



Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

Departamento de Engenharia Química - DEQ

O efeito do potássio (K) na formação de CH₄ na reação de reforma a vapor e sua relação com a estrutura da molécula reformada

Alan Rober Taschin

São Carlos, Janeiro de 2022

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
Departamento de Engenharia Química - DEQ

Alan Rober Taschin

O efeito do potássio (K) na formação de CH₄ na reação de reforma a vapor e sua relação com a estrutura da molécula reformada

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: José Maria Corrêa Bueno

São Carlos, Janeiro de 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Alan Rober Taschin, realizada em 29/10/2021.

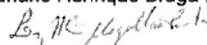
Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)


Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo (UFSCar)

Prof. Dr. Adriano Henrique Braga (Texas Tech)


Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes (UFBA)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir encerrar essa etapa.

A minha família, Mãe, Pai, Agatha, Isadora, Ronaldo, minhas tias, tios, primos e especialmente meus avós os quais perdi durante esse período.

Meu orientador, Professor José Maria, pela paciência, ensinamentos e conselhos durante esses quase 5 anos de doutorado e os 2 anos de mestrado.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Francisco Guilherme durante o estágio do PESCD, Professor João Batista, quem inúmeras vezes se dispôs a ir até o laboratório, e fazer tudo que estava ao seu alcance, a Professora Paula pelas conversas e conselhos, e a Professora Teresa por toda sua disposição nos temas relacionados ao Doutorado Sanduíche.

As amizades que fiz em Toledo e que com certeza vou levar para o resto da vida, Aline, Caroline e Ana Cecília (Mais Você), Renata (preta), Juliana, Gabriele (Xóide), Talita, Maria Elisa, e Dahiane.

Meus amigos de Realeza, Marci, Gresi, Carla, Raquel, Tino, Selma e Cintia.

Aos meus amigos que me receberam em São Carlos quando cheguei, Laís, Paula, Stefanie, alguns que já tinha convívio em Toledo (Ana Cláudia (Preta), Ana Isabela, Bruna e João) e só reforçamos a amizade, e outros que me acolheram como se já me conhecessem há anos.

Aos amigos que fiz no Labcat e especialmente a Hérica, que esteve presente durante todos esses anos, sempre disposta a ajudar.

A todos os amigos que fiz durante esses anos em São Carlos, com certeza minhas maiores conquistas durante o doutorado, Júnia, Chayene, Priscila, Marília, Daniela, Felipe, Luana, Janete, Carol, Paula, Nicholas, Ronaldo, Ediane, Janaína, Juliana Alves, Lorena, Lucas e Gustavo.

Aos técnicos que sempre foram muito solícitos comigo durante todo esse tempo, Oscar, Ademir e Samuel.

Aos alunos do Professor José Maria, que sempre fizeram o máximo para ajudar uns aos outros, Laís, Paula, Adriano, Stefanie, Taynara, Thiago, Tássia, Thaís, Jussara, Breno, Alexandre e André.

O Professor Jean do Departamento de Química da UFSCar, assim como seus alunos, que eram mais que colegas, grandes amigos também, Pedro, Matheus, José Lucas, Nathália e Juliana.

O Luiz Eduardo, que dividiu apartamento comigo durante muito tempo e sempre teve muita paciência comigo durante esse tempo.

A Professora Clélia por toda sua simpatia e permissão por usar seu laboratório sempre que foi necessário. O Professor Alejandro do DQ pela sua pronta disposição em ajudar todas as vezes que foi solicitado.

Aos amigos da República Vegas, Diego, Mato, João, Alef e os agregados Paulão, Jafar, Japonês, Marcão e Bruno pela parceria e amizade em tantas ocasiões.

A Kamilla, uma das pessoas mais especiais que eu conheci em São Carlos.

Aos meus Professores de francês, Mathieu e Nerian, que me ajudaram não somente com a língua, mas também me deram inúmeras dicas que foram extremamente úteis antes da minha viagem para Lille.

Aos amigos que fiz durante o período de Doutorado Sanduíche em Lille na França na *Université de Lille*. O Professor Andrei Khodakov, que aceitou me receber e sempre foi muito gentil quando eu tinha dúvidas. A Deizi, uma irmã que eu fiz durante minha estadia na França, com certeza levarei nossa amizade para o resto da vida. Os italianos que dividi apartamento em Lille, Andrea e Renato. A Sara que me ajudou muito no projeto de hidrogenação do CO₂, a Camila que passou horas me explicando e sugerindo o que eu poderia fazer para me ajudar na minha síntese. O Professor Robert e a Professora Mirella sempre muito gentis e receptivos comigo, Rafaela, Ana, Priscila, Fábio e Jennifer. A Lucille e sua família que me recebeu na casa da sua casa em uma data tão importante que me proporcionou experiências sobre a cultura francesa que levarei para sempre.

Aos meus colegas de trabalho na Viscofan, do departamento de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), Angel, Júlia e Viviane, e colegas próximos que sempre estão dispostos a ajudar, Marcela e Cris.

Aos amigos da República Kana Sutra de Sorocaba, Vinícius, Daniel, Tristan, Fuzel, Mariana e Wesley por todo apoio durante os últimos meses.

Enfim, a todos que de uma forma me ajudaram a chegar até aqui hoje.

RESUMO

Catalisadores de níquel (Ni) foram aplicados na reação de reforma a vapor de compostos orgânicos. O Ni é altamente ativo para quebra de ligações C-C, uma rota em reações de reforma a vapor para geração de hidrogênio (e CO), contudo, também é ativo para hidrogenação de espécies carbonáceas (C, CH_x e C-O) gerando CH₄ como produto final em baixas temperaturas, e então decresce o rendimento de H₂. A consequência dessa reação indesejada está relacionada a ativação do CH₄ e sua conversão, que requer altas temperaturas, e reflete no aumento do custo do processo. A adição de potássio (K) aos catalisadores de níquel suprime a atividade da hidrogenação do CO a CH₄. Nesse trabalho, catalisadores de Ni/MgAl₂O₄ foram promovidos com KNO₃ para atingir diferentes cargas de potássio e foram aplicados na reação de reforma a vapor de etanol (RVE), butanol (RVB) e fenol (RVF). Os catalisadores foram caracterizados por adsorção de nitrogênio, difração de raios-X (DRX), redução a temperatura programada (RTP – H₂), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios-X (XANES). A avaliação catalítica foi realizada no intervalo de 250°C – 650°C com uma razão molar vapor/carbono igual a 13. A adição de K aos catalisadores enfraquece a interação Ni-O, o que causa a aglomeração e aumento do tamanho das nano partículas de Ni. O efeito do potássio na formação do metano está diretamente relacionado a estrutura da molécula reformada, o que determina o tipo de espécie CH_x formada na decomposição dos reagentes. Durante essa etapa, espera-se que, majoritariamente, forme CH no fenol, CH₃ e CH₂ no butanol e CH₃ no etanol. Na presença de K, o metano é suprimido na hidrogenação de CH, é menos expressivo em espécies CH₂ e ausente em espécies CH₃. Os cálculos de DFT na interação dessas espécies CH_x absorvidas no cluster Ni₄ (CH_x-Ni₄), com K, especialmente em KOH, indica que espécies como HOKH_xCNi₄ são estáveis com decaimento de energia em -296.1, -242.4 e -27.7 kJ.mol⁻¹ para espécies CH, CH₂ e CH₃, respectivamente. O aumento no calor de adsorção para espécies CH e CH₂ diminui a atividade de hidrogenação para formação de metano.

Palavras-chave: reforma a vapor, fenol, etanol, potássio, níquel, formação de metano;

ABSTRACT

Nickel (Ni) catalysts were applied in the steam reforming reaction of organic compounds. Ni is highly active for breaking C-C bonds, a route in steam reforming reactions to generate hydrogen (and CO), however it is also active for hydrogenating carbonaceous species (C, CH_x and CO) to generate CH₄ as a final product at low temperatures, and then the H₂ yield decreases. The consequence of this unwanted reaction is related to the activation of CH₄ and its conversion, which requires high temperatures, and reflects an increase in the process cost. The addition of potassium (K) to nickel catalysts suppresses the hydrogenation activity of CO to CH₄. In this work, Ni/MgAl₂O₄ catalysts were promoted with KNO₃ to reach different potassium loads and were applied in the steam reforming reaction of ethanol (SRE), butanol (SRB) and phenol (SRPh). The catalysts were characterized by nitrogen adsorption, in situ X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR-H₂), transmission electronic microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XANES). The catalytic evaluation was carried out in the range of 250°C - 650°C with a vapor/carbon molar ratio equal to 13. The addition of K to the catalysts weakens the Ni-O interaction, which causes agglomeration and increases the Ni nano particles size. The effect of potassium on methane formation is directly related to the structure of the reformed molecule, which determines the type of CH_x species formed in the decomposition of reagents. During this step, it is expected to form CH in phenol, CH₃ and CH₂ in butanol and CH₃ in ethanol. In K presence, methane is suppressed in CH hydrogenation, it is less expressive in CH₂ species and absent in CH₃ species. DFT calculations on the interaction of these absorbed CH_x species in the Ni₄ cluster (CH_x-Ni₄) with K, especially in KOH, indicates that species such as HOKHxCNi₄ are stable with energy decay at -296.1, -242.4 and -27.7 kJ.mol⁻¹ for CH, CH₂ and CH₃ species, respectively. The increase in adsorption heat for CH and CH₂ species decreases the hydrogenation activity for methane formation.

Keywords: steam reforming, phenol, ethanol, potassium, nickel, methane formation;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3. OBJETIVOS.....	21
4. METODOLOGIA	22
4.1. Síntese dos Catalisadores	22
4.1.1. Síntese Sol-Gel ($MgAl_2O_4$).....	22
4.1.2. Preparação dos catalisadores de $Ni/MgAl_2O_4$	22
4.1.3. Preparação dos catalisadores $Ni/MgAl_2O_4$ promovidos por potássio (K)	23
4.2. Caracterizações	24
4.2.1. Fisissorção de Nitrogênio	24
4.2.2. Difração de Raios – X.....	24
4.2.3. Redução a temperatura programada (RTP – H_2)	25
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	25
4.2.5. Temperature-Resolved XANES.....	26
4.2.6. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X.....	26
4.3. Ensaio Catalítico.....	27
4.4. Cálculos Teóricos.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
5.1. Propriedades Texturais	30
5.2. Difração de Raios-X	30
5.3. Redução a Temperatura Programada (RTP – H_2)	35
5.4. Temperature Resolved XANES.....	37
5.5. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X	38
5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	41
5.7. Ensaio Catalítico.....	45
5.7.1. Performance dos catalisadores de níquel promovidos com potássio na reforma a vapor do fenol.....	45
5.7.2. Performance dos catalisadores de níquel promovidos com potássio na reforma a vapor do etanol.....	49
5.7.3. Performance dos catalisadores de níquel promovidos com potássio na reforma a vapor do butanol.....	52
5.7.4. Hidrogenação de CO e efeito do potássio (K)	54
5.7.5. Efeito do potássio na hidrogenação do CH_2 e CH_3	55
6. CÁLCULOS TEÓRICOS.....	56

7. CONCLUSÕES.....	59
--------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Padrões de difração de raios-X das amostras sintetizadas a) frescas medidas a temperatura ambiente e b) reduzidas com fluxo de H ₂ durante 1 hora a 750°C. Linhas tracejadas: Padrão de DRX (a) NiO (JCPDS 73-1523) e (b) Ni ⁰ (PDF 01-171-4655)	31
Figura 2 - Padrões de difração de raios-x dos perfis de redução dos catalisadores durante a etapa de redução a 750°C durante 1 hora a) 8Ni, b) 0.5K8Ni e c) 5K8Ni.	34
Figura 3 - Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores 8Ni, 0.5K8Ni, 1K8N, 2.5K8Ni e 5K8Ni	37
Figura 4 - Distribuição das espécies de níquel (NiO e Ni ⁰) calculadas através dos espectros da de XANES da redução com H ₂ dos catalisadores a) 8Ni, b) 0.5K8Ni e c) 5K8Ni.....	37
Figura 5 - Espectros de XPS dos catalisadores a)8Ni e b) 5K8Ni calcinados (esquerda) e reduzidos (direita) na região 2p do Ni	40
Figura 6 - Espectros de XPS dos catalisador 5K8Ni calcinado (a) e reduzido (b) na região K 2p _{3/2}	40
Figura 7 - Imagens de TEM e histogramas correspondentes dos catalisadores reduzidos a 750°C com H ₂ (a) e (d) 8Ni; (b) e (e) 0.5K8Ni e (c) e (f) 5K8Ni.....	42
Figura 8 - Imagens de STEM-HAADF da amostra 8Ni (a) imagens coloridas mixadas de Ni (vermelho) and Al (verde) (b) e análise elementar de EDS de Ni (vermelho) (c) e O (amarelo)(d); Imagens de STEM-HAADF da amostra 5K8Ni (e) imagens coloridas mixadas de Ni (vermelho), Mg (azul) e K (verde) (f) e análise elementar de EDS de Ni (g) e K (h).	44
Figura 9 - Conversão e distribuição de produtos formados durante a reação de reforma a vapor do fenol. W = 0.12 g. Redução a 750°C durante 1 hora. Razão vapor/carbono (V/C) = 13.6. a) Fenol/H ₂ O/He = 0.20/16.28/83.52% b) - d) Fenol/H ₂ O/H ₂ /He = 0.20/16.28/29.23/54.29%	46
Figura 10 - Conversão e distribuição dos produtos formados durante a reforma a vapor do etanol. W=0.12 g. Redução a 750°C durante 1 hora. S/C=12.8. Composição a) - b) Etanol/H ₂ O/He = 0.27/7.07/92.65%, c) - d) Etanol/H ₂ O/H ₂ /He =0.21/5.40/23.59/70.79%	50
Figura 11 - Conversão e distribuição de produtos formados durante a reforma a vapor do butanol. W= 0.12 g. Redução a 750°C durante 1 hora. S/C=13.3. Composição: a) – b) Butanol/H ₂ O/He = 0.04/2.52/97.43%, c) - d) Butanol/H ₂ O/H ₂ /He = 0.04/2.52/24.35/72.91%.....	52

