

Estudos espectroscópicos *in situ* e *operando* de catalisadores para a redução de CO₂

Luiz G. Possato^{1*}, Matheus S. Assis¹, Álvaro S. Leonardo¹

¹Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (Unesp), Faculdade de Ciências de Bauru, Departamento de Química, Bauru/SP, Brasil. *gustavo.possato@unesp.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho apresenta o uso combinado de técnicas espectroscópicas XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) e Raman para investigar catalisadores de Ni/CeO₂ aplicados à metanação de CO₂. Catalisadores preparados por diferentes rotas foram avaliados em condições *in situ* e *operando* para compreender a evolução estrutural sob atmosfera reacional. Os resultados de XAS mostraram a presença de solução sólida Ni–O–Ce durante a ativação, cuja proporção influencia diretamente na conversão de CO₂, mesmo com menores áreas metálicas. Já os estudos Raman evidenciaram alterações estruturais na céria, associadas à oxidação de Ce³⁺ para Ce⁴⁺ e à redução de vacâncias de oxigênio, o que resultou em perda de atividade catalítica ao longo da reação. A abordagem espectroscópica adotada permitiu correlações entre espécies ativas, estrutura eletrônica e desempenho catalítico, sendo uma ferramenta valiosa para o desenvolvimento racional de catalisadores heterogêneos.

Palavras-chave: XAS, Raman, *operando*, *in situ*, conversão de CO₂.

ABSTRACT - This work presents the combined use of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and Raman spectroscopy to investigate Ni/CeO₂ catalysts applied to CO₂ methanation. Catalysts prepared by different routes were evaluated under *in situ* and *operando* conditions to understand their structural evolution under reactive atmospheres. XAS results revealed the presence of a Ni–O–Ce solid solution during activation, whose proportion directly influenced CO₂ conversion, even with lower metallic surface area. Operando Raman studies showed structural changes in ceria, associated with the oxidation of Ce³⁺ to Ce⁴⁺ and a reduction in oxygen vacancies, leading to decreased catalytic activity during the reaction. The spectroscopic approach enabled correlations between active species, electronic structure, and catalytic performance, proving to be a valuable tool for the rational development of heterogeneous catalysts.

Keywords: XAS, Raman, *operando*, *in situ*, CO₂ conversion.

Introdução

A intensificação da concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO₂) é fortemente impulsionada por ações humanas, como a queima de combustíveis fósseis, o desmatamento e processos industriais que emitem grandes volumes desse gás. O CO₂ é o gás de efeito estufa de origem antrópica mais abundante, e seu acúmulo excessivo figura entre os principais fatores que impulsionam a atual crise climática. Seus impactos são evidentes no aumento das temperaturas globais, no recuo das calotas polares, na elevação do nível dos oceanos e na perda de biodiversidade [1,2].

Frente a esse cenário, estratégias tecnológicas capazes de mitigar as emissões de CO₂ vêm ganhando destaque, especialmente aquelas voltadas à captura e à conversão do gás em produtos com valor agregado. Dentre essas alternativas, a conversão do CO₂ em metano (CH₄) se mostra promissora, pois além de diminuir as emissões líquidas de carbono, gera um combustível com elevado poder calorífico, boas características de armazenamento e compatibilidade com a infraestrutura já existente [3].

A metanação do CO₂, representada pela reação de Sabatier (Eq. 1) [4], utiliza o hidrogênio (H₂) como agente redutor:



Essa reação é exotérmica e depende de catalisadores altamente eficientes para que ocorra sob condições energeticamente viáveis. Embora o CH₄ também seja um gás de efeito estufa, ele possui um tempo de permanência atmosférico muito inferior ao do CO₂. Além disso, sua queima gera menos CO₂ por unidade de energia liberada, se comparado a combustíveis fósseis convencionais. Quando o processo é alimentado por fontes de energia renovável, como a solar ou eólica, e o H₂ é obtido por eletrólise da água, essa rota tecnológica pode ser considerada ambientalmente sustentável.

