

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais

Marcela de Andrade Lucas

**AVALIAÇÃO OPERANDO DE VACÂNCIAS EM CATALISADORES Ni/CeO₂
NA REDUÇÃO DE CO₂**

Bauru

2025

Marcela de Andrade Lucas

**AVALIAÇÃO OPERANDO DE VACÂNCIAS EM CATALISADORES
Ni/CeO₂ NA REDUÇÃO DE CO₂**

Exame de Qualificação
apresentado à Universidade
Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” – Curso de
Mestrado, como requisito à
obtenção do título de Mestre
em Ciências e Tecnologia de
Materiais sob a orientação do
Prof^o. Dr^o. Luiz Gustavo
Possato

Bauru

2025

Lucas, Marcela Andrade

Avaliação operando de vacâncias em
catalisadores Ni/CeO₂ na redução de CO₂
/Marcela de Andrade Lucas. -Bauru, 2025
63 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciencia e Tecnologia
de Materiais) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Luiz Gustavo Possato

1.Óxidos metálicos. 2.irradiação ultrassônica. 3. Hidrogenação. 4.conversão de
CO₂. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciencias, Bauru. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCELA DE ANDRADE LUCAS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 29 dias do mês de julho do ano de 2025, às 9h30min, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARCELA DE ANDRADE LUCAS, intitulada **Avaliação operando de vacâncias em catalisadores Ni/CeO₂ na redução de CO₂**, sob orientação do Prof. Dr. Luiz Gustavo Possato. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ GUSTAVO POSSATO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. LEANDRO PIERRONI MARTINS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Química / Instituto de Química - UNESP - Câmpus de Araraquara, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Câmpus de Bauru. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: aprovada . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIZ GUSTAVO POSSATO

Documento assinado digitalmente
 LUIZ GUSTAVO POSSATO
Data: 29/07/2025 16:39:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão e dedicar este trabalho a todos que fizeram parte da minha trajetória pessoal e acadêmica até aqui.

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado força, sabedoria e resiliência nos momentos difíceis, por me fazer acreditar no meu potencial e por iluminar meu caminho até este momento tão importante da minha formação. Aos meus pais e ao meu irmão, meu alicerce, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando com amor, carinho e incentivo incondicional. Sem vocês, nada disso teria sido possível.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), por viabilizar essa etapa da minha vida acadêmica e por todo o suporte fornecido ao longo do caminho.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio financeiro essencial para a realização deste projeto e pela valorização da ciência e da pesquisa no Brasil. Ao Grupo ROCKET, por todo o aprendizado compartilhado, pelas trocas de conhecimento e pela parceria em cada etapa do desenvolvimento desta pesquisa.

Aos amigos e colegas que estiveram presentes nessa caminhada, nos momentos bons e nos desafiadores, e que, de alguma forma, contribuíram com palavras, companheirismo e apoio. Um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Gustavo Possato, pela dedicação, paciência e confiança no meu trabalho. Sou imensamente grato pelas oportunidades que tive de crescer acadêmica e pessoalmente ao seu lado, pelas discussões enriquecedoras, pelas correções cuidadosas, pelo incentivo constante e pela parceria construída ao longo desses anos. Saibam que cada conquista até aqui carrega um pedacinho do apoio e incentivo que recebi de vocês.

RESUMO

A hidrogenação catalítica de CO_2 em CH_4 é uma abordagem eficaz para promover o desenvolvimento sustentável, embora o avanço de resultados de baixo custo e alto desempenho ainda represente um desafio importante. Catalisadores de Ni/CeO₂ foram preparados para investigar como a variação ao tempo de exposição na irradiação ultrassônica influencia a estrutura do CeO₂, com foco em suas propriedades estruturais e catalíticas na conversão de CO_2 em CH_4 . O impacto dessa variação foi analisado usando técnicas como difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), refinamento de Rietveld e espectroscopia Raman em condições *operando*. Além disso, análises XPS do estado Ce3d foram realizadas para elucidar a organização estrutural da superfície desses catalisadores. A rota de síntese mostrou um sistema com poros bem definidos, com diâmetro médio de aproximadamente 8 nm. As amostras NiCe0, NiCe1 e NiCe2 apresentaram baixa atividade catalítica na conversão de CO_2 , com taxas iniciais de 12%, 15% e 13%, respectivamente. A seletividade foi influenciada pela exposição a irradiação ultrassônica: uma amostra sem irradiação (NiCe0) apresentou 100% de seletividade para CH_4 , enquanto NiCe1 apresentou 60% para CO e 40% para CH_4 e NiCe2 apresentou 48% para CO e 51% para CH_4 . A exposição a maior irradiação melhorou significativamente o desempenho catalítico, com NiCe4 alcançando 43% de conversão de CO_2 e 100% de seletividade de CH_4 , e NiCe9 alcançando 94% de conversão, com 3% de CO e 96% de seletividade de CH_4 . A correlação entre os dados *operando* de Raman e as avaliações catalíticas permitiu identificar como as vacâncias de oxigênio e a dispersão do Ni influenciam diretamente a atividade e estabilidade dos materiais.

Palavras-chave: Óxidos metálicos, irradiação ultrassônica, hidrogenação, conversão de CO_2 .

ABSTRACT

The catalytic hydrogenation of CO₂ to CH₄ is an effective approach to promote sustainable development, although advancing low-cost and high-performance results still represents a major challenge. Ni/CeO₂ catalysts were prepared to investigate how variation in ultrasonic irradiation influences the structure of CeO₂, focusing on its structural and catalytic properties in the conversion of CO₂ to CH₄. The impact of this variation was analyzed using techniques such as X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, scanning electron microscopy (SEM), Rietveld refinement, and Raman spectroscopy. Furthermore, XPS analyses of the Ce3d state were performed to elucidate the structural organization of the surface of these catalysts. The synthesis route showed a system with well-defined pores, with an average diameter of approximately 8 nm. The NiCe0, NiCe1 and NiCe2 samples showed low catalytic activity in the conversion of CO₂ with initial rates of 12%, 15% and 13%, respectively. The selectivity was influenced by exposure to ultrasonic irradiation: an irradiated sample (NiCe0) showed 100% selectivity for CH₄, while NiCe1 showed 60% for CO and 40% for CH₄ and NiCe2 showed 48% for CO and 51% for CH₄. Exposure to higher irradiation significantly improved the catalytic performance, with NiCe4 achieving 43% CO₂ conversion and 100% CH₄ selectivity, and NiCe9 achieving 94% conversion, with 3% CO and 96% CH₄ selectivity. The correlation between Raman operand data and catalytic evaluations allowed identifying how oxygen vacancies and Ni dispersion directly influence the activity and stability of the materials.

Keywords: Metal oxides, ultrasonic irradiation, hydrogenation, CO₂ conversion.

Lista de Figuras

Figura 1 - Ilustração do efeito estufa e seu aumento devido à maior concentração de gases na atmosfera.....	13
Figura 2 - Fluxograma das etapas da hidrogenação de CO ₂	15
Figura 3 - Ilustração da rota de síntese de coprecipitação assistida por ultrassom.....	23
Figura 4 - a) padrões de DRX para amostras de para amostras de NiCe0, NiCe1, NiCe2, NiCe4 e NiCe9, (b) a região 27-30 2θ° do gráfico foi ampliada para ênfase no plano (111) e (c) gráficos de resultados de refinamento de Rietveld, onde as linhas pretas se referem a dados experimentais, as linhas vermelhas são o difratograma calculado e as linhas azuis são a diferença entre os difratogramas experimentais e calculados para as mesmas amostras de NiCe.....	30
Figura 5 - Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores obtidas com ampliação de 200x.....	31
Figura 6 - Imagens MET e distribuição de tamanho de partículas para as amostras NiCe0, NiCe1 e NiCe9. Os tons mais escuros indicam regiões com maior densidade de átomos de Ni ⁰ , determinadas por difração de elétrons.....	32
Figura 7 - Mapeamento de imagens de catalisadores de Ce, O e Ni antes da reação.....	33
Figura 8 –(a) Deconvolução dos espectros Raman para amostras de NiCe0, NiCe1, NiCe2 (iv) NiCe4 e (v) NiCe9. (b) Relação ID ₂ /I _{F_{2g}} em função da potência da radiação ultrassônica.....	34
Figura 9 - Espectros XPS na região de energia Ce3d para catalisadores sintetizados com diferentes níveis de irradiação ultrassônica.....	36
Figura 10 - (a) isotermas de adsorção-dessorção N ₂ para catalisadores sintetizados com diferentes níveis de exposição à irradiação ultrassônica, e (b) distribuição granulométrica obtida pelo método BJH.....	37
Figura 11 - H ₂ -TPR para as mesmas amostras de NiCeX.....	39
Figura 12 - Atividade catalítica e seletividade do produto da metanação de CO ₂ em vários catalisadores de Ni/CeO ₂	40

Figura 13 - Curvas termogravimétricas (TG – linha preta sólida), derivadas termogravimétricas (DTG – linha cinza tracejada) e de análise térmica diferencial (DTA – linha vermelha) obtidas para as amostras de NiCeX.....	42
Figura 14- Imagens STEM e distribuição de tamanho de partículas para amostras de NiCe0 (a e d), NiCe1 (b e e) e NiCe9 (c e f) após a reação.....	44
Figura 15- Mapeamento de imagem EDS de Ce, O e Ni para amostras de NiCe0, NiCe4 e NiCe9 após a reação.....	45
Figura 16- Raman em condições operando das amostras NiCe0, NiCe1 e NiCe9 – as cores mais escuras referem-se ao início da atividade catalítica e as mais claras, a parte final em um tempo total de 5 h de análise.....	48
Esquema 1. Mecanismo de reação proposto para metanação de CO ₂ sobre catalisadores de NiCeO ₂ através da via do formiato. (i) O CO ₂ é adsorvido em sítios de vacância de oxigênio (δ^+) adjacentes ao Ce ³⁺ , enquanto o H ₂ se dissocia sobre o Ni metálico. (ii) Formação de espécies de formiato de superfície (HCOO*) estabilizadas por ambientes Ce ³⁺ –O. (iii–iv) Hidrogenação gradual de HCOO* para produzir intermediários CH ₃ O*. (v) Liberação de CH ₄ como produto final. (vi) A formação e a dessorção de água regeneram a vacância de oxigênio, completando o ciclo catalítico. Esta via é suportada pela espectroscopia Raman operando, com bandas relacionadas ao formiato (1300–1600 cm ⁻¹), vibrações de estiramento C–H (2800–3000 cm ⁻¹) e característica estrutural do CeO ₂ (~465 cm ⁻¹ e ~600 cm ⁻¹) observadas durante a reação.....	51

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação de rotas de síntese: métodos, princípios, vantagens e desvantagens.....	42
Tabela 2 - Parâmetros cristalográficos obtidos por refinamento de padrões de DRX pelo método de Rietveld.....	30
Tabela 3 - Composição elementar determinada por espectros XPS e razão $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ representada como (Ce^{3+})	36
Tabela 4 - Propriedades texturais de amostras sintetizadas pelo método de coprecipitação. Ni/CeO ₂ foi preparado por Mistura Física.....	38
Tabela 5 - Conversão e seletividade para as amostras de Ni/CeO ₂	41

Lista de Abreviaturas

GEE- Gases do efeito estufa
CCS- Captura e armazenamento de carbono
CCU- Captura e utilização de carbono
SNG- Gás natural sintético
TMOs- Óxido de metal de transição
Ov- Vacâncias de oxigênio
IU- Impregnação úmida
IUS- Impregnação úmida seca ou incipiente
DRX – Difração de raios X
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
XPS- Espectroscopia de fotoelétrons por raios X
TEM- Microscopia Eletrônica de Transmissão
HRTEM- Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução
EDS- Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
TPR- Redução à Temperatura Programada
TG- Termogravimétrica
DTG- Derivada Termogravimétrica
DTA- Análise Térmica Diferencial
BET- Brunauer-Emmett-Teller
EOT- Término do período experimental
IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada
TON- Número de turnover
NiCe0- Catalisadores à base de níquel (Ni) suportados em óxido de cério (CeO_2) não exposto à radiação ultrassônica
NiCe1- Catalisadores à base de níquel (Ni) suportados em óxido de cério (CeO_2) irradiado por 11,25min em ultrassom
NiCe2- Catalisadores à base de níquel (Ni) suportados em óxido de cério (CeO_2) irradiado por 22,5min em ultrassom
NiCe4- Catalisadores à base de níquel (Ni) suportados em óxido de cério (CeO_2) irradiado por 45min em ultrassom
NiCe9- Catalisadores à base de níquel (Ni) suportados em óxido de cério (CeO_2) irradiado por 90min em ultrassom.

SÚMARIO

1. Introdução.....	13
1.1 Aquecimento global.....	13
1.2 Gases do efeito estufa.....	14
1.3 A reação de metanação.....	15
1.4 Catalisadores de níquel.....	16
1.5 Catalisadores de cério.....	17
1.6 Catalisadores de níquel suportado em cério.....	18
1.7 Métodos de síntese de catalisadores.....	18
1.7.1 Método por sol-gel.....	18
1.7.2 Método hidrotérmico.....	19
1.7.3 Método de impregnação.....	20
1.7.4 Método de coprecipitação.....	21
1.7.5 Método de coprecipitação assistida por ultrassom (sonocoprecipitação).....	22
2. Objetivos.....	23
3. Metodologia.....	23
4. Caracterização dos catalisadores.....	24
4.1 Difração de raios x (DRX).....	24
4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	24
4.3 Microscopia eletrônica de transmissão.....	25
4.4 Espectroscopia Raman.....	25
4.5 Análise termogravimétrica.....	26
4.6 Espectroscopia de fotoelétrons por raios x.....	26
4.7 Fisissorção de nitrogênio (N ₂).....	27
4.8 Redução a programação de temperatura.....	27
4.9 Avaliação catalítica.....	27
4.10 Raman <i>operando</i>	28
5. Resultados e discussão.....	28
Difração de raios x (DRX).....	29 a 31

Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
Microscopia eletrônica de transmissão.....	33
Espectroscopia Raman.....	34,35
Espectroscopia de fotoelétrons por raios x.....	36,37
Fisissorção de nitrogênio (N ₂).....	38
Redução a temperatura programada com H ₂	39
5.1 Avaliação catalítica.....	40,41
Análise termogravimétrica e comportamento térmico.....	42,43
Microscopia eletrônica de transmissão após a reação.....	44 a 46
5.2 Raman <i>operando</i>	47 a 49
6. Conclusão.....	50
7. Etapas futuras.....	51
8. Referências.....	52 a 56

1. INTRODUÇÃO

1.1. AQUECIMENTO GLOBAL

O aquecimento global é o aumento contínuo da temperatura média do sistema climático da Terra. Nos últimos 50 anos, a temperatura média aumentou na taxa mais rápida da história registrada devido à geração descontrolada de gases de efeito estufa. O impacto acumulado da vida humana no nosso planeta ao longo das últimas décadas, e em particular a partir da revolução industrial, resultou num aumento constante na produção de gases com efeito de estufa (principalmente CO₂) causado pela queima de combustíveis fósseis [1,2].

O acúmulo de CO₂ na atmosfera retém a radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra após a absorção da luz solar e aquece o nosso planeta, impulsionando uma tendência alarmante de aumento contínuo nas temperaturas globais da superfície e dos oceanos, denominado aquecimento global. Estudos recentes descobriram que a concentração de emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera aumentou drasticamente quando comparada ao século passado devido ao crescimento da tecnologia [3].

A tendência de aumento da população humana resulta em maiores necessidades de energia. Hoje em dia, a maior parte da demanda de energia é atendida pela queima de combustíveis fósseis, que emite uma quantidade enorme de gases de efeito estufa (GEE) [4]. Os gases de efeito estufa são compostos principalmente de dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). Os GEE retêm calor na atmosfera e contribuem significativamente para o aumento da temperatura e do aquecimento global [5,6]. Para resolver e superar o aumento dramático da emissão de GEE, muitas abordagens foram propostas, incluindo a captura e armazenamento de carbono (CCS), captura e utilização de carbono (CCU), redução do uso de combustível fóssil e aumento das necessidades de uso de energia limpa e renovável [7,8].

1.2. GASES DO EFEITO ESTUFA

O aquecimento global está diretamente relacionado ao aumento das emissões de (GEE), como o CO₂, o CH₄ e o óxido nitroso (N₂O). Esses gases estão

presentes na atmosfera em diferentes concentrações, com o CO₂ sendo o mais abundante, seguido pelo CH₄ e pelo N₂O (Fig.1) . Em escala global, o CO₂ responde por cerca de ~76% das emissões totais de gases de efeito estufa, seguido pelo CH₄ (~16%) e pelo N₂O (~6%) [9]. No entanto, no Brasil, o principal gás de efeito estufa emitido continua sendo o CO₂ [2].

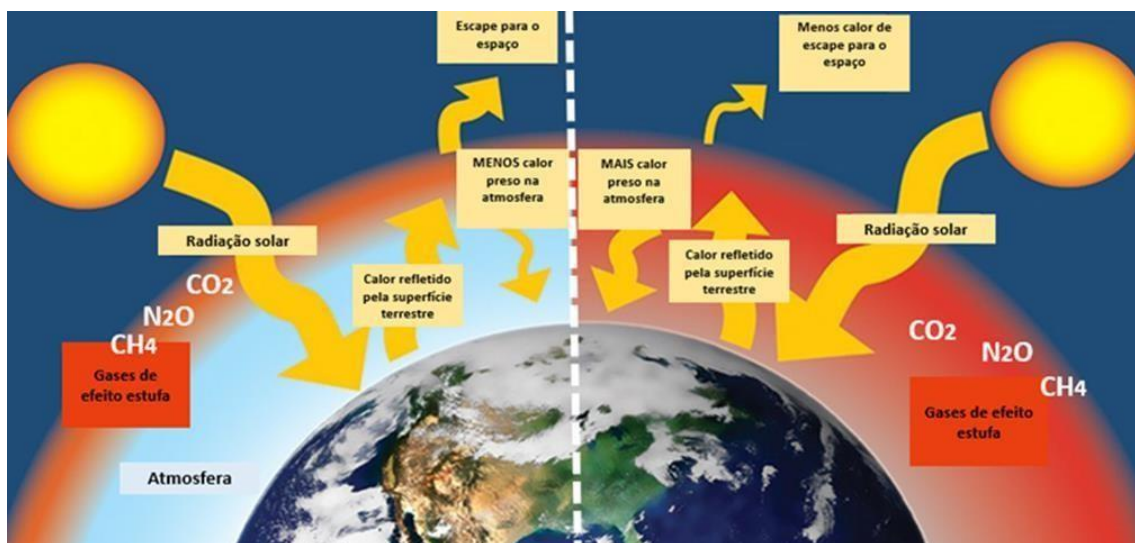


Figura 1. Ilustração do efeito estufa e seu aumento devido à maior concentração de gases na atmosfera. (a) Cenário sem a presença de gases de efeito estufa. (b) Cenário com a presença de gases de efeito estufa. [10].