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Representação da reação de reforma a vapor do fenol (RVF) em função da temperatura sobre níquel metálico com e sem a presença de potássio (K)	49
Esquema 2 - Representação da reforma a vapor do etanol (RVE) em função da temperatura no níquel metálico	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores metálicos mássicos nominais dos catalisadores de Ni suportados em $MgAl_2O_4$ promovidos com potássio (K).....	23
Tabela 2 - Propriedades estruturais dos catalisadores de níquel suportados em aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) promovidos com potássio.....	30
Tabela 3 - Tamanho de partícula a partir da Equação de Scherrer.....	32
Tabela 4 - Energias de ligação de Ni e K $2p_{3/2}$ e composição na superfície ...	41
Tabela 5 – Energia das reações para sistemas $K_xO_yH_nCNi_4$	57

ABREVIATÓES

WGS – Water Gas-Shift (Reaçaõ de Deslocamento Gás-Água)

RVE – Reforma a Vapor do Etanol

RVF – Reforma a Vapor do Fenol

RVB – Reforma a Vapor do Butanol

TCD – Thermic Conductivity Detector (Detector de Condutividade Térmica)

FID – Flame Ionization Detector (Detector de Ionizaçaõ de Chamas)

RVTP – Reforma a Vapor a Temperatura Programada

DRX – Difracaõ de Raios-X

RTP – Reduçaõ a Temperatura Programada

XAS – X-Ray Absorption Spectroscopy – Espectroscopia de Absorçaõ de Raios - X

XANES – Estrutura Próxima da Borda de Absorçaõ de Raios-x

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissãõ

STEM – Microscopia Eletrônica por Varredura de Transmissãõ

V/C – Razãõ Vapor/Carbono

DFT – Density Functional Theory – Teoria de Densidade Funcional

1. INTRODUÇÃO

O caminho da evolução da sociedade até atingir a era moderna passou por diversas mudanças, entre elas os meios de transporte, de trabalho e até mesmo alimentação. Tudo isso foi possível com o avanço da tecnologia, o qual se reinventou e com ela as formas de energia que o homem veio utilizando para colocar em funcionamento essas máquinas e tecnologias

Entre as formas de energia mais utilizadas, e que se estendem até hoje, pode-se citar as energias provindas de fontes não renováveis. As abundantes fontes de petróleo existentes, e, as novas formas de extração de diferentes tipos de petróleo acabam estimulando o contínuo uso dessas fontes, as quais são largamente poluentes e afetam diretamente o clima mundial.

Com a intenção de barrar a degradação do meio ambiente, e, também frear as consequências que essas poluições trazem, como por exemplo o efeito estufa, que é causador direto do aquecimento global, pesquisadores vem trabalhando no desenvolvimento de novos combustíveis que possam fornecer a energia necessária para as atividades cotidianas e industriais, mas que também sejam mais limpos e tragam menos impactos ambientais.

Nesse contexto, a utilização do hidrogênio ganha destaque, uma vez que possui alto poder calorífico além de apresentar como produtos de sua combustão somente energia e água, evitando assim a produção de mais monóxido e dióxido de carbono (causadores do efeito estufa), o que mantém um equilíbrio entre a sua produção e combustão.

Atualmente diversas formas de geração do hidrogênio vêm sendo estudadas, como a eletrólise, utilização de biomassa, sistemas biológicos que utilizam algas e bactérias e também as reações de reforma a vapor. A produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de bio óleo tem ganhado destaque por gerar um combustível a partir da biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal), que é submetida ao processo de pirólise para geração do bio óleo.

A reforma a vapor do bio óleo por sua vez costuma ser realizada com os principais compostos orgânicos desse material (álcoois, ácidos, cetonas, fenóis e outros), o que permite a compreensão do sistema operacional. Essa reação

requer a utilização de catalisadores, o qual tem como objetivo aumentar a velocidade da reação química. Os catalisadores mais comumente utilizados são os derivados de níquel, que por sua vez tem baixo custo, alta atividade, porém, apresenta baixa seletividade.

A alta atividade dos catalisadores de níquel, associado a baixa seletividade traz um grande problema para as unidades de reforma, a desativação desses materiais, que é causada pela formação de coque, resultado da deposição de carbono contínua na superfície desses catalisadores. A formação de coque está diretamente associada ao metano gerado por reações secundárias, o qual exige altas temperaturas para atingir a reforma completa e que conseqüentemente aumenta o custo operacional do processo.

Para minimizar esse problema, esses catalisadores de níquel são promovidos com materiais capazes de inibir a formação de metano, que conseqüentemente diminuem o coque e a desativação dos catalisadores. O potássio vem sendo utilizado para corrigir esse problema, pois seu efeito benéfico já é observado de longa data.

Assim, este trabalho visou o estudo de catalisadores de níquel promovidos com potássio quanto ao seu efeito de inibição da formação de metano. O avanço no desenvolvimento de técnicas de caracterização e novas tecnologias contribuem na busca de um melhor entendimento da contribuição de promotores em catalisadores convencionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Hidrogênio (H_2) é um vetor de energia (Armaroli & Balzani, 2011) (Busca, Montanari, Resini, Ramis, & Costantino, 2009) (Navarro, Peña, & Fierro, 2007) extensivamente usado na indústria na síntese de amônia e hidrotreatamento no refino de óleo. No atual cenário mundial, as questões ambientais preveem um grande aumento na demanda dessa fonte de energia afim de melhorar a qualidade dos combustíveis e neutralizar as emissões de CO_2 .

A produção de hidrogênio via reforma a vapor de compostos orgânicos derivados do bio óleo é uma opção atrativa para substituir combustíveis fósseis. A vantagem mais atrativa do uso do bio óleo, um produto da pirólise da

biomassa, é o fato deste ser um resíduo abundante. Vários metais são ativos para reforma a vapor, metais nobre como Pt (El Doukkali et al., 2012), Pd (S. M. Lee & Hong, 2014), Rh (Geest, Martin, Chorkendorff, & Sehested, 2010) e Ru (Namioka et al., 2019), metais de transição como Co (Hu, Dong, Shao, Zhang, & Lu, 2016), Ni (Iriondo et al., 2012), Cu (Jiang, Trimm, & Wainwright, 1993) e Fe (Kustov, Tarasov, & Kustov, 2020). Entretanto, o ponto estratégico para desenvolver um processo químico e escolher o material a ser utilizado inclui a análise técnico-econômica e avaliação ambiental, onde o custo do metal associado as propriedades catalíticas são cruciais para atingir resultados econômicos. Industrialmente, os catalisadores de níquel são utilizados na reforma a vapor de CH₄ e estes vão de encontro com as exigências citadas anteriormente.

O metano é a molécula orgânica mais estável, o caminho reacional na reforma a vapor e a temperatura de reação é muito alto relativo a outras moléculas, como o etanol (Zanchet, Santos, Damyanova, Gallo, & C. Bueno, 2015). Contudo, são necessárias propriedades específicas para o catalisador, o qual deve ser determinado pela estrutura da molécula a ser reformada.

A produção de H₂ de fontes renováveis como moléculas orgânicas que estão presentes no bio óleo, ocorre através da reforma a vapor, o catalisador deve facilitar a quebra das ligações C-H, C-C e OH, e com a recombinação dos fragmentos produzir CO, CO₂ e H₂. Considerando a alta reatividade desses compostos, é esperado que a reação de reforma a vapor possa ocorrer a baixas temperaturas.

Estudos teóricos e experimentais prévios (Zanchet et al., 2015) utilizando etanol demonstraram que apesar de não haver restrições termodinâmicas para reforma do etanol em temperaturas abaixo de 300°C (Fishtik, Alexander, Datta, & Geana, 2000) (Garcia & Laborde, 1991) (Vasudeva, Mitra, Umasankar, & Dhingra, 1996), em sistemas com catalisadores a base de níquel, o etanol é primeiramente desidrogenado, com dessorção de acetaldeído e H₂, e então, com o aumento da temperatura, ocorre quebra da ligação C-C, decomposição de acetaldeído resultando em CH₄, CO e formação de H₂.

A formação de metano é extremamente indesejada, devido às restrições termodinâmicas que requerem altas temperaturas para realizar sua reforma a

vapor completa (Jones et al., 2008). Com isso, o desenvolvimento de catalisadores a base de níquel para reforma a vapor de moléculas derivadas do bio óleo tem sido mais atrativa quando comparado ao metano. Com esse propósito, seria necessário modificações para adicionar duas propriedades catalíticas que são i) resistência para acumulação de carbono, e ii) supressão da atividade para formação de metano. Essas propriedades são cruciais para realizar a reforma em baixas temperaturas.

O metais alcalinos (Mg e K) tem sido usados como promotores pois estes podem neutralizar a acidez do suporte e também modificar o comportamento catalítico dos sítios metálicos, além de diminuir a atividade do catalisador (Zou et al., 2016) (Golebiowski et al., 2004) (Moud, Andersson, Lanza, & Engvall, 2016) (Bajusz, Ą, & Goodwin, 1997) (Kitabayashi, Ogino, Yamazaki, & Ozawa, 1993).

O efeito do potássio (K) nos catalisadores de níquel para reforma tem sido estudada com diferentes focos, na reforma do etanol, contribui para a estabilidade das nano partículas de Ni (Frusteri et al., 2004). A principal contribuição do potássio como promotor, está relacionada ao controle do acúmulo de carbono na reforma do metano e compostos derivados da biomassa (Zhao, Wei, Huang, & Liu, 2014) (Carlsson, 2015) (Hu & Lu, 2008) (Kitabayashi et al., 1993) (Osaki & Mori, 2001) (Snoeck, Froment, & Fowles, 2002) (Borowiecki et al., 2014) (Li, Lu, & Wang, 2017) (Garbarino, Lagazzo, Riani, & Busca, 2013) (Cunha, Morales-Torres, & Pastrana-Mart, 2020). O potássio se liga aos sítios de Ni bloqueando os sítios mais ativos para a reação de reforma e acumulação da carbono (Bengaard et al., 2002).

Atualmente, o efeito do potássio nos catalisadores a base de níquel tem sido estudado na diminuição da atividade para hidrogenação de CO (Znak & Zielinsk, 2012) e reação de deslocamento gás-água (Evin, Jacobs, Thomas, & Davis, 2008) (Maneerung, Hidajat, & Kawi, 2017) (Ang et al., 2015) (Hu & Lu, 2008) (Wysocka, Mielewczyk-Gryn, Lapinski, Cieslik, & Rogala, 2021). Uma rota de formação do CH₄ pode ser via hidrogenação do CO via espécies CH_x, os quais são produtos e intermediários, respectivamente, da reforma a vapor. O efeito benéfico do potássio pode ser explicado pela promoção eletrônica do potássio sobre a fase ativa do níquel, com forte adsorção do CO em ligações de

ponte o que evita sua desproporção e subsequente metanação (Ang et al., 2015). Além disso, (Li et al., 2017) realizaram um estudo sobre o efeito do potássio na reforma a vapor do CH_4 nos catalisadores de $\text{Ni}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, revelando que o potássio modifica a energia livre e a diferença de energia entre o estado de transição (TS) envolvida na reações de interconversão da espécies $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}$. Isso sugere que o potássio pode modificar ambas as propriedades, tanto a decomposição das espécies CH_x , assim como a hidrogenação de CH_x para CH_4 .

