

Planejamento Experimental com Delineamento Composto Central para a Otimização de Catalisadores Ni/CeO₂ para a redução de CO₂

Matheus Silva de Assis^{1,*}, Luiz Gustavo Possato¹

¹Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Bauru, São Paulo, Brasil.¹

*E-mail: ms.assis@unesp.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores Ni/CeO₂ pelo método da coprecipitação, utilizando planejamento experimental com delineamento composto central para otimizar as condições de síntese, visando a obtenção de maior atividade catalítica na metanação de CO₂. O modelo estatístico aplicado apresentou bom ajuste ($R^2 = 0,831$), com elevada concordância entre os valores previstos e observados. O material obtido sob condições ótimas (10% de Ni/Ce, calcinado a 500 °C), denominado Ni/Ce-Opt, apresentou conversão máxima de CO₂ de ~92%, com 100% de seletividade para CH₄ e energia de ativação de 70,84 kJ mol⁻¹. *Palavras-chave:* Metanação de CO₂, Catalisadores Ni/CeO₂, Planejamento experimental, Estudos cinéticos.

ABSTRACT - In this work, Ni/CeO₂ catalysts were synthesized by the coprecipitation method, employing experimental design using composite design to optimize the synthesis conditions, aiming to achieve higher catalytic activity in CO₂ methanation. The applied statistical model showed a good fit ($R^2 = 0.831$), with high agreement between the predicted and observed values. The material obtained under optimal conditions (10% Ni/Ce, calcined at 500 °C), named Ni/Ce-Opt, achieved a maximum CO₂ conversion of ~92%, with 100% selectivity to CH₄ and an activation energy of 70.84 kJ mol⁻¹.

Keywords: CO₂ methanation, Ni/CeO₂ catalysts, Experimental design, Kinetic studies.

Introdução

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, impulsionado principalmente pela queima de combustíveis fósseis, reforça a necessidade de estratégias eficazes para mitigar suas emissões (1).

A conversão catalítica de CO₂ em CH₄ surge como uma alternativa promissora, transformando um poluente em um produto de valor agregado. Nesse contexto, catalisadores à base de Ni suportados em CeO₂ destacam-se pela elevada eficiência na metanação de CO₂.

Esse trabalho teve como objetivo sintetizar catalisadores Ni/CeO₂ com atividade catalítica maximizada na reação de metanação de CO₂, por meio da determinação das condições ótimas de síntese.

Experimental

Planejamento experimental CCD.

Um planejamento experimental com delineamento composto central (CCD) foi empregado com o objetivo de obter as condições ótimas de síntese. Três fatores foram avaliados: razão mássica de Ni/Ce (3%, 6%, 9%), temperatura de calcinação (500 °C, 600 °C, 700 °C) e temperatura de reação (200 °C, 300 °C, 400 °C). A matriz experimental foi composta por oito pontos fatoriais, seis pontos axiais ($\alpha = 1,682$) e três réplicas no ponto central, totalizando 17

experimentos. A resposta analisada foi a produção de CH₄ (mmol CH₄ h⁻¹ g⁻¹).

Síntese dos catalisadores.

A partir da matriz experimental, foram sintetizados 17 catalisadores Ni/CeO₂ pelo método da coprecipitação, variando a razão mássica Ni/Ce e a temperatura de calcinação conforme os níveis definidos. Para as sínteses, uma solução contendo 50 mL da mistura de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99%) e Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99%) foi adicionada gota a gota, com auxílio de uma bureta, a 100 mL de água ultrapura sob agitação constante. O pH da solução foi ajustado para 9 com NH₄OH (Synth, 27%), mantendo-se a agitação por 2 h após a adição completa dos sais metálicos. O precipitado formado foi separado por centrifugação (3000 rpm, 10 min), seco em estufa (110 °C, 24 h) e posteriormente calcinado em mufla nas temperaturas estabelecidas previamente, por 2 h a 3 °C min⁻¹.

Com a superfície resposta obtida, foram sintetizados dois catalisadores para análises complementares: o catalisador com as condições otimizadas de síntese (Ni/Ce-Opt) e um catalisador comparativo, sintetizado sob condições distintas (Ni/Ce-Comp).

Testes catalíticos e estudos cinéticos.

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de leito fixo de vidro (1 cm de diâmetro interno), com amostras de 100 mg previamente reduzidas em H₂ a 400 °C por 1 h. As

reações ocorreram nas temperaturas definidas pela matriz experimental, durante 1 h, com WHSV de $36000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 4:1, monitoradas por cromatografia gasosa.

Para os catalisadores Ni/Ce-Opt e Ni/Ce-Comp, as constantes de velocidade de reação (k) foram determinadas em diferentes temperaturas. A energia de ativação (E_a) foi calculada pela linearização da equação de Arrhenius (2).

