Chemical Engineering**

Science, Oxford, v. 230, p. 116194, 2021.

DEMIRBAŞ, A.; ŞAHİN-DEMIRBAŞ, A.; HILAL DEMIRBAŞ, A. Global energy sources, energy usage, and future developments. **Energy Sources**, Philadelphia, v. 26, n. 3, p. 191-204, 2004.

DERAZ, N. A. M. Physicochemical, surface, and catalytic properties of pure and ceria-doped manganese/alumina catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, Beijing, v. 29, n. 8, p. 687-695, 2008.

DERAZ, N. M. Effect of NiO content on structural, surface and catalytic characteristics of nano-crystalline NiO/CeO₂ system. **Ceramics International**, Oxford, v. 38, n. 1, p. 747-753, 2012.

DINCER, I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. **Renewable & sustainable energy reviews**, Oxford, v. 4, n. 2, p. 157-175, 2000.

EDWARDS, P. P.; KUZNETSOV, V. L.; DAVID, W. I. F. Hydrogen energy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: mathematical, physical and engineering sciences**, London, v. 365, n. 1853, p. 1043-1056, 2007.

FALCONER, J. L.; ZAĞLI, A. E. Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 62, n. 2, p. 280-285, 1980.

FAN, W. K.; TAHIR, M. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO₂ hydrogenation to renewable methane: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 9, n. 4, p. 105460, 2021.

FERREIRA, D. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica**. Orientador: Klaus Wilhelm Heirinch Krambrock. 2013. 131f. Dissertação (Mestrado em Física)-Departamento de Física, Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

FIGUEIREDO, J. L., RAMÔA RIBEIRO, F. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FILTSCHEW, A.; HOFMANN, K.; HESS, C. Ceria and its defect structure: new insights from a combined spectroscopic approach. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 120, n. 12, p. 6694-6703, 2016.

FUKUHARA, C.; HAYAKAWA, K.; SUZUKI, Y.; KAWASAKI, W.; WATANABE, R. A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: a honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 532, p. 12-18, 2017.

GAC, W.; ZAWADZKI, W.; ROTKO, M.; GRELUK, M.; SŁOWIK, G.; KOLB, G. Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO₂ methanation reaction. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 357, p. 468-482, 2020.

GAO, J.; WANG, Y.; PING, Y.; HU, D.; XU, G.; GU, F.; SU, F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. **RSC Advances**, Cambridge, v. 2, n. 6, p. 2358-2368, 2012.

GAO, X.; WANG, Z.; HUANG, Q.; JIANG, M.; ASKARI, S.; DEWANGAN, N.; KAWI, S. State of art modifications of heterogeneous catalysts for CO₂ methanation-active sites, surface basicity and oxygen defects. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 402, p. 88-103, 2022.