Ao longo das eras geológicas, a temperatura da Terra passou por flutuações naturais. Em períodos anteriores à existência humana, o planeta apresentava temperaturas extremamente elevadas, com o carbono amplamente distribuído na atmosfera. Esse processo foi viabilizado por inovações como motores a vapor, automóveis, sistemas de aquecimento doméstico e indústrias de alta produtividade. Antes mesmo da revolução industrial, práticas como o uso do fogo e do carvão já contribuíam para a emissão de gases do efeito estufa (GEE), destacando a relação histórica entre a emissão de GEE e o desenvolvimento tecnológico [11].

A hidrogenação catalítica de CO₂ para CH₄ é uma estratégia promissora para atingir metas de desenvolvimento sustentável, mas o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e alto desempenho ainda representa um desafio significativo. Estudos conduzidos por Yang et al. [12] demonstraram que um catalisador Ni⁰/NiO altamente ativo suportado em CeO₄ rico em vacâncias de oxigênio (Ni/CeO₂-Ov-R) atingiu aproximadamente 76% de conversão de CO₂ com 100% de

seletividade para CH_4 a apenas 250 °C. Além disso, Liu et al. [13] relataram que a adsorção e ativação de hidrogênio são influenciadas pelo plano cristalino de Ni, enquanto a concentração de vacâncias de oxigênio desempenha um papel dominante na adsorção de CO_2 , afetando significativamente o desempenho catalítico

1.3. A REAÇÃO DE METANAÇÃO

É amplamente reconhecido que a hidrogenação do CO_2 está entre as rotas de conversão química mais relevantes para esse gás, além de constituir um elo promissor para o avanço sustentável nos setores de energia e meio ambiente. Essa rota de reação não apenas reduz a quantidade crescente de CO_2 na atmosfera, mas também resulta na produção de combustíveis e produtos químicos valiosos [14,15]. H_2 é o agente redutor mais comumente utilizado na indústria química, e sua reação com CO_2 recebe ampla atenção. O dióxido de carbono, capturado da combustão de gás natural e outras fontes, pode ser combinado com H_2 e convertido cataliticamente em gás natural sintético (GNS) ou metano. A conversão direta de CH_4 na presença de CO_2 gera um gás de síntese de alto valor [16]. O catalisador pode aprimorar o processo de utilização de CO_2 , um catalisador heterogêneo comum tem três partes que são: fase ativa (fase em que a reação acontece), suporte e promotor [17]. A reação de metanação de hidrogenação catalítica de CO_2 é uma reação catalítica “multi-etapas” típica “gás-sólido” envolvendo difusão de reagentes em fase gasosa, adsorção, reação de superfície, dessorção de produtos, difusão e assim por diante. Deve-se mencionar especialmente que os mecanismos de metanação do CO_2 são complicados e controversos devido às diversidades de processos em produtos e intermediários (como CH_3OH , HCOOH , CO e CH_4). No entanto, algumas vias de reação têm sido amplamente estudadas, sendo a via do monóxido de carbono (CO) uma das mais estudadas. Essa rota consiste inicialmente na conversão de CO_2 em CO por meio de uma etapa intermediária, como a ocorrência de redução catalítica de CO_2 e, posteriormente, a hidrogenação de CO para produção de metano [18]. Compreender a fundo o mecanismo e a cinética da hidrogenação de CO_2 é crucial não apenas para o dimensionamento eficiente de reatores industriais, mas também para minimizar a desativação térmica dos catalisadores por meio de um controle da temperatura de operação. Na via de metanação, o CO_2 e o H_2 adsorvem-se na

superfície do catalisador, formando inicialmente intermediários formiato (HCOO^*) que, por sucessivas etapas de hidrogenação, evoluem até gerar metano (CH_4) [19]. Esse entendimento detalhado da reação permite otimizar tanto o preparo quanto as condições de operação dos catalisadores, assegurando alta atividade, seletividade ao CH_4 e maior resistência à sinterização e perda de desempenho ao longo do tempo.

Metanação do CO_2 (reação de Sabatier – Eq. 1-3)

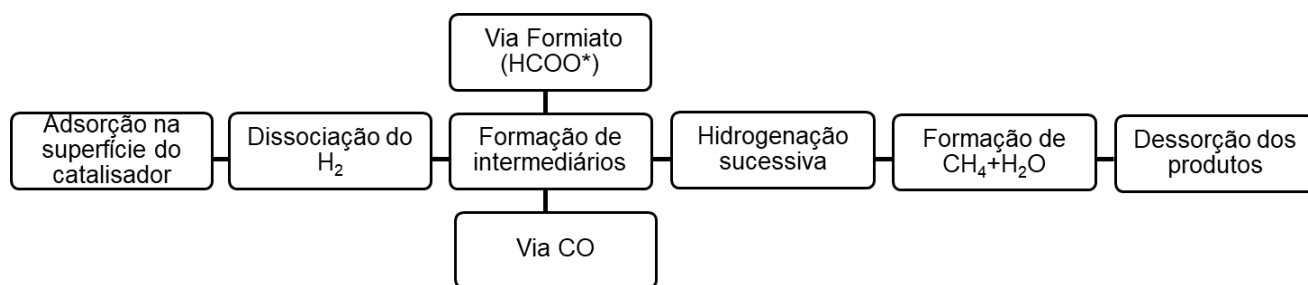
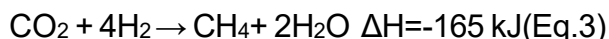
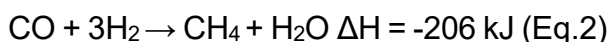
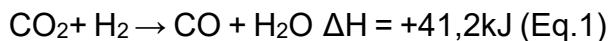


Figura 2. Fluxograma das etapas da hidrogenação de CO_2 .



1.4. CATALISADORES DE NIQUEL

Devido ao aumento do custo dos metais nobres, a conversão catalítica do CO_2 em catalisadores de óxido de metal de transição (do inglês- transition metal oxides- TMOs) tem sido de muito interesse [20,21]. Nos catalisadores de TMO, os óxidos de níquel (NiO_x) são novos tipos de catalisadores de óxido misto cuja química da área de superfície pode ser considerada de forma semelhante aos catalisadores de óxido eficazes. Existem diferentes condições de preparação que foram desenvolvidas para a produção de catalisadores de óxido de níquel com estrutura única e maior atividade. A melhor atividade catalítica dos óxidos de níquel foi sugerida para partículas com tamanhos menores [22]. O Óxido de níquel (NiO) é um óxido de metal de transição abundante na terra com propriedade redox superior, desempenho eletroquímico e propriedade de detecção de gás. O níquel tem sido usado como um metal ativo devido ao seu baixo preço e bom desempenho no processo de

hidrogenação [23]. No entanto, o maior problema dos catalisadores à base de níquel é sua desativação, que é causada pela sinterização de partículas metálicas e pelo depósito de carbono, isso afeta negativamente o desempenho catalítico [24,25].

1.5. CATALISADORES DE CÉRIO

Os metais de terras raras têm se destacado como alternativas promissoras devido à sua capacidade de aprimorar a adsorção de CO₂ em óxidos convencionais, aumentar a área específica ativa e melhorar a eficiência catalítica por meio da introdução de vacâncias de oxigênio na superfície, o que facilita processos de separação de carga mais rápidos [26]. Nos últimos anos, o cério tem encontrado aplicações diversificadas, abrangendo setores como materiais magnéticos, fósforos, ligas metálicas e catálise [27]. Na natureza, o cério aparece principalmente como o (CeO₂), sendo tradicionalmente extraído em sua forma cristalina para uso em materiais industriais e medicinais. Além disso, o CeO₂ é encontrado em diferentes composições, como carbonatos (CO₃²⁻), fosfatos (PO₄³⁻), hidróxidos (OH⁻) e silicatos (SiO₄⁴⁻). Esses excelentes resultados alcançados pelas utilizações de CeO₂ são devidos às suas características excepcionais, excelente estabilidade térmica, não toxicidade, fortes capacidades redox e possui alta capacidade de armazenamento de oxigênio [28]. Além disso, os materiais CeO₂ também possuem uma redutibilidade muito alta de íons Ce⁴⁺ para íons Ce³⁺, dando ao CeO₂ propriedades únicas. Ele também tem um desvio considerável pois quando a estequiometria apresenta muitas vacâncias de oxigênio (Ov), o material passa a absorver luz também fora da faixa UV [29].

1.6. CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM CÉRIO

Diversas abordagens catalíticas vêm sendo exploradas para converter CO₂, incluindo sistemas de metais suportados em óxidos e catalisadores formados apenas por óxidos. O CeO₂ destaca-se nessas aplicações graças à sua elevada capacidade de armazenamento de oxigênio e às suas propriedades redox, que favorecem a ativação do CO₂ [28]. Catalisadores Ni/CeO₂ combinam a alta atividade e baixo custo do Ni com as vacâncias de oxigênio e a mobilidade de oxigênio do suporte, promovendo caminhos reacionais eficientes, mecanismo baseado em adsorção e ativação superficial do CO₂, graças à sinergia entre a dissociação de H₂ em nanopartículas de Ni e a forte adsorção de CO₂ no CeO₂ [30]. Contudo, esses materiais estão sujeitos à desativação por deposição de coque e sinterização do níquel, fenômenos que dependem da natureza do suporte e das condições de preparação [31,32]. Além disso, tanto a atividade quanto a estabilidade dos catalisadores contendo níquel dependem fortemente da natureza do suporte [33], da porcentagem de níquel na fase ativa [31,32], da presença de aditivos metálicos [34] e do método de preparação utilizado. Em particular, o cério apresenta alta capacidade de armazenamento de oxigênio e propriedades redox únicas, o que confere excelente desempenho em termos de adsorção de CO₂ em sítios ativos [34]. Essas características tornam o CeO₂ um material altamente promissor para uso como suporte catalítico. Portanto, o controle preciso da interação metal–suporte e das vacâncias de oxigênio é essencial para otimizar conversões elevadas e durabilidade em reações de metanação de CO₂.

Diversos catalisadores à base de níquel suportado vêm sendo empregados industrialmente em processos de Power-to-Gas, convertendo CO₂ e H₂ em CH₄ com elevada eficiência e seletividade. Os catalisadores comerciais usados nesses processos são tipicamente comercializados como “Nickel-based” (MCR-2, MCR-8) e empregam suportes como Al₂O₃ ou óxidos mistos, enquanto catalisadores específicos à base de Ni/CeO₂ têm sido amplamente estudados em âmbito acadêmico e experimental, mas ainda não há registros consolidados de seu uso em escala piloto ou industrial em aplicações de Power-to-Gas [35]. Além disso, a patente US 10.071.367 registrada pela Toyota em 2018 [36], descreve um catalisador misto CeO₂–NiO (Ce_{0.5}Ni_{0.5}O₂) capaz de decompor Nox diretamente em N₂ e O₂, sem necessidade

de agente redutor, demonstrando a versatilidade e aplicabilidade industrial dessa família de materiais.

1.7. MÉTODOS DE SÍNTESE DE CATALISADORES

1.7.1 MÉTODO POR SOL-GEL

O processo sol-gel é uma abordagem versátil para a síntese de novos materiais, permitindo um controle aprimorado das reações envolvidas na formação de sólidos. Esse método é amplamente utilizado para a obtenção de sistemas multicomponentes homogêneos, especialmente óxidos mistos, por meio da mistura de soluções de precursores moleculares [37]. Baseado em reações de hidrólise e policondensação, o processo sol-gel utiliza alcóxidos metálicos como precursores versáteis para a formação de óxidos. A química desse processo desempenha um papel fundamental na definição da estrutura, morfologia e propriedades finais dos materiais obtidos. O termo "sol-gel" refere-se à transformação de uma solução ou sol em um gel sólido. Enquanto uma solução é um líquido monofásico e um sol consiste em uma suspensão estável de partículas coloidais, a transição sol-gel resulta na formação de uma rede tridimensional rígida. Esse mecanismo permite a síntese de materiais com alta pureza, controle estrutural e estabilidade química, tornando-o um método essencial para diversas aplicações tecnológicas, incluindo a produção de catalisadores, cerâmicas avançadas e filmes finos funcionais. A síntese sol-gel permite uma distribuição mais uniforme de Ni em CeO₂ e promove uma alta densidade de vacâncias de oxigênio, benéfica para aplicações de baixa temperatura [38,39]. Embora ofereça excelente desempenho catalítico, ele exige controle preciso do processo, o que pode ser complexo para dimensionamento. O método sol-gel tem maior popularidade e aplicação industrial do que outros métodos existentes [40,41]. Este método é capaz de produzir dois ou mais tipos de nanopartículas simultaneamente, o que significa que os produtos de liga são sintetizados em uma etapa pela mistura de dois ou mais precursores de metal (ou óxido de metal) em certas proporções [42,43]. Conforme mencionado, o processo sol-gel envolve a mudança do estado de sol para gel usando uma variedade de técnicas; a maioria das quais usa secagem suave para remover o solvente [44,45].

1.7.2 MÉTODO HIDROTÉRMICO

O método hidrotérmico é uma técnica de síntese química inspirada nos processos naturais de formação de minerais. Essa abordagem permite a obtenção de monocristais, pós cerâmicos cristalizados ultrafinos e materiais menos aglomerados, além de possibilitar reações orgânicas específicas, o tratamento de resíduos e a sinterização de cerâmicas a temperaturas relativamente baixas. No contexto da síntese de materiais, o processo hidrotérmico utiliza uma solução aquosa como meio de reação, confinada em um reator selado e submetida a altas temperaturas e pressões. Sob essas condições, compostos pouco solúveis ou insolúveis em temperatura ambiente são dissolvidos e recristalizados, resultando na formação controlada de materiais cristalinos com características específicas [46,47]. A água, sob condições hidrotérmicas, pode ser um meio altamente reativo para suportes catalíticos, interagindo com as ligações químicas dos óxidos metálicos [48,49]. A solubilidade desses óxidos varia amplamente, seguindo uma tendência relacionada à sua eletronegatividade [50,51]. No caso de Ni/CeO₂ o método hidrotérmico apresenta vantagens significativas, pois permite uma distribuição homogênea do níquel na matriz de cério, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio essenciais para a catálise. Além disso, as condições controladas do processo possibilitam a obtenção de materiais com alta área superficial e estabilidade térmica, características fundamentais para aplicações catalíticas, como a conversão de CO₂ em CH₄.

1.7.3 MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO

Entre os muitos métodos para preparar catalisadores metálicos suportados, a impregnação é o método mais simples e mais difundido para a preparação do catalisador. Usar uma quantidade da solução precursora em excesso do volume de poros do suporte, produzindo uma pasta fina, é denominado impregnação úmida (IU). Limitar a quantidade da solução para apenas preencher o volume de poros é chamado de impregnação úmida seca ou incipiente (IUS). Em IU, o suporte impregnado é filtrado, deixando o excesso de líquido contendo qualquer precursor que não foi retido pelo suporte. Isso implica na necessidade de reciclar o excesso de líquido para minimizar o desperdício do precursor. O uso de IUS elimina o excesso de líquido e a necessidade de uma etapa de filtração. Catalisadores feitos por esses métodos de

impregnação geralmente não produzem partículas com alta dispersão devido à falta de interação induzida entre o precursor e o suporte, o que permite a mobilidade do precursor durante a secagem. A principal fraqueza do método de impregnação é a falta de controle de tamanho das partículas metálicas, exceto quando o substrato poroso tem uma distribuição de tamanho de poro estreita. Se dois ou mais precursores de metal são impregnados simultaneamente, o método é geralmente denominado “coimpregnação”. Outras vezes, a impregnação seca é usada para metais sucessivos; isso pode ser denominado “impregnação sequencial”. Ambos os métodos são semelhantes ao análogo de metal único, pois o pH da solução não é controlado e o tamanho da partícula não é pequeno ou monodisperso; além disso, os metais múltiplos são geralmente mal ligados.

1.7.4 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

A coprecipitação é um método amplamente utilizado para a síntese de materiais, no qual dois ou mais compostos são precipitados simultaneamente em um solvente. Esse processo ocorre, em geral, devido à supersaturação da solução, levando à nucleação, crescimento e aglomeração das partículas formadas. A nucleação é a etapa mais crítica, pois marca o início da formação das partículas, sendo seguida por processos secundários, como o amadurecimento de Ostwald e a agregação, que influenciam diretamente a morfologia, o tamanho e as propriedades finais das partículas obtidas. A coprecipitação pode ocorrer por diferentes mecanismos, incluindo adsorção de superfície, formação de cristais mistos, oclusão e aprisionamento mecânico. Esse método é amplamente empregado na síntese de nanopartículas de óxidos, sendo uma alternativa eficiente para a produção em larga escala, sem a necessidade de equipamentos sofisticados. Em um processo típico, sais solúveis contendo os elementos desejados são dissolvidos em um meio adequado e, ao atingirem o ponto de saturação, precipitam na forma de óxidos ou hidróxidos. Além de parâmetros como temperatura e pressão, variáveis como modo de adição dos precursores, taxa de agitação e tempo de reação influenciam diretamente a área superficial, porosidade, morfologia e tamanho das partículas. A coprecipitação é um método amplamente usado na preparação de catalisadores porque promove uma mistura molecular dos precursores, garantindo sítios ativos uniformemente distribuídos e causando a formação de fases separadas.