Catalisadores à base de Ni/CeO₂ têm despertado grande interesse para essa reação, combinando a elevada atividade do níquel na ativação do hidrogênio com as propriedades notáveis da céria (CeO₂), como sua habilidade de armazenar e liberar oxigênio. A presença de vacâncias de oxigênio na

estrutura da céria favorece tanto a adsorção quanto a ativação do CO₂, promovendo a formação de espécies intermediárias reativas e facilitando sua conversão em metano.^[5]

Para aprofundar a compreensão dos mecanismos de atuação dos catalisadores Ni/CeO₂ na metanação de CO₂, o uso de técnicas espectroscópicas *in situ* e *operando* torna-se essencial. Especificamente, a espectroscopia de absorção de raios X (XAS), por meio das regiões XANES e EXAFS^[6], permite investigar o estado de oxidação do níquel e sua coordenação local sob condições reacionais, fornecendo informações determinantes sobre a formação e a estabilidade das espécies ativas. Por sua vez, a espectroscopia Raman em condições *operando* possibilita o monitoramento dinâmico da superfície do catalisador, identificando intermediários adsorvidos como carbonatos^[7], formatos e espécies reativas associadas às vacâncias de oxigênio da céria. A combinação dessas técnicas oferece uma visão abrangente da estrutura eletrônica e da química superficial dos catalisadores durante a reação, permitindo correlacionar diretamente modificações estruturais e eletrônicas com a atividade e a seletividade catalítica. Assim, essas abordagens espectroscópicas são ferramentas estratégicas para o desenvolvimento racional de materiais mais eficientes na conversão de CO₂.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar por XAS *in situ* e Raman *operando* catalisadores de Ni/CeO₂ na reação de redução de CO₂ a CH₄, um dos pontos principais de pesquisa do nosso grupo ROCKET – *Research in Operando Characterization and Kinetics*, localizado na Unesp, campus de Bauru/SP.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Há dois grupos de catalisadores: o primeiro foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e detalhes da síntese podem ser encontrados neste artigo^[6]. O segundo grupo foi obtido por impregnação de CeO₂ com Ni(NO₃)₂·6H₂O por via úmida, utilizando um rotaevaporador para obter 5% em massa de Ni no catalisador. A amostra foi calcinada a 450 °C em forno mufla por 2 horas.

Caracterização dos catalisadores

Os estudos de XAS *in situ* foram realizados no Síncrotron SOLEIL, França, na borda K de absorção do Ni através do sistema de Quick-EXAFS^[6]. Tratamentos quimiométricos como a Análise dos Componentes Principais PCA e Resolução Multivariada de Curvas - Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS) foram aplicados para a determinação da quantidade de espécies de Ni que poderiam estar presente no conjunto de dados e quantificação entre elas, respectivamente. A PCA foi aplicada através método de Decomposição em Valores Singulares (SVD), que decompõe

a matriz D em vetores ortogonais, com o objetivo de estimar o número de componentes químicos a serem considerados na minimização pelo método MCR-ALS e assim a deperminação da composição de cada espectro experimental através da combinação dos espectros principais. Uma descrição detalhada dos métodos SVD e MCR-ALS aplicados a dados de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) pode ser encontrada nas referências^[8,9].

A minimização MCR-ALS dos dados de Quick-XAS apresentados neste trabalho foi realizada utilizando a interface gráfica MCR-ALS GUI 2.0, desenvolvida por Roma Tauler e seu grupo na plataforma Matlab®^[10].

A estimativa inicial dos perfis de concentração utilizados na minimização MCR-ALS foi feita com base no método de Análise de Fatores Evolutivos (Evolving Factor Analysis – EFA)^[11]. Mais detalhes sobre os métodos podem ser encontrados nas publicações^[8,9].

A espectroscopia Raman *operando* foi feita na unidade de catálise heterogênea em condições *operando* do grupo ROCKET composta por um espectrômetro Raman iRaman Plus (BW&Tek) com laser de 532 nm, fontes alimentadoras de gases (O₂, ar, N₂, H₂, He, CO₂), um reator capilar com sistema de aquecimento através de um gas-blower GSB 1300 FMB Oxford (Fig. 1) e acoplados em um cromatógrafo a gás Agilent 8860.

