

Refinamento de Rietveld como estratégia de desenvolvimento de catalisadores Ni/Ce-Fe para produção de hidrogênio de baixo carbono via bi-reforma do metano.

Filipe K. da S. Naves^{1*}, Yasmin M. L. Bueno¹, Leonardo G. Dalazem¹, Thales U. da C. Sobrinho¹, Carlos E. Borba¹, Rodrigo Brackmann², Roberta C. P. R. Domingues³, Helton J. Alves⁴.

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste-Toledo); ²Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-Pato Branco); ³Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-Curitiba); ⁴Universidade Federal do Paraná (UFPR-Curitiba).

*Autor correspondente: lipe-kalil@hotmail.com.

Resumo/Abstract

RESUMO - O metano (CH_4) é um gás de efeito estufa com impacto climático significativamente superior ao do dióxido de carbono (CO_2). Nesse contexto, a bi-reforma do metano (BRM) tem ganhado destaque por utilizá-lo como matéria-prima, juntamente com CO_2 e H_2O , para a produção de gás de síntese (mistura de H_2 e CO). Trata-se de um processo endotérmico que requer altas temperaturas e o uso de catalisadores para reduzir a energia de ativação e acelerar a reação. Com tal finalidade, foram sintetizados catalisadores de níquel como fase ativa, suportados em óxidos de cério dopados com 0%, 10% e 20% de ferro. A caracterização por difratometria de raios X com refinamento de Rietveld indicou a predominância da fase cerianita (CeO_2) com estrutura cúbica de face centrada. Após a impregnação, observou-se também a presença da fase bunsenita (NiO), igualmente cúbica. O refinamento revelou a redução dos parâmetros de rede da CeO_2 com o aumento do teor de ferro, sugerindo distorções estruturais que favorecem a formação de vacâncias de oxigênio e a contração da célula unitária. Essas características são benéficas para a oxidação do carbono que se forma na superfície do catalisador e que pode levar a sua desativação, dessa forma, melhorando o desempenho catalítico e a vida útil do catalisador.

Palavras-chave: Refinamento de Rietveld, cerianita, bunsenita e difratometria de raios X.

ABSTRACT – Methane (CH_4) is a greenhouse gas with a significantly higher climatic impact than carbon dioxide (CO_2). In this context, the bi-reforming of methane (BRM) has gained attention for using methane as a feedstock, along with CO_2 and H_2O , to produce synthesis gas (a mixture of H_2 and CO). This is an endothermic process that requires high temperatures and the use of catalysts to reduce the activation energy and accelerate the reaction. For this purpose, nickel-based catalysts were synthesized as the active phase, supported on cerium oxides doped with 0%, 10%, and 20% of iron. Characterization by X-ray diffraction with Rietveld refinement indicated the predominance of the cerianite phase (CeO_2) with a face-centered cubic structure. After impregnation, the presence of the bunsenite phase (NiO), also with a cubic structure, was observed. The refinement revealed a reduction in the lattice parameters of CeO_2 with increasing iron content, suggesting structural distortions that promote the formation of oxygen vacancies and contraction of the unit cell. These characteristics are beneficial for the oxidation of the carbon formed on the catalyst surface, which can lead to its deactivation, thereby improving the catalytic performance and extending the catalyst's lifetime.

Keywords: Rietveld refinement, cerianite, bunsenite and X-ray diffraction.

Introdução

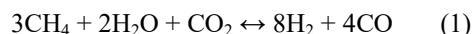
Diante do cenário global de poluição climática, o metano (CH_4) tem atraído atenção por ser um gás de efeito estufa altamente nocivo ao meio ambiente, com um impacto no aquecimento global significativamente superior ao do dióxido de carbono (CO_2). No cenário das políticas atuais, estima-se que, até 2030, as emissões antropogênicas de CH_4 aumentem, alcançando cerca de 380 milhões de toneladas por ano. Como consequência desse aumento, estudos voltados para a sua utilização como matéria-prima têm ganhado destaque entre os pesquisadores, com o

objetivo de mitigar o crescimento da concentração desse gás na atmosfera [1].

Neste contexto, os processos de reforma do metano são vantajosos ao utilizá-lo como matéria-prima, visando, na maioria dos casos, à obtenção de hidrogênio (H_2). O H_2 produzido por meio da reforma pode ser aplicado, por exemplo, em células a combustível, que convertem sua energia química em eletricidade de forma limpa e eficiente, por meio de uma reação eletroquímica [2].