1.7.5 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM (SONOCOPRECIPITAÇÃO)

A origem dos efeitos sonoquímicos em líquidos é o fenômeno da cavitação acústica. O ultrassom é transmitido por meio de ondas de pressão, induzindo movimentos vibracionais das moléculas, que alternadamente comprimem e esticam a estrutura molecular do meio devido a uma pressão variável no tempo [52]. As moléculas vibram ao redor de sua posição de equilíbrio e, quando o ultrassom é forte o bastante, a pressão de sucção ultrapassa a coesão do líquido, provocando a formação de bolhas de cavitação. Uma cavidade transitória existe por apenas alguns ciclos acústicos. Isso significa que as bolhas crescem durante a fase de expansão da onda sonora, seguida por uma fase de encolhimento e, conseqüentemente, um colapso violento. Esse colapso gera pressões e temperaturas muito altas. A irradiação ultrassônica em fase líquida aciona algumas bolhas transitórias, nanométricas, de alta pressão e curta duração produzidas por cavitação acústica em situação de aquecimento local intenso [53,54]. Seu colapso facilita a reação de síntese e aumenta a taxa de nucleação junto com a dispersão [55]. O efeito do ultrassom em soluções aquosas tem sido estudado por muitos anos. A sonificação de soluções aquosas leva à sonólise dos vários componentes da solução. Por exemplo, a sonólise da água produz dois radicais: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ [56]. A implosão cavitacional produz radicais livres na maioria dos solventes e esses radicais podem se recombinar ou reagir com outras espécies, para induzir reações secundárias de redução e oxidação [57]. O impacto benéfico da irradiação acústica na síntese química (heterogênea ou homogênea) pode ser utilizado em conexão com a formação de radicais livres sob ultrassom, pois promove vias de reação adicionais. Além disso, a coprecipitação assistida por ultrassom combina a geração de hidróxidos metálicos por precipitação simultânea com os efeitos da cavitação. Nesta rota, precursores metálicos (como Ni e Ce) são precipitados em meio alcalino, formando hidróxidos que, após calcinação, geram óxidos mistos com Ni bem disperso sobre o CeO_2 [58]. Esse impacto da irradiação ultrassônica tem sido utilizado para melhorar a síntese química, tanto heterogênea quanto homogênea. O colapso de bolhas perto de superfícies sólidas também cria jatos de líquido que fragmentam partículas e expõem sítios ativos.

Tabela 1. Comparação de rotas de síntese: métodos, princípios, vantagens e desvantagens.

Método	Princípio	Vantagens	Desvantagens
Sol-gel	Hidrólise e policondensação de alcóxidos	Alta pureza; controle fino da nanoestrutura	Processo lento; uso de solventes orgânicos;
Hidrotérmico	Reação em água sob temperaturas e pressões elevadas	Cristais ultrafinos; boa homogeneidade	Reatores de alta pressão caros;
Impregnação	Precusores preenchem poros do suporte	Simples e amplamente usado	Dispersão limitada; difícil controlar tamanho de partícula
Coprecipitação assistida por ultrassom (Sonocoprecipitação)	Precipitação simultânea de sais metálicos	Sítios ativos uniformes; reduz o tamanho de partícula, cria vacâncias de oxigênio	Necessita controle rigoroso de pH e temperatura;

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo investigar o papel das vacâncias de oxigênio em catalisadores Ni/CeO₂ na redução de CO₂, com foco na atividade catalítica e na seletividade para CH₄. Para isso, foram preparados catalisadores sob diferentes condições de irradiação ultrassônica e caracterizados por técnicas físico-químicas. Espectroscopia Raman *operando* foi empregada para monitorar, em tempo real, as vacâncias e espécies intermediárias durante a reação catalítica. Estudos em reator de leito fixo permitiram correlacionar essas propriedades com o desempenho catalítico, auxiliando no desenvolvimento de materiais mais eficientes.

3. METODOLOGIA

Métodos de coprecipitação assistida por ultrassom foram usados para sintetizar catalisadores de níquel suportado em cério. Os catalisadores de Ni/CeO₂ foram sintetizados pelo método de coprecipitação com irradiação ultrassônica (Fig.2), utilizando uma metodologia adaptada de P.Margan, M.Haghighi [59]. Cinco amostras foram obtidas: NiCe0, NiCe1, NiCe2, NiCe4 e NiCe9 respectivamente. Na etapa

preparatória, os sais de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 97%) aproximadamente 0,3654 g de nitrato de níquel e 4,1252 g de nitrato de cério foram meticulosamente solubilizados em 200 mL de água ultrapura seguido de aquecimento a 70 °C para induzir a precipitação. Quando a temperatura foi atingida, uma solução aquosa de 3,46 mol/L NH_4OH (Synth-27,0%) foi adicionada à mistura para elevar o pH para 8,5. Para avaliar o efeito da irradiação ultrassônica na dimensão microestrutural dos catalisadores, foram aplicados quatro tempos diferentes de exposição à irradiação ultrassônica utilizado um sonificador VCX 750 Sonics® de 750 W de potência com amplitude de 90%: 11,25, 22,5, 45 e 90 min durante o processo de síntese. Além disso, uma amostra foi preparada sem a aplicação do método de sonocoprecipitação para comparar os efeitos da irradiação nas microestruturas. Na etapa de pós- tratamento, as amostras foram decantadas e centrifugadas até a completa separação das fases. O precipitado separado foi seco em estufa a 110 °C por aproximadamente 12 h e depois calcinado a 450 °C por 4 h. As amostras foram nomeadas como NiCe0 (sem ultrassom), NiCe1 (11,25min), NiCe2 (22,50min), NiCe4 (45min) e NiCe9 (90min).

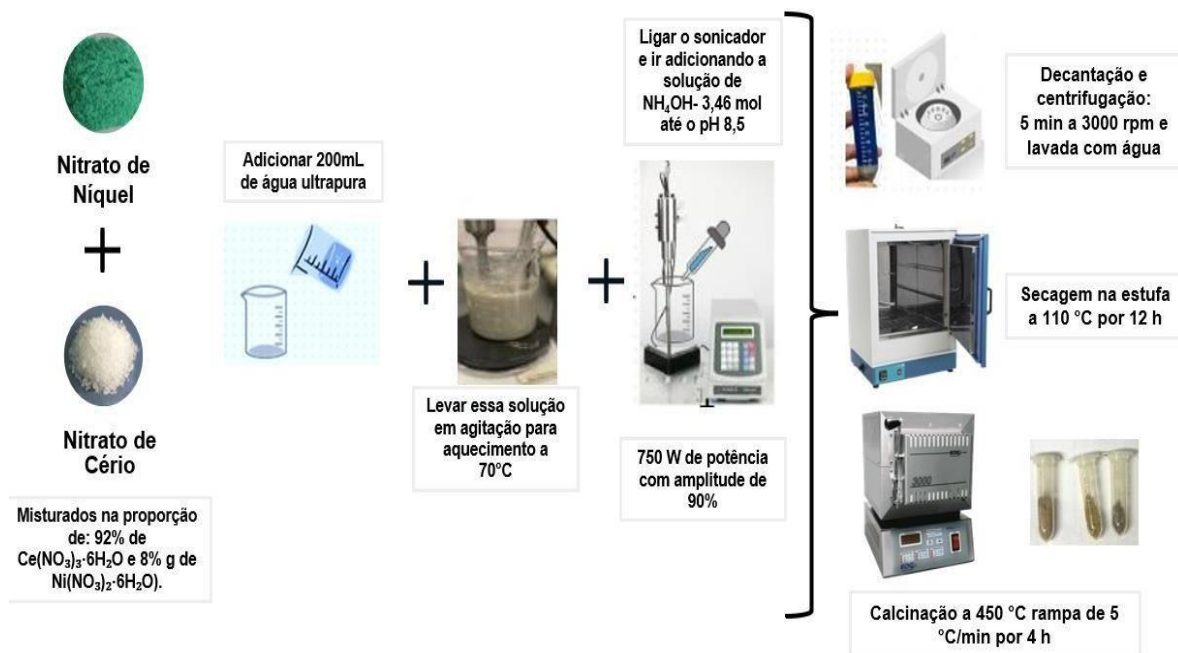


Figura 3. Ilustração da rota de síntese de coprecipitação assistida por ultrassom.

4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma importante ferramenta utilizada na caracterização estrutural dos materiais em diversas áreas do conhecimento. As fases cristalinas das amostras calcinadas foram analisadas por difração de raios X usando um difratômetro Rigaku DMAX Ultima+ com radiação Cu K α (40 kV/20 mA). O refinamento da estrutura cristalina foi realizado pelo método do perfil de Rietveld usando o software MAUD [60,61]. A escala dos perfis de pico, deslocamentos de zero, fatores de fundo e parâmetros de célula foram refinados usando um polinômio de Chebyshev de sexto grau. Para calcular a vacância de oxigênio, o fator de ocupação para atmosfera foi refinado. Funções pseudo-Voigt foram empregadas para refinamentos do perfil de pico. Outros parâmetros não foram refinados.

4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Entre as diversas técnicas para a caracterização de superfícies, a microscopia eletrônica de varredura (MEV), é comumente utilizada devido a sua capacidade de fornecer imagens de morfologia externa, semelhante às observadas pelo olho humano. As amostras foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO- LS15 foi utilizado para avaliar a forma geral das amostras. As amostras foram preparadas em suspensão de isopropanol, colocadas sobre tiras de cobre e cobertas com ouro.

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica essencial na caracterização estrutural de catalisadores, pois permite a visualização direta de partículas metálicas em escala nanométrica. No caso de catalisadores Ni/CeO₂, a MET possibilita a análise da morfologia, distribuição e tamanho das nanopartículas de níquel, além de evidenciar sua dispersão sobre o suporte de óxido de cério. A

nanomicromorfologia do catalisador, quantificação e mapeamento químico foram examinados usando um Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) FEI TECNAI G² F20 e um detector de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS). As amostras foram preparadas por drop-casting em uma grade revestida de carbono.

4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica valiosa para investigar a estrutura de catalisadores heterogêneos, permitindo acompanhar mudanças estruturais ao longo de todo o ciclo de uso do material. É uma ferramenta essencial na caracterização de catalisadores à base de Ni/CeO₂ oferecendo insights detalhados sobre as propriedades estruturais e químicas desses materiais. Os espectros de espalhamento Raman foram coletados usando um espectrômetro portátil i-Raman Plus 532H com uma matriz CCD de alta eficiência quântica. Os espectros foram adquiridos com sonda de fibra óptica e comprimento de onda de excitação de 532 nm (30 mW, nominal), com 300 medidas de 0,2 segundos de tempo de integração.

4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica amplamente utilizada para investigar a estabilidade térmica e os processos de decomposição de materiais, sendo especialmente útil na caracterização de catalisadores. As resinas precursoras e os catalisadores usados foram caracterizados utilizando as técnicas de Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria Derivativa (DTG) para avaliar a decomposição térmica. Sob atmosfera oxidante, as análises foram realizadas utilizando um instrumento STA 449 F3 (Netzsch) na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C (10 °C min⁻¹), utilizando 10 mg da amostra, um cadinho aberto de α -Al₂O₃ e atmosfera de ar seco (70 mL min⁻¹).

4.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS X

O experimento de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) foi realizado na estação final XPS da linha de luz IPE no Síncrotron Sirius no LNLS, Campinas, Brasil [62]. Foi utilizado o analisador de elétrons SPECS Phoibos 150. Com ângulos de incidência e decolagem de 45°, a energia cinética foi mantida em torno de 400 eV nas regiões X, Y e Z, enquanto a energia do fóton foi variada para os experimentos XPS. A pressão de base foi de 1×10^{-6} bar, e a energia de passagem foi definida em 1 eV. Os dados XPS foram analisados usando o software CasaXPS [63]. Vários perfis Voigt foram usados para obter os espectros desconvoluídos sem quaisquer limitações. As posições dos picos foram determinadas com precisão para estarem dentro de $\pm 0,1$ eV, com a largura total na metade do máximo (FWHM) variando entre 1,5 e 2,2 eV. Uma função de forma de linha assimétrica combinada Gaussiana (70%) - Lorentziana (30%), definida no CasaXPS como GL [63], foi empregada para ajustar as linhas de fotoemissão de Ni 2p_{3/2}, Ce 3d e O 1s, utilizando o algoritmo de integração de Shirley para subtração de fundo. Devido à carga da amostra com fotoelétrons da radiação síncrotron, os espectros foram calibrados em relação ao pico de C 1s (284,6 eV) para correção de deslocamento.

4.7. FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N₂)

A análise de fisissorção de N₂ é uma técnica fundamental na caracterização de catalisadores Ni/CeO₂, fornecendo informações cruciais sobre a área superficial específica, volume e distribuição de poros dos materiais. Utilizando um sistema de fisissorção Micromeritics ASAP 2010, as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram medidas à temperatura de nitrogênio líquido (~77 K) na faixa de pressão relativa de 0,002 a 0,998. Antes das medições, as amostras foram degaseificadas por 12 h a 200 °C e mantidas a um vácuo de 10 µPa. A área específica foi determinada pela fórmula de Brunauer- Emmett-Teller (BET) [64]. O método BJH foi utilizado para determinar a distribuição de tamanho dos mesoporos [65].

4.8. REDUÇÃO À PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA

A técnica de Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (H₂-TPR) é fundamental na caracterização de catalisadores Ni/CeO₂, pois fornece informações detalhadas sobre a redutibilidade das espécies metálicas e a interação entre o níquel e o suporte de cério. Por meio do monitoramento do consumo de hidrogênio durante o aquecimento controlado da amostra, é possível identificar as temperaturas nas quais ocorrem as reduções dos óxidos metálicos presentes. Uma redução programada de temperatura de hidrogênio (H₂-TPR) foi realizada no catalisador em um AutoChem II 2920 com detector de condutividade térmica (TCD). Antes do experimento, as amostras foram pré- tratadas em 10% de O₂ em He, vazão de 100sccm de 40 a 400°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ por 30 min. A medição de H₂-TPR foi feita em mistura de 10% de H₂ em hélio a uma vazão volumétrica de 100sccm de 40 a 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.9. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os testes de hidrogenação de CO₂ foram realizados em um reator de vidro de leito fixo. Uma massa de 100 mg de catalisador foi ativada por 1 h a uma taxa de vazão volumétrica de 40 mL min⁻¹ de H₂ a 400 °C. As reações foram realizadas a 300 °C, à pressão atmosférica, com término do período experimental (EOT) de 5 h e fornecimento de H₂:CO₂ na proporção de 4:1 (fluxo total de 50 mL min⁻¹ de reagentes) e complemento de N₂ de 10 mL min. As moléculas de CO₂, H₂, CH₄, CO e H₂O foram determinadas usando um cromatógrafo gasoso Agilent 8860 com uma válvula pneumática de 10 vias para distribuir os produtos em 3 sistemas de colunas paralelas. O primeiro conjunto foi uma coluna capilar (HP-PLOT Q, 30 m, 320 µm, 20 µm) e um detector FID para avaliar compostos de chama ionizáveis, como o metano. O segundo conjunto foi uma matriz de duas colunas colocada em série consistindo em uma coluna embalada Agilent Hysep Q (6 pés, 1/8 pol., 2 mm, malha 80/100, aço inoxidável) e uma peneira molecular Agilent (10 pés, 1/8 pol., 2 mm, 5 A, malha 80/100, aço UltiMetal) e detectada por TCD. Este sistema analisou compostos de chama não ionizáveis, como monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. O arranjo da terceira coluna foi dedicado à análise exclusiva do hidrogênio. Era composto por uma

coluna comprimida Agilent Hysep Q (6 pés, 1/8 pol., 2 mm, malha 80/100, aço inoxidável) e uma peneira molecular Agilent (6 pés, 1/8 pol., 2 mm, 5 A, malha 45/60, aço UltiMetal) e detectado por TCD. Os gases carreadores foram N₂ e He para os ramos de detecção exclusiva de H₂ e outros gases, respectivamente. Compostos diferentes não foram detectados. Os tempos de retenção dos compostos foram comparados com compostos autênticos obtidos por uma mistura padrão de gases. A conversão de CO₂ e a seletividade do produto foram calculadas de acordo com as Equações 4 e 5 [66].

$$XCO_2(\%) = \frac{n^{input}CO_2 - n^{outout}CO_2}{n^{input}_{CO_2}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$Si(\%) = \frac{n_i}{\sum n_{All}} \times 100 \quad (\text{Eq.5})$$

onde n_2 e n_1 são as vazões volumétricas molar de 2 na entrada e saída do reator, respectivamente. $\dot{n}_i$ é o fluxo molar do produto i e $\sum \dot{n}_{All}$ é a soma dos fluxos molares de todos os produtos

$$\dot{n}_{CO_2}^{input} - \dot{n}_{CO_2}^{output} = \sum \dot{n}_{All}$$

4.10. RAMAN OPERANDO

A espectroscopia Raman *operando* permite monitorar, em tempo real e sob condições de reação, as mudanças estruturais, químicas e redox dos catalisadores durante a conversão de CO₂. Esses dados de alta qualidade que correlacionam diretamente as variações de bandas Raman com a formação e evolução de vacâncias de oxigênio durante a reação de hidrogenação do CO₂. Os espectros Raman operando foram coletados no mesmo espectrômetro portátil i-Raman Plus 532H já descrito anteriormente. Uma massa de ~2 mg de catalisador foi ativada por 1 h a uma vazão volumétrica de 4 mL min de H₂ a 400°C. As reações foram realizadas a 300 °C, à pressão atmosférica, com término do período experimental (EOT) de 5 h e fornecimento de H₂: CO₂ na proporção de 4:1 (fluxo total de 5 mL min de reagentes) e complemento de N₂ de 1 mL min⁻¹ para finalizar o ciclo reacional. As moléculas de CO₂, H₂, CH₄, CO e H₂O foram determinadas usando um cromatógrafo gasoso Agilent 8860 com uma válvula pneumática de 10 vias para distribuir os produtos em 3 sistemas de colunas paralelas. O primeiro conjunto foi uma coluna capilar (HP- PLOT Q, 30 m, 320 µm, 20 µm) e um detector FID para avaliar compostos de chama ionizáveis, como o metano. O segundo conjunto foi uma matriz de duas colunas colocada em série consistindo em uma coluna embalada Agilent Hysep Q (6 pés, 1/8 pol., 2 mm, malha 80/100, aço inoxidável) e uma peneira molecular Agilent (10 pés, 1/8 pol., 2 mm, 5 A, malha 80/100, aço UltiMetal) e detectada por TCD. Este sistema analisou compostos de chama não ionizáveis, como monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. O arranjo da terceira coluna foi dedicado à análise exclusiva do hidrogênio. Era composto por uma coluna comprimida Agilent Hysep Q (6 pés, 1/8 pol., 2 mm, malha 80/100, aço inoxidável) e uma peneira molecular Agilent (6 pés, 1/8 pol., 2 mm, 5 A, malha 45/60, aço UltiMetal) e detectado por TCD. Os gases carreadores foram N₂ e He para os ramos de detecção exclusiva de H₂ e outros gases, respectivamente. Compostos

diferentes não foram detectados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados os resultados relacionados à síntese dos catalisadores submetidos à irradiação ultrassônica, bem como suas caracterizações físico-químicas. As propriedades dos nanomateriais são discutidas considerando possíveis variações estruturais, como o tamanho cristalino, e sua relação com o desempenho catalítico na conversão de CO_2 . Para isso, foram empregadas técnicas como análise termogravimétrica (TG/DTA), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), fisissorção de N_2 (BET), redução à temperatura programada com hidrogênio (H_2 -TPR) e Raman *operando*.