- GHAIB, K.; NITZ, K.; BEN-FARES, F. Z. Chemical methanation of CO₂: a review. **ChemBioEng Reviews**, Weinheim, v. 3, n. 6, p. 266-275, 2016.
- GIBSON, L.; WILMAN, E. N.; LAURANCE, W. F. How green is 'green' energy? **Trends in Ecology and Evolution**, London, v. 32, n. 12, p. 922-935, 2017.
- HASHIMOTO, N.; MORI, K.; ASAHARA, K.; SHIBATA, S.; JIDA, H.; KUWAHARA, Y.; YAMASHITA, H. How the morphology of nio_x-decorated ceo₂ nanostructures affects catalytic properties in CO₂ methanation. **Langmuir**, Washington, v. 37, n. 17, p. 5376-5384, 2021.
- HUANG, P.; GUO, Y.; WANG, G.; YU, J.; ZHAO, C.; WANG, X.; WANG, T. Insights into nickel-based dual function materials for co₂ sorption and methanation: effect of reduction temperature. **Energy and Fuels**, Amsterdam, v. 35, n. 24, p. 20185-20196, 2021.
- INUI, T.; HAGIWARA, T.; TAKEGAMI, Y. Prevention of catalyst deactivation caused by coke formation in the methanation of carbon oxides. **Fuel**, Oxford, v. 61, n. 6, p. 537-541, 1982.
- ISHAQ, H.; DINCER, I.; CRAWFORD, C. A review on hydrogen production and utilization: challenges and opportunities. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 47, n. 62, p. 26238-26264, 2021.
- ITALIANO, C.; LLORCA, J.; PINO, L.; FERRARO, M.; ANTONUCCI, V.; VITA, A. CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on CeO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ oxides. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 264, p. 118494, 2020.
- JAYAKUMAR, G.; ALBERT IRUDAYARAJ, A.; DHAYAL RAJ, A.; JOHN SUNDARAM, S.; KAVIYARASU, K. Electrical and magnetic properties of nanostructured Ni doped CeO₂ for optoelectronic applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 160, p. 110369, 2022.
- JIA, X.; ZHANG, X.; RUI, N.; HU, X.; LIU, C. J. Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity. **Applied Catalysis B: environmental**, Oxford, v. 244, p. 159-169, 2019.
- JIANG, F.; WANG, S.; LIU, B.; LIU, J.; WANG, L.; XIAO, Y.; XU, Y.; LIU, X. Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd / CeO₂ catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 19, p. 11493-11509, 2020.
- JOMJAREE, T.; SINTUYA, P.; SRIFA, A.; KOO-AMORNPAATTANA, W.; KIATPHUENGPORN, S.; ASSABUMRUNGRAT, S.; SUDOH, M.; WATANABE, R.; FUKUHARA, C.; RATCHAHAT, S. Catalytic performance of Ni catalysts supported on CeO₂ with different morphologies for low-temperature CO₂ methanation. **Catalysis Today**, v. Amsterdam, v. 375, p. 234-244, 2021.
- KATTEL, S.; YAN, B.; YANG, Y.; CHEN, J. G.; LIU, P. Optimizing Binding Energies of Key Intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over oxide-supported copper. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 38, p. 12440-12450, 2016.
- KONG, D.; ZHU, J.; ERNST, K. H. Low-Temperature dissociation of CO₂ on a Ni/CeO₂(111)/Ru(0001) model catalyst. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 120, n. 11, p. 5980-5987, 2016.

- KONG, M.; LI, Y.; CHEN, X.; TIAN, T.; FANG, P.; ZHENG, F.; ZHAO, X. Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 133, n. 41, p. 16414-16417, 2011.
- KÖRNER, R.; RICKEN, M.; NÖLTING, J.; RIESS, I. Phase transformations in reduced ceria: determination by thermal expansion measurements. **Journal of Solid State Chemistry**, Amsterdam, v. 78, n. 1, p. 136-147, 1989.
- KOSCHANY, F.; SCHLERETH, D.; HINRICHSEN, O. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 181, p. 504-516, 2016.
- KUGAI, J.; SUBRAMANI, V.; SONG, C.; ENGELHARD, M. H.; CHIN, Y. H. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, San diego, v. 238, n. 2, p. 430-440, 2006.
- LE, T. A.; KIM, M. S.; LEE, S. H.; KIM, T. W.; PARK, E. D. CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 293-294, p. 89-96, 2017.
- LEE, S. M.; LEE, Y. H.; MOON, D. H.; AHN, J. Y.; NGUYEN, D. D.; CHANG, S. W.; KIM, S. S. Reaction mechanism and catalytic impact of ni/ceo_{2-x} catalyst for low-temperature co₂ methanation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 58, n. 20, p. 8656-8662, 2019.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, n. 1-3, p. 207-219, 1998.
- LI, H.; REN, J.; QIN, X.; QIN, Z.; LIN, J.; LI, Z. Ni/SBA-15 catalysts for CO methanation: effects of V, Ce, and Zr promoters. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 117, p. 96504-96517, 2015.
- LIU, J.; WU, X.; CHEN, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, T.; AI, H.; LIU, Q. Why Ni/CeO₂ is more active than Ni/SiO₂ for CO₂ methanation? identifying effect of ni particle size and oxygen vacancy. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 47, n. 9, p. 6089-6096, 2022.
- LIU, K.; XU, X.; XU, J.; FANG, X.; LIU, L.; WANG, X. The distributions of alkaline earth metal oxides and their promotional effects on Ni/CeO₂ for CO₂ methanation. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 38, p. 113-124, 2020.
- LODER, A.; SIEBENHOFER, M.; LUX, S. The reaction kinetics of CO₂ methanation on a bifunctional Ni/MgO catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 85, p. 196-207, 2020.
- LV, C.; XU, L.; CHEN, M.; CUI, Y.; WEN, X.; WU, C. e.; YANG, B.; WANG, F.; MIAO, Z.; HU, X.; SHOU, Q. Constructing highly dispersed Ni based catalysts supported on fibrous silica nanosphere for low-temperature CO₂ methanation. **Fuel**, Oxford, v. 278, p. 118333, 2020.
- MA, Y.; LIU, J.; CHU, M.; YUE, J.; CUI, Y.; XU, G. Enhanced low-temperature activity of co₂ methanation over ni/ceo₂ catalyst. **Catalysis Letters**, New York, v. 152, n. 3, p. 872-882, 2022.

