

# Avaliação *operando* de catalisadores NiCeO<sub>2</sub> por espectroscopia Raman

Álvaro S. Leonardo<sup>1\*</sup>, Luiz G. Possato<sup>1</sup>.

[alvaro.leonardo@unesp.br](mailto:alvaro.leonardo@unesp.br); Departamento De Química, UNESP, Faculdade de Ciência, Bauru-SP.

## Resumo/Abstract

**RESUMO** - O presente projeto de pesquisa tem como objetivo os estudos práticos relacionado aos catalisadores Ni/CeO<sub>2</sub> sintetizados com diferentes concentrações de níquel - 1,0, 2,5 e 5,0% em massa de Ni em relação à massa total de catalisador - para avaliar a sua atividade catalítica (taxa de conversão e seletividade) na reação metanação do CO<sub>2</sub>. Os catalisadores com concentrações diferentes serão caracterizados estruturalmente através de técnicas como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e TEM), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de Raman em condições *operando*. As técnicas de caracterizações em condição operando serão determinantes para o entendimento da relação estrutura/atividade durante a avaliação catalítica.

**Palavras-chave:** catalisadores Ni/CeO<sub>2</sub>, Concentrações, Metanação, Raman.

**ABSTRACT** - The present research project aims to conduct practical studies related to Ni/CeO<sub>2</sub>, synthesized with different nickel concentrations – 1.0, 2.5, and 5.0 wt% of Ni relative to the total mass of the catalyst – in order to evaluate their catalytic activity (conversion rate and selectivity) in the CO<sub>2</sub> methanation reaction. The catalysts with varying concentrations will be structurally characterized using techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and *operando* Raman spectroscopy. The characterization techniques under *operando* conditions will be crucial for understanding the structure–activity relationship during the catalytic evaluation.

**Keywords:** Ni/CeO<sub>2</sub>, concentrations, Methanation, Raman.

## Introdução

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que é o principal gás responsável pelo efeito estufa, alcançou uma média de 387 ppm até o ano de 2009, em grande parte devido à utilização de combustíveis fósseis e alterações no uso da terra (Friedlingstein et al., 2010). Além disso, outros gases como o metano (CH<sub>4</sub>) e o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) também estão apresentando aumentos constantes, reforçando os efeitos climáticos resultantes das atividades humanas. Nesse contexto, surgem abordagens como a metanação catalítica do CO<sub>2</sub>, que a partir de CO<sub>2</sub> e hidrogênio (H<sub>2</sub>) possibilita a obtenção de metano (CH<sub>4</sub>), contribuindo tanto para a redução das emissões quanto para o armazenamento de energia (Ye et al., 2020).

Os catalisadores de níquel suportados em céria (Ni/CeO<sub>2</sub>) demonstram alta eficácia nessa reação, em razão de sua interação sinérgica com as vacâncias de oxigênio da céria. Essa interação facilita a ativação do CO<sub>2</sub> e diminui a formação de coque, o que por sua vez amplia a estabilidade do sistema (Assis et al., 2020). Pesquisas sugerem que a atividade catalítica está relacionada ao tamanho das nanopartículas de níquel e à quantidade de vacâncias disponíveis. Esses achados ressaltam o potencial da metanação como uma alternativa sustentável rumo a emissões líquidas negativas.

## Experimental

Catalisadores de Ni suportados em céria (CeO<sub>2</sub>) foram preparados com concentrações de 1,0%, 2,5% e 5,0% em massa de níquel. A síntese foi realizada via precipitação por via úmida, utilizando sais precursores de níquel e cério dissolvidos em água deionizada, depois transferidos para um balão em um sistema de rotaevaporador em uma velocidade média e em uma temperatura de 80°C. Após o material estar seco, foi transferido para um cadiinho. Em seguida, os sólidos foram calcinados a 400 °C por 4 horas em atmosfera de ar para garantir a formação do óxido.

As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) para identificar fases cristalinas para determinar propriedades estruturais e de superfície.

A atividade catalítica foi avaliada em um reator de leito fixo, com espectroscopia Raman *operando* utilizada para monitorar as alterações estruturais dos catalisadores durante a reação. A célula de reação consiste em um reator capilar de quartzo, acoplado a um sistema de aquecimento gasblower GSB 1300 FMB Oxford, capaz de atingir até 1000 °C com precisão de  $\pm 1$  °C. O fluxo de gases reacionais foi controlado por válvulas e rotâmetros para introdução de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> nas proporções estequiométricas da reação de Sabatier (1:4).

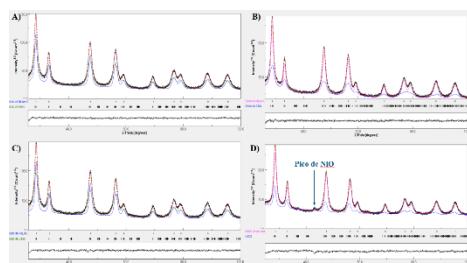
A espectroscopia Raman foi realizada com o equipamento i-Raman BWS 415-532H (B&W Tek), utilizando um laser de 532 nm, detector CCD com resfriamento profundo e sonda óptica de 90  $\mu\text{m}$ , adequada para análise em capilares. A faixa espectral coberta foi de 65 a 4200  $\text{cm}^{-1}$ , permitindo monitorar bandas associadas ao suporte ( $\text{CeO}_2$ ), espécies adsorvidas e produtos reacionais.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa (GC) no sistema Agilent 8860.