A técnica de difração de raios X foi aplicada para verificar a estrutura cristalográfica das amostras (Fig. 4). Foi possível avaliar a presença da estrutura fluorita de CeO_2 , uma estrutura cúbica face-centrada (FCC) e um grupo espacial onde os principais planos cristalográficos são (111), (200), (220) e (311) - $Fm\bar{3}m$. Não há picos relacionados a fases segregadas ou impurezas (Fig. 4a). Em todas as amostras não foi observada orientação preferencial de nenhum plano cristalográfico, indicando ausência de texturização. Apesar disso, registrou-se variação na microdeformação ou seja, o material sofreu distorções em sua rede, mas mantendo a simetria cúbica e ocorrendo de modo isotrópico, independente do tempo de exposição à irradiação ultrassônica. Além disso, as intensidades de reflexão dos planos foram bastante semelhantes, sem mudanças estruturais relevantes de longo alcance. No entanto, na análise profunda dos difratogramas, foi possível observar mudanças nas posições e alargamentos dos picos (Fig. 4b). De acordo com o aumento da exposição de sonocoprecipitação, houve um deslocamento visível do plano (111) para um ângulo inferior de 2θ e seu alargamento. Essa evidência pode indicar mudanças nas propriedades do cristal, geralmente relacionadas ao tamanho do cristalito, defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio, tensões internas ou distorções na rede cristalina [67]. Os padrões de difração de raios X foram submetidos a refinamento estrutural usando o método de Rietveld para avaliar todos esses parâmetros (Fig. 4c).

Conforme mostrado na Tabela 2, o alargamento do pico de difração pode estar relacionado ao tamanho reduzido dos cristalitos nos catalisadores.

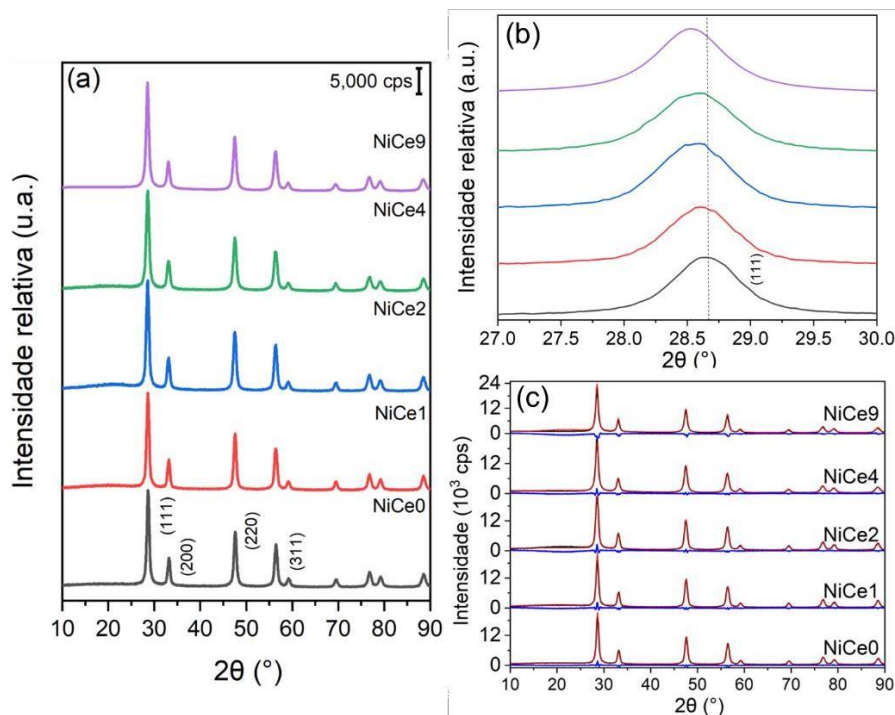


Figura 4. (a) padrões de DRX para amostras de para amostras de NiCe0, NiCe1, NiCe2, NiCe4 e NiCe9, (b) a região 27-30 2θ° do gráfico foi ampliada para ênfase no plano (111) e (c) gráficos de resultados de refinamento de Rietveld, onde as linhas pretas se referem a dados experimentais, as linhas vermelhas são o difratograma calculado e as linhas azuis são a diferença entre os difratogramas experimentais e calculados para as mesmas amostras de NiCe.

Com o de tempo de exposição maior a irradiação ultrassônica, houve uma diminuição sistemática do parâmetro celular (Tabela 2). Em muitos casos, a redução desse parâmetro está relacionada à formação de vacância de oxigênio [68]. Além disso, a sonocoprecipitação diminui o tamanho do cristalito devido a efeitos físicos como a cavitação acústica, onde a irradiação ultrassônica gera bolhas de cavitação no meio líquido, que são bolhas de gás formadas que colapsam rapidamente devido às ondas ultrassônicas [69]. Essa cavitação fornece energia intensa ao meio, quebrando aglomerados de partículas em formação e induzindo o surgimento de novos núcleos. Isso aumenta o número de núcleos formados para o crescimento subsequente do cristal, levando a um número mais significativo de partículas menores [70].

Tabela 2. Parâmetros cristalográficos obtidos por refinamento de padrões de DRX pelo método de Rietveld.

Amostra	Parâmetro da célula a (Å)	Tamanho do cristalito (Å)	Microtensão (10^{-3})	ϵ	Rwp (%)
NiCe0	5,4143 $\pm$ 0,004	21,3	1,77		6,3
NiCe1	5,4134 $\pm$ 0,008	22,0	1,76		8,3
NiCe2	5,4123 $\pm$ 0,003	20,3	2,07		9,4
NiCe4	5,4117 $\pm$ 0,009	17,8	2,18		7,1
NiCe9	5,4107 $\pm$ 0,004	18,9	2,21		9,1

Outro efeito causado pelos processos de sonocoprecipitação foi o aumento das tensões internas nos materiais, representado pela microtensão (ϵ) no refinamento (Tabela 2). como tensões compressivas ou de tração, podem causar distorções na rede cristalina [71]. Quando a tensão de tração está presente, a rede se expande, resultando em um aumento no espaçamento interplanar e uma mudança para um ângulo inferior de 2θ [72]. O parâmetro estatístico Rwp foi considerado um bom ajuste para todas as amostras, abaixo de 10% [73,74].

As imagens de MEV (Fig. 5) mostram grandes fragmentos de partículas com superfícies lisas e planas para NiCe0 e a ausência de bordas bem quebradas ou fragmentação. Para NiCe1, os cristais mostram sinais de fragmentação, as bordas são mais irregulares e as superfícies são mais ásperas do que a amostra de NiCe0. À medida que o tempo de irradiação aumenta, a fragmentação do cristal aumenta, resultando em cristais menores e mais irregulares para amostras de NiCe2, NiCe4, NiCe9, respectivamente. Embora a irradiação ultrassônica promova maior porosidade e tamanho de cristal reduzido, ela não altera necessariamente drasticamente a área de superfície específica. Isso ocorre porque a redução do tamanho do cristal aumenta a área de superfície (devido à criação de partículas menores). No entanto, o aumento do tamanho dos poros pode compensar essa tendência, mantendo a área da superfície relativamente constante. Esses resultados foram observados com uma área semelhante ($\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$), aumento do tamanho médio dos poros (de $\sim 5\text{--}10$ para $\sim 30\text{--}40 \text{ nm}$) e diminuição do tamanho do cristal.

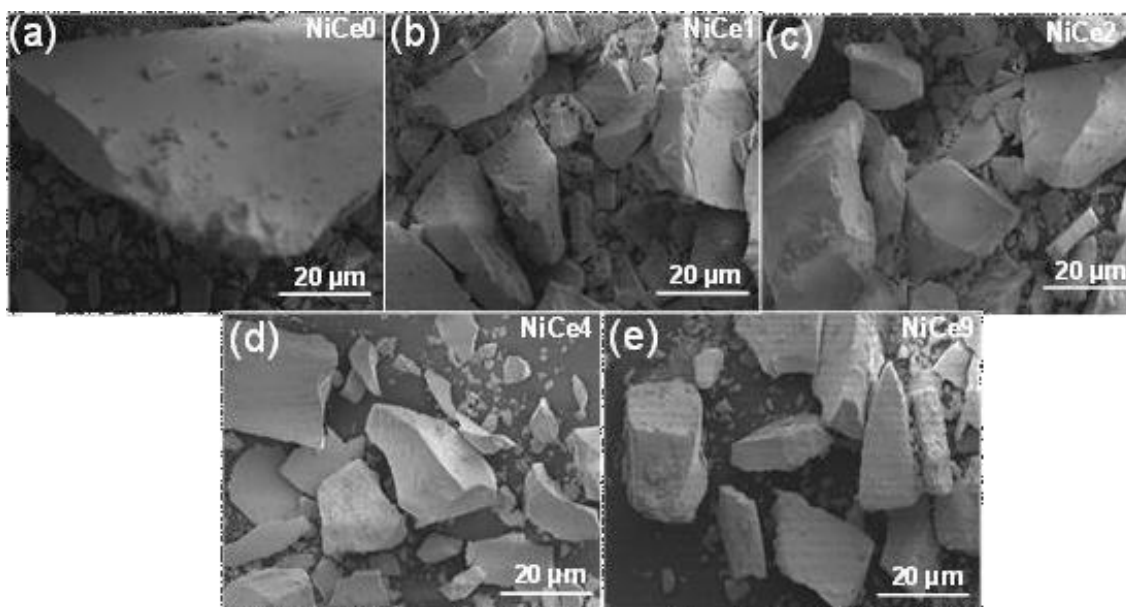


Figura 5. Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores obtidas com ampliação de 200x.

As estruturas porosas dos catalisadores, bem como a dispersão das espécies de Ni no suporte CeO_2 com variação no tempo de exposição a irradiação ultrassônica foram analisadas por TEM. A amostra NiCe0 apresentou partículas de aproximadamente 23 nm, indicando uma melhor dispersão do Ni sobre o suporte. Na amostra NiCe1, houve um aumento considerável no tamanho médio das partículas para em torno de 42 nm, provavelmente devido à maior tendência de aglomeração. Já na amostra NiCe9, as partículas apresentaram um tamanho intermediário de 36 nm, sugerindo que o alto tempo de exposição a irradiação do ultrassom influenciou tanto a quebra de aglomerados quanto a formação de novas partículas (Fig.6). O tempo de exposição impacta diretamente a dispersão e o crescimento das nanopartículas de Ni/ CeO_2 , influenciando na sua morfologia e potencial desempenho catalítico. O mapeamento elementar TEM-EDS interpretou que o Ni é mais uniformemente distribuído no catalisador NiCe9 em comparação com as outras amostras, sugerindo que a maior exposição a irradiação ultrassônica favoreceu a dispersão do níquel na superfície do material (Fig.7).

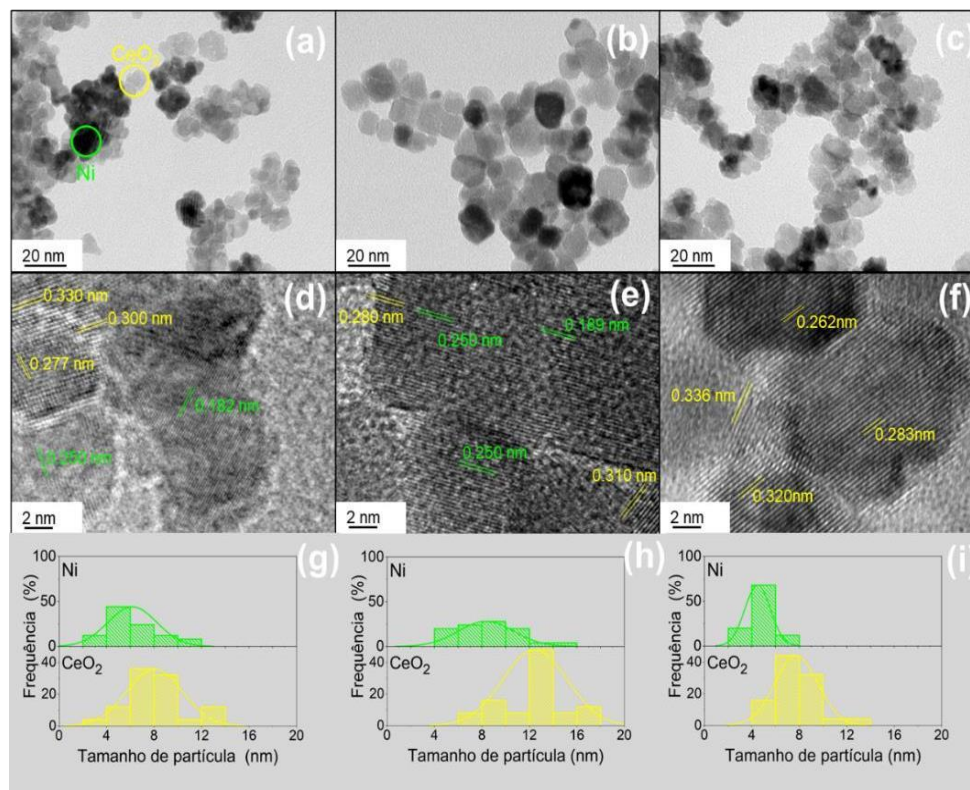


Figura 6. Imagens MET e distribuição de tamanho de partículas para as amostras NiCe0, NiCe1 e NiCe9. Os tons mais escuros indicam regiões com maior densidade de átomos de Ni⁰, determinadas por difração de elétrons.

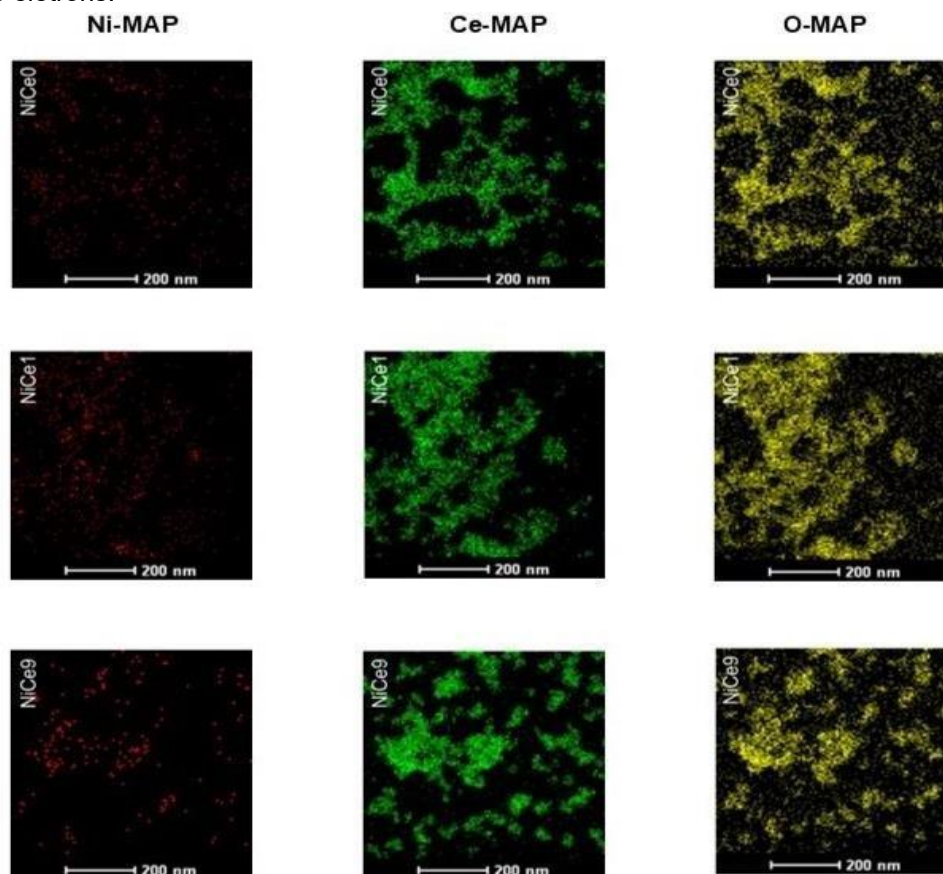


Figura 7. Mapeamento de imagens de catalisadores de Ce, O e Ni antes da reação.

A espectroscopia Raman também permitiu a compreensão das alterações do perfil cristalográfico envolvendo a síntese. Foi realizada uma tentativa de quantificar alguns dos modos vibracionais relatados na literatura. A banda em torno de 226 cm^{-1} está associada a um modo vibracional de NiO. Pode indicar defeitos de cristal (CD) causados por interações entre a fase ativa de Ni e o suporte de Ce ou um defeito causado pelo par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ [75]. NiCe4 e NiCe9 apresentaram as maiores áreas para pico de 226 cm^{-1} , provavelmente devido ao tempo de síntese de exposição à irradiação superior. A banda em torno de 276 cm^{-1} está associada ao modo transversal da simetria F_{1u} [76] e esta banda não revelou modificações que foram consideradas de acordo com a exposição. Embora os modos F_{1u} sejam geralmente inativos Raman, há situações em que esses modos podem ser observados: Se a excitação do laser estiver próxima de uma transição eletrônica, pode ocorrer um aumento anômalo dos modos normalmente inativos ou devido a defeitos ou imperfeições, onde vagas de oxigênio ou outras imperfeições na rede cristalina podem quebrar a simetria e tornar o modo F_{1u} Raman-ativo [77,78]. A banda em torno de 444 cm^{-1} pode ser relacionada a um modo NiO da simetria $1P$ [79] associado a um modo vibracional ativado devido a defeitos ou distorções na estrutura cúbica e geralmente é atribuída a um modo fonônico de segunda ordem. A banda em 466 cm^{-1} corresponde ao modo F_{2g} , a estrutura de fluorita do suporte CeO_2 no espectro de espalhamento Raman [80]. A banda a 510 cm^{-1} pode refletir a interação direta entre Ni e CeO_2 , sugerindo a formação de sítios ativos relacionados a vacâncias de oxigênio ou fases mistas entre níquel e cério [81,82].

