

RESUMO - QUÍMICA DOS MATERIAIS

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE CATALISADORES NI/CO₂ PARA METANAÇÃO DE CO₂

Matheus Silva De Assis (ms.assis@unesp.br)

Luiz Gustavo Possato (gustavo.possato@unesp.br)

As concentrações atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂) continuam a atingir níveis recordes, impulsionadas principalmente pela queima de combustíveis fósseis e pela degradação dos ecossistemas naturais. Segundo dados recentes da Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA), a concentração média global de CO₂ em 2024 alcançou 422,8 ppm, o valor mais alto já registrado, com um aumento anual de aproximadamente 3,75 ppm, o maior desde o início das medições. Esse cenário agrava o desequilíbrio climático global e reforça a urgência de desenvolver soluções tecnológicas capazes de reduzir as emissões e, simultaneamente, valorizar o próprio CO₂ como insumo químico.

Em resposta a essa necessidade, iniciativas como os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em especial o ODS 13 (ação contra a mudança global do clima), e conferências internacionais, como a COP30, têm ressaltado a importância de acelerar a transição energética por meio de

tecnologias limpas e de baixo carbono. Entre as estratégias promissoras, destaca-se a conversão catalítica do CO₂ em compostos de maior valor agregado, como o metano (CH₄). Apesar de também ser um gás de efeito estufa, o CH₄ possui tempo médio de vida atmosférica de cerca de nove anos, muito inferior ao do CO₂, que pode persistir por séculos.

A reação de Sabatier, baseada na hidrogenação do CO₂ com H₂ para formação de CH₄, é uma rota termoquimicamente favorável ($\Delta H = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$) e apresenta elevado potencial de integração com fontes renováveis de hidrogênio. Entretanto, sua eficiência depende da presença de catalisadores metálicos capazes de reduzir as barreiras energéticas e atuar sob condições brandas de operação. Nesse contexto, catalisadores de níquel suportados em óxido de cério (Ni/CeO₂) destacam-se por sua alta atividade, seletividade e estabilidade, atribuídas à forte interação metal-suporte e à capacidade do CeO₂ em ativar o CO₂ por meio de vacâncias de oxigênio.

O desempenho catalítico, contudo, está diretamente relacionado aos parâmetros de síntese. Assim, o uso de ferramentas estatísticas como o planejamento experimental composto central (Central Composite Design, CCD) permite otimizar as variáveis e identificar condições de síntese mais eficientes com menor número de ensaios experimentais.

O presente trabalho teve como objetivo otimizar os parâmetros de síntese de catalisadores Ni/CeO₂ preparados pelo método da coprecipitação, utilizando o CCD com rotatabilidade $\alpha = 1,682$. Foram avaliadas três variáveis principais: razão mássica Ni/Ce (3%, 6% e 9%), temperatura de calcinação (500 °C, 600 °C e 700 °C) e temperatura de reação (200 °C, 300 °C e 400 °C). A matriz experimental foi composta por 17 ensaios, incluindo oito pontos fatoriais, seis pontos axiais e três pontos centrais. A resposta avaliada foi a taxa de produção de CH₄ (mmol CH₄ h⁻¹ gcat⁻¹).

Os catalisadores foram sintetizados a partir da adição controlada de soluções aquosas de Ce(NO₃)₃·6H₂O e Ni(NO₂)₃·6H₂O sob agitação constante. O pH foi ajustado para 9 com NH₄OH, mantendo-se a agitação por 2 h após a adição dos sais. O precipitado foi separado por centrifugação (3000 rpm, 10 min), seco em estufa (110 °C, 24 h) e calcinado nas temperaturas estabelecidas por 2 h a 3

°C min⁻¹. A partir do modelo estatístico obtido, foram selecionados dois catalisadores para análises comparativas: o Ni/Ce-Opt, correspondente às condições otimizadas, e o Ni/Ce-Comp, preparado sob parâmetros distintos.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo de vidro (10 mm de diâmetro interno) sob pressão atmosférica. As amostras (100 mg) foram previamente ativadas sob fluxo de H₂ (40 mL min⁻¹, 400 °C, 1 h). A mistura reacional foi composta por CO₂ (10 mL min⁻¹), H₂ (40 mL min⁻¹) e N₂ (10 mL min⁻¹), resultando em uma velocidade espacial de 36000 mL h⁻¹ g⁻¹. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (CG) detectados por TCD. As conversões de CO₂ e seletividades dos produtos foram obtidas a partir das áreas integrais dos picos cromatográficos e normalizadas pela composição da alimentação.

O modelo de superfície de resposta apresentou boa concordância entre valores observados e previstos ($R^2 = 0,831$), confirmando sua adequação estatística. A condição ótima determinada foi uma razão Ni/Ce de 10% e temperatura de calcinação de 500 °C, correspondendo ao catalisador Ni/Ce-Opt. Ambos os catalisadores apresentaram seletividade de 100% para CH₄. O Ni/Ce-Opt exibiu conversão máxima de CO₂ de aproximadamente 92% a 300 °C, valor próximo ao limite termodinâmico de equilíbrio (94%). Mesmo em temperaturas mais baixas, como 200 °C, manteve conversão elevada (~70%). Em comparação, o Ni/Ce-Comp atingiu conversão máxima de 80% apenas a 350 °C.

As taxas de reação normalizadas por massa corroboraram os resultados observados nas conversões. O Ni/Ce-Opt apresentou taxa de 179,6 µmol g⁻¹ s⁻¹, superior à do Ni/Ce-Comp (155,5 µmol g⁻¹ s⁻¹). A energia de ativação aparente (E_a) obtida foi de 73,67 kJ mol⁻¹ para o Ni/Ce-Opt e 105,78 kJ mol⁻¹ para o Ni/Ce-Comp, indicando que o catalisador otimizado requer menor energia para promover a conversão de CO₂.

A temperatura de calcinação mostrou-se um parâmetro determinante para o desempenho catalítico, influenciando a dispersão metálica, a formação de vacâncias de oxigênio e a interação metal-suporte. O valor reduzido de E_a para o Ni/Ce-Opt é inferior aos comumente relatados na literatura para catalisadores

de Ni aplicados à metanação de CO₂, evidenciando a relevância da otimização das condições de síntese.

O uso do CCD demonstrou ser uma ferramenta eficaz para o desenvolvimento racional de catalisadores, permitindo a identificação de condições ideais de preparo e o mapeamento do domínio experimental de forma eficiente. O catalisador Ni/Ce-Opt apresentou desempenho superior, atingindo conversão próxima ao equilíbrio termodinâmico, seletividade total e menor energia de ativação aparente. Esses resultados destacam o potencial dos catalisadores Ni/CeO₂ otimizados para aplicações em processos de valorização do CO₂, contribuindo para a mitigação das emissões e a promoção de uma economia de carbono circular.

Palavras-chave: catalisadores ni/ceo₂; coprecipitação; planejamento experimental; metanação de co₂; cinética.