Especificamente na bi-reforma (BRM) do metano, tanto o CO_2 quanto o vapor d'água (H_2O) são utilizados para

promover a oxidação parcial ou completa do metano, produzindo H_2 e monóxido de carbono (CO), mistura esta conhecida como gás de síntese ou *syngas*. A Equação 1 representa a reação de bi-reforma do metano [3]:



A BRM é um processo endotérmico ($\Delta H \geq 200$ kJ/mol). Por isso, a utilização de temperaturas elevadas, entre 800 e 1000 °C, são essenciais para que a reação ocorra de forma eficaz [4]. Além disso, catalisadores são empregados para promover a reação em tempo hábil, diminuindo a energia de ativação (E_a). No entanto, devido às condições extremas exigidas pela BRM, surgem problemas como a formação de coque e a sinterização, que comprometem a vida útil dos catalisadores e, consequentemente, a eficiência do processo como um todo [5].

Diante dessa problemática, o presente trabalho visou a síntese de suportes mistos de cério e ferro pela rota de Pechini adaptada [6]. Esses suportes apresentam ciclos redox reversíveis de Ce^{3+}/Ce^{4+} e Fe^{2+}/Fe^{3+} , gerando vacâncias de oxigênio. O oxigênio liberado pelo óxido misto pode atuar na oxidação do carbono sólido depositado sobre o catalisador, reduzindo os efeitos negativos relacionados à desativação catalítica [7].

Por fim, o níquel (Ni) foi adicionado como metal ativo sobre o suporte. Entre suas vantagens destacam-se o baixo custo, devido à sua elevada abundância, e a excelente atividade catalítica na BRM, promovendo altas conversões [8]. Para a caracterização dos catalisadores foi empregada a técnica de difração de raios X (DRX), com o refinamento dos difratogramas realizado pelo método de Rietveld, visando avaliar alterações estruturais promovidas pela dopagem de Fe.

Experimental

Síntese dos suportes de cério - ferro.

Inicialmente, foram preparadas soluções de nitrato de ferro (III) nonahidratado $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, nitrato de cério (III) hexahidratado $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), com concentrações de 0,025 mol L^{-1} , 0,05 mol L^{-1} e 0,075 mol L^{-1} , respectivamente. Em seguida, essas soluções foram adicionadas a um béquer de 250 mL. Os volumes adicionados de cada uma das soluções variaram conforme o teor de ferro introduzido no suporte.

Neste contexto, foram sintetizados três suportes, variando a proporção de ferro na estrutura. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura dos suportes e dos catalisadores após a impregnação úmida com níquel, além das porcentagens de ferro e cério presentes nos materiais.

Tabela 1. Nomenclatura dos suportes, dos catalisadores impregnados e as porcentagens molares de ferro e cério dos materiais.

Suporte	Catalisador impregnado de Ni	Porcentagem de Fe no suporte (%)	Porcentagem de Ce no suporte (%)
$Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_2$	$Ni/Ce_{0,8}Fe_{0,2}O_2$	20	80
$Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_2$	$Ni/Ce_{0,9}Fe_{0,1}O_2$	10	90
CeO_2	Ni/CeO_2	0	100

Após a adição das soluções ao béquer, ajustou-se o pH para 4 utilizando hidróxido de amônio (NH_4OH). Em seguida, o béquer foi inserido em banho-maria, sendo a temperatura elevada a 60 °C, permanecendo, nesta condição, por 30 min. Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 100 °C, e adicionou-se um determinado volume de etilenoglicol, variável conforme o suporte a ser sintetizado. Após essa etapa, aguardou-se o término da reação de polimerização.

O polímero precursor obtido foi então seco em estufa a 100 °C por 12 h e, em seguida, pré-calcinado em forno mufla, seguindo duas rampas de aquecimento: (1) da temperatura ambiente até 150 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} e permanência de 5 min; (2) de 150 °C a 400 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1} e permanência de 2 h.

Por fim, o sólido foi macerado e calcinado em forno mufla, com aquecimento da temperatura ambiente até 800 °C, a uma taxa de 10 °C min^{-1} e permanência de 2 h. Dessa forma, foram obtidos os suportes apresentados na Tabela 1.