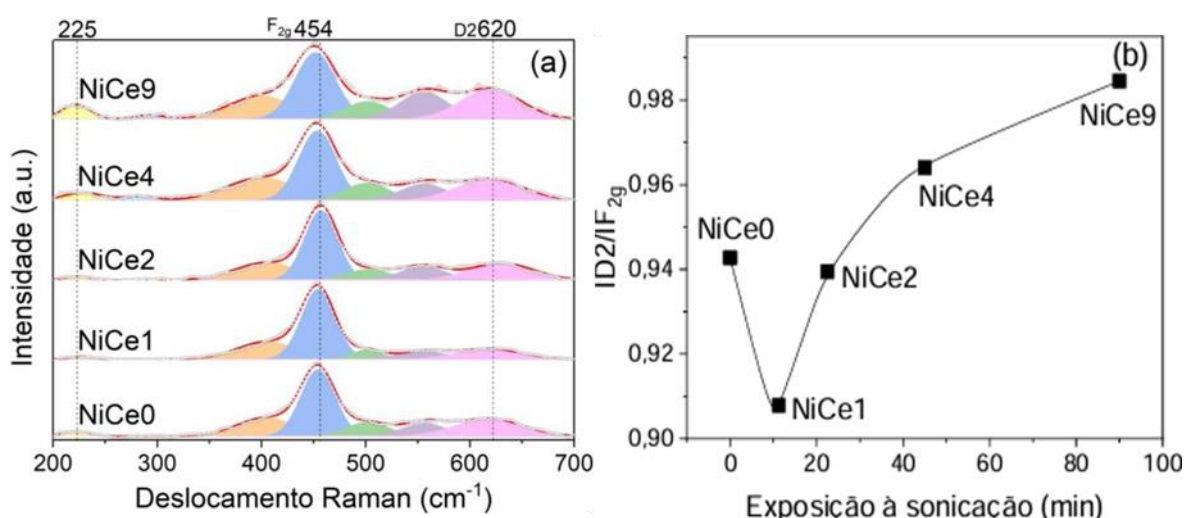


Figura 8. (a) Deconvolução dos espectros Raman para amostras de NiCe0, NiCe1, NiCe2, NiCe4 e NiCe9. (b) Relação ID₂/IF_{2g} em função do tempo da irradiação ultrassônica.

As bandas a 550-600 cm^{-1} destacam as vagas no catalisador, chamadas de banda de defeito. A banda D1 (540-570 cm^{-1}) está relacionada a vacâncias extrínsecas de oxigênio. A banda D2 (em torno de 620 cm^{-1}) está relacionada a vacâncias de oxigênio no suporte de CeO_2 [83]. A faixa relatada como o resíduo estatístico das deconvoluções foi considerada para fazer o FWHM para cada modo vibracional. A razão D2 e F_{2g} ($ID2/IF_{2g}$) é comumente aplicada para estimar a abundância de vacâncias de oxigênio do catalisador (Fig. 8b) [84]. A amostra NiCe0 apresentou relação ID/IF_{2g} maior que 0,94, NiCe1 apresentou uma pequena concentração de vacância de oxigênio. Este resultado pode estar associado a uma exposição ultrassônica de curta intensidade que ajuda a organizar a estrutura semelhante a fluorita. No entanto, o pico de F_{2g} diminui e a concentração de vacancias de oxigênio aumenta para uma exposição de maior intensidade de irradiação. $ID2/IF_{2g}$ indicaram uma alta concentração de defeitos. Em comparação, os catalisadores preparados por precipitação sem irradiação ultrassônica mostraram valores de $ID2/IF_{2g}$ inferiores a 0,5 [85,86].

Os picos de ajuste observados nos espectros XPS (Fig. 9) da região Ce3d do catalisador podem ser atribuídos a dois grupos, ou seja, Ce^{3+} e Ce^{4+} , onde os picos de ajuste correspondentes para $\text{Ce}^{3+}3d_{3/2}$ e $\text{Ce}^{3+}3d_{5/2}$ são rotulados como v' e u'. Os picos de ajuste para $\text{Ce}^{4+}3d_{3/2}$ e $\text{Ce}^{4+}3d_{5/2}$ são marcados como v, u, v'', u'', v''' e u''' '. As áreas de pico ajustadas foram utilizadas para calcular o teor de $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$, que pode revelar o grau de redução da superfície do transportador de CeO_2 e a concentração de vacâncias de oxigênio [87,88]. Mudanças perceptíveis podem ser observadas na distribuição dos diferentes picos, sugerindo que o tempo de exposição a irradiação ultrassônica altera a razão $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$. Para NiCe0, há uma presença semelhante de Ce^{3+} em comparação com Ce^{4+} (Tabela 3). Um ligeiro aumento de espécies de Ce^{3+} foi observado para a amostra de NiCe1, mas, considerando um desvio de quantificação de XPS de ~5%, a amostra de NiCe1 mostrou uma distribuição semelhante de espécies de Ce^{3+} e Ce^{4+} em comparação com NiCe0. Para NiCe1, um aumento consistente de seu Ce^{3+} atingiu 63%, sugerindo que o processo ultrassônico pode ter aumentado os defeitos estruturais e, conseqüentemente, as espécies Ce^{3+} . Um aumento na proporção de Ce^{3+} é observado novamente, sugerindo que a maior exposição a irradiação ultrassônica cria mais vagas de oxigênio e aumenta o teor de Ce^{3+} em NiCe4. NiCe9 pareceu causar um novo

equilíbrio entre Ce^{3+} e Ce^{4+} . Maior tempo de exposição aplicada tentam levar a concentrações mais altas de Ce^{3+} até que um equilíbrio seja alcançado. Um comportamento não linear sobre as espécies de Ce foi observado na amostra NiCe4. No entanto, uma explicação consistente pode estar relacionada à alteração da estrutura porosa, como mostra a Figura 8b, contribuindo para o aumento de defeitos e vacâncias nesta amostra. A Tabela 3 mostra os perfis XPS do híbrido, compostos por O, Ni, Ce e C.

Tabela 3. Composição elemental determinada por espectros XPS e razão $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ representada como (Ce^{3+}).

Amostra	Ce (Ce^{3+}) (%)	Ni (%)	O (%)	C (%)
NiCe0	62,3 (45)	0,4	15,1	22,2
NiCe1	51,8 (52)	0,5	27,5	20,2
NiCe2	51,3 (63)	1,6	26,4	20,7
NiCe4	60,2 (79)	1,1	22,4	16,4
NiCe9	53,7 (63)	3,8	20,2	22,4

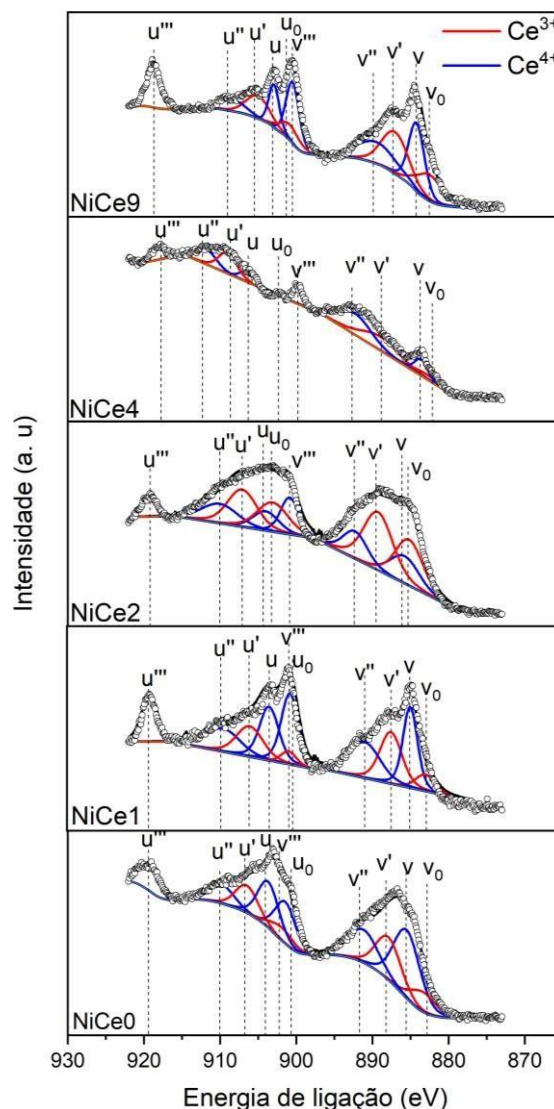


Figura 9. Espectros XPS na região de energia Ce3d para catalisadores sintetizados com diferentes níveis de irradiação ultrassônica.

De acordo com a Figura 10a, as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ se assemelham ao Tipo IV de acordo com a classificação IUPAC de isotermas de adsorção [89]. As curvas mostram um aumento gradual inicial na adsorção em pressões mais baixas, indicativo de adsorção multicamadas. O aumento mais acentuado em altas pressões (especialmente para tratamentos de maior exposição à irradiação como (NiCe4 e NiCe9) sugere a presença de mesoporos e o início da condensação capilar. À medida que o tempo aumenta (de NiCe0 para NiCe9), há um aumento no volume de adsorção para uma determinada pressão relativa. Isso sugere que no tratamento de maior tempo cria locais mais ativos na superfície ou aumenta a porosidade da amostra, permitindo uma adsorção mais significativa. Para amostras tratadas com tempo mais altos, o aumento do volume de adsorção é mais crítico em pressões relativas mais altas ($P/P_0 \geq 0,8$), indicando a presença de poros maiores ou

maior capacidade de adsorção, o que está de acordo com a Figura 10b, onde à medida que o tempo de exposição à irradiação aumenta, o tamanho médio dos poros aumenta, até atingir uma estabilidade. Isso sugere que um tempo de exposição mais alto leva a mudanças estruturais, possivelmente expandindo os tamanhos dos poros do material. A Tabela 4 resume as propriedades texturais dos catalisadores Ni/CeO₂. Observou-se que a área específica e o volume de poros dos catalisadores flutuaram com o tempo a exposição da irradiação ultrassônica.

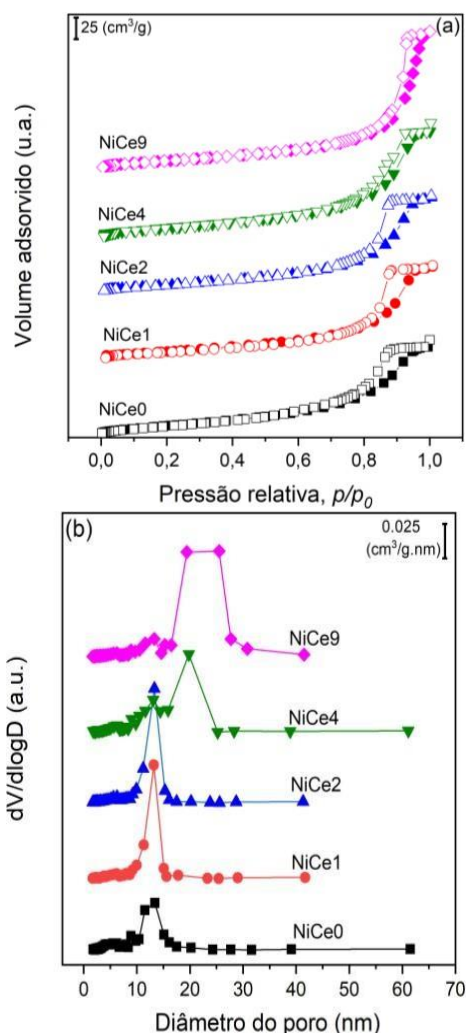


Figura 10. (a) isotermas de adsorção-dessorção N₂ para catalisadores sintetizados com diferentes níveis de exposição à irradiação ultrassônica, e (b) distribuição de poros obtida pelo método BJH.

Tabela 3. Propriedades texturais de amostras sintetizadas pelo método de coprecipitação assistida por ultrassom.

Amostra	S(m ² /g) BET	Vol.meso (cm ³ /g)	Tamanho médio dos mesoporos (nm)
NiCe0	31	0,09	10
NiCe1	30	0,08	15
NiCe2	30	0,08	18
NiCe4	41	0,09	20
NiCe9	30	0,07	23

A análise de H₂-TPR (Fig. 11) revela eventos de redução distintos para os catalisadores, destacando a interação entre espécies de NiO e cério. Os perfis de redução exibem três regiões principais, correspondentes a diferentes espécies de níquel e à matriz de CeO₂. Na faixa de baixa temperatura (~150–300 °C), observa-se a redução das espécies de NiO da superfície. O primeiro pico, entre ~239–272 °C, corresponde à redução de pequenas partículas de NiO que interagem fracamente com o suporte [90]. Além disso, um pico característico a ~258 °C está associado à redução do oxigênio adsorvido na superfície de cério, sugerindo um possível efeito de interação Ni-Ce [91]. Na faixa intermediária (~300–400 °C), ocorre a redução das espécies de NiO com vários graus de interação com CeO₂ [92]. Picos entre 327–355 °C indicam a redução de espécies de NiO interagindo mais fortemente com o suporte, sugerindo ancoragem significativa de nanopartículas de Ni dentro do suporte de CeO₂ [93]. A faixa de alta temperatura (~475–800 °C) reflete processos de redução envolvendo o suporte. O pico em ~475 °C, observado principalmente na amostra de NiCe9, corresponde à redução de espécies de CeO₂ da superfície, enquanto a ampla faixa entre 500–600 °C está associada à remoção de oxigênio da superfície da cério, levando à formação de vacâncias de oxigênio. Finalmente, o pico em torno de 800 °C corresponde à remoção de oxigênio em massa da cério, indicando a redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ [94]. As amostras de NiCe9 e NiCe4, submetidas a tratamento ultrassônico prolongado durante a síntese, exibem dispersão de NiO aumentada no suporte, resultando em uma redução mais pronunciada em temperaturas mais baixas. Isso sugere que o ultrassom promove a formação de partículas de NiO menores e bem distribuídas, aumentando sua interação com CeO₂ e facilitando a redução. Por outro lado, nas amostras de NiCe0, NiCe1 e NiCe2, o deslocamento dos picos de redução

para temperaturas mais altas sugere a presença de partículas de NiO maiores ou interações NiO-Ce mais fortes.

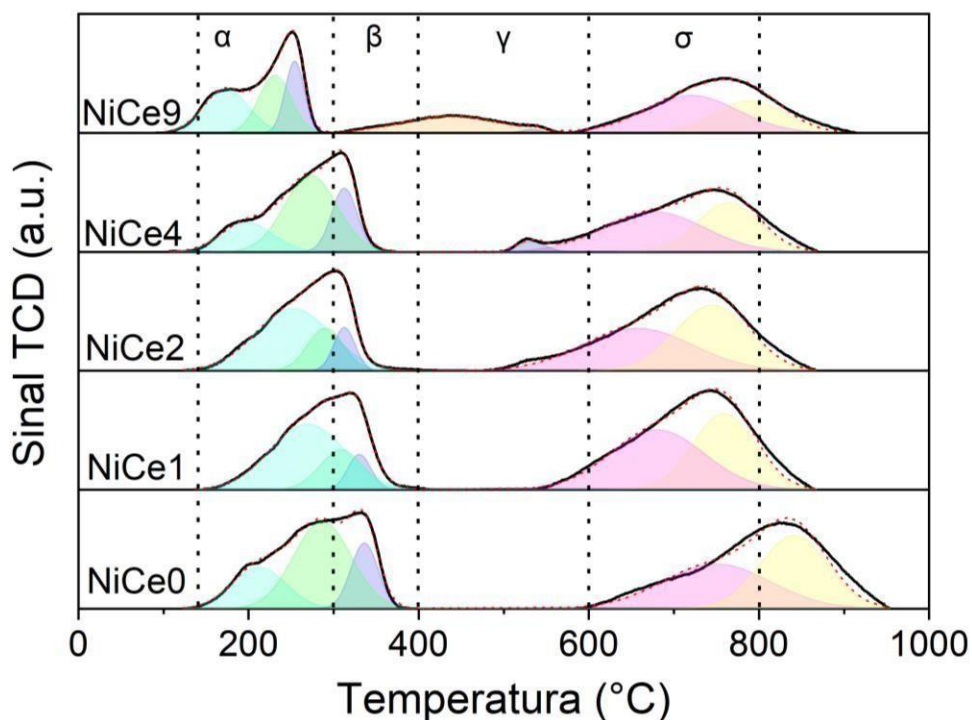


Figura 11. H2-TPR para as mesmas amostras de NiCeX.

5.1 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A conversão de CO₂ foi analisada em diferentes tempos de exposição para cada amostra, e os resultados variaram significativamente com o tempo de exposição à irradiação ultrassônica aplicados durante a síntese (Fig. 12). Observou-se que a amostra NiCe0 apresentou a menor conversão de CO₂, com valores que permaneceram relativamente baixos ao longo do tempo. Amostras sintetizadas em maiores tempos mostram conversão de CO₂ significativamente maior e mais estável ao longo do tempo, sugerindo que as condições ultrassônicas melhoram a atividade catalítica. NiCe9 apresentou a maior conversão de CO₂, com quase 100% de 1,5 horas de reação, e esta alta conversão foi mantida até o final da avaliação catalítica.

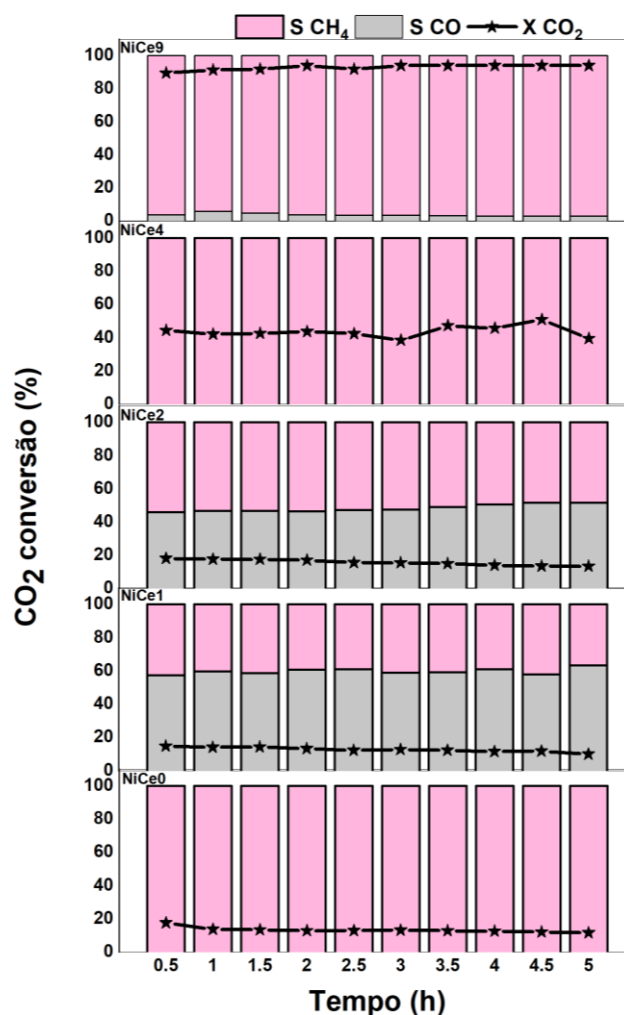


Figura 12. Atividade catalítica e seletividade do produto da metanação de CO₂ em vários catalisadores de Ni/CeO₂.