- MANUKYAN, K. V.; AVETISYAN, A. G.; SHUCK, C. E.; CHATILYAN, H. A.; ROUVIMOV, S.; KHARATYAN, S. L.; MUKASYAN, A. S. Nickel oxide reduction by hydrogen: kinetics and structural transformations. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 119, n. 28, p. 16131-16138, 2015.
- MARTIN-ROBERTS, E.; SCOTT, V.; FLUDE, S.; JOHNSON, G.; HASZELDINE, R. S.; GILFILLAN, S. Carbon capture and storage at the end of a lost decade. **One Earth**, Amsterdam, v. 4, n. 11, p. 1569-1584, 2021.
- MIAO, B.; MA, S. S. K.; WANG, X.; SU, H.; CHAN, S. H. Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. **Catalysis Science and Technology**, Cambridge, v. 6, n. 12, p. 4048-4058, 2016.
- MIN, P.; ZHANG, S.; XU, Y.; LI, R. Enhanced oxygen storage capacity of CeO₂ with doping-induced unstable crystal structure. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 448, p. 435-443, 2018.
- NGUYEN, T. H.; KIM, H. B.; PARK, E. D. CO and CO₂ methanation over ceo₂-supported cobalt catalysts. **Catalysts**, Basel, v. 12, n. 2, p. 1-14, 2022.
- NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 67, p. 597-611, 2017.
- NOLAN, M.; PARKER, S. C.; WATSON, G. W. The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria. **Surface Science**, Amsterdam, v. 595, n. 1-3, p. 223-232, 2005.
- NORTH, G. R. Climate and climate change: greenhouse effect. *In*: **ENCYCLOPEDIA of Atmospheric Sciences**, Amsterdam:Academic Press, 2015, v. 2, p. 80-86.
- ONRUBIA-CALVO, J. A.; QUINDIMIL, A.; DAVÓ-QUIÑONERO, A.; BERMEJO-LÓPEZ, A.; BAILÓN-GARCÍA, E.; PEREDA-AYO, B.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; GONZÁLEZ-MARCOS, J. A.; BUENO-LÓPEZ, A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. Kinetics, Model Discrimination, and parameters estimation of co₂ methanation on highly active ni/ceo₂ catalyst . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 61, n. 29, 10419-10435, 2022.
- PAN, Q.; PENG, J.; SUN, T.; WANG, S.; WANG, S. Insight into the reaction route of CO₂ methanation: promotion effect of medium basic sites. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 45, p. 74-78, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.10.034>. Acesso em: 20 out. 2022
- PARTHÉ, E. Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry by N. N. Greenwood . **Acta Crystallographica Section B** structural crystallography and crystal chemistry, Hoboken, v. 26, n. 11, p. 1888-1888, 1970.
- PASTOR-PÉREZ, L.; PATEL, V.; LE SACHÉ, E.; REINA, T. R. CO₂ methanation in the presence of methane: catalysts design and effect of methane concentration in the reaction mixture. **Journal of the Energy Institute**, Oxford, v. 93, n. 1, p. 415-424, 2020.
- RAGHU, A. K.; KAISARE, N. S. Microkinetic modeling and analysis of CO₂ methanation on ruthenium. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 59, n. 37, p. 16161-16169, 2020.

ROMERO-NÚÑEZ, A.; DÍAZ, G. High oxygen storage capacity and enhanced catalytic performance of NiO/Ni_xCe_{1-x}O_{2-δ} nanorods: synergy between Ni-doping and 1D morphology. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 67, p. 54571-54579, 2015.

RÖNSCH, S.; SCHNEIDER, J.; MATTHISCHKE, S.; SCHLÜTER, M.; GÖTZ, M.; LEFEBVRE, J.; PRABHAKARAN, P.; BAJOHR, S. Review on methanation - from fundamentals to current projects. **Fuel**, Oxford, v. 166, p. 276-296, 2016.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. M.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

SÁ, J.; KAYSER, Y.; MILNE, C. J.; ABREU FERNANDES, D. L.; SZLACHETKO, J. Temperature-programmed reduction of NiO nanoparticles followed by time-resolved RIXS. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 16, n. 17, p. 7692-7696, 2014.

