

Produção de hidrogênio a partir da reforma a seco metano utilizando perovskitas LaNiO_3 como precursores catalíticos: do planejamento experimental ao machine learning

Vanessa S.S. Favacho^{1,*}, Dulce M.A. Melo^{1,2}, Rodolfo L.B.A. Medeiros¹, Lamara M. dos Santos², Yuri K.R.O. Silva², Jennifer E.L. Costa², Renata M. Braga³

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-900, Natal, RN, Brasil. *e-mail: favacho.vanessa@hotmail.com

²Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-900, Natal, RN, Brasil.

³Escola Agrícola de Jundiá, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59280-000, Macaíba, RN, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - A integração dos modelos de regressão gerados pelo planejamento de experimentos (DoE) com o poder preditivo do *machine learning* (ML) representa uma estratégia robusta para extrair novos *insights*. Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo sintetizar LaNiO_3 com morfologia de bastão utilizando DoE, testar esses precursores catalíticos na reforma a seco do metano (DRM), e aplicar a matriz do DoE em modelos de ML visando explorar as relações entre propriedades físico-químicas e o desempenho catalítico. Os resultados do DoE mostraram que a temperatura da DRM e o pH de síntese foram significativos para a conversão de CH_4 e deposição de coque (C). As maiores conversões de CH_4 e menores deposições de C foram observadas para maiores temperaturas de DRM. Entretanto, o ML permitiu ir além da análise fatorial e relacionou a conversão de CH_4 e deposição de C com as propriedades dos catalisadores. Assim, as maiores conversões de CH_4 foram observadas para teores de LaNiO_3 intermediários (~40–80%) e tamanhos de cristalito moderados (~20–35 nm). As maiores deposições de C foram observadas em catalisadores com maiores graus de redução (>55%) e menores temperaturas de redução (<540 °C).

Palavras-chave: *machine learning, planejamento de experimentos, perovskitas, LaNiO_3 , reforma a seco do metano.*

ABSTRACT - The integration of regression models generated through design of experiments (DoE) with the predictive power of machine learning (ML) represents a robust strategy for extracting new insights. In this context, the present study aims to synthesize rod- LaNiO_3 perovskites using a full factorial design, evaluate these catalytic precursors in the dry reforming of methane (DRM), and apply the DoE matrix to ML models to explore the relationships between physicochemical properties and catalytic performance. The DoE results indicated that DRM temperature and synthesis pH were significant factors influencing both CH_4 conversion and carbon deposition. Higher DRM temperatures led to increased CH_4 conversion and lower carbon deposition. However, ML analysis went beyond the factorial evaluation by establishing correlations between CH_4 conversion and carbon deposition with the intrinsic properties of the catalysts. Thus, higher CH_4 conversions were associated with intermediate LaNiO_3 contents (~40–80%) and moderate crystallite sizes (~20–35 nm). In contrast, higher carbon deposition was observed for catalysts with greater degrees of reduction (>55%) and lower reduction temperatures (<540 °C).

Keywords: *machine learning, design of experiments, perovskites, LaNiO_3 , dry reforming of methane.*

Introdução

A reforma a seco do metano (do inglês, *Dry Reforming of Methane* – DRM) é uma rota de produção de H_2 que tem ganhado destaque, uma vez que converte os dois principais gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) em gás de síntese (H_2 e CO). As perovskitas à base de níquel vêm sendo utilizadas na DRM como precursor catalítico. Singh *et al.* (1) avaliaram a influência da morfologia do LaNiO_3 na deposição de carbono. Seus resultados mostraram que LaNiO_3 em formato de bastão exibiram excelente atividade catalítica e nenhum carbono após 100 h de teste. Favacho *et al.* 2025 (2) mostrou que um pH menos alcalino favorece a formação de LaNiO_3 com morfologia de bastões alongados, enquanto um pH mais alcalino favorece a formação de