A maior proporção de Ce³⁺ nas amostras submetidas a maiores tempos de sonicação foi relacionada à maior conversão de CO₂. Isso sugere que o estado Ce³⁺, que aumenta com o ultrassom e todos os fatores estruturais podem estar diretamente ligados à melhora da atividade catalítica. O aumento de Ce³⁺ indica vacâncias de oxigênio no material, que facilitam a ativação das moléculas de CO₂ e, consequentemente, sua conversão [95]. De acordo com o trabalho [96] para uma melhor compreensão das atividades catalíticas das diferentes espécies de níquel, a conversão de CO₂ (em mols) foi normalizada com a quantidade de níquel metálico e os mols de níquel presentes na solução sólida de Ni-O-Ce. Os resultados indicam que a conversão de CO₂ é aproximadamente 70% maior (expresso como o número de turnover - TON) quando 20% das espécies Ni-Ce-O estão presentes. As vacâncias de oxigênio são responsáveis pelo primeiro estágio da ativação do CO₂, cujo principal

produto é o CO [97]. O aumento da seletividade de CO nas amostras NiCe1 e NiCe2 foi bastante claro. Por outro lado, as amostras NiCe4 e NiCe9 apresentam altas concentrações de Ce^{3+} , mas possuem diferentes estruturas de poros com tamanhos médios de poros maiores. Portanto, notou-se que tanto a presença de Ce^{3+} em maiores quantidades quanto em poros maiores favorecem a conversão de CO_2 e sua hidrogenação completa em metano.

Tabela 5. Conversão e seletividade para as amostras de Ni/CeO₂.

Amostras	Conversão de CO₂ (%)	Seletividade para CO (%)	Seletividade para CH₄ (%)
NiCe0	13	0	100
NiCe1	12	59	40
NiCe2	15	48	51
NiCe4	43	0	100
NiCe9	94	3	96

Análises térmicas (TG, DTG e DTA) (Fig. 13) permitiram avaliar a estabilidade térmica e os eventos de decomposição das amostras de NiCe0, NiCe1 e NiCe9 sob atmosfera oxidante, na faixa de 30 a 800 °C. As curvas de TG mostraram que a perda de massa total foi inferior a 3% para todas as amostras, evidenciando boa estabilidade térmica dos materiais. O primeiro estágio de perda de massa, observado a 150 °C, é atribuído à dessorção de água fisicamente adsorvida na superfície dos catalisadores. Um segundo estágio, entre 200 e 400 °C, pode estar relacionado à decomposição de resíduos orgânicos e à oxidação de compostos remanescentes dos precursores metálicos. A amostra de NiCe0 apresentou a maior perda de massa nessa faixa, enquanto NiCe9 exibiu a menor, sugerindo que a irradiação ultrassônica com maior tempo de exposição favoreceu a ancoragem e estabilização das espécies de níquel no suporte. As curvas DTG destacam esses eventos com maior resolução: o primeiro pico, em torno de 100 °C, está associado à liberação de água adsorvida, enquanto um segundo pico, mais amplo, entre 250 e 350 °C, indica processos oxidativos e de decomposição mais significativos, especialmente em NiCe0. As curvas DTA revelaram eventos exotérmicos notáveis entre 300 e 700 °C, mais intensos nas

amostras de NiCe1 e NiCe9, atribuídos à oxidação de resíduos orgânicos, à conversão parcial de Ce^{3+} em Ce^{4+} e à formação de fortes interações entre Ni e o suporte de CeO_2 . A intensidade desses picos foi maior em NiCe9, indicando maior interação metal- suporte e, possivelmente, uma estrutura mais homogênea e estável.

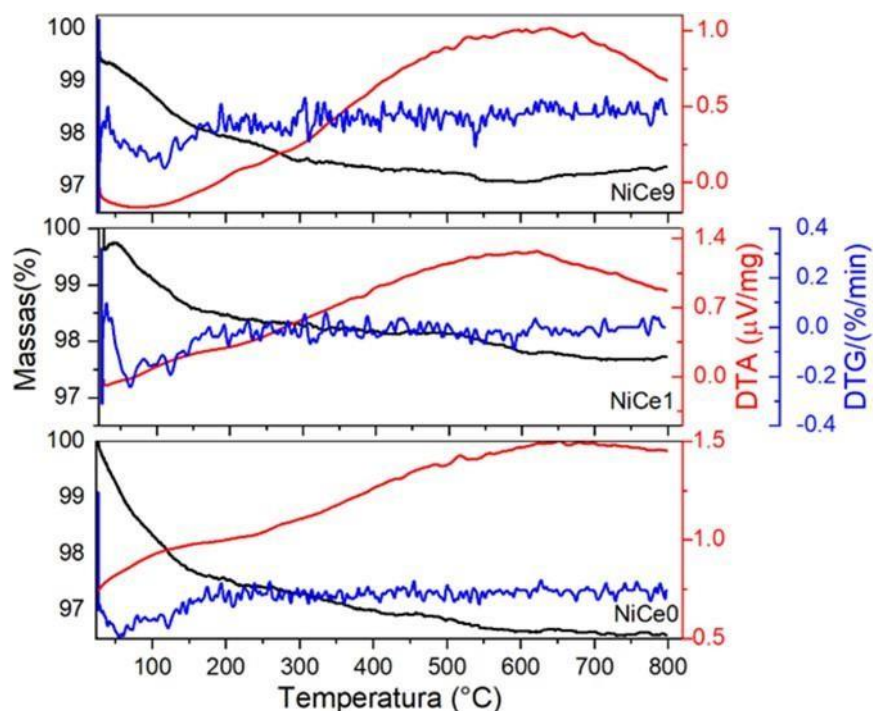


Figura 13. Curvas termogravimétricas (TG – linha preta sólida), derivadas termogravimétricas (DTG – linha cinza tracejada) e de análise térmica diferencial (DTA – linha vermelha) obtidas para as amostras de NiCeX.

Portanto, análises de EDX e TEM mostraram que amostras com partículas menores de Ni e maior dispersão no suporte de CeO_2 alcançam melhor conversão de CO_2 . Isso ocorre porque partículas menores aumentam a densidade de sítios ativos acessíveis, minimizando a sinterização de Ni durante a reação, garantindo estabilidade catalítica a longo prazo. A interação entre NiO e CeO_2 , evidenciada por TPR e espectroscopia Raman, é determinante para melhorar a atividade catalítica. Uma forte interação NiO- CeO_2 aumenta a redução de NiO para NiO, a espécie ativa na reação. Além disso, defeitos estruturais em CeO_2 facilitam a migração de oxigênio, melhorando ainda mais a ativação de CO_2 na superfície do catalisador [98,99]. A mobilidade de oxigênio dentro da matriz de CeO_2 , detectada por meio de desvios espectrais Raman e capacidade de redução de TPR, é essencial para promover a ativação de CO_2 e formar intermediários reativos. Catalisadores com maior concentração de vacâncias de oxigênio aumentam a adsorção dissociativa de CO_2 , o

que influencia positivamente a conversão e direciona a seletividade para produtos como CH_4 ou CO .

O tratamento ultrassônico durante a síntese aprimora ainda mais a dispersão de Ni e facilita a formação de estruturas catalíticas otimizadas. A sonicação auxilia na quebra de aglomerados de NiO [100,101], resultando em partículas menores e bem distribuídas no suporte, o que melhora tanto a estabilidade catalítica quanto a eficiência da conversão de CO_2 . A sinergia dessas propriedades, em última análise, determina o desempenho do catalisador na conversão de CO_2 . Catalisadores com partículas menores de Ni, forte interação com CeO_2 , alta concentração de vacâncias de oxigênio e boa estabilidade térmica são mais eficazes na otimização da conversão de CO_2 e da seletividade do produto. Ao refinar os processos de síntese e tratamento térmico, esses materiais podem ser ainda mais aprimorados para aplicações industriais focadas na valorização de CO_2 .

Após a exposição ao ambiente de reação, todas as amostras apresentaram redução e redistribuição das partículas de NiO (Fig. 14). Em NiCe0 , as partículas partiram de um estado relativamente aglomerado e, mesmo fragmentando-se durante a reação, mantiveram uma distribuição mais ampla e heterogênea, resultando em sítios ativos menos acessíveis e menor atividade catalítica. Em NiCe1 , cujo tamanho médio inicial foi de aproximadamente 42 nm, a reação fragmentou a maioria dos aglomerados, levando a uma faixa de 6–14 nm após a reação. No entanto, manteve uma certa dispersão irregular, refletindo o crescimento inicial, o que gerou um aumento na atividade, mas com menor seletividade e estabilidade do que aquelas obtidas em NiCe9 . Em NiCe9 , originalmente em ~36 nm, a reação refinou apenas ligeiramente a distribuição para 6–12 nm, preservando sua uniformidade e alta área superficial. Esse comportamento favoreceu um melhor desempenho catalítico. Em geral, o processo de reação atua como um segundo estágio da fragmentação, mas o grau de dispersão alcançado antes da reação determina a uniformidade e a estabilidade dos sítios ativos: quanto maior a exposição ultrassônica, menores e mais homogêneos os cristais de NiO permanecem, maximizando a eficiência catalítica. Por meio do mapeamento TEM-EDS das amostras após a reação (Fig.15), observou-se que a dispersão do níquel no suporte de CeO_2 melhora continuamente à medida que a exposição ao ultrassom aumenta. Na amostra de NiCe0 , o níquel concentra-se em algumas regiões, apresentando partículas relativamente grandes e aglomeradas. Em NiCe1 , o níquel já

está distribuído de forma mais uniforme, embora ainda existam alguns aglomerados residuais; finalmente, em NiCe9, o níquel encontra-se quase completamente homogeneizado em toda a estrutura de CeO_2 , indicando que a cavitação causada pelas ondas ultrassônicas foi capaz de fragmentar os agregados e promover a formação de partículas finamente dispersas.

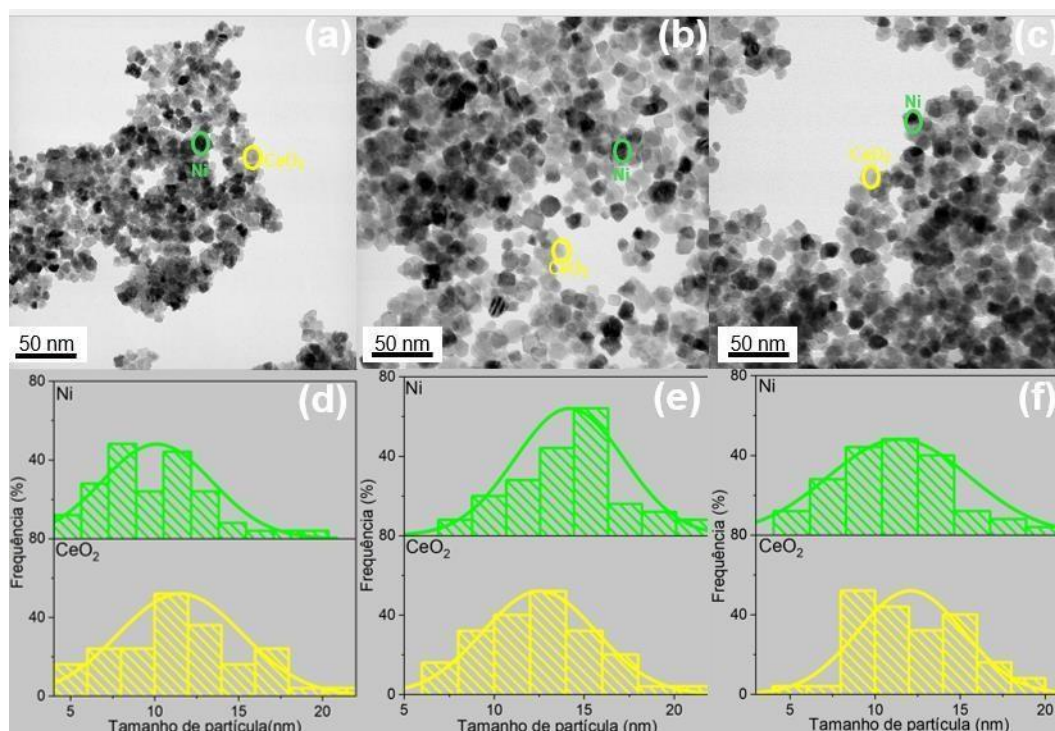


Figura 14. Imagens STEM e distribuição de tamanho de partículas para amostras de NiCe0 (a e d), NiCe1 (b e e) e NiCe9 (c e f) após a reação.

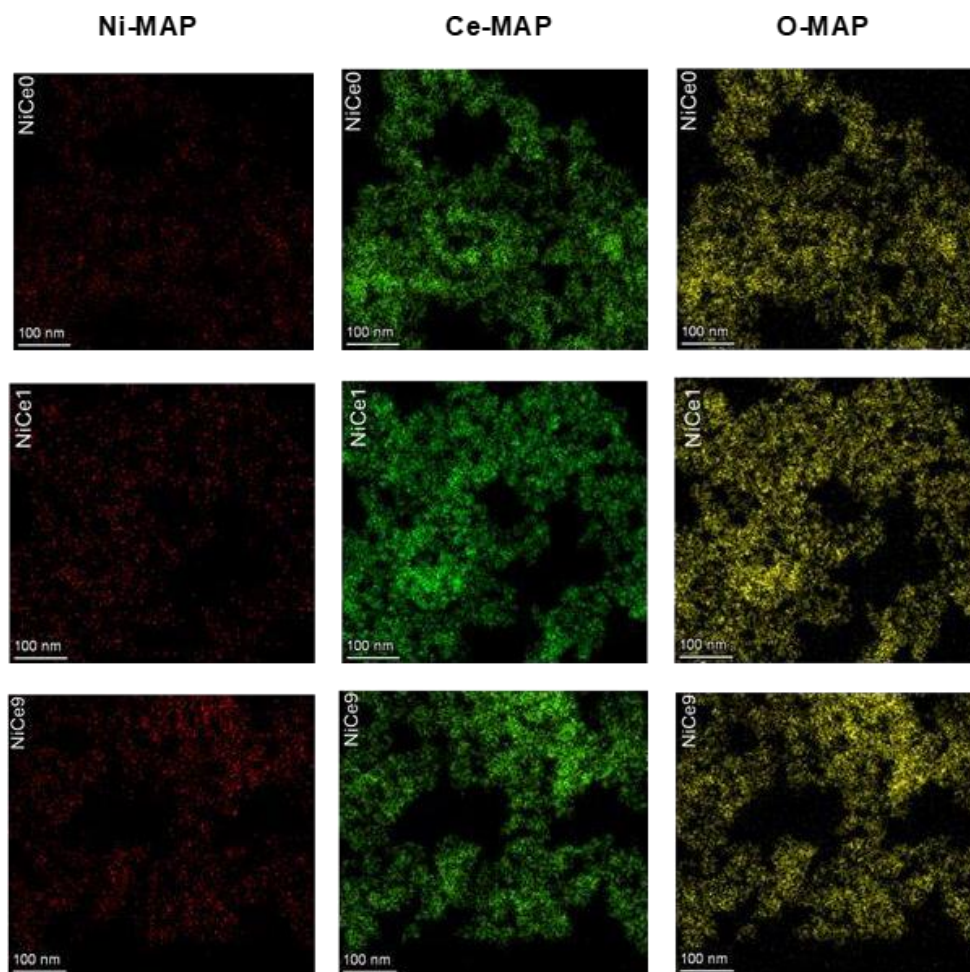


Figura 15. Mapeamento de imagem EDS de Ce, O e Ni para amostras de NiCe0, NiCe4 e NiCe9 após a reação.

5.2 RAMAN OPERANDO

Os espectros Raman *operando* revelam insights importantes sobre as diferenças mecânicas entre os catalisadores (Fig. 16a e Fig. 16b). Os espectros Raman na região de $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ fornecem evidências claras da evolução estrutural ao longo da série catalítica. O modo F_{2g} simétrico de CeO_2 em $\sim 465\text{ cm}^{-1}$ está presente em todas as amostras, mas seu alargamento e leve deslocamento em NiCe9 indicam aumento da distorção da rede e redução de Ce^{4+} . O aparecimento de uma banda D proeminente induzida por defeito em $\sim 590\text{ cm}^{-1}$, especialmente em NiCe9, confirma a presença de uma alta concentração de vacâncias de oxigênio e sítios Ce^{3+} . Essas características são significativamente menos pronunciadas em NiCe1 e quase ausentes em NiCe0, alinhando-se com sua menor atividade catalítica. Além disso, o surgimento de um ombro em $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ em NiCe9 sugere maior quebra de simetria,

possivelmente associada a ligações Ni-O-Ce ou domínios CeO₂ altamente distorcidos. Essas assinaturas espectroscópicas corroboram a conclusão de que NiCe9 fornece uma superfície altamente defeituosa e redox-ativa que facilita a ativação e a hidrogenação de CO₂ pela via do formiato. Esse ambiente rico em defeitos aumenta a adsorção e a ativação de CO₂, [102,103] favorecendo a via do formiato e promovendo a hidrogenação completa em CH₄ [104]. Por outro lado, NiCe1 exibe uma banda D moderada e uma banda forte em ~1560 cm⁻¹, associadas ao CO adsorvido, correlacionando-se com a maior formação de CO detectada por cromatografia gasosa. As bandas observadas entre 950–1150 cm⁻¹ (regiões laranja-claro e verde-claro) [105] são atribuídas a espécies carbonáticas monodentadas e bidentadas (Fig. 15a), que indicam adsorção inicial de CO₂ na superfície. A região de 1300–1400 cm⁻¹ (verde-escuro) corresponde ao estiramento simétrico do CO₂ do formiato de superfície (HCOO⁻), um intermediário bem conhecido na via do formiato para a metanação de CO₂. A presença de uma banda proeminente em torno de 1560 cm⁻¹ (região cinza) no catalisador NiCe1 é consistente com espécies de CO adsorvidas, sugerindo que este material favorece a via do CO₂, levando à hidrogenação parcial e dessorção de CO₂ em vez da conversão completa em metano. Bandas adicionais entre 1600-1700 cm⁻¹ (azul claro) e 1800- 1900 cm⁻¹ (rosa claro) corroboram a formação de espécies de formiato assimétricas ou intermediários do tipo carbonila, enquanto a região de 2800-3000 cm⁻¹ (amarelo claro) corresponde aos modos de estiramento C-H, indicativos de espécies de metano ou metoxi na superfície. Esses achados correlacionam-se bem com os dados cromatográficos, confirmando que o NiCe9 promove a via do formiato e a formação de CH₄, enquanto o NiCe1 facilita a evolução do CO por meio da hidrogenação incompleta do CO₂.