Impregnação via úmida de níquel

O níquel foi impregnado no suporte por via úmida, utilizando um rotaevaporador. Para isso, o suporte foi primeiramente seco a 160 °C durante 2 h e, em seguida, transferido para o balão de evaporação. Adicionou-se, então, sobre o suporte, a solução de nitrato de níquel (III) hexahidratado $[Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$, visando obter uma impregnação de 10 % de Ni em relação à massa do suporte.

Posteriormente, a suspensão foi submetida à rotaevaporação, que contava com um banho-maria operando a 80 °C, vácuo de 650 mmHg e rotação de 13 rpm. O processo foi realizado até que toda a água em contato com o suporte fosse evaporada. O sólido remanescente no balão foi então transferido para uma estufa e seco por 4 h a 100 °C. Por fim, o catalisador impregnado foi calcinado até 600 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} e permanência de 2,5 h.

Caracterização dos catalisadores

A técnica de difratometria de raios X (DRX) visa identificar as estruturas cristalinas presentes nos materiais,

por meio da comparação dos padrões obtidos experimentalmente com o banco de dados JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*). Nas análises, foi utilizado um equipamento do modelo Miniflex 600 (Rigaku), operando no modo *step scan* com uma faixa de varredura de 3-90°, *step* de 0,02° e o tempo de passo de 1 s. A análise foi realizada no laboratório Central de Análises da UTFPR *campus* Pato Branco.

Os tamanhos médios dos cristalitos dos catalisadores foram calculados pela equação de Scherrer (Equação 2), com base no pico mais intenso dos difratogramas:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Na equação 2, “*d*” representa o tamanho médio do cristalito, “*k*” é o fator de forma, “*λ*” corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, “*θ*” é o ângulo de difração e “*β*” representa a largura do pico à meia altura.

O refinamento dos difratogramas foi realizado pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS com interface gráfica EXPGUI, com o objetivo de determinar propriedades cristalográficas dos catalisadores, tais como os parâmetros de rede, deformações da célula unitária e possíveis defeitos na estrutura cristalina. Para a determinação dessas propriedades, o modelo matemático deve ser ajustado aos difratogramas experimentais. Para isso, aplicou-se o método dos mínimos quadrados não linear, a fim de minimizar a função objetivo descrita pela Equação 3:

$$S_y = \sum_i W_i \times (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (3)$$

Na Equação 3, “*W_i*” representa o fator de ponderação, “*I_{obs}*” é a intensidade observada, “*I_{calc}*” corresponde à intensidade calculada, e “*S_y*” refere-se à função de resíduos a ser minimizada.

Além disso, para analisar a concordância entre as intensidades observadas e calculadas, foram empregados critérios numéricos ao longo do refinamento. Um desses critérios é o fator de perfil “*R_p*”, definido com base no número total de pontos “*n*” utilizados no refinamento, onde “*y_i*” representa os dados experimentais e “*y_{c,i}*” corresponde aos valores calculados. O fator de perfil foi determinado por meio da Equação 4:

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_{i=1,n} (y_i - y_{c,i})}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (4)$$

As Equações 5 e 6 foram utilizadas para calcular os índices que avaliam a qualidade do refinamento. A Equação 5, referente ao fator de perfil ponderado “*R_{wp}*”, avalia a convergência do refinamento, uma vez que seu numerador corresponde à função que foi minimizada. Já a Equação 6, que define o fator de perfil ponderado esperado “*R_{exp}*”, considera “*n*” como o número total de pontos

utilizados no refinamento e “*p*” como o número de parâmetros refinados. A diferença entre “*n*” e “*p*” determina os graus de liberdade do sistema.

$$R_{wp} = 100 \times \left(\frac{\sum_{i=1,n} (y_i - y_{c,i})^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$R_{exp} = 100 \times \frac{n - p}{\sum_i w_i y_i^2} \quad (6)$$

Por fim, a Equação 7 foi utilizada para determinar o qui-quadrado reduzido “*χ_v²*”. Nessa equação, foram empregados novamente o fator de perfil ponderado “*R_{wp}*” e o fator de perfil ponderado esperado “*R_{exp}*”, cuja razão caracteriza o fator de qualidade do ajuste, indicando a precisão do refinamento. Nesse contexto, valores de “*χ_v²*” próximos de 1 indicam um ajuste estatisticamente ideal.

$$\chi_v^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (7)$$

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos catalisadores CeO₂ e Ni/CeO₂, ambos sem dopagem de ferro na estrutura do suporte.