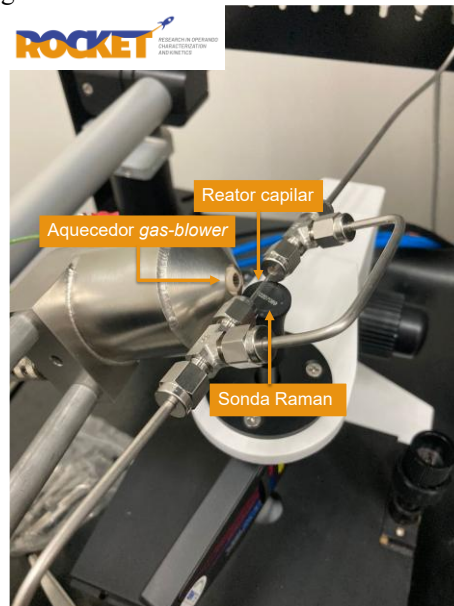


Figura 1. Instrumentos de avaliação de catalisadores em condições operando composto por aquecedor do tipo gas-blower, sonda Raman e reator capilar.

Resultados e Discussão

Estudos in situ de catalisadores NiCeO₂ por absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X *in situ* foi empregada para monitorar o perfil composicional durante a ativação dos catalisadores NiCeO_2 preparados pelo método dos precursores poliméricos (Fig. 2). A linha branca observada nos espectros XANES na borda K do Ni para as amostras 05NiCeO_2 e 10NiCeO_2 (posicionada em aproximadamente 8350 eV) confirmou a presença de espécies de Ni oxidadas.

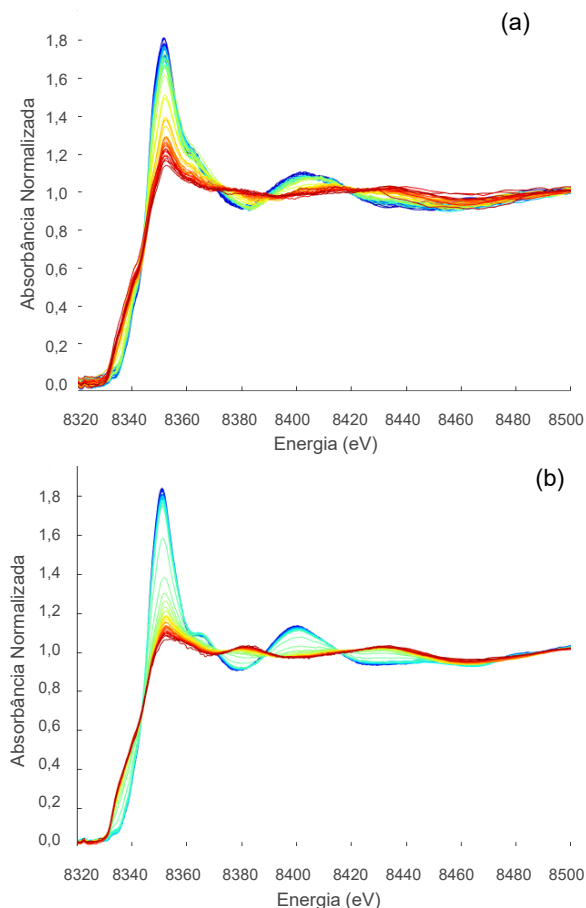


Figura 2. Espectros da região de XANES durante a ativação catalítica sob fluxo H_2 até 400 °C para as amostras (a) 05NiCeO_2 e (b) 10NiCeO_2 . Os espectros em tons azuis mostram o início do aquecimento enquanto os de tons vermelhos o fim do aquecimento a 400 °C.

O conjunto de dados coletado durante a ativação foi inicialmente analisado por meio da Análise de Componentes Principais (PCA), revelando que três componentes eram necessários para explicar a variância observada (Fig. 3). Esses componentes foram subsequentemente isolados por meio de MCR-ALS e identificados como solução sólida Ni-O-Ce, NiO e Ni^0 . No início da ativação, a amostra 5NiCeO_2 apresentou a maior concentração de solução sólida Ni-O-Ce (60%), enquanto a amostra 10NiCeO_2 apresentou 35%. Após a ativação, a amostra 5NiCeO_2 apresentou ainda 20% da espécie Ni-O-Ce, e menos de 5% na amostra 10NiCeO_2 .