SAEIDI, S.; AMIN, N. A. S.; RAHIMPOUR, M. R. Hydrogenation of CO₂ to value-added products - a review and potential future developments. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 5, p. 66-81, 2014.

SAEIDI, S.; NAJARI, S.; HESSEL, V.; WILSON, K.; KEIL, F. J.; CONCEPCIÓN, P.; SUIB, S. L.; RODRIGUES, A. E. Recent advances in CO₂ hydrogenation to value added products :current challenges and future directions. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 85, p. 100905, 2021.

SAKPAL, T.; LEFFERTS, L. Structure-dependent activity of CeO₂ supported Ru catalysts for CO₂ methanation. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 367, p. 171-180, 2018.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2012.

SHAN, W.; LUO, M.; YING, P.; SHEN, W.; LI, C. Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 246, n. 1, p. 1-9, 2003.

SHARIFIAN, S.; ASASIAN-KOLUR, N. Studies on CO_x hydrogenation to methane over Rh-based catalysts. **Inorganic Chemistry Communications**, Amsterdam, v. 118, p. 108021, 2020.

SHEN, H.; LI, H.; YANG, Z.; LI, C. Magic of hydrogen spillover: understanding and application. **Green Energy and Environment**, Beijing, v. 7, n. 6, p. 1161-1198, 2022.

SHEN, L.; XU, J.; ZHU, M.; HAN, Y. F. Essential role of the support for nickel-based CO₂ methanation catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 24, p. 14581-14591, 2020.

SHEN, W. M.; DUMESIC, J. A.; HILL, C. G. Criteria for stable Ni particle size under methanation reaction conditions: nickel transport and particle size growth via nickel carbonyl. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 68, n. 1, p. 152-165, 1981.

SINGH, S.; JAIN, S.; PS, V.; TIWARI, A. K.; NOUNI, M. R.; PANDEY, J. K.; GOEL, S. Hydrogen: a sustainable fuel for future of the transport sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 51, p. 623-633, 2015.

SKORODUMOVA, N. V.; SIMAK, S. I.; LUNDQVIST, B. I.; ABRIKOSOV, I. A.; JOHANSSON, B. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. **Physical Review Letters**, College Park, v. 89, n. 16, p. 166601, 2002.

- STEENEVELDT, R.; BERGER, B.; TORP, T. A. CO₂ capture and storage: closing the knowing-doing gap. **Chemical Engineering Research and Design**, Amsterdam, v. 84, n. 9 A, p. 739-763, 2006.
- SUN, C.; BEAUNIER, P.; DA COSTA, P. Effect of ceria promotion on the catalytic performance of Ni/SBA-16 catalysts for CO₂ methanation. **Catalysis Science and Technology**, Cambridge, v. 10, n. 18, p. 6330-6341, 2020.
- TA, N.; LIU, J.; CHENNA, S.; CROZIER, P. A.; LI, Y.; CHEN, A.; SHEN, W. Stabilized gold nanoparticles on ceria nanorods by strong interfacial anchoring. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 51, p. 20585-20588, 2012.
- TADA, S.; NAGASE, H.; FUJIWARA, N.; KIKUCHI, R. What are the best active sites for CO₂ methanation over Ni/CeO₂?. **Energy and Fuels**, Amsterdam, v. 35, n. 6, p. 5241-5251, 2021.
- TADA, S.; SHIMIZU, T.; KAMEYAMA, H.; HANEDA, T.; KIKUCHI, R. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 37, n. 7, p. 5527-5531, 2012.
- TANG, R.; ULLAH, N.; HUI, Y.; LI, X.; LI, Z. Enhanced CO₂ methanation activity over Ni/CeO₂ catalyst by one-pot method. **Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 508, p. 111602, 2021.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- TROVARELLI, A. Catalytic properties of ceria. **Catalysis Reviews**, Philadelphia, v. 38, p. 439-520, 2006.
- TSIOTSIS, A. I.; CHARISIOU, N. D.; YENTEKAKIS, I. V.; GOULA, M. A. Bimetallic ni-based catalysts for CO₂ methanation: a review. **Nanomaterials**, Basel, v. 11, n. 1, p. 1-34, 2021.
- UNWISSET, P.; CHANAPATTHARAPOL, K. C.; KIDKHUNTHOD, P.; POO-ARPORN, Y.; OHTANI, B. Catalytic activities of titania-supported nickel for carbon-dioxide methanation. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 228, p. 115955, 2020.
- VAN, N. T. T.; LOC, L. C.; ANH, N. P.; CUONG, H. T.; TRI, N. Positive effects of CeO₂ promoter and Co-reactant/CO on methanation of CO₂-rich gas over Ni/SBA-15 catalyst. **Materials Transactions**, Sendai, v. 61, n. 7, p. 1332-1338, 2020.
- WANG, F.; LI, C.; ZHANG, X.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Catalytic behavior of supported Ru nanoparticles on the {100}, {110}, and {111} facet of CeO₂. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 329, n. 1, p. 177-186, 2015.
- WANG, F.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. CeO₂-based heterogeneous catalysts toward catalytic conversion of CO₂. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 4, n. 16, p. 5773-5783, 2016.
- WANG, F.; ZHANG, L.; DENG, J.; ZHANG, J.; HAN, B.; WANG, Y.; LI, Z.; YU, H.; CAI, W.; DENG, Z. Embedded Ni catalysts in Ni-O-Ce solid solution for stable hydrogen production from ethanol steam reforming reaction. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 193, p. 94-101, 2019.