nanobastões. Além disso, um artigo de revisão sobre síntese hidrotermal de LaNiO_3 mostrou que os trabalhos que sintetizaram esse material com morfologia de bastão utilizam faixas específicas de temperatura, tempo e pH (3). Entretanto, a combinação de todas essas variáveis de síntese levaria a inúmeros experimentos. Uma ferramenta que é utilizada para otimizar o número de experimentos é o planejamento de experimentos (DoE). No entanto, o DoE não fornece nenhuma compreensão fundamental sobre o porquê de os fatores analisados serem importantes. Quando o DoE é combinado com a análise por *machine learning* (ML), pode-se fazer previsões fora do conjunto de dados de treinamento (4). Logo, objetivo deste estudo é sintetizar LaNiO_3 -bastão para DRM utilizando um DoE 2⁴ e integrar essa matriz em modelos de ML.

Experimental

Planejamento experimental (PE)

Os catalisadores com estrutura do tipo perovskita LaNiO_3 foram sintetizados pelo método hidrotermal. Os parâmetros de síntese foram definidos por meio de um planejamento fatorial completo 2^3 , sendo as variáveis independentes temperatura, tempo e pH. Para realização dos testes catalíticos na DRM acrescentou-se mais uma variável independente ao PE: a temperatura da DRM, formando um planejamento fatorial completo 2^4 . Assim, foram testados um total de 19 catalisadores na DRM. Os níveis inferiores das variáveis são 160 °C ($T_{\text{síntese}}$), 6 h ($t_{\text{síntese}}$), 9 (pH) e 600 °C (T_{DRM}). Os níveis superiores das variáveis são 200 °C ($T_{\text{síntese}}$), 24 h ($t_{\text{síntese}}$), 13 (pH) e 800 °C (T_{DRM}). Os pontos centrais são 180 °C ($T_{\text{síntese}}$), 15 h ($t_{\text{síntese}}$), 11 (pH) e 700 °C (T_{DRM}). As variáveis dependentes analisadas nesse estudo foram conversão de CH_4 e a deposição de carbono. A análise estatística dos dados obtidos foi realizada no software *Statistica 14.0*, considerando o modelo ANOVA, intervalo de confiança de 95% (significância $p < 0,05$) e erro puro (*pure error*). Por fim, a **Tabela 1** lista a matriz do DoE 2^4 .

Tabela 1. Matriz do planejamento fatorial completo 2^4 .

Amostra	$T_{\text{síntese}}$ (°C)	$t_{\text{síntese}}$ (h)	pH	T_{DRM} (°C)
LN01-600	160	6	9	600
LN02-600	200	6	9	600
LN03-600	160	24	9	600
LN04-600	200	24	9	600
LN05-600	160	6	13	600
LN06-600	200	6	13	600
LN07-600	160	24	13	600
LN08-600	200	24	13	600
LN01-800	160	6	9	800
LN02-800	200	6	9	800
LN03-800	160	24	9	800
LN04-800	200	24	9	800
LN05-800	160	6	13	800
LN06-800	200	6	13	800
LN07-800	160	24	13	800
LN08-800	200	24	13	800
LN09-700	180	15	11	700
LN10-700	180	15	11	700
LN11-700	180	15	11	700

Síntese hidrotermal das perovskitas LaNiO_3

Os sais de lantânio e níquel ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram pesados de acordo com a estequiometria ABO_3 e dissolvidos em água destilada. Posteriormente, uma pequena quantidade de CTAB foi dissolvida em água destilada. Essas soluções foram misturadas e colocadas sob agitação magnética por 45 min. Durante a agitação, o pH da solução foi ajustado com uma solução de KOH, de acordo com os valores pré-estabelecidos no PE. Em seguida, a solução foi vertida em

um vaso de Teflon e colocada em uma autoclave de aço inoxidável nas temperaturas e tempos pré-estabelecidos no PE. Os precursores obtidos foram filtrados e lavados com água destilada e etanol, e colocados na estufa a 60 °C por 24 h para secagem. Por fim, os precursores foram calcinados a 800 °C por 2 h a uma taxa de 5 °C min^{-1} .