Tanto na amostra CeO₂ quanto na amostra Ni/CeO₂ foram identificados picos característicos de cerianita (CeO₂) (PDF 43-1002), com estrutura cúbica de face centrada. Adicionalmente, na amostra Ni/CeO₂, também foram observados picos correspondentes à fase bunsenita (NiO) (PDF 47-1049), que apresenta arranjo cúbico. A presença dos picos associados à bunsenita indica que o método de impregnação do suporte foi eficaz.

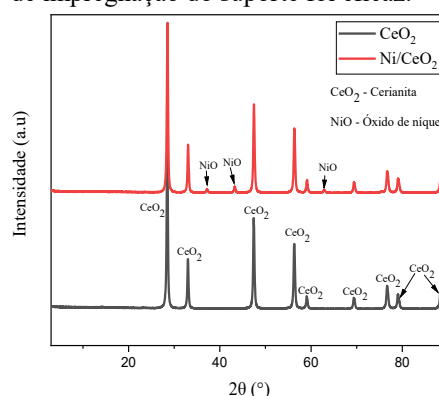


Figura 1. Difratogramas de raios X dos catalisadores CeO₂ e Ni/CeO₂.

A Figura 2(a) apresenta os difratogramas dos catalisadores CeO₂, Ce_{0,9}Fe_{0,1}O₂ e Ni/Ce_{0,9}Fe_{0,1}O₂. As amostras Ce_{0,9}Fe_{0,1}O₂ e Ni/Ce_{0,9}Fe_{0,1}O₂ também exibiram picos característicos de cerianita (PDF 43-1002), com estrutura cúbica de face centrada, assim como observado

nas amostras CeO_2 e Ni/CeO_2 . Adicionalmente, a amostra $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$ também apresentou picos atribuídos à fase bunsenita (PDF 47-1049), com arranjo cúbico.

Além disso, vale destacar que os catalisadores dopados com 10% de ferro não apresentaram picos atribuídos a esse metal, o que indica a incorporação do ferro à rede cristalina da cerianita e a formação de soluções sólidas do tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ como fase única [6]. Essa incorporação promove uma contração da estrutura cristalina, uma vez que os íons de ferro possuem raio iônico menor que os íons de cério. A contração da rede pode favorecer a mobilidade de oxigênio nos catalisadores, o que, por sua vez, pode aprimorar a eficiência na oxidação do carbono sólido depositado [7].

A Figura 2(b) apresenta os difratogramas dos catalisadores CeO_2 , $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$ e $\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$. Assim como observado nas amostras dopadas com 10% de ferro, os catalisadores cujos suportes continham 20% de ferro também exibiram picos característicos de cerianita (PDF 43-1002), com estrutura cúbica de fase centrada. Após a impregnação com níquel, foram observados picos adicionais correspondentes à fase bunsenita (NiO) (PDF 47-1049), também com arranjo cúbico. Além disso, o catalisador $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$ não apresentou picos atribuídos a fases de ferro, sugerindo, novamente, a incorporação desse metal à rede cristalina da cerianita e a formação de soluções sólidas do tipo $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ como fase única [6].

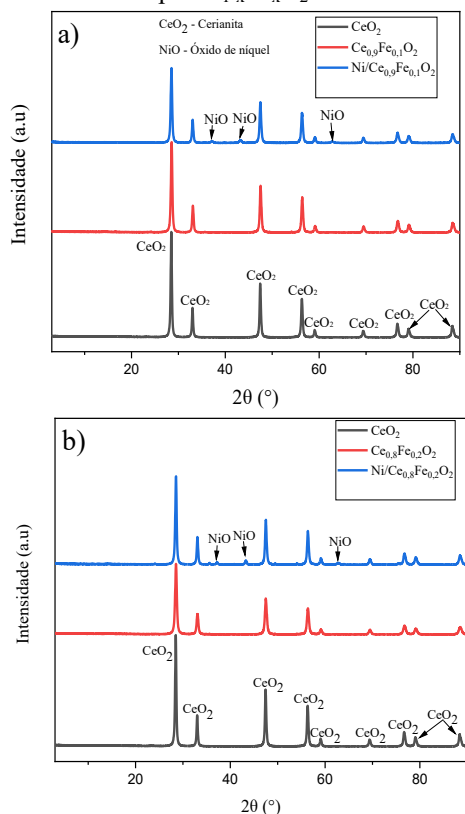


Figura 2. (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores CeO_2 , $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$ e $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$. (b) Difratogramas de raios X dos catalisadores CeO_2 , $\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$ e $\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$.