O esquema mecanístico proposto (Esquema 1) alinha-se com os resultados Raman *operando* e suporta uma via mediada por formiato para a metanação de CO₂. Na etapa inicial (i), a adsorção de CO₂ ocorre em vacâncias de oxigênio próximas aos sítios Ce³⁺, conforme indicado pela forte banda D em ~600 cm⁻¹ e pelo modo F_{2g} alargado observado nos espectros Raman, particularmente para a amostra NiCe9. Concomitantemente, H₂ dissocia-se em nanopartículas Ni⁰, uma etapa inferida a partir da atividade catalítica. Na etapa (ii), a formação de espécies HCOO⁻ é suportada pela presença de modos vibracionais entre 1300–1600 cm⁻¹ nos espectros Raman *operando*, que são característicos de modos de estiramento de COO⁻ simétricos e

assimétricos. As etapas sucessivas de hidrogenação ilustradas nos quadros (iii) a (v), culminando na liberação de CH_4 , são corroboradas pelo aparecimento de bandas de estiramento C–H entre $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, observadas exclusivamente no catalisador mais ativo (NiCe9). A etapa (vi) ilustra a regeneração da vacância de oxigênio por meio da dessorção de H_2O , completando o ciclo catalítico. A ausência ou baixa intensidade dessas bandas relacionadas a intermediários em amostras menos ativas (por exemplo, NiCe1) corrobora a ideia de que a presença de vacâncias de oxigênio bem distribuídas e uma interface Ni– CeO_2 robusta são determinantes para permitir a via completa de hidrogenação para metano. Portanto, o mecanismo reforça visualmente a evidência vibracional e confirma a operação de uma rota de formiato orientada por redox em condições reais de reação.

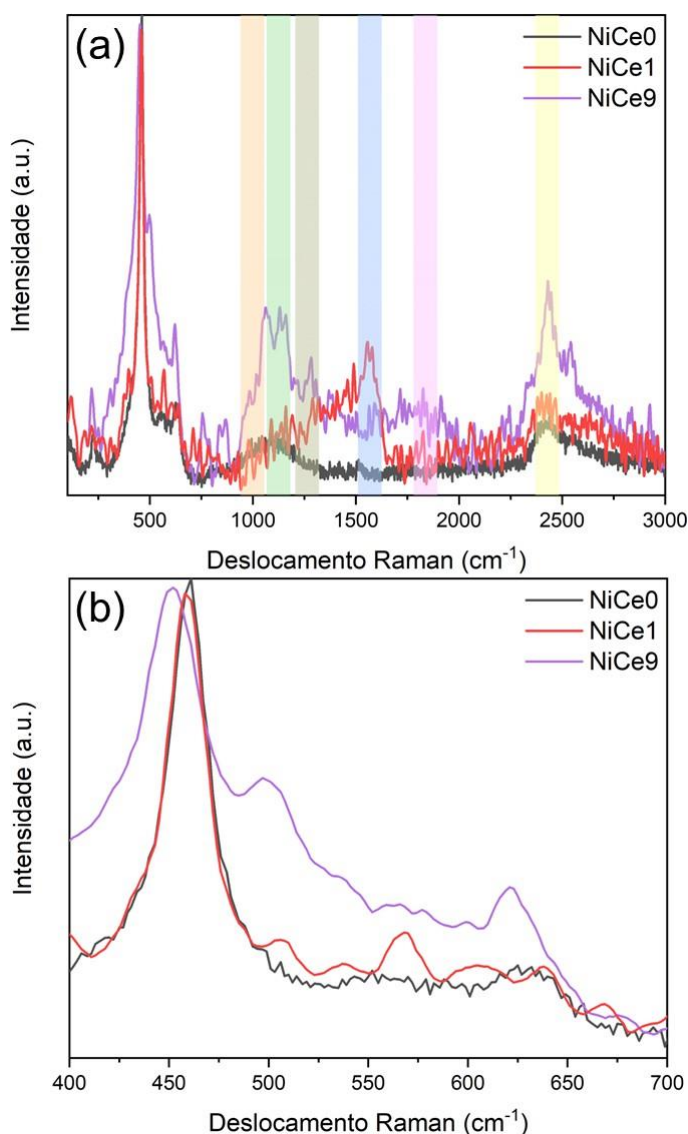
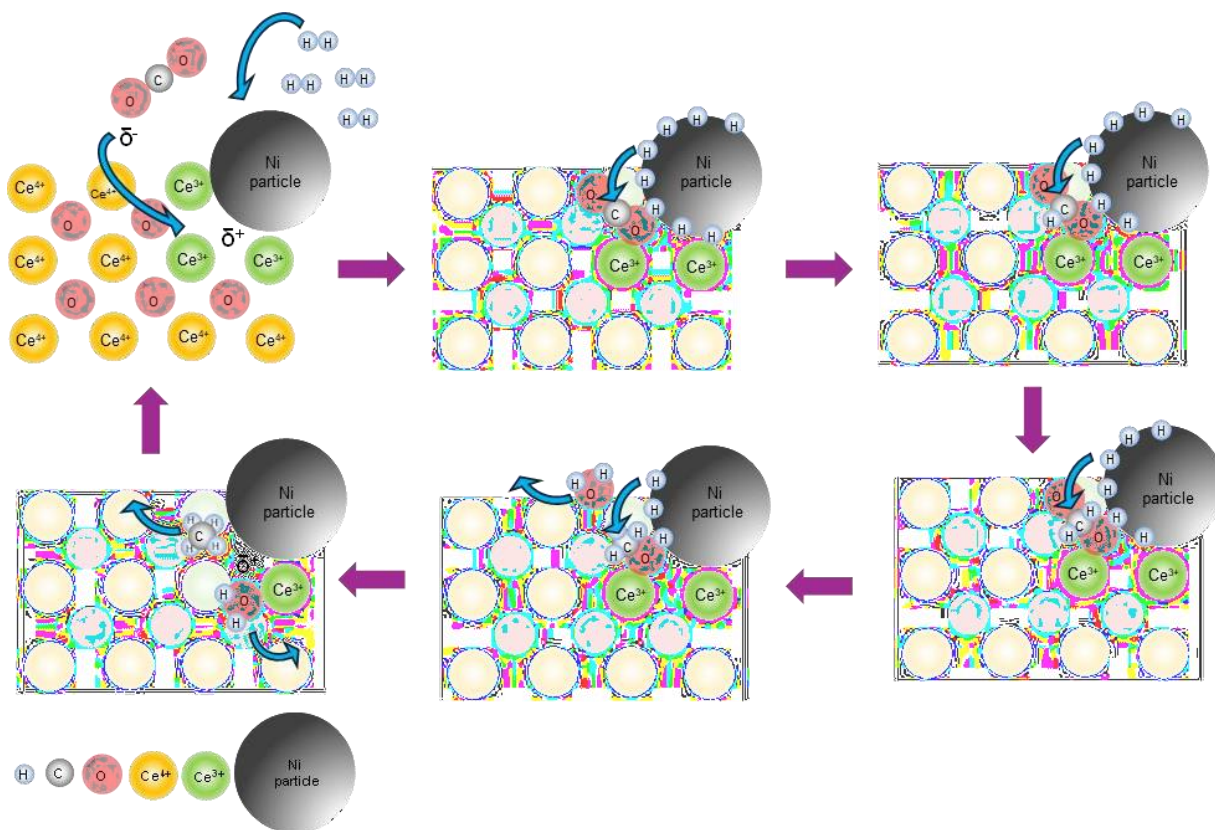


Figura 16. (a) Espectros Raman *operando* de catalisadores NiCe0, NiCe1 e NiCe9 após 1 h em operação sob condições de metanação de CO_2 . (b) Visão expandida da região de $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$,

destacando as características estruturais da rede CeO_2 e bandas relacionadas a defeitos para as mesmas amostras.



Esquema 1. Mecanismo de reação proposto para metanação de CO_2 sobre catalisadores de NiCeO_2 através da via do formiato. (i) O CO_2 é adsorvido em sítios de vacância de oxigênio (δ^+) adjacentes ao Ce^{3+} , enquanto o H_2 se dissocia sobre o Ni metálico. (ii) Formação de espécies de formiato de superfície (HCOO^*) estabilizadas por ambientes $\text{Ce}^{3+}-\text{O}$. (iii–iv) Hidrogenação gradual de HCOO^* para produzir intermediários CH_3O^* . (v) Liberação de CH_4 como produto final. (vi) A formação e a dessorção de água regeneram a vacância de oxigênio, completando o ciclo catalítico. Esta via é suportada pela espectroscopia Raman operando, com bandas relacionadas ao formiato ($1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), vibrações de estiramento C–H ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) e característica estrutural do CeO_2 ($\sim 465\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 600\text{ cm}^{-1}$) observadas durante a reação.

6. CONCLUSÃO

Em comparação a catalisadores convencionais reportados na literatura, que tipicamente requerem tempos de reação mais longos e apresentam conversões de CO_2 e seletividades a CH_4 inferiores, os sistemas Ni/CeO_2 sintetizados via sonocoprecipitação mostram desempenho superior. Nossos resultados com conversão quase completa em apenas 1,5 h e sua alta seletividade durante todo o experimento demonstram não só a vantagem dessa rota de síntese para o ajuste fino da estrutura e das vacâncias de oxigênio, mas também a competitividade de catalisadores pelo método de sonocoprecipitação de Ni/CeO_2 frente a sistemas baseados em outros metais, validando seu potencial para aplicações práticas na

conversão sustentável de CO₂. A espectroscopia Raman revelou um aumento significativo na razão ID₂/IF_{2g} em amostras com maior tempo de exposição à irradiação, especialmente em NiCe9, sugerindo uma alta densidade de vacâncias de oxigênio. Além disso, o Raman *operando* evidenciou muito mais defeitos estruturais em NiCe9 do que em NiCe0 e NiCe1, confirmando as modificações estruturais anteriores induzidas pela maior exposição ao ultrassom. Esses dados foram corroborados por XPS, que indicou um aumento significativo na proporção de Ce³⁺ (até 79% em NiCe4), evidenciando uma superfície mais redutível e rica em defeitos. Complementando essas observações, a análise de H₂-TPR mostrou que as amostras de NiCe4 e NiCe9 apresentaram maior redutibilidade, com a redução de NiO ocorrendo em temperaturas mais baixas. No teste catalítico, os catalisadores preparados com maior tempo de exposição ultrassônica demonstraram desempenho superior. A amostra de NiCe9 atingiu quase 100% de conversão de CO₂ em apenas 1,5 hora de reação e manteve essa atividade até o final do experimento, com alta seletividade para CH₄. A alta presença de Ce³⁺ e o aumento do tamanho dos poros nessas amostras favoreceram a ativação do CO₂ e sua completa hidrogenação. Esses resultados demonstram que o controle das condições de irradiação ultrassônica permite otimizar a estrutura, a dispersão metálica e a densidade de vacância, resultando em catalisadores altamente eficientes e seletivos para aplicações em tecnologias de conversão de CO₂.

7. ETAPAS FUTURAS

Artigo submetido com o título “Sonochemical Engineering of Ni-Ce-O Interfaces and Oxygen Vacancy Density for CO₂ Methanation”, de Marcela Lucas, Paulo Lisboa Filho e Luiz Possato, na revista *The Journal of Physical Chemistry*, e encontra-se com editor associado designado. Para enriquecer o projeto, poderiam ser conduzidos testes de longa duração sob diferentes condições de temperatura, pressão e razão H₂/ CO₂, com o objetivo de avaliar a estabilidade do catalisador Ni/CeO₂ e investigar estratégias de regeneração após deposição de coque ou sinterização. Ademais, poderia-se otimizar a síntese ajustando a fração de Ni e o tempo de exposição a irradiação ultrassônica durante a coprecipitação para aumentar a formação de vacâncias de oxigênio e melhorar a dispersão das partículas de níquel. Por fim, a

aplicação de caracterização *in situ* e *operando* por meio de técnicas como DRIFTS e XANES/EXAFS em condições de reação poderia permitir o monitoramento em tempo real do estado químico dos sítios de Ni e Ce, facilitando a correlação entre alterações estruturais e eletrônicas e o desempenho catalítico em termos de conversão de CO₂ e seletividade para CH₄.

8. REFERÊNCIAS

- 1- Sala, OE; Stuart, F; Armesto, J; et al. Global biodiversity scenarios for the year 2100. *Science*. 2000; 287 :1770-1774
- 2- Mazdiasni, O. · AghaKouchak, A. Substantial increase in simultaneous droughts and heat waves in the United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2015; 112 :11484- 11489
- 3- A. George , B. Shen , M. Craven , Y. Wang , D. Kang , C. Wu , et al. A review of non- thermal plasma technology: a new solution for CO₂ conversion and utilization. *Renew Sustain Energy Rev* , 135 (2021), p. 109702 , 10.1016/j.rser.2020.109702.
- 4-F. Ideris, A. H. Shamsuddin , S. Nomanbhay , F. Kusumo , A. S. Silitonga , M. Y. Ong, et al. Optimization of ultrasound-assisted oil extraction from *Canarium odontophyllum* kernel as a novel feedstock for biodiesel. *J Cleaner Prod* , 288 (2021), p. 125563 , 10.1016/j.jclepro.2020.125563.
- 5- Z. Mohd Mokhta , M. Y. Ong , B. Salman , S. Nomanbhay , S. F. Salleh , K. W. Chew , et al. Simulation studies on microwave-assisted pyrolysis of biomass for bioenergy production with special attention to waveguide number and location. *Energy*. 190 (2020), p. 116474 , 10.1016/j.energy.2019.116474
- 6- D. Antolini , S. S. Ail , F. Patuzzi , M. Grigante , M. Baratieri Experimental investigations of air-CO₂ biomass gasification in a reverse downdraft gasifier. *Fuel* , 253 (October) (2019) , pp. 1473 – 1481 , 10.1016/j.fuel.2019.05.116.
- 7- DS Alqarni et al., “MIL140C-derived Ru-zirconia catalyst for carbon dioxide to methane conversion,” *Catalysis Today*, no. May, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.080.
- 8- M. Biset-Peiro, J. Guilera, T. Zhang, J. Arbiol, and T. Andreu, “On the role of ceria in the Ni-Al₂O₃ catalyst for CO₂ plasma methanation”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 575, no. December 2018, pp. 1–2.
- 9- U.S. EPAs Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-

2022.

10- W. Elder, National Park Service, 2019.

11- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization. Geneva, p. 300, 2021b. (ISBN 978- 92-4-003422- 8).

12- Wan Yang, Kaizhu Chang, Meng Yang, Xueshuang Yan, Shiju Yang, Yongjun Liu, Guowei Wang, Futing Xia, Huimin Wang, Qiulin Zhang, Facilitating CO₂ methanation over oxygen vacancy-rich Ni/CeO₂: Insights into the synergistic effect between oxygen vacancy and metal-support interaction, Chemical Engineering Journal, Volume 499, 2024, 156493, ISSN 1385-8947,

13- Yingting Liu, Danyang Li, Han Zhao, Chunliang Wang, Yang Xu, Luyao Li, Zhiqiang Li, Hua Wang, Kongzhai Li, Boosting CO₂ methanation activity by tuning Ni crystal plane and oxygen vacancy in Ni/CeO₂ catalyst, Chemical Engineering Journal, Volume 494, 2024, 153004.

14- PG Jessop , F. Joó , C.-C. Tai. Coord. Química Rev. , 248 (2004) , pp. 2425 – 2442

15- WM Budzianowski. Energia , 41 (2012) , pp. 280 – 297

16- Al Paksoy , BS Caglayan , AE Aksoylu. An in situ FTIR-DRIFTS study on CDRM over Co–Ce/ZrO₂: active surfaces and mechanistic characteristics. Int Hydrogen Energy , 45 (23) (2020) , pp. 12822 - 12834 , 10.1016/j.ijhydene.2020.03.012.

17- IU Din, MS Shaharun, MA Alotaibi, Al Alharthi, A. Naeem. Recent developments in heterogeneous catalytic reduction of CO₂ to methanol. CO₂ Util, 34 (2019), pp. 20–33, 10.1016/j.jcou.2019.05.036. 17- W. L. Zhen, F. Gao e B. Tian. Et al. 348 (2017), pp. 200 – 211.

18- Miao, B.; Ma, S.S.K.; Wang, X.; Su, H.; Chan, S.H. Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. Catal. Sci. & Tech. 2016 , 6 , 4048–4058.