Ao considerar a complexidade da composição do bio óleo, as diferentes estruturas dos compostos levam a diferentes caminhos reacionais na quebra das moléculas, e, conseqüentemente, variados intermediários são formados para atingir os produtos finais da reação de reforma (H_2 e CO). Alguns trabalhos da literatura demonstraram o caminho reacional para reação de reforma a vapor para diferentes moléculas provindas do bio óleo, como o etanol (Ávila-Neto, Zanchet, Hori, Ribeiro, & Bueno, 2013), ácido acético (Mizuno, Braga, Hori, Santos, & Bueno, 2017), acetona (Braga, Sodré, Santos, de Paula Marques, & Bueno, 2016), fenol (Artetxe, Nahil, Olazar, & Williams, 2016), hidroxiacetona (Wang et al., 2014) e butanol (Baiotto, 2016). Esses resultados sugerem que a estrutura do reagente pode determinar as espécies CH_x primárias formadas. Esses intermediários, durante a reforma a vapor e dependendo dos catalisadores associados com as condi es de rea o, como a composi o dos reagentes e temperatura, podem oxidar o CO ou hidrogenar para formar CH_4 . Apesar do efeito do potássio suprimir a hidrogena o do CO para CH_4 ser conhecido, o efeito na hidrogena o de intermediários CH_x não foi descrito anteriormente.

Neste trabalho, os catalisadores de $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ com carga metálica de 8% em peso de níquel com diferentes cargas de potássio (K) foram preparados pela metodologia de impregna o úmida e testados na rea o de reforma a vapor de compostos orgânicos como fenol, etanol e butanol. Esses compostos foram escolhidos como compostos modelos, uma vez que esses podem formar diferentes espécies CH_x , as quais são hidrogenadas ou oxigenadas durante a rea o de reforma a vapor. A presença de variadas espécies de CH_x permite entender o efeito do potássio na hidrogena o de diferentes radicais CH_x para forma o de CH_4 . Os catalisadores foram caracterizados por microscopia

eletrônica de transmissão (MET), redução a temperatura programada analisada por difrações de raios-X (DRX) e consumo de hidrogênio (RTP), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) *in situ*. As mudanças estruturais e na natureza dos metais determina as propriedades catalíticas para produção de hidrogênio pela reação de reforma a vapor.

3. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é avaliar as mudanças nas propriedades do catalisador de níquel promovido com potássio, assim como estudar e explicar a influência do potássio nas reações de reforma a vapor, e o efeito do mesmo na inibição da formação de metano em espécies intermediárias (CH, CH₂ e CH₃) formadas durante a reforma de compostos aromáticos (fenol) e alifáticos (etanol e butanol).

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese dos Catalisadores

4.1.1. Síntese Sol-Gel ($MgAl_2O_4$)

Para a síntese sol-gel do espinélio $MgAl_2O_4$ foi seguida a metodologia de um trabalho prévio do grupo de pesquisa (Ávila-Neto et al., 2012). Em um balão de fundo redondo (250 mL), foram pesados 13 g de tri-sec-butilato de alumínio –TBSA ($Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$ – Merck (97%)) e foi dissolvido em 96,6 mL de álcool etílico absoluto (J. T. Backer 99,97%). O balão foi levado para agitação e aquecimento (70°C) em um banho de silicone (óleo de silicone 350 cps - Synth). Em um béquer foram pesados 6,5 g de nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – Sigma-Aldrich (99%)) afim de manter a relação Al/Mg= 2/1, e foi dissolvido em 13,5 mL de água deionizada.

A seguir misturou-se as soluções de álcool e tri-sec butilato de alumínio com a solução de nitrato de magnésio dissolvido no balão, foi conectado o condensador ao balão e então ligado o sistema de refluxo. Após 1 hora de agitação e aquecimento no sistema no refluxo foram adicionados 7,5 mL de hidróxido de amônio (NH_3OH – Sigma-Aldrich 30%) para controle do pH da síntese. Após 14 horas foi desligado o aquecimento, agitação e o sistema de refluxo. A dispersão sol-gel do balão foi vertida em um refratário de vidro, este foi devidamente protegido por papel alumínio e deixado em capela de exaustão de gases por 48 horas para secagem. Após a secagem da amostra, a mesma foi desaglomerada e calcinada até 800°C sob uma taxa de 4°C/min com patamar de 4 horas em fluxo de ar sintético de aproximadamente 150 mL/min. A seguir a amostra foi desaglomerada e para manter a granulometria das amostras, utilizou-se uma peneira de 100 mesh.

4.1.2. Preparação dos catalisadores de $Ni/MgAl_2O_4$

Foi utilizado um balão de fundo redondo de 250 mL onde pesou-se a massa necessária do sal precursor nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - Sigma-Aldrich – 99%) para atingir a carga metálica nominal desejada de níquel, 8,0 % (m/m) (Tabela 1). Em seguida foram adicionados 50 mL de álcool etílico absoluto ao balão o qual foi agitado a 100 rpm por 30 minutos

em um rotaevaporador (Fisatom). Em seguida adicionou-se a massa do suporte (MgAl_2O_4) calcinado ao balão e o mesmo foi levado a agitação por mais 2 horas. A amostra foi seca sob vácuo com aquecimento a 60°C e novamente calcinada até 550°C sob uma taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ com patamar de 6 horas em fluxo de ar sintético de aproximadamente $150\text{ mL}/\text{min}$. O catalisador foi nomeado como 8Ni.

4.1.3. Preparação dos catalisadores Ni/ MgAl_2O_4 promovidos com potássio (K)

A metodologia utilizada é semelhante àquela descrita para a impregnação do níquel. Em um balão de fundo redondo de 250 mL onde pesou-se a massa necessária do sal precursor nitrato de potássio (KNO_3 – Ultra – 99%) para atingir a quantidade de potássio (m/m) (Tabela 1). Em seguida foram adicionados 50 mL de água destilada ao balão o qual foi agitado a 100 rpm por 30 minutos em um rotaevaporador (Fisatom). Em seguida adicionou-se o catalisador 8Ni/ MgAl_2O_4 calcinado ao balão e o mesmo foi levado a agitação por mais 2 horas. A amostra foi seca sob vácuo com aquecimento a 80°C e novamente calcinada nas mesmas condições descritas anteriormente para a impregnação do níquel.

Tabela 1 - Teores metálicos mássicos nominais dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 promovidos com potássio (K)

Amostra	% Níquel	% Potássio
0.5K8Ni	8,0	0,5
1K8Ni	8,0	1,0
2.5K8Ni	8,0	2,5
5K8Ni	8,0	5,0

4.2. Caracterizações

4.2.1. Fisissorção de Nitrogênio

As medidas de fisissorção de nitrogênio foram realizadas por meio de um Micromeritics ASAP 2020, as propriedades texturais dos catalisadores preparados foram determinadas por isotermas de adsorção de N₂, na temperatura do N₂ líquido, 77 K, utilizando o método BJH para encontrar o diâmetro e volume de poros dos catalisadores, e a equação B.E.T. para a área específica deles. As amostras foram pré-tratadas por 2 horas com fluxo 30 ml.min⁻¹ de He a 200°C.

4.2.2. Difração de Raios – X

A difração de raios X das amostras foram realizadas com o equipamento Rigaku Miniflex 600, utilizando uma radiação K α do Cu (1,5442 nm) na faixa de 2 θ de 10 a 90°, com passo angular de 0.02° com uma geometria Bragg-Brentano. As medidas in situ foram realizadas na linha de feixe do Centro Nacional para Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas – SP. Os padrões de difração foram coletados inicialmente entre 10 e 90° em temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram submetidas a uma mistura de 5% H₂/He (100ml.min⁻¹) e então aquecidas até 750°C (10°C.min⁻¹) durante 1 hora, durante o aquecimento das amostras, os padrões de difração de raios X foram coletados entre 34° a 56° para avaliar a os picos relacionados ao Ni⁰ e NiO.

O tratamento de dados foi realizado utilizando o OriginPro 8.5. E o tamanho aparente dos cristalitos foi calculado a partir da Equação de Scherrer.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Onde:

D= diâmetro médio das partículas (nm)

K= constante que depende da forma das partículas (usou-se K=0,94 considerando uma esfera)

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética

β = largura na metade da altura do pico de difração

Θ = ângulo de difração

4.2.3. Redução a temperatura programada (RTP – H₂)

A técnica de redução a temperatura programa (RTP – H₂) foi utilizada para obter os perfis de redução das amostras através do equipamento Micrometric AutoChem II 2920 em um reator de quartzo em formato de U. Foram utilizados 80 mg de massa do catalisador, o qual foi acomodado em um lado do reator sobre lã de quartzo para evitar arraste da amostra. Esta foi submetida a aquecimento de temperatura ambiente até 800°C sob uma taxa de 10°C/min com fluxo de 30 mL/min de H₂ (10% v/v) / balanço em Hélio. Para acompanhar o consumo de H₂ da amostra durante a redução, utilizou-se um detector de condutividade térmica (TCD). O tratamento de dados foi realizado utilizando o OriginPro 8.5.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras reduzidas foram submetidas a microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o objetivo de estimar o tamanho médio das partículas além da morfologia das mesmas. Os catalisadores reduzidos foram dispersos em metanol e submetidos em banho ultrassônico durante 30 minutos. Após isso, foram gotejadas em uma grade de Cu de 300 mesh e então coberta com filme fino de carbono. Essa grade foi analisada no microscópio de transmissão Jeol 2010F, com uso de um canhão por emissão de campo (FEG) operado a 200 kV em modo de transmissão com um detector de CCD Gatan para a coleta de imagens no modo convencional e *scanning* para estimar o tamanho médio das partículas através do ajuste por meio de histograma com uma função log-normal. A partir das mesmas amostras também foram coletadas imagens de alta resolução de STEM (scanning transmissin eletronic microscopy) e mapeamento EDS em um equipamento FEI Titan Themis com aceleração de voltagem de 300 kV, o mapeamento composicional EDS foi obtido com o sistema Esprit.

4.2.5. Temperature-Resolved XANES

Os catalisadores sintetizados foram submetidos a espectroscopia de absorção de raios X (XAS) para análise da estrutura próxima a borda de absorção de raios X (XANES) na borda K do níquel (8333 eV). Os experimentos foram realizados no feixe de linha DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP. As amostras foram devidamente desaglomeradas e então peneiradas para atingir tamanhos de partícula inferiores a 20 µm. Um pellet (60 mg de catalisador diluído em 80 mg de nitreto de boro) foi colocado em reator tubular de quartzo (20 mm d.i. e 40 mm de comprimento de raio X), o qual foi selado com uma fita Kapton devido as medidas de transmissão. Uma amostra padrão foi usada para medir os estados de valência das espécies metálicas e oxidadas. Os espectros de XANES foram coletados durante as etapas de redução com hidrogênio e reforma a vapor do etanol (razão vapor/carbono = 3.0). As amostras foram primeiramente submetidas a aquecimento a partir de temperatura ambiente até 750°C sob um fluxo de 100 ml.min⁻¹ de 5% H₂/He e mantido durante uma hora, os espectros de XANES foram coletados durante todo o procedimento descrito. Em seguida, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente novamente e o fluxo foi substituído pela mistura reacional da reação de reforma a vapor de etanol, a qual continha água, etanol e hélio com uma razão de 3 mols de água para 1 mol de etanol. Os espectros de XANES para a etapa de reação foram coletados durante para o intervalo de temperatura de 500, 550 e 600°C por 30 minutos em cada patamar. A normalização, calibração, e ajuste de linearização dos dados foram realizados a partir do software PrestoPronto. A combinação linear de todos os espectros foi realizada com o software Lincomb Gui, onde considerou-se dois padrões, o primeiro espectro da amostra 8Ni em temperatura ambiente como a amostra mais oxidada (NiO) e o último espectro da mesma amostra 8Ni após o processo de redução como a amostra mais reduzidas (Ni⁰).

4.2.6. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

Os ensaios de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x in-situ foram realizado utilizando uma um espectrômetro de fotoelétrons Thermo Fisher ESCALAB 250Xi com uma irradiação de raios-X monocromada Al K α (1486.6

eV). As amostras foram prensadas em pellets de 6 mm de diâmetro. Para cada experimento inicialmente foram coletados os espectros de XPS das amostras frescas (calcinadas) e em seguida o pellet era transferido para uma cela de reação in-situ, a qual foi aquecida com um fluxo de 50 ml.min⁻¹ a partir da temperatura ambiente a 750°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e mantidas durante uma hora. Posteriormente, a amostra tratada foi transferida sobre vácuo para a câmara de para coletar os espectros de XPS das amostras reduzidas. As energias de ligação (BE, do inglês *Binding Energy*) dos espectros de fotoemissão foram calibradas com o pico 2p do alumínio com energia de ligação igual a 74.6 eV para todas as amostras.