A Figura 3, que apresenta o difratograma da amostra $\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$, revela a presença de picos de baixa intensidade característicos do óxido de ferro hematita (Fe_2O_3), com estrutura romboédrica (PDF 73-2234). A presença desses picos indica uma possível segregação do ferro, ou seja, uma fração do metal não foi incorporada à estrutura da cerianita, resultando na formação de uma fase adicional. A segregação foi observada exclusivamente no catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$, indicando que esse fenômeno pode estar associado ao tratamento térmico aplicado após a etapa de impregnação do níquel.

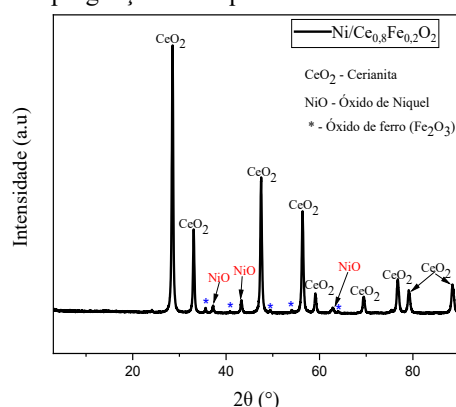


Figura 3. Difratograma de raios X do catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$.

O tamanho médio dos cristallitos de CeO_2 foi estimado por meio da equação de Scherrer, utilizando os valores de 2θ correspondentes ao plano (111) da CeO_2 . Os resultados estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2. Tamanhos de cristallito dos catalisadores calculados com base no plano (111) da cerianita.

Catalisador	2θ (°)	Tamanho de cristallito (nm)
CeO_2	28,5	20,7
Ni/CeO_2	28,5	20,1
$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	28,6	16,9
$\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	28,6	16,8
$\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$	28,6	14,1
$\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$	28,6	17,6

Com base na Tabela 2, observa-se que o aumento no teor de ferro na estrutura do suporte promove a redução do tamanho dos cristallitos. Assim, os catalisadores sem dopagem de ferro (CeO_2 e Ni/CeO_2) apresentaram os maiores tamanhos de cristallito. A única exceção foi o catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$, que exibiu o maior tamanho de cristallito entre as amostras dopadas com ferro, destoando da tendência de redução do tamanho cristallino com o aumento do teor de ferro.

Essa diminuição no tamanho dos cristallitos pode estar relacionada à presença do ferro, que pode inibir o processo

de sinterização durante a etapa de calcinação [9], ou ainda a fatores associados às energias superficiais, como microtensões estruturais resultantes da contração da célula unitária [10].

Outro aspecto relevante é o deslocamento do pico de difração associado ao plano (111) da cerianita para valores ligeiramente maiores de 2θ , o que indica uma contração da célula unitária da CeO_2 . Esse fenômeno é atribuído à substituição dos íons $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ por $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, resultando em alterações nas posições atômicas e no comprimento das ligações metal-oxigênio [11].

Os difratogramas dos catalisadores foram refinados pelo método de Rietveld, para obter informações mais detalhadas sobre as alterações estruturais decorrentes da incorporação de Fe na estrutura do CeO_2 . A Figura 4 apresenta os difratogramas refinados.