Testes catalíticos

Os testes de DRM foram realizados em uma unidade catalítica acoplada ao cromatógrafo Varian CP-3800 equipado com detector TCD. Os catalisadores foram previamente reduzidos em atmosfera de H_2 (10% H_2 : 90% N_2) a 700 °C por 1 h. Após a ativação, a reação foi realizada para avaliar a estabilidade dos catalisadores, utilizando uma mistura molar do gás de reforma (10% CH_4 : 10% CO_2 : 80% N_2) com fluxo de 40 mL min^{-1} ($\text{GHSV} = 96 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) por 15 h a 600, 700 e 800 °C de acordo com o DoE 2^4 .

Caracterizações

As estruturas cristalinas dos catalisadores frescos foram determinadas por difração de raios X e a identificação das fases foi realizada com o software *X'Pert High Score Plus 3.0* (PDF do ICDD). O refinamento Rietveld foi realizado com o software MAUD 2.996 para obter as concentrações (% em peso) das fases e os tamanhos de cristalito. Além disso, as propriedades texturais dos catalisadores frescos foram medidas com base nas isotermas de adsorção-desorção de N_2 , utilizando o analisador Micromeritics ASAP 2020 e os métodos BET e BJH.

A redutibilidade dos catalisadores foi obtida por meio da análise de quimissorção (Redução à Temperatura Programada de H_2 – TPR- H_2). A análise quantitativa dos resultados de TPR- H_2 possibilita calcular o grau de redução. O grau de redução α é a razão entre o consumo experimental de H_2 e o consumo teórico de H_2 , conforme a **Eq. 1**:

$$\alpha = \frac{H_{2\text{consumo (experimental)}}}{H_{2\text{consumo (teórico)}}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Os catalisadores após DRM foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliar o tipo de carbono depositado na DRM. A análise foi conduzida utilizando o microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-2100, equipado com filamento de LaB_6 . A análise foi realizada a vácuo e com uma tensão de 200 keV. Além disso, os catalisadores após DRM foram analisados por análise termogravimétrica (TGA) para determinar a quantidade de carbono depositado. Eles também foram analisados por espectrometria Raman e o grau de desordem do carbono foi calculado por meio da **Eq. 2**, sendo I_D a intensidade da banda D e I_G a intensidade da banda G. O tamanho de cristalito do carbono (L_a) foi calculado por meio da **Eq. 3**, sendo E a energia do laser:

$$D_C = \frac{I_D}{I_G} \quad \text{Eq. 2}$$

$$L_a = \frac{560}{E_{laser}^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 3}$$

Aplicação da matriz do DoE 2⁴ ao machine learning

A análise no *machine learning* foi conduzida utilizando Regressão por Vetores de Suporte (SVR) com kernel RBF para prever o desempenho catalítico de perovskitas LaNiO₃ na DRM. Foram treinados modelos independentes para diferentes variáveis de saída, com foco principal em conversão de CH₄ e teor de carbono depositado. O conjunto de dados utilizado incluiu parâmetros de síntese, propriedades dos catalisadores, e deposição de carbono. Os dados foram normalizados e divididos em conjuntos de treino e teste (80/20), com avaliação dos modelos por meio de R², RMSE e MAE. A interpretabilidade foi explorada por meio da análise SHAP (*SHapley Additive exPlanations*), permitindo identificar as variáveis mais influentes em cada resposta. Adicionalmente, mapas de contorno foram gerados para visualizar o comportamento predito em função de combinações selecionadas de variáveis de entrada.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A **Tabela 2** lista os resultados do refinamento Rietveld para os catalisadores frescos (após a calcinação) e os tamanhos de cristalito da fase LaNiO₃. É possível observar que os catalisadores sintetizados em pH 13 foram os que apresentaram o maior percentual da fase LaNiO₃. O catalisador **LN05** foi o único catalisador que apresentou 100% da fase perovskita. Por sua vez, os catalisadores sintetizados em pH 9 foram os que apresentaram menor percentual dessa fase, em especial a amostra **LN04**: apenas 18,03%. Com relação ao tamanho de cristalito, todas as amostras apresentaram um TC pequeno (< 50 nm). A amostra **LN08** apresentou o menor TC (23 nm), enquanto a amostra **LN04** apresentou o maior TC (49 nm).