A análise foi realizada com calibração prévia utilizando padrões gasosos e os dados foram adquiridos e processados via software de controle da Agilent.

## Resultados e Discussão

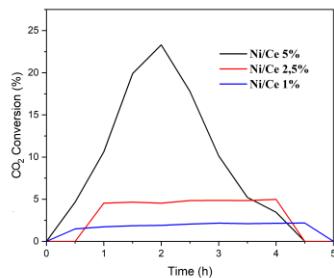
A primeira técnica de caracterização utilizada após a síntese dos catalisadores foi a Difração de raio X, onde, poucas mudanças puderam ser notadas entre os catalisadores.



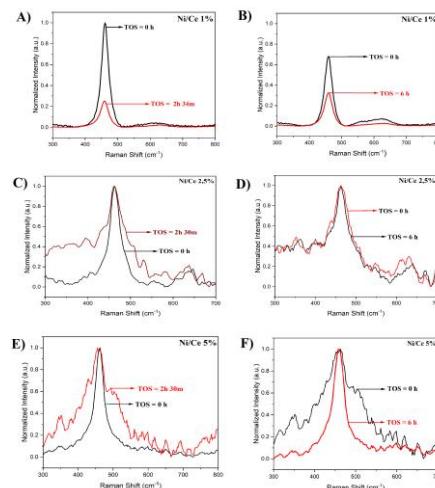
**Figura 1.**  
Gráficos obtidos através da análise de DRX e já refinados com a ferramenta MAUD, sendo a figura A apenas  $\text{CeO}_2$ , B sendo  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  com 1% de Níquel, C sendo  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  com 2,5% de Níquel e D sendo  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  com 5% de Níquel

Posteriormente utilizando a Ferramenta MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) para tratar esses dados e evidenciar a diferenças entre eles, pode-se notar a existência de Óxido de Níquel (que é evidenciado no pico presente no valor de  $44\sim2\theta$ (graus)) no catalisador com 5% de Níquel suportado em Óxido de Cério. Mesmo assim, a ferramenta ajuda a evidenciar que a maior contribuição é por parte do  $\text{NiCeO}_2$ .

Também foram realizadas três reações *operando in situ* dos catalisadores 1%, 2,5%, e 5% com o auxílio do Raman, foi possível notar uma grande diferença na conversão de  $\text{CO}_2$  em  $\text{CH}_4$  (em torno de 2,1% de conversão para o catalisador de 1%, 4,7% para o catalisador de 2,5%, e 23,3% de conversão para o catalisador de 5% de níquel em óxido de cério), bem como, nos próprios dados obtidos através do Raman.



**Figura 1.** dados de conversão obtidos através da cromatografia



**Figura 3** Gráficos Raman Operando, sendo A (1%), C (2,5%) e E (5%) referente ao aquecimento, e B (1%), D (2,5%) e E (5%) referente à reação das amostras de  $\text{Ni}/\text{Ce}$

## Conclusões

Este projeto mostra que catalisadores de  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  com várias quantidades de níquel (1%, 2,5% e 5%) fazem diferentes trabalhos na metanização do  $\text{CO}_2$ ; sendo o catalisador com 5% de Níquel o melhor, chegando a 23,3% de mudança. As formas de vê-los tanto pelo DRX, Raman e cromatografia foram decisivas para avaliar a conversão e a formação de vacâncias nos cristalitos, já que as mesmas favorecem a adsorção das moléculas de  $\text{CO}_2$ . Mesmo com esse resultado promissor de 23,3% no catalisador de 5% de níquel, temo que seja um resultado anômalo, já que a conversão deveria se manter constante. Os resultados fortalecem o futuro desses materiais para usos em redução de  $\text{CO}_2$  e produção sustentável de  $\text{CH}_4$ ; seguindo estratégias para combater mudanças climáticas.

## Agradecimentos

Primeiro, gostaria de agradecer aos meus pais pela orientação e educação, segundamente ao meu orientador, sempre paciente e feliz em me ajudar no projeto de pesquisa.

## Referências

1. Assis, M. S., Lucas, M. A., Briois, V., & Possato, L. G. (2025). Evaluation *in situ* of  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  catalysts synthesized via polymeric precursor method by XAS for  $\text{CO}_2$  reduction. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 125144.
2. FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Update on  $\text{CO}_2$  emissions. *Nature Geoscience*, v. 3, n. 12, p. 811–812, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ngeo1022>.
3. Ye, R.-P., Li, Q., Gong, W., et al. (2020). High-performance of nanostructured  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  catalyst on  $\text{CO}_2$  methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 268, 118474. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118474>