4.3. Ensaios Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo com 120 mg de catalisador previamente reduzido sobre um fluxo de 50 ml.min⁻¹ de hidrogênio de temperatura ambiente até 750°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ durante 1 hora. Após o procedimento de redução, as amostras eram resfriadas a 200°C e o fluxo de hidrogênio era substituído pela mistura reacional. As reações de reforma a vapor do fenol foram realizadas em duas composições molares diferentes:

$$\text{Fenol/H}_2\text{O/He} = 0,20/16,28/83,52\%$$

$$\text{Fenol/H}_2\text{O/H}_2/\text{He} = 0,20/16,28/29,23/54,29\%$$

A conversão e seletividade dos produtos foram calculados conforme descrito abaixo:

$$X_{\text{fenol}} = \frac{F_{e(\text{fenol})} - F_{s(\text{fenol})}}{F_{e(\text{fenol})}} \times 100$$

$$S_i = \frac{F_j}{F_T} \times 100$$

Onde X é a conversão do reagente alimentado, F_e é o número de mols da entrada, F_s é o número de mols da saída, S_i é a seletividade de cada produto formado, F_j é o número de mols de cada produto na temperatura analisada e F_T é o número de mols total da reação.

A reação de reforma a vapor do etanol foi realizada em duas composições molares diferentes:

$$\text{Etanol}/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 2,40/16,28/83,52\%$$

$$\text{Etanol}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{He} = 0,20/16,28/29,23/54,29\%$$

A conversão e seletividade dos produtos foram calculados de análoga ao descrito anteriormente:

$$X_{\text{etanol}} = \frac{F_{e(\text{etanol})} - F_{s(\text{etanol})}}{F_{s(\text{etanol})}} \times 100$$

$$S_i = \frac{F_j}{F_T} \times 100$$

A reação de reforma a vapor do butanol foi realizada em duas composições molares diferentes:

$$\text{Butanol}/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 0,04/2,52/97,43\%$$

$$\text{Butanol}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{He} = 0,04/2,52/24,35/72,91\%$$

A conversão e seletividade dos produtos foram calculados de análoga ao descrito anteriormente:

$$X_{\text{etanol}} = \frac{F_{e(\text{butanol})} - F_{s(\text{butanol})}}{F_{s(\text{butanol})}} \times 100$$

$$S_i = \frac{F_j}{F_T} \times 100$$

A temperatura do leito catalítico foi acrescida de 250°C a 650°C em passos de 50°C. O gases efluentes do reator foram analisados por um cromatógrafo gasoso Agilent 7890A que possui em seu sistema um detector de condutividade térmica (TCD) acoplado com colunas PlotQ e Molsieve F5 para separar os produtos, além de um detector por ionização de chamas (FID – do inglês *Flame Ionization Detector*) acoplado a uma coluna HP-1 que separa compostos orgânicos. O software Origin 8.5 foi utilizado para o tratamento de dados.

4.4. Cálculos Teóricos

Os cálculos teóricos sobre o sistema KNi foram realizados pelo professor Alejandro Lopez-Castillo do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A otimização da geometria dos sistemas níquel, carbono, potássio, $K_xH_nCNi_4$, sendo $1 \leq x \leq (4-n)$ e $1 \leq n \leq 3$, foi obtida utilizando a teoria do funcional densidade (*DFT*, no inglês) (Kohn & Sham, 1965) empregando o funcional híbrido B3LYP (C. Lee, Yang, & Parr, 1988) com a função de base TZVPP (Becke, 1993) implementada no software TURBOMOLE (Ahlich, Bar, Marco, Horn, & Kolmel, 1989). O sistema K_xH_nCNi foi obtido pela variação de átomos de K e H ligados aos átomos de C e com o cluster de Ni de 4 átomos com subsequente otimização da geometria.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Propriedades Texturais

A Tabela 2 apresenta os catalisadores sintetizados, assim como a área superficial, volume e diâmetro de poros. Os catalisadores impregnados contendo 8% em peso de níquel foram preparados e modificados pela adição de 0.5 e 5% em peso de potássio. O suporte aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) sintetizado pela metodologia sol-gel apresentou área superficial de $181 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e a adição do níquel diminuiu para $152 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, o que também resultou em uma leve perda do volume de poro, o que sugere que o NiO foi depositado no interior dos poros do suporte, conforme descrito por (Shanmugam, Zapf, Neuberg, Hessel, & Kolb, 2016).

Tabela 2 - Propriedades estruturais dos catalisadores de níquel suportados em aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) promovidos com potássio

Amostra	K (wt.%) ^a	B.E.T. _{SA} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V _{poro} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	D _{poro} (nm)
MgAl₂O₄	-	181	0.14	4,6
8Ni	-	152	0.11	5,6
0.5K8Ni	0,5	124	0,13	4,4
1K8Ni	1,0	-	-	-
2.5K8Ni	2,5	-	-	-
5K8Ni	5,0	115	0,13	4,5

Ainda, a adição de potássio causou decréscimo na área superficial, comportamento observado por (Borowiecki et al., 2014)(N. Yu et al., 2019) (Choi, Park, Kim, & Park, 2016) (Maneerung et al., 2017)(Trane-Restrup, Dahl, & Jensen, 2013)(Ang et al., 2015)(Zhao et al., 2014) onde a presença do potássio diminui a área superficial devido ao bloqueio dos poros e promoveu mudança na estrutura superficial (N. Yu et al., 2019) (Cunha et al., 2020).

5.2. Difração de Raios-X

A Figura 1-a mostra os padrões de difração de raios-X das amostras sintetizadas após a etapa de calcinação e a Figura 1-b mostra os padrões de difração de raios-X das amostras reduzidas em mistura de 5%H₂/He a 750°C por 1 hora. O difratograma do suporte mostrou que foi formada a estrutura do espinélio MgAl₂O₄ (JCPDS 73-1959) e apresenta picos que sobrepõe os principais picos de difração do NiO (JCPDS 73-1523), o que pode dificultar a distinção dos picos referentes ao suporte e ao óxido de níquel (Nabgan et al., 2016).

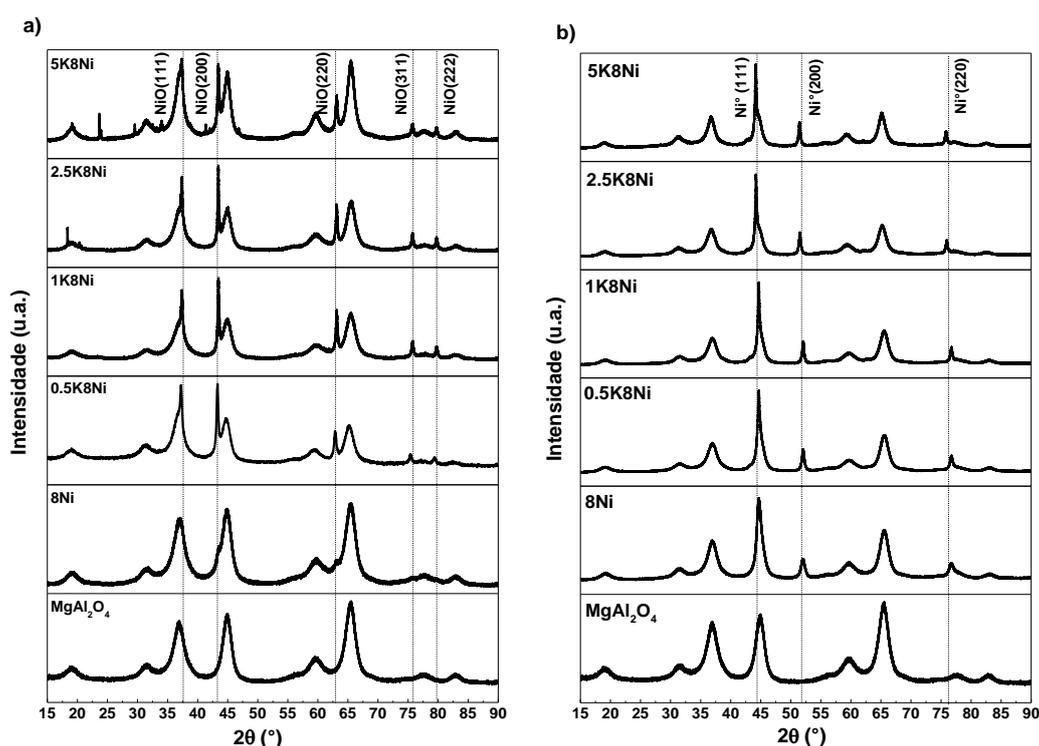


Figura 1 – Padrões de difração de raios-X das amostras sintetizadas a) frescas medidas a temperatura ambiente e b) reduzidas com fluxo de H₂ durante 1 hora a 750°C. Linhas tracejadas: Padrão de DRX (a) NiO (JCPDS 73-1523) e (b) NiO (PDF 01-171-4655)

Na Figura 1-a, a amostra 8Ni apresenta somente pequenos ombros referentes aos planos (200) e (220) o que sugere pequenas partículas de NiO altamente dispersas. Em contrapartida as amostras calcinadas 0.5K8Ni, 1K8Ni, 2.5K8Ni e 5K8Ni apresentam picos de difração correspondente aos planos de difração (111), (200), (220), (311) e (222) do óxido de níquel, o que sugere aglomeração do óxido de níquel na amostra e baixa dispersão desses óxidos. A presença do potássio nessas amostras parece enfraquecer a interação entre o

suporte e o óxido de níquel, o que causa uma aglomeração desses óxidos, e que reflete em picos de difração com maior intensidade.

As diferentes intensidades dos picos de difração de NiO refletem o efeito dos distintos teores de potássio na amostra, enquanto a amostra 0.5K8Ni aparenta causar maior aglomeração desses óxidos, na amostra 5K8Ni, o potássio depositado na amostra aparenta se distribuir de maneira mais uniforme na superfície do catalisador 8Ni. Na Figura 1-b, após a etapa de redução com H₂, nota-se a ausência dos picos de difração de NiO, o que sugere que houve a redução dessas espécies, e assim, conseqüentemente, os picos de difração ($2\theta = 44.7, 52.1$ e 76.5°) referentes ao níquel metálico (Ni° PDF 01-71-4655) tornam-se visíveis, nota-se também um aumento considerável do tamanho da partícula de níquel. Esses difratogramas foram utilizados para estimar o tamanho de partícula das amostras reduzidas a partir do pico em $2\theta=53^\circ$, através da Equação de Scherrer os resultados são apresentados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Tamanho de partícula a partir da Equação de Scherrer

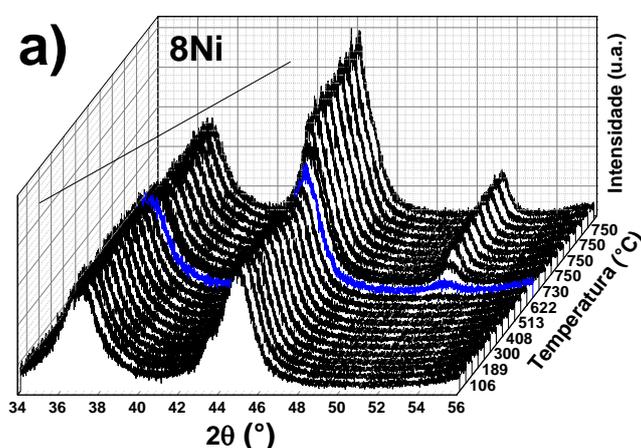
Amostra	Tamanho de partícula (nm)
8Ni	2.9
0.5K8Ni	5.0
1K8Ni	4.7
2.5K8Ni	4.3
5K8Ni	8.0

Conforme esperado, o catalisador de níquel exibe o menor tamanho, pois não sofre modificação do potássio, porém, para as amostras promovidas, há uma variação significativa para o tamanho de partícula, onde a amostra 5K8Ni chega a um tamanho de partícula de 8 nm, quase 3 x o tamanho da amostra não promovida. A equação de Scherrer considera que as partículas são esféricas o que pode contribuir para o aumento do erro da análise, assim, o tamanho das partículas foi estimado por microscopia eletrônica.