Tabela 2. Resultados do refinamento Rietveld dos catalisadores após a calcinação (catalisadores frescos).

Cat.	TC _{LaNiO3} (nm)	Fases (% em peso)				
		LaNiO ₃	La(OH) ₃	La ₂ NiO ₄	NiO	La ₂ O ₃
LN01	40	42,45	1,29	22,21	28,72	5,33
LN02	33	31,33	24,93	20,14	23,6	-
LN03	27	22,92	32,6	16,83	27,65	-
LN04	49	18,03	34,15	21,57	26,25	-
LN05	42	100	-	-	-	-
LN06	37	98,1	-	-	1,9	-
LN07	35	97,63	-	-	2,37	-
LN08	23	88,93	-	-	11,07	-
LN09	27	41,1	14,18	24,55	20,17	-
LN10	35	36,85	14,37	24,18	24,6	-
LN11	44	28,22	26,83	20,49	24,46	-

A **Tabela 3** lista os resultados das propriedades texturais (área superficial específica) e das propriedades catalíticas (grau de redução e temperatura de redução). É possível observar que a área superficial específica (*A_s*) variou entre 39,77 e 59,92 m² g⁻¹. Assim, o catalisador fresco com maior área superficial foi o **LN05** (*A_s* = 59,92 m² g⁻¹), isto é, a amostra sintetizada a 160 °C, por 6 h em pH 13. Favacho *et al.* (2) sintetizaram LaNiO₃ sob as mesmas condições utilizadas para o catalisador **LN05**, obtendo uma *A_s* de 61,7 m² g⁻¹, valor bastante próximo ao observado neste estudo. Assim, os resultados aqui obtidos estão em consonância com os dados reportados na literatura. Em contrapartida, o catalisador fresco com menor área superficial foi o **LN04** (*A_s* = 39,77 m² g⁻¹), isto é, a amostra sintetizada a 200 °C, por 24 h em pH 9. Com relação as amostras dos pontos centrais do DoE 2³, a área superficial específica variou entre 42,01 e 43,57 m² g⁻¹. Para o mesmo método de síntese (hidrotermal), a literatura reporta valores de *A_s* para LaNiO₃ entre 5,2 e 35,8 m² g⁻¹ (3). Dessa forma, os valores de *A_s* obtidos neste estudo se encontram acima dos anteriormente relatados, evidenciando a eficácia dos parâmetros de síntese utilizados.

Com relação ao grau de redução (*α*) dos catalisadores, as amostras sintetizadas em pH 13, com exceção da amostra **LN08**, apresentaram os maiores *α*, variando entre 88,03 e 79,33%. Em geral, as perovskitas LaNiO₃ sintetizadas pelo método hidrotermal apresentam *α* entre 69,89 e 77,18% (2). Assim, os *α* obtidos neste estudo se encontram acima dos anteriormente relatados, evidenciando a eficácia dos parâmetros de síntese utilizados. O catalisador **LN05** destaca-se pelo maior *α* (88,03%) dentre todas as amostras do DoE 2³. Por sua vez, as amostras sintetizadas em pH 9 apresentaram menores *α* em relação as amostras sintetizadas em pH 13, variando entre 55,08 e 68,28%. Adicionalmente, a amostra **LN11** foi a que apresentou o menor *α* dentre todas as amostras do DoE 2³. Além disso, com exceção da amostra **LN11**, as amostras dos pontos centrais apresentaram *α* intermediário aos das amostras sintetizadas em pH 9 e 13, variando entre 66,28 e 74,26%.

Tabela 3. Resultados das propriedades texturais e catalíticas.