Resultados e Discussão

As Figuras 1a-b apresentam as superfícies de resposta obtidas a partir do modelo CCD. A figura 1a mostra que a produção de CH_4 aumentou em até $10 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ com o incremento da razão de Ni/Ce até 10%, quando a temperatura de calcinação esteve na faixa de 450 e 500 °C. Analisando a Figura 1b, observa-se que a produção de CH_4 também é favorecida por temperaturas de reação entre 300 e 450 °C, atingindo valores superiores a $10 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Com base esses resultados, as condições ótimas de síntese para o catalisador Ni/Ce-Opt foram definidas como 10% de Ni/Ce, com calcinação em 500 °C. Para fins de comparação, o catalisador Ni/Ce-Comp foi sintetizado com a mesma razão de Ni/Ce, mas calcinado a 750 °C; neste caso, espera-se uma atividade catalítica inferior.

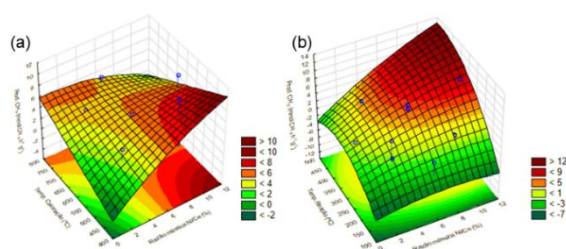


Figura 1. Superfícies de respostas de produção de metano em função da (a) temperatura de calcinação e razão Ni/Ce e (b) temperatura de reação e razão Ni/Ce.

Para esse modelo, o valor de R^2 foi 0,831, o que indica uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores previstos pelo ajuste (Figura 2). De acordo com a literatura, valores de $R^2 \geq 0,75$ são indicativos de um modelo com ajuste satisfatório (3).

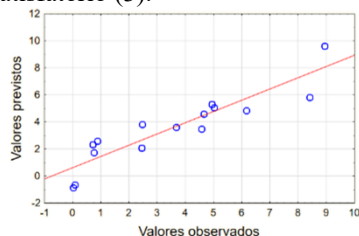


Figura 2. Comparação entre os valores previstos e observados de produção de metano.

A Figura 3a mostra a conversão de CO_2 em função da temperatura de reação, na faixa de 200 a 350 °C. Ambos os catalisadores exibiram 100% de seletividade para CH_4 . O catalisador Ni/Ce-Opt demonstrou elevada atividade catalítica, alcançando conversão de CO_2 de ~92%, valor próximo ao de equilíbrio a 300 °C. Conforme esperado, o catalisador Ni/Ce-Comp apresentou desempenho inferior, atingindo conversão máxima de ~80% em 350 °C.

A E_a dos catalisadores Ni/Ce-Opt e Ni/Ce-Comp foi determinada com base nos dados cinéticos obtidos em regime de baixa conversão de CO_2 (<16%), conforme apresentado na Figura 3b.

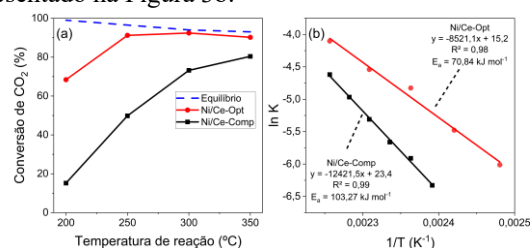


Figura 3. (a) Conversão de CO_2 em função da temperatura e (b) linearização da equação de Arrhenius para a obtenção da energia de ativação dos catalisadores Ni/Ce-Comp and Ni/Ce-Opt.

A E_a foi determinada a partir da equação linearizada de Arrhenius, sendo calculada a partir da inclinação do ajuste linear. Os valores obtidos foram $70,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o catalisador Ni/Ce-Opt e $103,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o Ni/Ce-Comp. O menor valor de E_a para o Ni/Ce-Opt indica maior atividade catalítica. O valor de E_a obtido neste trabalho é comparável ou inferior aos valores reportados para catalisadores de metais nobres na literatura (4), evidenciando o potencial do Ni/Ce-Opt para desempenho catalítico superior na metanação de CO_2 .

Conclusões

O método estatístico apresentou bom ajuste ao modelo, possibilitando a otimização das condições de síntese. O catalisador Ni/Ce-Opt demonstrou elevada atividade catalítica, com E_a de $70,84 \text{ kJ mol}^{-1}$, desempenho superior ao de catalisadores de metais nobres relatados na literatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Unesp pelo suporte, à FAPESP pelo financiamento da bolsa, CAPES e CNPq.

Referências

1. K. Liu *et al.*, *Prog. Energy Catal.* **2025**, *4*, e190.
2. S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 226-248.
3. P. D. Haaland, in *Experimental Design in Biotechnology*, Marcel Dekker Inc., New York, 1989.
4. K. -Y. Liu; J. -S. Chang *et al.*, *Catal.* **2020**, *10*, 994.

¹ Departamento de Química, FC, UNESP, Bauru-SP.