A amostra 5K8Ni apresenta alguns picos adicionais ($2\theta = 23.7; 29.5; 33.8; 41.3$ e $2\theta = 18.5$ para 2.5K8Ni) os quais foram atribuídos ao sal precursor, nitrato de potássio (KNO_3) usado na preparação dos catalisadores, estes mesmos picos de difração podem ser vistos na amostra 5K/MgAl₂O₄ (preparada com o mesmo suporte, 5 % em massa de potássio e sem adição de níquel, a difração de raios-X dessa amostra pode ser vista nos anexos). As prováveis espécies (KOH, K₂O) após a etapa de redução não apresenta nenhum desses planos de difração, o que sugere que essas não apresentam uma estrutura cristalina que permite a difração de raios-X.

Na Figura 1-b nota-se ainda que o aumento do teor de K nas amostras diminui a intensidade dos picos de níquel, isso mostra que a quantidade de potássio afeta diretamente na interação óxido-suporte e óxido-óxido.

Os perfis de difração de raios-X das amostras 8Ni, 0.5K8Ni e 5K8Ni foram analisados durante a etapa de redução no intervalo $2\theta = 34^\circ$ a 56° como pode ser visto na Figura 2–a a Figura 2-c. Em temperatura ambiente, a amostra 8Ni apresenta os picos referentes ao MgAl₂O₄ e somente um ombro em $2\theta = 43^\circ$ referente ao NiO (nota-se que nenhum pico atribuído ao sal precursor pode ser visto, confirmando que o tratamento com temperatura já pode ter eliminado as espécies relacionadas ao KNO_3), enquanto as amostras 0.5K8Ni e 5K8Ni apresentam picos expressivos relacionados ao óxido de níquel. A redução do NiO para Ni⁰ ocorre sem nenhuma fase intermediária bem estruturada (Rodriguez, Hanson, Frenkel, Kim, & Pérez, 2002).



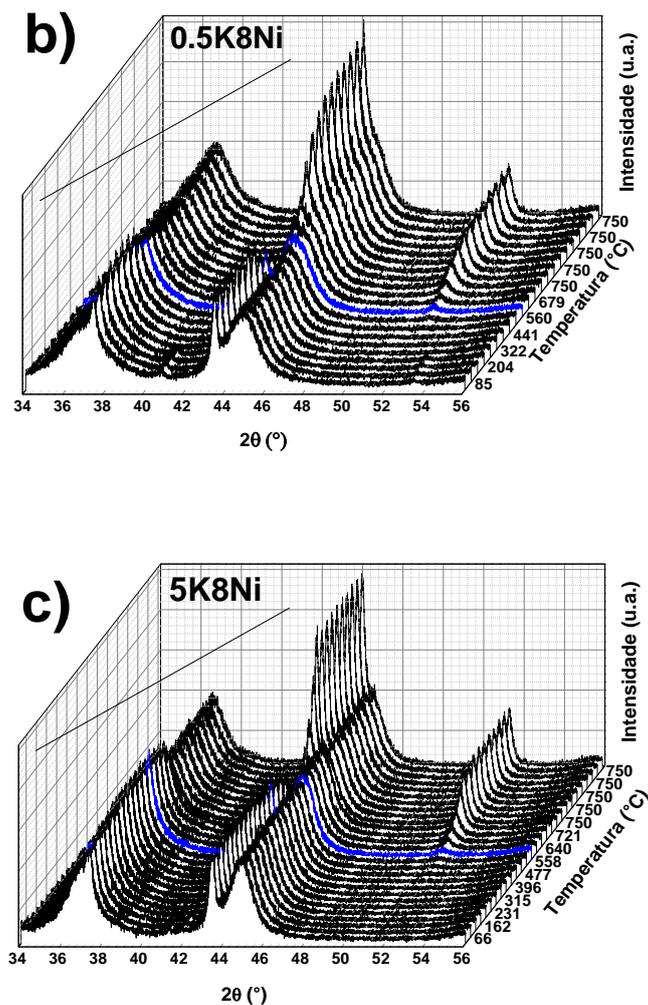


Figura 2 - Padrões de difração de raios-x dos perfis de redução dos catalisadores durante a etapa de redução a 750°C durante 1 hora a) 8Ni, b) 0.5K8Ni e c) 5K8Ni.

A amostra 8Ni apresenta os primeiro plano de difração do Ni⁰ durante o processo de redução acima de 620°C. A presença de sítios defeituosos na superfície são parâmetros importantes para o processo de redução pois elas apresentam alta eficiência para a dissociação do H₂. Assim, há um aumento na energia de adsorção do H₂ e conseqüentemente diminui a barreira de energia associada com a quebra da ligação H-H. Logo, amostras que apresentam estruturas bem definidas apresentam menores vacâncias de O e desse modo requerem alta temperatura para iniciar o processo de redução, como pode ser observado na amostra 8Ni.

Então, em amostras promovidas (0.5K8Ni e 5K8Ni), nas quais o potássio altera a organização espacial do NiO, mais vacâncias são geradas e o

processo de redução (que antes iniciava próximo a 620°C para o 8Ni) começa em temperaturas mais baixas, em torno de 500°C para as duas amostras mencionadas anteriormente.

5.3. Redução a Temperatura Programada (RTP – H₂)

O perfil de redução do suporte não é apresentado pois o mesmo não consome hidrogênio (Braga et al., 2018). O consumo de hidrogênio para amostra 8Ni durante a redução do NiO para Ni⁰ ocorre em duas etapas, a primeira, a 405°C, é atribuída a redução de partículas grandes de NiO, as quais estão fracamente ligadas a superfície exposta do aluminato de magnésio, e o segundo, a 645°C, é atribuída a partículas de NiO menores com forte interação com superfície do suporte (Andonova, de Ávila, Arishtirova, Bueno, & Damyanova, 2011). Não foram observadas espécies intermediárias entre as fases NiO e Ni⁰ (Figura 3).

A adição de uma pequena quantidade de potássio (0.5% wt.) ao catalisador de níquel (amostra 0.5K8Ni) causou um alto consumo de H₂ em baixa temperatura (400°C). Como mencionado anteriormente, esse fenômeno é atribuído a fraca interação NiO-suporte, que provavelmente foi causada pela presença do potássio. Conseqüentemente, espera-se menor consumo de hidrogênio em maiores temperaturas (675°C) com a presença do potássio, pois há menos partículas grandes interagindo fortemente com o suporte e mais partículas pequenas interagindo fracamente com o aluminato de magnésio. Contudo, ainda pode ser observado um consumo de hidrogênio em alta temperatura, que representa as partículas de NiO menores com forte interação com a superfície do suporte.

As amostras com teores intermediários de potássio (1K8Ni e 2.5K8Ni) apresentam perfil de redução semelhante ao descrito para a amostra com apenas 0.5% em peso de potássio, o que mostra o efeito do mesmo na interação do óxido do níquel com o suporte. A amostra 5K8Ni também apresenta comportamento semelhante, contudo o pico mais largo em altas temperaturas (595°C a 677°C) sugere que há espécies de NiO menores com forte interação

com o suporte. Esse extenso pico de consumo de hidrogênio poderia ainda ser explicado pelas diferentes tamanhos de partícula de NiO (partículas não homogêneas) na amostra. Partículas menores apresentam picos de redução mais finos, ou seja, requerem a mesma energia necessária para que ocorra a redução. Analogamente, picos mais largos representam partículas mais heterogêneas as quais se reduzem diferentes temperaturas formando assim um pico mais largo (Ang et al., 2015).

Osaki (Osaki & Mori, 2001) também notaram picos mais largos em altas temperaturas, os quais foram atribuídos a redução do NiAl_2O_4 formado durante a etapa de calcinação. Entretanto, para as amostras apresentadas neste trabalho, dificilmente ocorreu formação de aluminato de níquel pois as espécies de NiAl_2O_4 se reduzem em temperaturas acima de 800° (Peña, Herguido, Guimon, Monzón, & Santamaría, 1996), e as amostras desse trabalho se reduzem em temperaturas abaixo de 800°C .

De acordo com o descrito previamente, provavelmente, a maior quantidade de potássio proporciona uma melhor cobertura sobre o óxido de níquel, o que diminui a aglomeração do NiO. Ainda, a cobertura promovida pelo potássio pode estar dificultando o contato do hidrogênio com óxido de níquel o que requer maior energia para reduzir essas pequenas partículas que permanecem fortemente ligadas ao suporte.

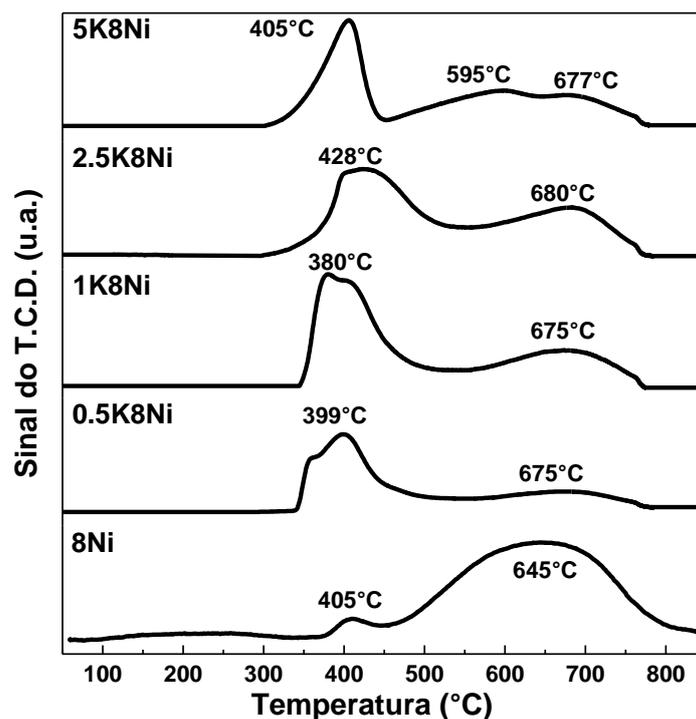


Figura 3 - Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores 8Ni, 0.5K8Ni, 1K8Ni, 2.5K8Ni e 5K8Ni.

5.4. Temperature Resolved XANES

Os espectros de XANES foram coletados durante a etapa de redução das amostras. Estas foram aquecidas de temperatura ambiente a 750°C (10°C/min) sobre um fluxo de 5% H₂/He durante uma hora e a distribuição das espécies de níquel nesse período estão apresentadas na Figura 4.

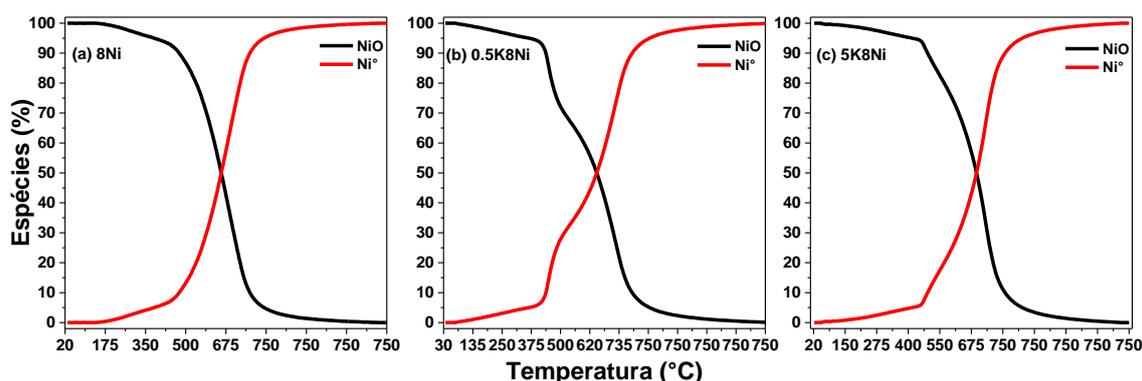


Figura 4 - Distribuição das espécies de níquel (NiO e Ni°) calculadas através dos espectros da de XANES da redução com H₂ dos catalisadores a) 8Ni, b) 0.5K8Ni e c) 5K8Ni.

A amostra 8Ni (Figura 4-a) apresenta as primeiras espécies reduzidas em aproximadamente 175°C, nota-se uma forte interação NiO-suporte, menor número de vacâncias de oxigênio e por consequência maior energia (alta temperatura) é necessária para expor o oxigênio do bulk a superfície. Em 675°C observa-se que metade das espécies de NiO estão reduzidas e a redução total das espécies é atingida próximo do final do patamar a 750°C, o que sugere uma estrutura bem ordenada e pequenos tamanhos de partícula.

Esse comportamento não se repete para a amostra 0.5K8Ni (Figura 4-b), onde o processo de redução começa em temperaturas abaixo de 100°C, o que indica a presença de partículas maiores (o mesmo fenômeno também é visto na amostra 5K8Ni (Figura 4-c)) que interagem fracamente com o suporte. Conforme mencionado anteriormente, a presença do potássio na amostra causou uma aglomeração do óxido do níquel, que tem como consequência maior número de partículas maiores, o que deixa a curva de distribuição de espécie de níquel menos suave (espécies se reduzindo em diferentes temperaturas), isso pode ser visto no histograma da contagem de partículas obtidas a partir da microscopia eletrônica de transmissão.