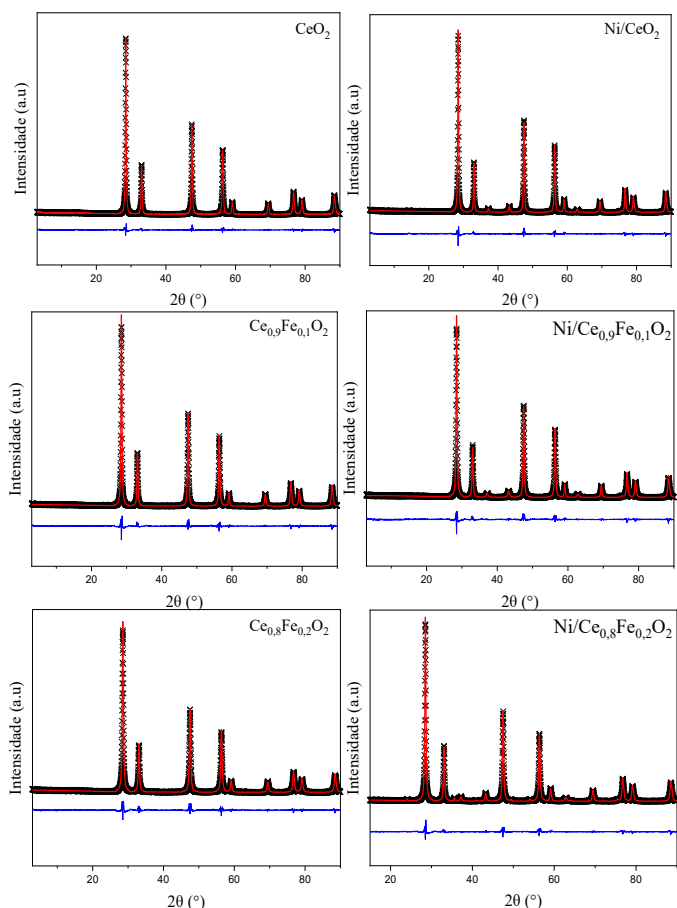


Figura 4. Difratogramas de raios X dos catalisadores refinados pelo método de Rietveld. Legenda: pontos pretos: valores observados, linhas vermelhas: valores calculados, linhas azuis: diferença entre os valores observados e os calculados (erro).

Os valores dos parâmetros de qualidade dos ajustes dos refinamentos, bem como os parâmetros de rede, encontram-se apresentados, respectivamente, nas Tabelas 3 e 4:

Tabela 3. Parâmetros de qualidade dos ajustes dos modelos aos dados de DRX dos catalisadores.

Catalisadores	χ^2	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{exp} (%)
CeO_2	1,41	10,87	6,98	9,15
Ni/CeO_2	1,40	10,50	7,27	8,87
$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	1,75	12,17	8,39	9,19
$\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	1,50	11,26	8,18	9,19
$\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$	1,57	12,13	8,56	9,68
$\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$	1,28	10,24	7,25	9,05

Tabela 4. Parâmetros de rede das células unitárias do CeO_2 e NiO presentes nos catalisadores.

Catalisadores	Parâmetro de rede (CeO_2) $a=b=c$	Parâmetro de rede (NiO) $a=b=c$
CeO_2	5,410995	-
Ni/CeO_2	5,411389	4,176108
$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	5,409738	-
$\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	5,410065	4,180668
$\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$	5,409610	-
$\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$	5,409455	4,176008

A equação empregada na modelagem dos difratogramas apresentou bom ajuste aos dados experimentais (Tabela 3), permitindo a obtenção precisa dos parâmetros de rede, conforme apresentados na Tabela 4. Nesse contexto, os valores de “ χ^2 ” foram próximos de 1, enquanto o índice “ R_{wp} ” variou entre 10,2% e 12,1%, indicando um ajuste satisfatório. Assim, pode-se afirmar que o modelo ajustado representa adequadamente os difratogramas experimentais dos catalisadores analisados.

A Tabela 4, que apresenta os parâmetros de rede, confirma a presença de arranjos cúbicos, evidenciada pela igualdade dos comprimentos das arestas da célula unitária ($a = b = c$) nas duas fases analisadas. Além disso, observa-se, ainda, que os valores dos parâmetros de rede diminuem com o aumento do teor de Fe nos catalisadores. Esse comportamento é atribuído à diferença entre os raios iônicos do Fe^{3+} (0,064 nm) e do Ce^{4+} (0,101 nm). Como resultado, os íons Fe^{3+} não se acomodam perfeitamente nas posições cristalográficas originalmente ocupadas pelos íons Ce^{4+} , promovendo distorções na estrutura da rede. Tais distorções induzem tensões internas que favorecem a geração de vacâncias de oxigênio e a contração da célula unitária [12]. A presença dessas vacâncias é benéfica para a aplicação dos catalisadores no processo de bi-reforma do metano, uma vez que elas contribuem para a oxidação do carbono sólido que pode se depositar sobre a superfície catalítica ao longo da reação [7].