- WANG, S.; PAN, Q.; PENG, J.; WANG, S. In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. **Catalysis Science and Technology**, Cambridge, v. 4, n. 2, p. 502-509, 2014.
- WANG, Z.; WANG, L.; CUI, Y.; XING, Y.; SU, W. Research on nickel-based catalysts for carbon dioxide methanation combined with literature measurement. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 63, p. 102117, 2022.
- WEBER, W. H.; HASS, K. C.; MCBRIDE, J. R. Raman study of CeO₂: second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, Washington, v. 48, n. 1, p. 178-185, 1993.
- XIN, C.; HU, M.; WANG, K.; WANG, X. Significant enhancement of photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O over ZnO by the formation of basic zinc carbonate. **Langmuir**, Washington, v. 33, n. 27, p. 6667-6676, 2017.
- XU, L.; WANG, F.; CHEN, M.; NIE, D.; LIAN, X.; LU, Z.; CHEN, H.; ZHANG, K.; GE, P. CO₂ methanation over rare earth doped Ni based mesoporous catalysts with intensified low-temperature activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 23, p. 15523-15539, 2017.
- YE, R. P.; LIAO, L.; REINA, T. R.; LIU, J.; CHEVELLA, D.; JIN, Y.; FAN, M.; LIU, J. Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation. **Fuel**, Oxford, v. 285, p. 119151, 2021.
- YOSHIKAWA, K.; KANEEDA, M.; NAKAMURA, H. Development of Novel CeO₂-based CO₂ adsorbent and analysis on its CO₂ adsorption and desorption mechanism. **Energy Procedia**, Amsterdam, v. 114, p. 2481-2487, 2017.
- YOUNAS, M.; LOONG KONG, L.; BASHIR, M. J. K.; NADEEM, H.; SHEHZAD, A.; SETHUPATHI, S. Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO₂. **Energy and Fuels**, Washington, v. 30, n. 11, p. 8815-8831, 2016.
- YU, Y.; CHAN, Y. M.; BIAN, Z.; SONG, F.; WANG, J.; ZHONG, Q.; KAWI, S. Enhanced performance and selectivity of CO₂ methanation over g-C₃N₄ assisted synthesis of Ni-CeO₂ catalyst: Kinetics and DRIFTS studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 43, n. 32, p. 15191-15204, 2018.
- ZHANG, J.; YANG, Y.; LIU, J.; XIONG, B. Mechanistic understanding of CO₂ hydrogenation to methane over Ni/CeO₂ catalyst. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 558, p. 149866, 2021.
- ZHANG, S.; LEE, J.; KIM, D. H.; KIM, T. Effects of Ni loading on the physicochemical properties of NiO_x/CeO₂ catalysts and catalytic activity for NO reduction by CO. **Catalysis Science and Technology**, Cambridge, v. 10, n. 8, p. 2359-2368, 2020.
- ZHOU, G.; LIU, H.; CUI, K.; JIA, A.; HU, G.; JIAO, Z.; LIU, Y.; ZHANG, X. Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 383, p. 248-252, 2016.