Amostra	<i>A_s</i> (m ² g ⁻¹)	<i>α</i> (%)	<i>T_r</i> (°C)
LN01	42,73	55,08	570
LN02	52,39	68,28	553
LN03	44,89	56,08	566
LN04	39,77	65,84	560
LN05	59,92	88,03	478
LN06	42,64	79,33	523
LN07	49,78	86,75	492
LN08	50,76	70,36	528
LN09	42,01	74,26	499
LN10	42,65	66,28	490
LN11	43,57	53,69	597

Em geral, os catalisadores que apresentaram os maiores graus de redução foram aqueles que exigiram as menores temperaturas para reduzir, com exceção das amostras **LN10** e **LN11**. As amostras sintetizadas em pH 9 apresentaram temperaturas de redução completa maiores (553–570 °C) e graus de redução menores (entre 55,08–68,28%) do que as amostras sintetizadas em pH 13 (478–528 °C e 70,36–88,03%, respectivamente). Esse resultado também é consistente com a área superficial específica dos catalisadores frescos, haja vista que, em geral, os catalisadores com maior área superficial específica possuem melhor atividade e estabilidade catalítica.

A **Tabela 4** lista os resultados da deposição de carbono, grau de desordem e tamanho de cristalito do carbono. Os percentuais de carbono foram obtidos por meio da TGA, na qual houve uma perda de massa entre 450–750 °C referente a oxidação do carbono. A maior deposição de carbono foi observada nas amostras testadas a 600 °C (69,81–88,27%), com exceção da amostra **LN04-600** (49,19%). Enquanto as amostras testadas a 800 °C foram as que apresentaram menor deposição de carbono (46,38–63,16%), com exceção da amostra **LN05-800** (84,48%). Por fim, os catalisadores testados a 700 °C apresentaram uma deposição de carbono intermediária (64,88–68,86%), com exceção da amostra **LN11-700** que apresentou um percentual mais baixo (51,20%).

Tabela 4. Resultados da deposição de carbono após a DRM obtido pela TGA, e do I_D/I_G e L_a obtidos pelo Raman.

Amostra	C (% em peso)	I_D/I_G	L_a (nm)
LN01-600	81,15	1,25	30
LN02-600	69,81	1,32	29
LN03-600	80,24	1,26	30
LN04-600	49,19	1,42	27
LN05-600	72,66	1,58	24
LN06-600	79,40	1,26	30
LN07-600	88,27	1,37	28
LN08-600	85,8	1,24	31
LN01-800	46,38	0,56	68
LN02-800	49,44	0,63	60
LN03-800	56,59	0,69	55
LN04-800	54,57	0,58	66
LN05-800	84,48	0,62	61
LN06-800	61,75	0,72	53
LN07-800	63,16	0,79	48
LN09-700	57,48	0,65	59
LN10-700	68,86	1,26	30
LN11-700	64,88	0,89	43

Foi possível observar uma relação entre o grau de desordem do carbono (I_D/I_G) e a temperatura da DRM: os catalisadores submetidos à baixa temperatura de reação (600 °C) apresentam razões entre 1,24 e 1,58; os

catalisadores testados em temperatura elevada (800 °C) mostram razões entre 0,56 e 0,79; enquanto os valores obtidos para os catalisadores operados a temperatura intermediária (700 °C) situam-se entre 0,89 e 1,26. Dessa forma, o I_D/I_G é inversamente proporcional à temperatura da reação. Esse resultado já era esperado, uma vez que o carbono grafitico, que é mais ordenado, é formado em temperaturas reacionais elevadas (acima de 800 °C) (5).

O tamanho de cristalito do carbono (L_a) é inversamente proporcional ao seu grau de desordem (I_D/I_G). Os catalisadores submetidos à baixa temperatura de reação (600 °C) apresentam L_a entre 24 e 31 nm; os catalisadores testados em temperatura elevada (800 °C) mostram L_a entre 48 e 68 nm; enquanto os L_a obtidos para os catalisadores operados a temperatura intermediária (700 °C) situam-se entre 30 e 43 nm. Esse resultado já era esperado, uma vez que o L_a é inversamente proporcional ao I_D/I_G (Eq. 3).