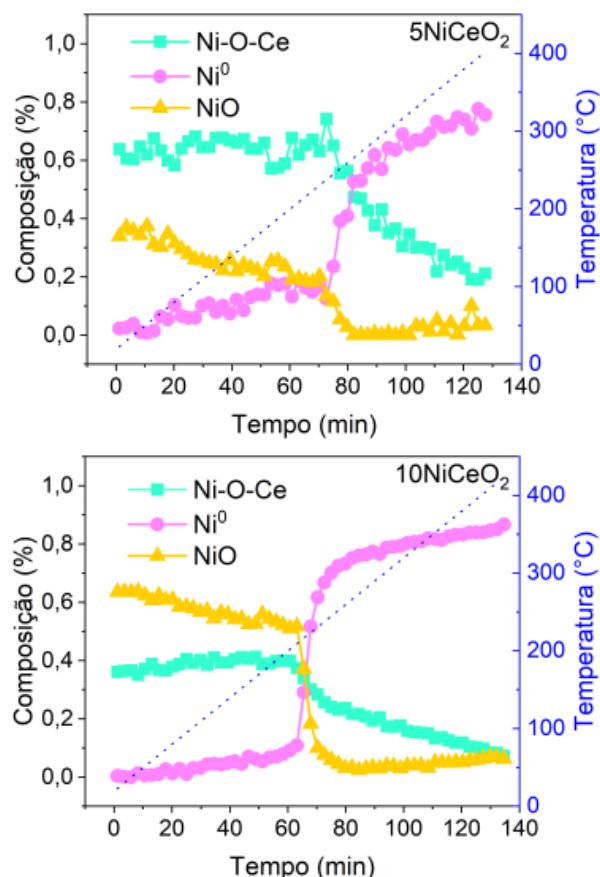


Figura 3. Resultado da especiação obtida pelo método de MCR-ALS dos espectros de XANES das amostras.

A análise de Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS) forneceu uma compreensão mais profunda sobre o ambiente de coordenação e as distâncias de ligação dos átomos de Ni ao final do processo de ativação (Fig. 4).

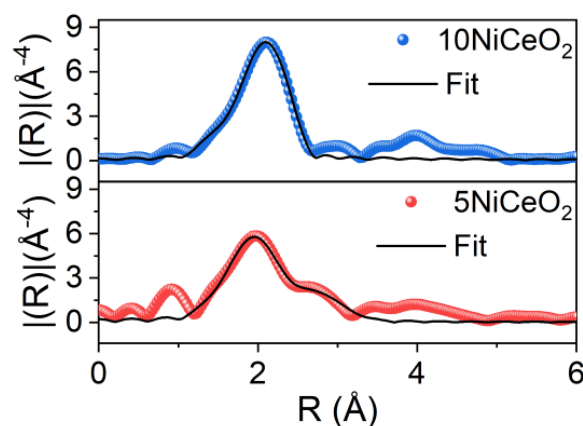


Figura 4. Transformada de Fourier dos sinais dos espectros de EXAFS a 400 °C.

O ajuste do EXAFS para a amostra 5NiCeO₂ medida a 400 °C revelou um número de coordenação para o Ni reduzido de 7,0, com uma distância de ligação de 2,44 Å. Esse valor é significativamente menor que o número de coordenação de 12,0 observado no padrão de folha de Ni. Nessa amostra, os átomos de Ni estão ligados a átomos de Ni e O provenientes de espécies de NiO, e a átomos de Ce do suporte de céria, com distâncias Ni–Ni de 2,63 Å e Ni–Ce de 3,11 Å, compatíveis com a maior quantidade de Ni–O–Ce e sua redução. Por outro lado, a amostra 10NiCeO₂

apresentou um número de coordenação Ni–Ni semelhante, mas não houve contribuição da solução sólida Ni–O–Ce. Nos estudos de Tada *et al.*^[12], enfatiza-se que a primeira etapa da reação de metanação do CO₂ envolve a formação de CO nos óxidos mistos de Ni–Ce, referidos neste trabalho como a solução sólida Ni–O–Ce. Somente após essa etapa ocorre a metanação do CO formado com H nos sítios ativos de Ni⁰. A Fig. 4 consolida os resultados dos testes catalíticos realizados no reator capilar, incluindo a conversão de CO₂ (Fig. 5a) e as pressões de saída de CH₄ (Fig. 5b) e CO (Fig. 5c).