Por fim, a fração mássica das fases identificadas nos difratogramas também foi determinada por meio do

refinamento, sendo os resultados apresentados na Tabela 5. No entanto, os valores obtidos para as frações mássicas não representam fielmente a composição elementar dos catalisadores, uma vez que o ferro é incorporado à estrutura da CeO_2 , resultando na ausência de uma fase cristalina distinta associada a esse metal. Dessa forma, nos catalisadores sem impregnação de níquel, a fase CeO_2 foi quantificada com 100% de fração mássica, mesmo nos sistemas dopados com 10% e 20% de ferro. Por outro lado, nos catalisadores Ni/CeO_2 , $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$ e $\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$, impregnados com níquel, a fração mássica da fase CeO_2 foi de 88,3%, 85,6% e 79,9%, enquanto a fase NiO apresentou valores de 11,6%, 14,4% e 12,6%, respectivamente.

Outro aspecto relevante é a detecção da fase Fe_2O_3 no catalisador $\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$, cuja fração mássica foi estimada em 7,5%. Esse resultado indica que uma fração do ferro presente foi segregada durante o tratamento térmico subsequente à etapa de impregnação do níquel.

Tabela 5. Frações mássicas dos catalisadores calculadas no refinamento.

Catalisador	Fração mássica de CeO_2 (%)	Fração mássica de NiO (%)	Fração mássica de Fe_2O_3 (%)
CeO_2	100,0	-	-
Ni/CeO_2	88,4	11,6	-
$\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	100,0	-	-
$\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$	85,6	14,4	-
$\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$	100,0	-	-
$\text{Ni/Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$	79,9	12,6	7,5

Conclusões

A síntese dos suportes de óxidos de cério dopados com 0%, 10% e 20% de ferro por meio do método de Pechini adaptado mostrou-se adequada para a obtenção de estruturas cristalinas nas quais o ferro foi incorporado às células unitárias da CeO_2 , que apresenta arranjo cúbico de face centrada. Essa incorporação promove distorções na rede cristalina, resultando em tensões internas que favorecem a geração de vacâncias de oxigênio, características potencialmente benéficas para a aplicação desses materiais como catalisadores na reação de bi-reforma do metano. Adicionalmente, o processo de impregnação úmida do níquel foi eficaz, sendo a formação da fase NiO com estrutura cúbica confirmada por meio dos difratogramas de raios X.

O refinamento dos difratogramas, realizado pelo método de Rietveld, apresentou excelente concordância com os dados experimentais, possibilitando a determinação precisa dos parâmetros de rede. Neste contexto, observou-se que os valores desses parâmetros diminuem com o aumento do

teor de Fe nos catalisadores, o que é atribuído à diferença entre os raios iônicos do Fe^{3+} (0,064 nm) e do Ce^{4+} (0,101 nm). A substituição dos íons Ce^{4+} por íons Fe^{3+} menores leva à contração da célula unitária, refletindo as alterações estruturais induzidas pela dopagem.

Estudos futuros serão realizados para avaliar a atividade catalítica e a seletividade dos catalisadores sintetizados no processo de bi-reforma do metano, com o objetivo de elucidar a relação entre o desempenho catalítico e as características estruturais dos materiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelo apoio financeiro concedido. Agradecimentos também são direcionados ao Laboratório Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Pato Branco, e ao Laboratório de Biocombustíveis e Simulação de Processos (LaBioSimp) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Toledo, pelo suporte nas análises experimentais e nas sínteses. Por fim, os autores agradecem à Fundação Araucária pelo apoio prestado ao NAPI-H2.

Referências

1. A. R. Ravishankara; *et al.*, *United Nations Environment Programme*. **2021**, p. 173.
2. S. Hasnain; *et al.*, *J. Clean. Prod.* **2024**, 434, 139904.
3. N. Kumar; *et al.*, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2015**, 9, 8–15.
4. L. Landa; *et al.*, *J. CO₂ Util.* **2023**, 72.
5. B. Yuan; *et al.*, *Atmosphere*. **2023**, 14 (5), 1–30.
6. Brackmann, R.; *et al.*, *Top. Catal.* **2018**, 61 (15–17), 1694–1706.
7. Tsoncheva, T.; *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2022**, 14 (1), 873–890.
8. Matus, E. V.; *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2021**, 1749 (1).
9. Laguna, O. H.; *et al.*, *Appl. Catal. B*. **2011**, 106, 621–629.
10. Jampaiah, D.; *et al.*, *RSC Adv.* **2013**, 3, 12963–12974.
11. Wang, Y.; *et al.*, *Appl. Catal. B*. **2014**, 147, 602–609.
12. Wang, J.; *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 58, 259–268.