A **Figura 1** ilustra as micrografias obtidas no MET dos catalisadores após DRM testados na DRM a 600 °C (a) e 800 °C (b). Os resultados da TGA (**Tabela 4**) mostraram que o catalisador **LN01-600** apresentou uma das maiores deposições de carbono (81,15%), sendo esse carbono na forma de filamentos. É possível observar que os filamentos de carbono apresentaram nanopartículas de Ni^0 dentro da sua estrutura, evidenciando que nessa amostra o carbono filamentososo arrancou o Ni^0 do suporte e os encapsularam. O catalisador **LN01-800**, sintetizado nas mesmas condições do catalisador anterior, mas testado a 800 °C, apresentou a menor deposição de carbono (46,38%), sendo esse carbono na forma de filamentos. Todavia, esse carbono filamentososo não encapsulou o Ni^0 . Além disso, ainda é possível observar algumas nanopartículas de Ni^0 imersas no suporte.

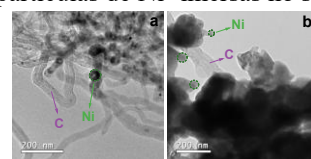


Figura 1. Micrografias obtidas no MET das amostras (a) LN01-600 e (b) LN01-800.

Resultados do DoE 2⁴

A **Figura 2** ilustra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a variável conversão de CH_4 , no qual a temperatura da DRM e o pH da solução de síntese foram as únicas variáveis estatisticamente significativas ($p < 0,05$) na conversão de CH_4 . A temperatura da DRM apresentou o maior efeito padronizado, evidenciando sua influência positiva sobre a atividade catalítica. O pH também teve impacto relevante, embora de menor magnitude, indicando que a alcalinidade do meio de síntese pode afetar diretamente a estrutura e a performance final do catalisador. Isso fica evidente na superfície de resposta para conversão de CH_4 (**Figura 3**), em há um forte aumento da conversão com o aumento da temperatura da reação.

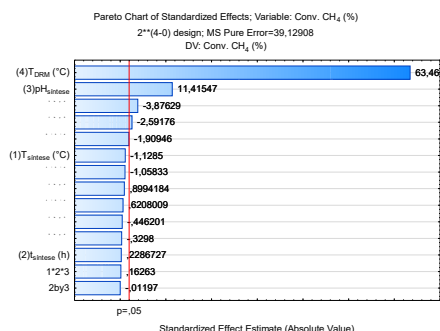


Figura 2. Gráfico de Pareto para a variável dependente conversão de CH₄.

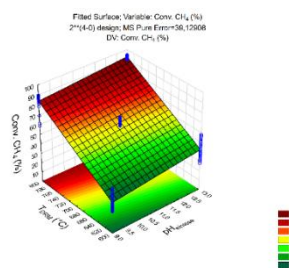


Figura 3. Superfície de resposta para a variável dependente conversão de CH₄. Variáveis fixas: T = 160 °C, t = 6h.

A **Figura 4** ilustra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a variável deposição de carbono, no qual todas as variáveis independentes são significativas. A temperatura da DRM apresentou o efeito mais expressivo e negativo, indicando que temperaturas mais elevadas durante a reação favorecem a redução da deposição de carbono, possivelmente devido à promoção da oxidação térmica de espécies carbonáceas. Por outro lado, o pH da síntese demonstrou um efeito significativo e positivo, sugerindo que catalisadores sintetizados em meio mais alcalino favorecem a deposição de carbono. De fato, a superfície de resposta para variável deposição de carbono (**Figura 5**) evidencia que temperaturas mais elevadas e pH mais baixos reduzem a formação de carbono sobre o catalisador. Por fim, a temperatura e o tempo de síntese também foram significativos e apresentaram efeito negativo, isto é, temperaturas de síntese elevadas e tempos de síntese longos levam a menor deposição de carbono.