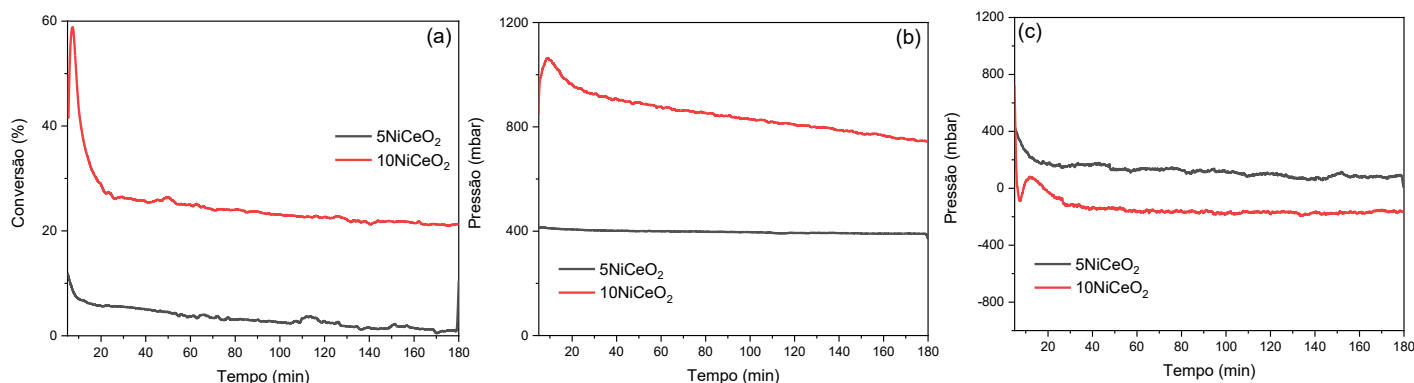


Figura 5. (a) conversão de CO₂, e pressões na saída do reator de (b) CH₄ e (c) CO.

Para melhor compreender as atividades catalíticas das diversas espécies de Ni, a contribuição para a conversão de CO₂ (em mols) foi normalizada pela quantidade de níquel metálico (Fig. 6). Notavelmente, a conversão de CO₂ é aproximadamente 70% maior na amostra 5NiCeO₂ (expressa como TON). Esse aumento ocorre apesar de esta última possuir o dobro da área metálica, conforme estimado pelo EXAFS (22 e 48 m²/g para 5NiCeO₂ e 10NiCeO₂, respectivamente).

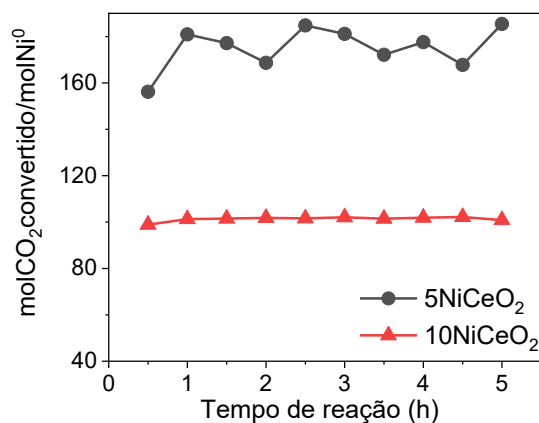


Figura 6. Mol de CO₂ convertido por mol de Ni⁰.

Estudos operando de catalisadores NiCeO₂ por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman em condições *operando* mostrou uma alteração do estrutural do óxido de cério durante a avaliação catalítica em catalisadores NiCeO₂ preparados por impregnação por via úmida. A banda próxima a 460 cm⁻¹ deslocou-se para a direita durante a avaliação catalítica. Esse deslocamento é relacionado com a oxidação do Ce³⁺ para Ce⁴⁺. Essa oxidação pode diminuir defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio que possuem uma banda próxima a 530 cm⁻¹, o que também é mostrado na Figura 7. A Figura 8 mostra a conversão de CO₂ em função do tempo de reação e a diminuição da conversão é bastante significativa, o que pode ser correlacionado à mudança estrutural observada pelo Raman em condições *operando*.