5.5. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

Os estados de oxidação das espécies presentes na superfície do catalisador foram analisadas com a técnica de XPS. A Figura 5 mostra o espectro do níquel (Ni) na região 2p dos catalisadores xK8Ni/MgAl₂O₄ calcinados (esquerda) e reduzidos (direita).

O espectro do catalisador 8Ni calcinado na região Ni 2p apresenta um formato muito similar ao descrito por Preda e autores (Preda et al., 2012), que sugere uma mistura de configurações $3d^8$, $3d^9\bar{L}$ e $3d^{10}\bar{L}^2$, onde \bar{L} denota um sítio ligante (oxigênio), o mesmo também foi observado por D'Addato e autores (Addato et al., 2011). Zhu (Zhu, 2009) descreve que a configuração $3d^9\bar{L}$ é um estado instável, e que pode atingir o estado $3d^{10}\bar{L}$, o que pode explicar o espectro calcinado de 5K8Ni de Ni 2p o qual não apresenta as mesmas componentes, e

apresenta somente picos relacionados ao Ni²⁺ em energia de ligação próxima a 856.0 eV.

O espectro Ni 2p do catalisador reduzido apresenta o formato típico do níquel metálico (Hufner & Wertheim, 1975) com os dois picos principais (852.1 e 869.3 eV na Figura 5), que correspondem a emissão dos fotoelétrons nos níveis 2p_{3/2} e 2p_{1/2}, e também os picos satélites que se referem a emissão dos fotoelétrons do nível 2p_{3/2} (856.3 e 872.8 eV) com energias próximas a 4.0 eV acima dos picos principais. Não foi observado diferença significativa de energia de ligação entre os espectros dos catalisadores 8Ni e 5K8Ni reduzidos na região 2p Ni (menos que 0.3 eV). Ambos os espectros reduzidos apresentaram componentes relacionados a espécies Ni²⁺, além das componentes metálicas, o que indica que mesmo com o tratamento de redução com H₂, o níquel ainda está parcialmente oxidado na superfície do catalisador (Natesakhawat, Watson, Wang, & Ozkan, 2005)

A Figura 6 apresenta os espectros de XPS da região 2p do K para o catalisador 5K8Ni calcinado (Figura 6-a) e reduzido (Figura 6-b). O pico K 2p_{3/2} a 293.5 eV é atribuído ao K⁺ livre (KCl, KNO₃, K₂O, KOH e outros) enquanto o K 2p_{1/2} a 296.1 eV é atribuído a espécies de potássio confinadas (espécies interagindo com Ni e O), ambas espécies podem contribuir para a reação de oxidação (G. Yu, Ma, Wang, & Qin, 2020). Nota-se um pequeno shift de energia de ligação quando comparado o espectro K 2p da amostra calcinada e reduzida (0.3 eV para 2p_{3/2} e 0.4 eV para 2p_{1/2}), esta diferença pode ser atribuída ao fato do potássio que pode estar aglomerado na superfície do catalisador, o que pode causar uma diferença na energia cinética desse para excitar esses fotoelétrons (Sawyer, Nesbitt, & Secco, 2012)

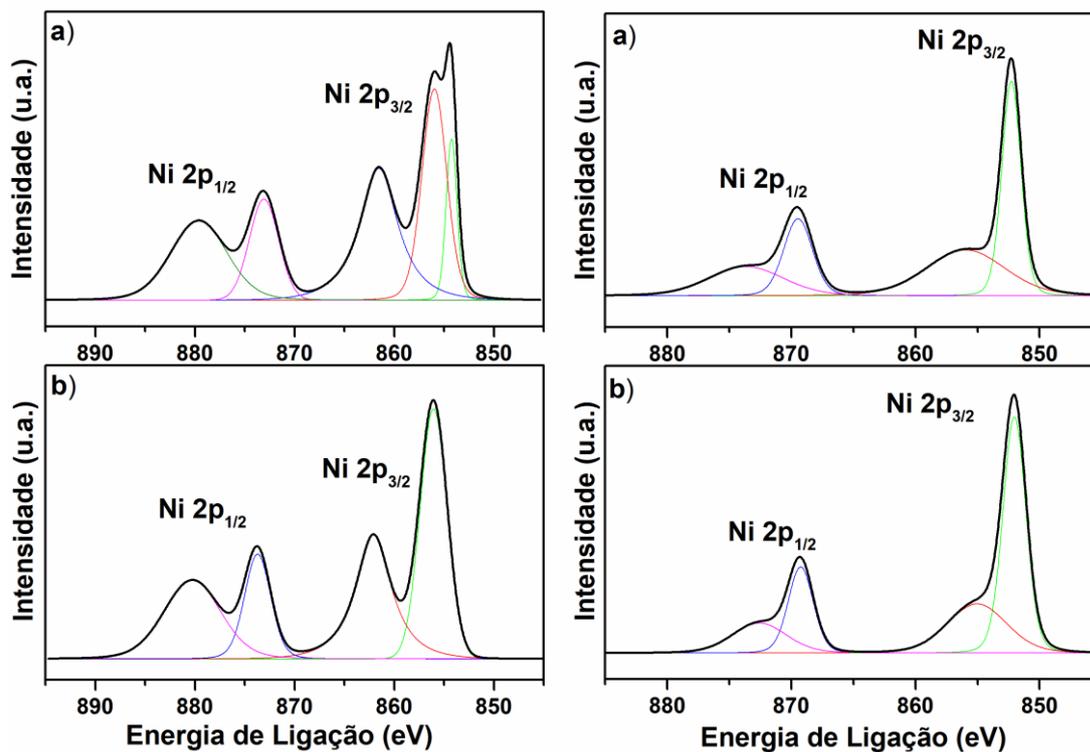


Figura 5 - Espectros de XPS dos catalisadores a) 8Ni e b) 5K8Ni calcinados (esquerda) e reduzidos (direita) na região 2p do Ni

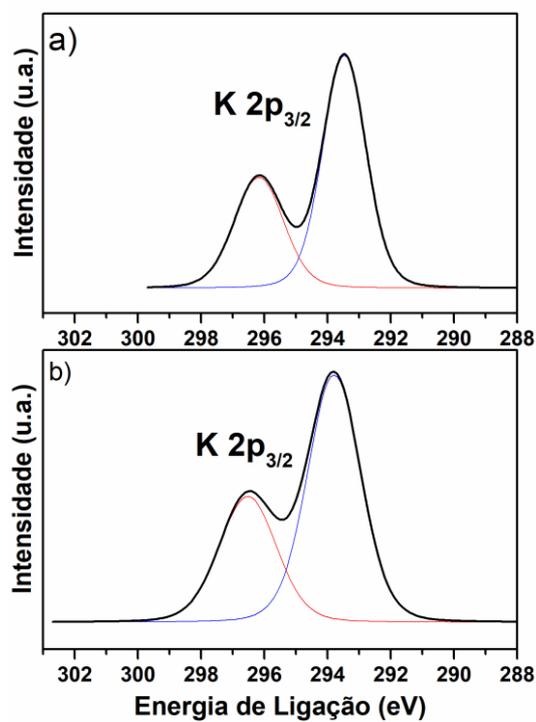


Figura 6 - Espectros de XPS dos catalisador 5K8Ni calcinado (a) e reduzido (b) na região K 2p_{3/2}.

Tabela 4 - Energias de ligação de Ni e K 2p_{3/2} e composição na superfície

Amostra	Energia de Ligação (eV)		Composição (%)		
	Ni 2p _{3/2}		Ni 2p _{3/2}		
	Calcinado	Reduzido	Calcinado		Reduzido
8Ni	855.9	852.3	1.15	3.40	1.06
	854.2				
5K8Ni	856.0	852.1	1.02	-	0.48
	K 2p _{3/2}		K 2p _{3/2}		
	Calcinado	Reduzido	Calcinado		Reduzido
5K8Ni	293.4	293.7	2.85		5.99

Os valores de energia de ligação para o Ni 2p_{3/2} estão resumidos na Tabela 4 - Energias de ligação de Ni e K 2p_{3/2} e composição na superfície. A quantidade de potássio na superfície do catalisador 5K8Ni reduz com a presença do potássio (4.55% para 2.85%), provavelmente devido a uma cobertura que o potássio pode estar fazendo na superfície desse. O mesmo comportamento pode ser observado com o catalisador reduzido (1.06 para 0.48% de níquel). A quantidade de espécies de potássio na superfície apresentou um grande aumento após a redução, provavelmente estas estão se aglomerando e formando uma camada de espécies de potássio que podem estar parcialmente protegendo o níquel e assim dificultando a adsorção de hidrogênio em sua superfície.

5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para avaliar a distribuição do tamanho de partícula das amostras e também, a partir da análise de EDS, observar a disposição dos elementos nas amostras, para a análise, as estas foram previamente reduzidas em hidrogênio a 750°C durante 1 hora. A Figura 7 mostra as imagens de TEM das amostras 8Ni, 0.5K8Ni e 5K8Ni e seus

respectivos histogramas com o tamanho médio das partículas, o valor em parêntese representa o desvio padrão calculado.

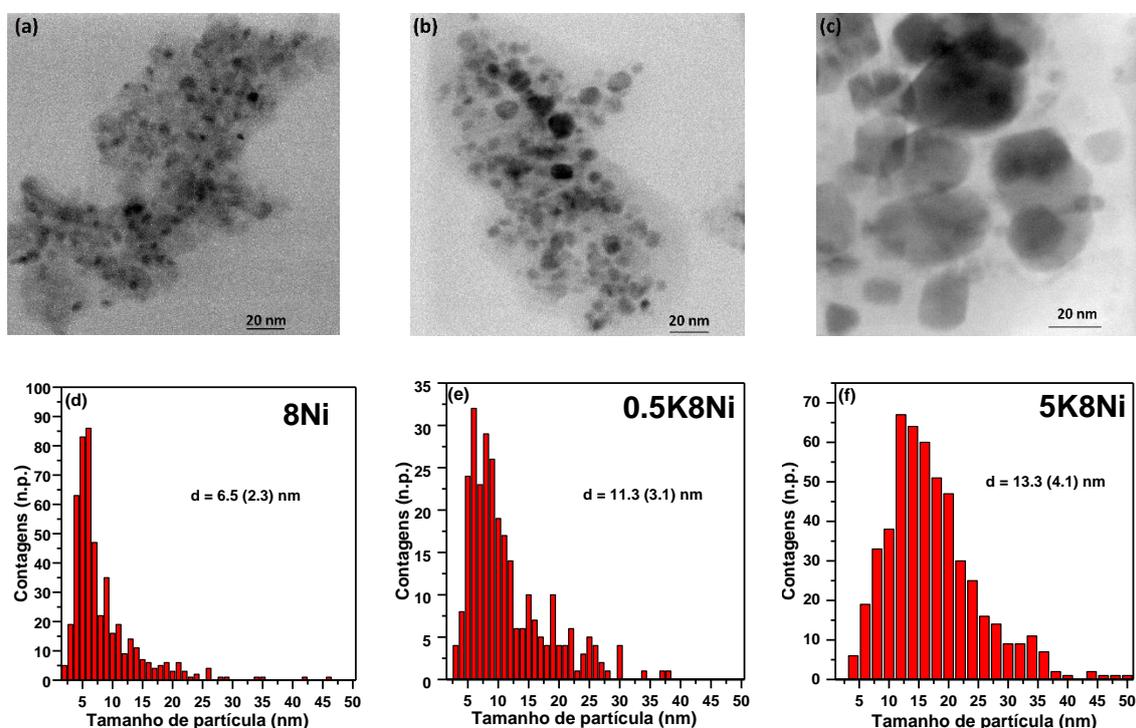


Figura 7 - Imagens de TEM e histogramas correspondentes dos catalisadores reduzidos a 750°C com H₂ (a) e (d) 8Ni; (b) e (e) 0.5K8Ni e (c) e (f) 5K8Ni.

As imagens de TEM mostram que o catalisador 8Ni (Figura 7-a) apresenta o menor tamanho de partícula entre a demais amostras ($d_m = 6.5$ nm) e boa dispersão do níquel. No histograma correspondente (Figura 7-d) pode-se perceber que a maioria das partículas analisadas na contagem situam-se em torno da média apresentada, sendo uma amostragem altamente homogênea, com poucas partículas contadas na faixa de 20 a 30 nm e menos de 5 amostras acima de 40 nm.