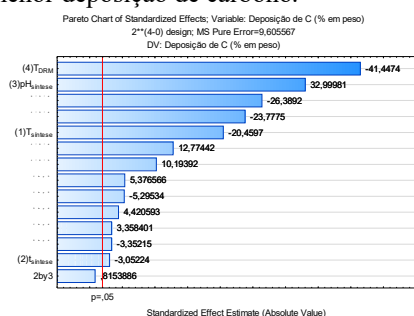


Figura 4. Gráfico de Pareto para a variável dependente deposição de carbono.

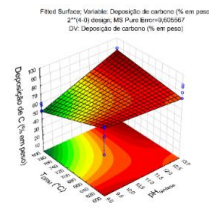


Figura 5. Superfície de resposta para a variável dependente deposição de carbono. Variáveis fixas: T = 160 °C, t = 6h.

Aplicação da matriz do DoE 2⁴ ao machine learning

A análise dos valores SHAP na **Figura 6** revelou que a temperatura da DRM foi o parâmetro mais influente no modelo preditivo, apresentando forte impacto positivo sobre a conversão de CH₄. O L_a também foi uma variável determinante, com maiores tamanhos correlacionando-se a impactos negativos, possivelmente devido à formação de estruturas carbonáceas mais estáveis e difíceis de remover. O I_D/I_G, apresentou contribuição ligeiramente negativa, sugerindo que depósitos de carbono amorfo ou altamente desordenado afetam negativamente o desempenho.

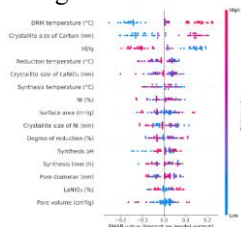


Figura 6. Gráfico SHAP para conversão de CH₄.

Os mapas de contorno da conversão de CH₄ em função do teor de LaNiO₃ e do seu tamanho de cristalito na **Figura 7** revelam o efeito combinado desses parâmetros sob diferentes condições de pH de síntese e temperatura da DRM. É possível observar que a conversão também depende da quantidade de perovskita LaNiO₃ formada nos catalisadores, assim como seu tamanho de cristalito. Tamanhos de cristalito pequenos para moderados favorecem a conversão de CH₄ em todas as condições de pH e temperatura da DRM. Todavia, o percentual ideal de perovskita LaNiO₃ para maior conversão depende da temperatura de reação. A composição intermediária de LaNiO₃ (~40–80%) e cristalitos de tamanho moderado (~20–35 nm) tendem a otimizar a conversão.

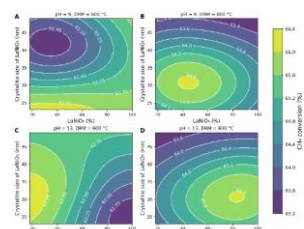


Figura 7. Mapas de contorno da conversão de CH₄ em função do teor de LaNiO₃ e do seu tamanho de cristalito.

Por sua vez, a **Figura 8** ilustra a conversão de CH_4 em função do teor de LaNiO_3 e da sua área superficial específica sob diferentes condições de pH de síntese e temperatura da DRM. Áreas superficiais muito baixas ou muito altas não favorecem necessariamente a conversão, sugerindo a existência de valores intermediários ideais, provavelmente associados à melhor dispersão ou acessibilidade ativa.

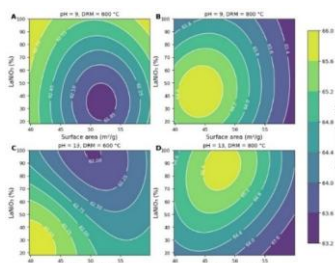


Figura 8. Mapas de contorno da conversão de CH_4 em função do teor de LaNiO_3 e da sua área superficial específica.