19- F. Balikci , C. Guldur. Characterization and CO oxidation activity studies of CoTurk- based catalysts. J Chem , 31 (2007) , pp. 465 – 471

20- S. Dey , G. C. Dhal , D. Mohan , R. Prasad. Complete oxidation of CO at low temperature over various manganese oxide catalysts. Atmos Pollution Res , 9 (2018) , pp. 755 – 763

21- M. Stancheva , S. Manev , D. Lazarov , M. Mitov. Catalytic activity of

- amorphous nickel-based alloys for oxidation of hydrogen and carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General* , 135 (1996) , pp. 19 – 24
- 22- M. A. Aziz , A. A. Jalil , S. Triwahyono , A. Ahmad. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future perspectives. *Green Chemistry* , 17 (2015) , pp. 2647 – 2663
- 23- Abasaeed AE, Sofiu ML, Acharya K, Osman AI, Fakeeha AH, Al-Otaibi RL, Ibrahim AA, Al-Awadi AS, Bayahia H, Al-Zahrani SA, Kumar R, Al-Fatesh AS (2023) *Energy Sci Eng* 11 :1436–1450
- 24- Gucci L, Erdoheyl A (2012) *Catalysis for alternative energy*. Springer-Verlag, New York
- 25- A. Muhammad , M. Tahir , S. S. Al-Shahrani , A. Mahmood Ali , S. U. Rather. Template-free synthesis of lanthanum-mediated graphitic carbon nitride nanotubes (La/g-CNT) for selective photocatalytic CO₂ reduction via dry methane reforming (DRM) in fuels. *Surf. Science Application* , 504 (2020) , p. 144177 , 10.1016/j.apsusc.2019.144177
- 26- Montini et al., 2016T. Montini , M. Melchionna , M. Monai , P. Fornasiero. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂ -based materials. *Chemistry Rev.* , 116 (10) (2016) , pp. 5987 - 6041 , 10.1021/acs.chemrev.5b00603
- 27- Naghavi et al., 2017SS Naghavi , AA Emery , HA Hansen , F. Zhou , V. Ozolins, C. Wolverton. Giant on-site electron entropy improves ceria's water-splitting performance. *National Commun.* , 8 (1) (2017) , 10.1038/s41467-017-00381-2
- 28- W. Zhao , Q. Dong , C. Sun , D. Xia , H. Huang , G. Yang , G. Wang , D. Y. C. Leung. A novel Au/gC₃N₄ nanosheets/hollow CeO₂ nanospheres plasmonic heterojunction photocatalyst for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium and oxidation of oxytetracycline hydrochloride. *Chem. Eng. J.* , 409 (2021) , p. 128185 , 10.1016/j.cej.2020.128185
- 29- R.-P. Ye , Q. Li , W. Gong , et al., “ High performance of nanostructured Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation ,” *Applied Catalysis, B: Environmental* 268 (2020): 118474
- 30- Lercher JA, Bitter JH, Hally W, Niessen W, Seshan K. *Stud. Surfing. Science. Catalan.* 1996, 101, 463–472.
- 31- Wang S, Lu GQ. *Energy Fuels* 1998, 12, 248–463.
- 32- Roh HS, Jun KW, Baek SC, Park SE. *Catalan.* 2002, 81, 147–151.33-Yokota S, Okumura K, Niwa M. *Catal. Vamos.* 2002, 84, 131–134.

- 33- Hou Z, Yokota O, Tanaka T, Yashima T. Catal. Lett. 2003, 87, 37–42.
- 34- M.-J. Kim , J.-R. Youn , H. J. Kim , M. W. Seo , D. Lee , KS Go , KB Lee , SG Jeon. Effect of surface properties controlled by Ce addition on CO₂ methanation over Ni/Ce/Al₂O₃ catalyst. Int. J. Hydrog. Energy , 45 (2020), p. 24599 , 10.1016/j.ijhydene.2020.06.144
- 35- TOPSOE, Haldor. *MCR-2 Metanation Catalyst – Product Data Sheet*. Lyngby: Haldor Topsoe A/S, 2024.
- 36- GUNUGUNURI, Krishna; ROBERTS, Charles Alexander; PECK, Torin C. *Catalytic composition for NO_x decomposition*. U.S. Patent No. 10 071 367 B2, concedida em 11 set. 2018. Depositada em 25 maio 2017. Cessionário: Toyota Motor Engineering & Manufacturing North America, Inc., Plano (TX), EUA.
- 37- SR Gurkivich , JB Blum. Ferroelétricos , 62 (1985) , p. 189
- 38- K. Liu, X. Xu, J. Xu, X. Fang, L. Liu, and X. Wang, “The distributions of alkaline earth metal oxides and their promotional effects on Ni/CeO₂ for CO₂ methanation,” Journal of CO₂ Utilization 38 (2020): 113–124.
- 39- K. Liu , Y. Liao , P. Wang , et al., “ Lattice capacity-dependent activity for CO₂ methanation: elaboration of Ni/CeO₂ catalysts with exceptional low- temperature performance ”, Nanoscale 16 (2024): 11096 – 11108 .
- 40- Niederberger M. and Pinna N., Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application (Engineering Materials and Processes), 2009, Springer, Berlin, Germany.
- 41- Liao Y., Xu Y., and Chan Y., Semiconductor nanocrystals in sol-gel derived arrays, Physical Chemistry Chemical Physics. (2013) 15, no. 33, 13704,
- 42- Adam F., Chew T. S., and Andas J., A simple template-free sol–gel synthesis of spherical nanosilica from agricultural biomass, Journal of Sol-Gel Science and Technology. (2011) 59, no. 3, 580–583,
- 43- Gupta S. and Tripathi M., A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles via solution route, Open Chemistry. (2012) 10, no. 2, 279–294
- 44- Shinde SS and Rajpure KY, Fast-response ultraviolet Ga-doped ZnO-based photoconductive detector, Materials Research Bulletin. (2011) 46, no. 10, 1734–1737
- 45- Ullah R. and Dutta J., Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese- doped ZnO nanoparticles, Journal of Hazardous Materials. (2008) 156, no. 1–3, 194–200

- 46- Morey, G. W.; Niggli, P. The hydrothermal formation of silicates, a review. *J. Am. Chem. Soc.* 1913 , 35 , 1086–1130.
- 47- Yoshimura, M.; Suda, H. Hydrothermal processing of hydroxyapatite: past, present and future. In *Hydroxyapatite and related compounds*; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, USA, 1994; pp. 45–72.
- 48- Xiong, H. ; Pham, H. N. ; Datye, A. K. Hydrothermally stable heterogeneous catalysts for biorenewables conversion. *Green Chem.* 2014, 16 (11), 4627–4643, DOI: 10.1039/C4GC01152J
- 49- Matthiesen, J. ; Hoff, T. ; Liu, C. ; Poeschel, C. ; Rao, R. ; Tessonier, J. P. Functional carbons and carbon nanohybrids for the catalytic conversion of biomass into renewable chemicals in the condensed phase . *Chinese Journal of Catalysis* 2014 , 35 (6) , 842 – 855 , DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60122-4
- 50- Lange, J.-P. Renewable feedstocks: the catalyst deactivation problem and its mitigation . *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015 , 54 (45) , 13186–13197 , DOI: 10.1002/anie.201503595
- 51- Okuhara, T. Water-tolerant solid acid catalysts . *Chem. Rev.* 2002 , 102 (10) , 3641– 3665 , DOI: 10.1021/cr0103569
- 52- KS Suslick, *Science Am.* (1989) 80.
- 53- S. Dehghani , M. Haghighi. Sonosulfated zirconia nanocatalyst supported on MCM- 41 for biodiesel production from sunflower oil: influence of ultrasonic irradiation power on catalytic properties and performance- *Ultrasonography. Sonochem.* , 35 (Part A) (2017) , pp..
- 54- M. Maleki , M. Haghighi. Sonodispersion of CuS-CdS on TiO₂ in a one-pot hydrothermal reactor as a visible-light-driven nanostructured photocatalyst. *J. Mol. Catalan. R: Chemistry.* , 424 (2016) , pp. 119–122.
- 55- KS Suslick , GJ Price. Applications of ultrasound in materials chemistry. *Yearbook Rev. Mater. Sci.* , 29 (1999) , pp. 295 – 32656- A. Henglein , C. Kormann. *Int. J. Radiat. Biol.* , 48 (1985) , pág. 251
- 56- G. Cravotto , E. Borretto , M. Oliverio , A. Procópio , A. Penoni Reações orgânicas em água ou sistemas aquosos bifásicos sob condições sonoquímicas. Uma revisão sobre efeitos catalíticos
- 57- Catalão. *Comum.* , 63 (2015) , pp .
- 58- P. Cintas , JL Luche. *J. Green Chem.* (1999) , pág. 115
- 59- Bendieb Aberkane, A.; Yeste, MP; Djazi, F.; Cauqui, M.Á. Metanação de

CO sobre catalisadores de óxido misto de NiO-CeO₂ preparados por um método de coprecipitação modificado: efeito do pH da preparação no desempenho catalítico. *Nanomaterials* 2022, 12 , 2627.

60- Payan Margan, Mohammad Haghigh; et al., (2018) *Ult.Sonoquímica*, 40,332- 332

61- H.M. Rietveld. (1969). A profile refining method for nuclear and magnetic structures. *Crystallillogist.*, 2 pp. 65-71, 10.1107 / S0021889869006558.

62- L. Lutterotti, S. Matthies, H.R. Wenk. (1999). MAUD: a user-friendly Java program for Material Analysis Using Diffraction, Univ. Di Trento, Univ., Califórnia, Berkeley. 21. 14–15. 10.1016/j.bmcl.2007.03.093.

63- B.C. Meyer, T.C.R. Rocha, S.A.L. Luiz, A. Clarindo Pinto, H. Westfahl, Simulation and optimization of the Sirius IPE soft x-ray beamline, in: 2017.

64- N. Fairley, Casa XPS, CasaXPS (2016).

65- S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.

66- E. P. Barrett, L. G. Joyner e P. P. Halenda. (1951). Vol: Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Calculations of Nitrogen Isotherms, 373. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373-380.

67- Martins, Leandro, Laura L. Silva and Luiz G. Possato. (2024): "GOOD PRACTICES AND MISTAKES IN MEASURING CATALYTIC ACTIVITY OF MATERIALS IN THERMOCATALYSIS." *Química Nova* 47.2. e-20230099.

68- MRB Pirshahid , SM Alavi , M. Rezaei , E. Akbari , M. Varbar , K. Khosravi. Novel highly efficient Ni-based mesoporous alumina-silica catalysts for dry reforming of methane: influence of nickel loading. *J. Institute of Energy*, 110 (2023).

69- E. Spanier, R. D. Robinson and F. Zhang et al. (2001). Size-dependent properties of CeO₂-y nanoparticles studied by Raman scattering *Phys. Rev B* , 64 Article 245407 , 10.1103/RevFísicaB.64.245407

70- P. Liu, Z. Wu e AV Abramova et al. (2021) *Ultrassom. Sonochem.* 74, 105566.

71- A. Philipp, W. Lauterborn. (1997) pp. 223–227. Damage to solid surfaces by single- laser-produced cavitation bubbles. *Acta Acust Unidad Ac* , 83 (1997) , pp. 223–227.

72- Balzar D. X-Ray Diffraction Line Broadening: Modeling and Applications to High-Tc Superconductors. *J Res Natl Inst Stand Technol.* 1993 May- Jun;98(3):321-

353.

73- PJ Withers , HKDH Bhadeshia. Residual stress. Part 1 – measurement techniques. Mater. Sci. Tech., 17 (4) (2001) , pp. 355 - 365

74- M. N. Akhtar, M. Babar, S. Qamar, Z. Ur Rehman and M. A. Khan, "Rietveld structural refinement and magnetic characteristics of prasadmium (Pr)-doped nanocrystalline spinel ferrites", Ceramics International, vol. 45, no. 8, pp. 10187-10195, 2019.

75- A. Abidin, N. Ahmad, M. N. Akhtar, M. Shahid Nazir, and M. Hussain, "Evaluations of Thermal, Structural, Microstructural and Magnetic Properties of $\text{CuO} \cdot 5\text{CoO} \cdot 5\text{Bi} \cdot \text{Fe}_2\text{-xO}_4$ Spinel Nanoferrites", Journal of Electronic Materials, vol. 49, no. 1, pp. 807–818, 2020.

76- S. Dehghani, M. Haghighi. (2017). Sonosulfated zirconia nanocatalyst supported on MCM-41 for biodiesel production from sunflower oil: influence of ultrasonic irradiation power on catalytic properties and performance. Ultrasonic. Sonochem., 35 (Part A), pp.

77- Schilling C, Hofmann A and Hess C. et al. (2017). Raman spectra of polycrystalline CeO_2 : A density functional theory study. J Phys Chem C. 121(38):20834–49.

78- Z. Wu , M. Li , J. Howe , H. M. Meyer III , S. H. Overbury. Probing defect sites in CeO_2 nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O_2 adsorption. Langmuir , 26 (2010) , pp. 16595 - 16606

79- S. Agarwal , X. Zhu , EJM Hensen , BL Mojet , L. Lefferts. Surface dependence of defect chemistry of nanostructured ceria. J. Physical Chemistry C, 119 (2015), pp. 12423- 12433

80- Prasad N, Veillon F and Prellier W. (2021). Raman spectroscopic and magnetic properties of europium-doped nickel oxide nanoparticles prepared by microwave- assisted hydrothermal method. J Alloys Compd.;858:157639.

81- Loidant S. (2020). Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria- based catalysts. Catal Today.

82- M. Kourtelesis , TS Moraes , LV Mattos , DK Niakolas , FB Noronha , X. Verykios. Effects of support morphology on the performance of Pt/CeO_2 catalysts for low- temperature steam reforming of ethanol. Appl. Catal. B , 284 (2021) , Article 119757

83- W. Liao , M. Yue , J. Chen , Z. Wang , J. Ding , Y. Xu , Y. Bai , X. Liu , A.

Jia , W. Huang , Z. Zhang. Decoupling of interfacial catalysis of CeO₂ -supported Rh catalysts tuned by CeO₂ morphology and Rh particle size in CO₂ hydrogenation. ACS Catalogue, 13 (2023) , pp. 5767 - 5779

84- Loridant S. (2020). Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria- based catalysts. Catal today.

85- Z. Hao, J. Shen and S. Lin. et al. (2021). Decoupling the effect of Ni particle size and surface oxygen deficiencies on CO₂ methanation over ceria-supported Ni. Appl. Catalan. B, 286, Article 119922, 10.1016/j.apcatb.2021.119922

86- Wan Yang , Kaizhu Chang , Meng Yang , Xueshuang Yan , Shiju Yang , Yongjun Liu , Guowei Wang , Futing Xia , Huimin Wang , Qiulin Zhang . Facilitating CO₂ methanation over oxygen vacancy-rich Ni/CeO₂: Insights into the synergistic effect between oxygen vacancy and metal-support interaction. Chemical Engineering Journal. Volume 499, 1 November 2024, 156493

87- Wang ,Yang Chen ,Songshan Zhu ,Di Song ,Tianhao Ai ,Sufang He,Yongming Luo .Ni/CeO₂ catalysts for steam reforming of glycerol: effect of calcination modes on catalytic performance. International Journal of Hydrogen Energy. Volume 65, May 2, 2024, Pages 804-816

88- E. Bêche, P. Charvin and D. Perarnau. et al (2008). Investigation of cerium oxides and mixed cerium oxides (Ce_x Ti_y O_z) by Ce 3d XPS. Surf. Interface Anal. , 40, pp. 264 - 267 ,10.1002/sia.2686

89- C. Anandan , . P. Bera. (2013) . XPS studies on the interaction of CeO₂ with silicon in magnetron sputtered CeO₂ thin films on Si and Si₃N₄ substrates. Surf. App. Science , 283, pp. 297 - 303 , 10.1016/j.apsusc.2013.06.104

90- Williams MA, (1988) Catalytic activation of carbon dioxide. Washington D.C.: American Chemical Society.104-118.

91- G. Pantaleo , V.La Parola , F. Deganello , P. Calatizzo , R. Bal , AM Venezia.Aplica. Catal. B , 164 (2015) , pp. 135 – 143.

92- Xue L , Zhang C , He H , Teraoka Y . Catalytic decomposition of N₂O over Co₃O₄.spinel catalyst promoted by CeO₂ . Appl Catal B: Environ . 2007 ;75:167—74.

93- H. Wang , X. Chen , S. Gao , Z. Wu , Y. Liu , X. Weng. Deactivation mechanism of Ce/TiO₂ selective catalytic reduction catalysts by loading sodium and calcium salts. Catal. Science and Technology , 3 (2013) , pp. 195–206. 715 – 722

94- T. Zhang , R. Qu , W. Su , J. Li. A novel Ce-Ta mixed oxide catalyst for the

selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. B-Environment Applications Catalogue , 176–177 (2015) pp. 338 – 346.

95- R. Qu, X. Gao, K. Cen, J. Li. Structure–performance relationship of a novel cerium– niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃. B- Environment Applications Catalogue, 142–143 (2013), pp. 290 – 297.

96- Guoqiang Zhang¹, *, Yuan Zhou^{1,2}, Yanlin Yang¹, Tiantian Kong¹. Elucidating the role of the Ce 4+ surface and CeO₂ oxygen vacancies in the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol. *Molecules* 2023, 28 (9), 3785.

97- Matheus S. Assis, Marcela A. Lucas, Valérie Briois, Luiz G. Possato, In situ evaluation of Ni/CeO₂ catalysts synthesized via XAS polymer precursor method for CO₂ reduction, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, Volume 369, 2025, 125144, ISSN 0926-3373.

98- Ian, Z.; Chan, Y. M. and Yu, Y. et al. (2021). Morphological dependence of the catalytic properties of Ni/CeO₂ for CO₂ methanation: A kinetic and mechanism study. *Catal. Today*, 347 , 31–38 , DOI: 10.1016/j.cattod.2018.04.067 16Morphological dependence of the catalytic properties of Ni/CeO₂ for CO₂ methanation: A kinetic and mechanism studyBian, Zhou Feng; Chan, Yi Meng; Yu, Yang; Kawi, Sibudjing*Catalysis Today* (2020), 347 (), 31–38 CODE: CATTEA ; ISSN: 0920-5861 . (Elsevier B.V.)

99- W. Yang, X. Wang, S. Song, H. Zhang, *Chem* 2019, 5, 1743.

100- Y. Pu, Y. Luo, X. Wei, J. Sun, L. Li, W. Zou, L. Dong, *Appl. Catalan. B, Environment* 2019, 254, 580.

101- M. Lekka, R. Offoiach, F. Revelant, L. Fedrizzi. Effect of the plating parameters on the electrodeposition of Ni matrix coatings containing Ti nanoparticles. *Trans. IMF*, 97 (2019), pp. 73-81.

102- RA Caruso et al. Sonochemical formation of colloidal platinum. *Colloid surfing. A physical chemist. Eng. Asp.* (2000).

103- Yang, W.; Wang, X.; Song, S.; Zhang, H. Atomic-Level Understanding of Ni/CeO₂ Catalysts for CO₂ Methanation. *Chem.* 2019, 5, 1743–1755.

104- Pu, Y.; Luo, Y.; Wei, X.; Sun, J.; Li, L.; Zou, W.; Dong, L. Interface-Driven Catalytic Hydrogenation of CO₂ over Ni/CeO₂. *Appl. Catal., B* 2019, 254, 580– 591.

105- Yang, W.; Chang, K.; Yang, M.; Yan, X.; Yang, S.; Liu, Y.; Wang, G.; Xia, F.; Wang, H.; Zhang, Q. Facilitating CO₂ Methanation over Oxygen Vacancy-Rich Ni/CeO₂: Insights into the Synergistic Effect between Oxygen Vacancy and Metal–

Support Interaction. Chem. Eng. J. 2024, 499, 156493.

106- Wang, F.; He, S.; Chen, H.; Wang, B.; Zheng, L.; Wei, M.; Duan, X. Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO₂ Catalyst toward CO₂ Methanation. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138 (19), 6298–6305. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02262>