Na amostra 0.5K8Ni (Figura 7-b) já é possível observar o efeito do promotor potássio na aglomeração do níquel, onde visivelmente nota-se algumas partículas maiores, e que também reflete no aumento considerável do tamanho médio das partículas analisadas ($d_m = 11.3$ nm). O histograma (Figura 7-e) ilustra que há um alargamento da curva de distribuição das partículas, onde a contagem de partículas de maior tamanho teve um aumento considerável em na faixa entre 10 e 25 nm. O mesmo comportamento descrito anteriormente

aplica-se para a amostra 5K8Ni (Figura 7-c) que possui o maior tamanho de partícula ($d_m = 13.3$ nm) entre as amostras apresentadas. A distribuição das partículas no histograma (Figura 7-f) evidencia um alargamento ainda maior, com contagens altas entre 10 e 25 nm, o que sugere também uma maior heterogeneidade das amostras em relação ao tamanho. Apesar da amostra 5K8Ni apresentar o maior tamanho de partícula, o aumento da atividade reacional promovido pela presença do potássio compensa essas partículas grandes de níquel (Cunha et al., 2020).

A Figura 8 apresenta as imagens de alta resolução de STEM (microscopia eletrônica por varredura de transmissão) e mapeamento de EDS. O catalisador 8Ni (Figura 8-a) apresenta partículas pequenas homogêneas, aparentemente de mesmo tamanho enquanto o catalisador 5K8Ni (Figura 8-e) apresenta uma desigualdade entre as partículas, como sugerido pelos dados de TPR apresentados previamente, a distinção de tamanho entre as amostras pode ser notada pela diferença de escala usada para representar a melhor perspectiva das amostras (50 nm para 8Ni e 200 nm para 5K8Ni).

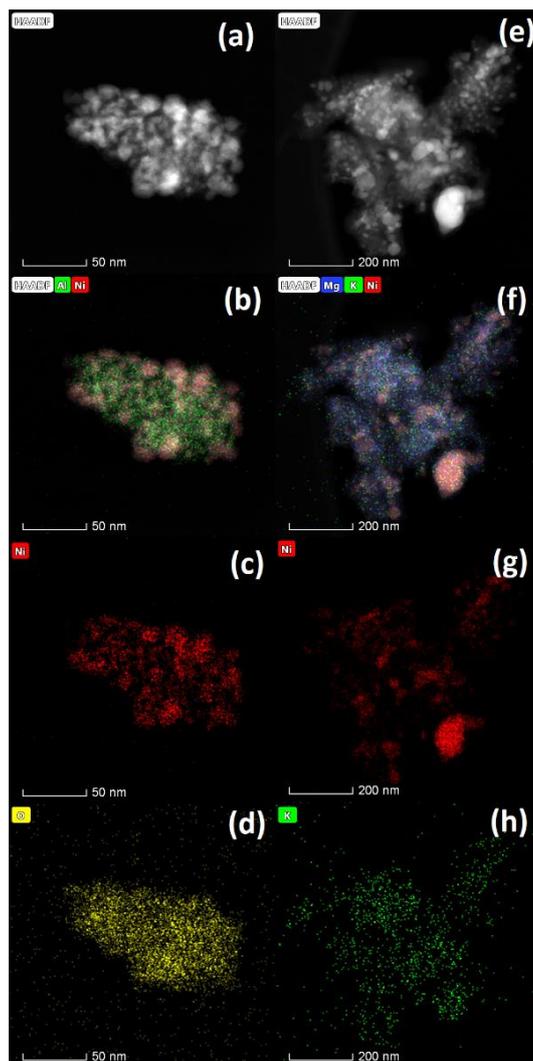


Figura 8 - Imagens de STEM-HAADF da amostra 8Ni (a) imagens coloridas mixadas de Ni (vermelho) and Al (verde) (b) e análise elemental de EDS de Ni (vermelho) (c) e O (amarelo)(d); Imagens de STEM-HAADF da amostra 5K8Ni (e) imagens coloridas mixadas de Ni (vermelho), Mg (azul) e K (verde) (f) e análise elemental de EDS de Ni (g) e K (h).

Sobre a distribuição dos elementos na amostra, os elementos parecem bem dispersos no catalisador, a composição elemental do potássio (K) na Figura 8-h sugere que houve um espalhamento do mesmo sobre o catalisador de níquel conforme discutido previamente na difração de raios-X.

5.7. Ensaio Catalítico

Com o objetivo de entender o efeito do K na formação de CH₄ durante a reação de reforma a vapor, três moléculas (fenol, etanol e butanol) foram escolhidas para reforma a vapor, durante a decomposição esses compostos apresentam potencial para formar intermediários distintos (CH, CH₂ e CH₃). Desse modo, o efeito do potássio na hidrogenação desses intermediários pode revelar uma relação entre a estrutura da molécula a ser reformada com a formação de CH₄.

A alimentação de hidrogênio na entrada do reator foi realizada para aumentar a taxa de hidrogenação dos intermediários e então tornar mais evidente as diferenças entre a formação do CH₄ com diferentes estruturas.

5.7.1. Performance dos catalisadores de níquel promovidos com potássio na reforma a vapor do fenol

A Figura 9 mostra os resultados a conversão de fenol e distribuição de produtos obtidos da reação de reforma a vapor do fenol na faixa de temperatura de 300 a 600°C. A Figura 9-a corresponde a amostra de 8Ni sem a alimentação de hidrogênio enquanto a Figura 9-b-d corresponde aos ensaios com alimentação de hidrogênio.

Inicialmente, com o catalisador 8Ni (Figura 9-a), a RVF foi realizada com composição molar de 0,20% Fenol / 16,28% H₂O e 83,52 % He. Os produtos formados foram benzeno, H₂, CO₂ e CO em menores quantidades. Não foi observado formação de metano na faixa de temperatura analisada, nem CO entre 400 – 550°C, o que sugere que todos os compostos CH_x formados durante a reação foram oxidados a CO₂ provavelmente devido ao excesso de água (V/C = 13.6) (Wu et al., 2014). Essa restrição (causada pela baixa 8,3 g.L⁻¹ solubilidade do fenol) não traz muitas informações sobre o mecanismo de reação.

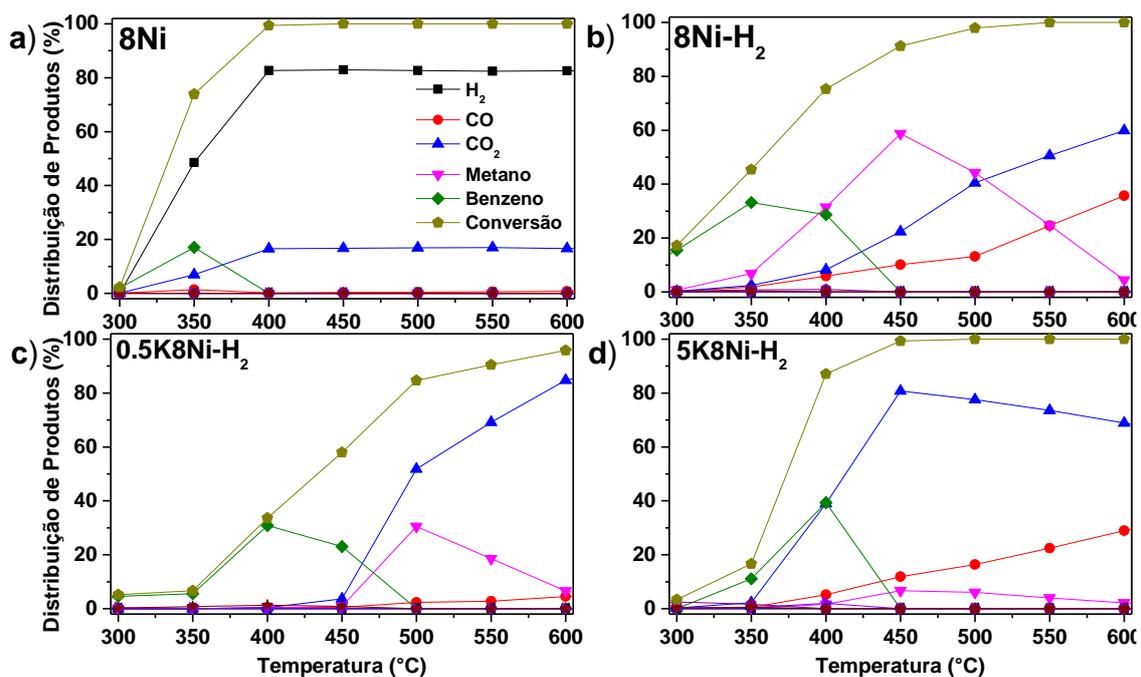


Figura 9 - Conversão e distribuição de produtos formados durante a reação de reforma a vapor do fenol. $W = 0.12$ g. Redução a 750°C durante 1 hora. Razão vapor/carbono (V/C) = 13.6. a) Fenol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 0.20/16.28/83.52\%$ b) - d) Fenol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{He} = 0.20/16.28/29.23/54.29\%$

Assim, a fim de avaliar o efeito do catalisador na reação, o hidrogênio foi introduzido na alimentação dos reagentes e a reação foi conduzida com composição molar de 0,2% Fenol / 16,28% H_2O / 29,23% H_2 e 54,29% He. Os principais produtos dessa condição reacional foram CO, CO_2 , CH_4 , benzeno e pequenas quantidades de hidrocarbonetos não representados (traços), H_2 não foi quantificado. Entre os produtos observados, o metano foi o mais significativo (próximo a 60%) quando o hidrogênio é alimentado na reação (Figura 9-b), o que sugere que as espécies CH formadas pela quebra da ligação C-C foram hidrogenadas a metano. Outra diferença está relacionada a ativação do catalisador (sítios metálicos responsáveis pela quebra das ligações C-C e C-H), a amostra com alimentação de H_2 apresenta atividade catalítica em 300°C (Figura 9-b) enquanto a mesma amostra (Figura 9-a) não apresenta atividade na mesma temperatura, esse efeito é atribuído a presença do hidrogênio, que evita a oxidação do catalisador quando ocorre o contato da mistura reacional (água e fenol), desse modo o catalisador passa a ser ativo para quebra das ligações C-C e C-H necessárias para a reforma a vapor.

Alguns trabalhos na literatura reportam o efeito do potássio para catalisadores de níquel, visto que este pode retardar a formação de metano (Ang et al., 2015; Hu & Lu, 2008; Maneerung et al., 2017). Então, o catalisador 8Ni foi promovido com potássio e submetido as mesmas condições reacionais, os resultados são apresentados na Figura 9-c e Figura 9-d. A presença do potássio não promoveu alta atividade a baixa temperatura, mesmo sendo mais ativo que amostra ausente de potássio, isso pode estar associado ao fato que a promoção do catalisador gerou maiores tamanhos de partícula, como observado nos dados de difração de raios-X.

Os produtos formados durante a reação de reforma com as amostras promovidas apresentam uma distribuição de produtos diferente, além de CO, CO₂, espécies de maior cadeia carbônica (pequenas quantidades não representadas) surgem além da formação menos expressiva do metano. A quebra das ligações C-C do benzeno geram espécies CH, que na presença do potássio parece evitar a hidrogenação das mesmas observando assim menor metano formado.

O catalisador com 5% de potássio em peso (Figura 9-d) apresenta formação de metano inferior a 10%, enquanto CO₂ e CO são mais expressivos, o que confirma que o potássio pode favorecer a oxidação das espécies, que por consequência evita a hidrogenação do CH₄. A alta seletividade para CO₂ pode ser atribuída a reação WGS, o qual já se conhece o efeito favorável do potássio, como já reportado por Ang e colaboradores (Ang et al., 2015). O efeito do potássio na ativação do níquel também pode ser observado. A amostra 8Ni (partículas pequenas, alta dispersão) sem potássio (Figura 9-b) apresenta baixa atividade (20% de conversão) em baixa temperatura (300°C) e atinge atividade total (conversão 100%) em 550°C, enquanto a amostra 0.5K8Ni (Figura 9-c) e 5K8Ni (Figura 9-d) não apresentam atividade (abaixo de 10%) na mesma temperatura observada (300°C). Apesar das duas amostras promovidas apresentarem maior tamanho de partícula, ambas puderam inibir a formação de metano, e o catalisador 5K8Ni com o maior tamanho médio de partícula (13.3 nm), foi o mais eficiente, o que indica, que não somente o tamanho de partícula influencia na inibição do metano, mas também a dispersão e quantidade de potássio presente na amostra.

Em relação a caminho reacional da conversão do fenol (Figura 9), o primeiro produto observado é o benzeno, o qual pode ser decomposto pela: i) quebra da ligação C-H, gerando grafeno, altamente estável na superfície do Ni; ii) quebra de fragmentos C_xH_y , ou iii) quebra da ligação H-C-C-C-H com formação de espécies CH_x .