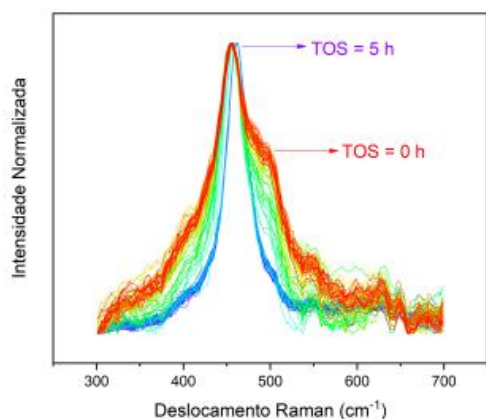


Figura 7. Espectros Raman adquiridos durante a atividade catalítica de catalisadores NiCeO₂ na redução de CO₂. Tons vermelhos apresentam o início da reação, enquanto tons roxos, são espectros adquiridos mais ao final de reação (5 horas de reação).

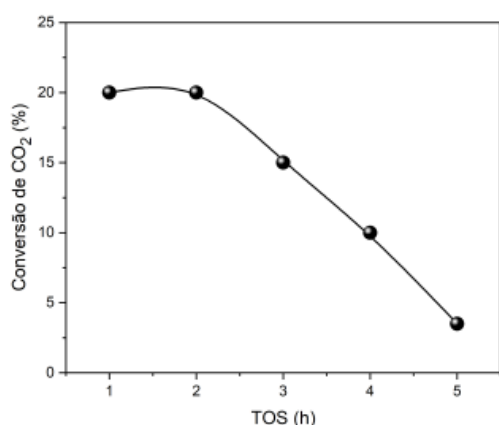


Figura 8. Conversão de CO₂ da amostra NiCeO₂ preparada por impregnação por via úmida contendo 5% em massa de Ni.

Conclusões

Este trabalho demonstra como técnicas espectroscópicas, como XAS e Raman, podem ser ferramentas poderosas quando aplicadas em condições *in situ* e *operando*, fornecendo informações valiosas para a compreensão do comportamento dos catalisadores em condições reais ou próximas às de reação de hidrogenação de CO₂ a CH₄.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP, CAPES, CNPq e à Unesp.

Referências

[1] IPCC, 2023: *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and*

III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (Eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland., 2023.

- [2] NOAA, “Trends in Atmospheric Carbon Dioxide,” 2025.
- [3] J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, *Chem Rev* **2018**, 118, 434–504.
- [4] J. B. Senderens, P. Sabatier, *Comptes Rendus Acad. Sci*, **1902**, 82, 514–516.
- [5] N. Rui, X. Zhang, F. Zhang, Z. Liu, X. Cao, Z. Xie, R. Zou, S. D. Senanayake, Y. Yang, J. A. Rodriguez, C.-J. Liu, *Appl Catal B* **2021**, 282, 119581.
- [6] M. S. Assis, M. A. Lucas, V. Briois, L. G. Possato, *Applied Catalysis B: Environment and Energy* **2025**, 369, 125144.
- [7] G. Mestl, M. A. Bañares, *In-situ Characterization of Heterogeneous Catalysts* **2013**, 267–292.
- [8] W. H. Cassinelli, L. Martins, A. R. Passos, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. Rochet, V. Briois, in *Catal Today*, **2014**, pp. 114–122.
- [9] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, E. Devers, A. Hugon, C. Pichon, E. Payen, V. Briois, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, DOI 10.1021/acs.jpcc.5b06219.
- [10] A. De Juan, J. Jaumot, R. Tauler, *Analytical Methods* **2014**, DOI 10.1039/c4ay00571f.
- [11] M. Maeder, *Anal Chem* **1987**, DOI 10.1021/ac00130a035.
- [12] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *Int J Hydrogen Energy* **2012**, 37, 5527–5531.