A análise dos valores SHAP para o modelo preditivo da deposição de carbono na **Figura 9** revelou que a temperatura da DRM é o fator com maior influência sobre a resposta. Valores elevados dessa variável estão fortemente associados a valores SHAP negativos, indicando que altas temperaturas reduzem significativamente a deposição de carbono sobre o catalisador. O mesmo acontece para o L_a , valores altos (C mais cristalino) estão relacionados com menor deposição de carbono. O I_D/I_G apresentou comportamento oposto: valores mais altos (C mais desordenado) estiveram associados a maior deposição de C.

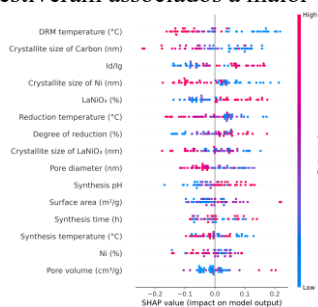


Figura 9. Gráfico SHAP para deposição de carbono.

Os mapas de contorno da deposição de carbono (**Figura 10**) como função da temperatura de redução e do grau de redução (α) revelam que a temperatura da DRM e o pH da solução de síntese exercem influência significativa na formação de carbono. Em geral, temperaturas de redução mais baixas e α maiores favorece a deposição de carbono, principalmente em condições mais severas (pH = 13 e T_{DRM} = 800 °C). Por sua vez, a **Figura 11** apresenta os mapas de contorno da deposição de carbono como função do grau de desordem e do tamanho de cristalito do carbono. De modo geral, a desordem estrutural e a baixa cristalização do

carbono estão associadas a maior deposição de carbono nos catalisadores, enquanto o carbono mais ordenado e com elevado tamanho de cristalito está associado com a menor deposição de carbono.

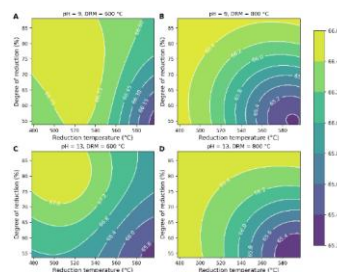


Figura 10. Mapas de contorno da deposição de carbono em função do grau de redução e da temperatura de redução dos catalisadores.

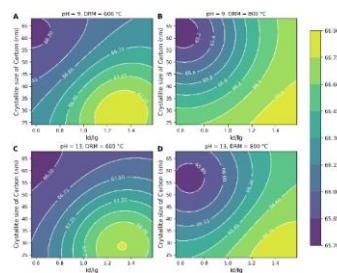


Figura 11. Mapas de contorno da deposição de carbono em função do grau de desordem e tamanho de cristalito do carbono.

Conclusões

A síntese hidrotermal dos precursores catalíticos LaNiO_3 , conduzida a partir de um planejamento de experimentos (DoE) fatorial completo, foi bem-sucedida e permitiu avaliar de forma sistemática os efeitos dos parâmetros de síntese e operação. A análise estatística revelou que a temperatura da DRM foi a variável independente mais significativa tanto para a conversão de CH_4 quanto para a deposição de carbono, apresentando um efeito positivo em ambos os casos. Por sua vez, os resultados do *machine learning* (ML) indicaram que não é necessário atingir 100% de LaNiO_3 para obter alta conversão de CH_4 ; teores intermediários já são eficazes. Além disso, a maior deposição de carbono foi associada a perovskitas com alto grau de redução e baixa temperatura de redução.

Agradecimentos

Ao CNPq: processos nº 140917/2021-7 e 408087/2022-6.

Referências

1. Singh *et al.*, *ACS Catalysis*. **2016**, 6, 4199-4205.
2. Favacho *et al.*, *Catal. Today*. **2025**, 448, 115167, 1-30.
3. Favacho *et al.*, *Int. J. Hyd. Energy*. **2024**, 78, 1391-1428.
4. MacQueen *et al.*, *C. O. Chem. Eng.* **2022**, 36, 100781.
5. Osazuwa *et al.*, *Results in Eng.* **2025**, 104328, 1-21.