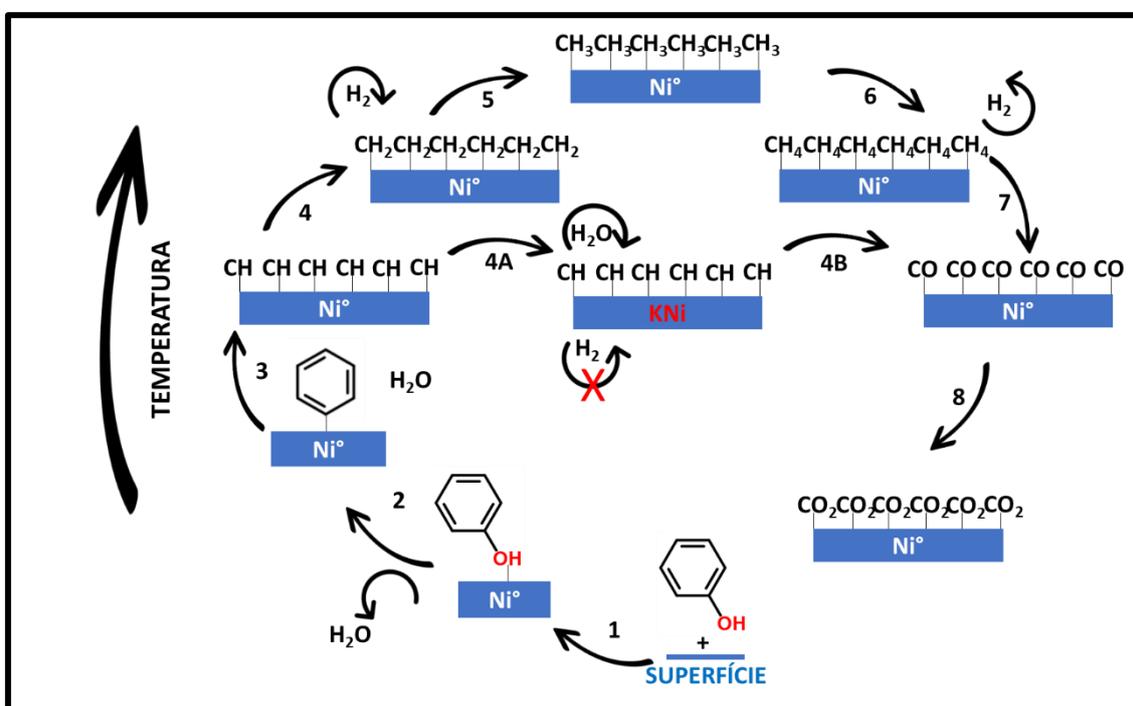
Considerando as moléculas C_xH_y , hidrocarbonetos não são observados com a presença de hidrogênio em baixas temperaturas e tempo de residência, somente a formação de CH_4 é observada. Logo, é razoável que a fragmentação do benzeno em baixa temperatura ocorra via geração de espécies CH. A química quântica tem sido utilizada (Watwe, Bengaard, Dumesic, & Nørskov, 2000) para demonstrar que espécies CH na superfície do Ni pode ser decompostas para C e H, ou, dependendo das condições reacionais, esses podem sofrer hidrogenação para formar CH_4 . A partir de “*first-principle calculations*”, para reforma a vapor do metano (Jones et al., 2008) a análise termodinâmica do perfil de reação em diferentes temperaturas revela que a contribuição entrópica faz com que a barreira para dissociação do CH diminua com o aumento da temperatura, enquanto, a barreira para hidrogenação aumente.

Os resultados experimentais mostram que com a presença de H_2 (introduzida na entrada do reator, $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) as espécies CH_x sofrem sucessivas hidrogenações até a formação de CH_4 em baixas temperaturas. Em altas temperaturas (acima de 450°C), ocorre a reação no caminho oposto através da ativação do metano, o que conseqüentemente promove sucessivas desidrogenações de espécies CH_x até que ocorra a formação de carbono. Para a ausência de hidrogênio (no caso, sem alimentação na entrada do reator), o metano não é observado nem em baixas concentrações, isso indica que essa condição experimental não favorece a hidrogenação dessas espécies.

Desses resultados, o caminho reacional para reforma do fenol é mostrado no Esquema 1, o qual sugere que inicialmente o fenol é desidroxilado para benzeno, essa etapa pode ser observado no suporte, na Etapa 1 com formação de benzeno e água (Matas Güell, Babich, Lefferts, & Seshan, 2011).

O benzeno é desorvido e com o aumento da temperatura este é decomposto para espécies CH através da quebra de ligações CH-CH (Etapa 2), espécies CH são sucessivamente hidrogenadas para CH_2 , CH_3 e CH_4 (Etapas 3

a 6). Considerando que a reforma do metano se torna significativa somente em temperaturas acima de 450°C, a formação de CO e CO₂ via oxidação direta de espécies CH em baixas temperaturas (< 450°C) não pode ser desprezada. Os intermediários formados na desidroxilação do fenol sobre baixa pressão de H₂ (sem alimentação de H₂ na entrada do reator), não são totalmente hidrogenados a benzeno e as espécies CH não são hidrogenadas a CH₄, a oxidação direta das espécies CH (C-H + O ↔ CO + H) to CO poderia ocorrer. Contudo, a reforma via decomposição de CH para espécies C não deve ser menosprezada (Li et al., 2017). A quebra da ligação C-H não é evidenciada, o hidrogênio formado corresponde somente a quantidade de CO e CO₂ (Figura 9).



Esquema 1 - Representação da reação de reforma a vapor do fenol (RVF) em função da temperatura sobre níquel metálico com e sem a presença de potássio (K)

5.7.2. Performance dos catalisadores de níquel promovidos com potássio na reforma a vapor do etanol

A Figura 10 mostra os resultados obtidos para a reforma a vapor em temperatura programada (RVTP) para a conversão de etanol e distribuição de produtos na faixa de temperatura de 250 a 650°C. A Figura 10-a e Figura 10-b

correspondem a amostras 8Ni e 5K8Ni aplicadas a reação de reforma a vapor do etanol (RVE) sem alimentação de hidrogênio na entrada do reator e a Figura 10-c e Figura 10-d mostram o resultado das amostras 8Ni e 5K8Ni na RVE com alimentação de hidrogênio.

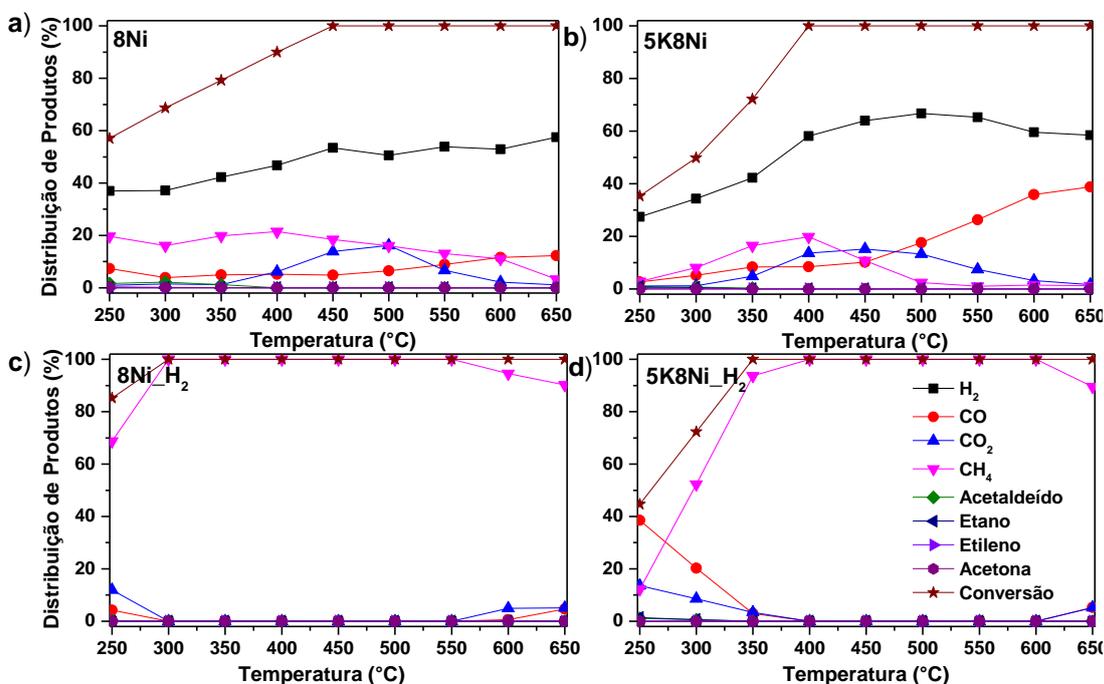


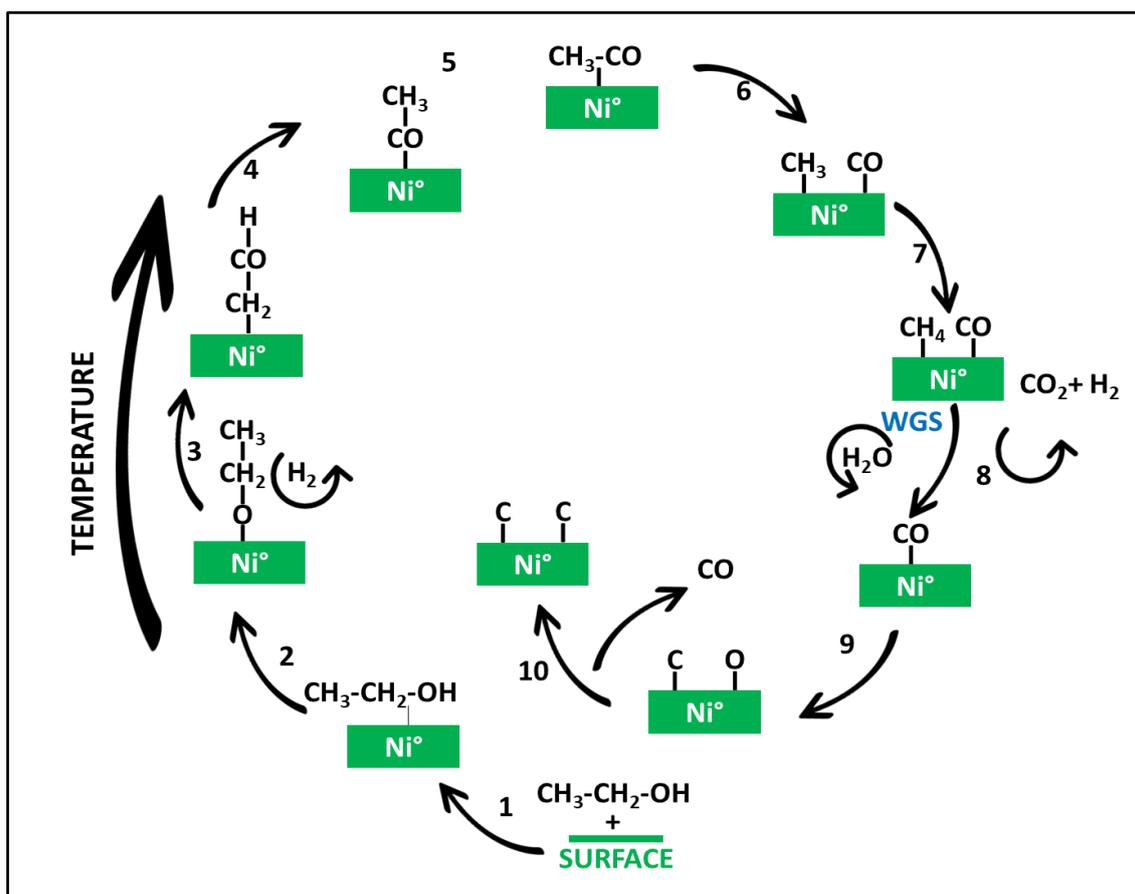
Figura 10 - Conversão e distribuição dos produtos formados durante a reforma a vapor do etanol. W=0.12 g. Redução a 750°C durante 1 hora. S/C=12.8. Composição a) - b) Etanol/H₂O/He = 0.27/7.07/92.65%, c) - d) Etanol/H₂O/H₂/He =0.21/5.40/23.59/70.79%

Na Figura 10-a (amostra 8Ni) a reação atinge conversão completa em 450°C, os produtos formados foram H₂, CO, CO₂ e metano, gerado em baixas temperaturas. A reação da Figura 10-b foi realizada com a amostra 5K8Ni onde notou-se que houve uma diferença na temperatura de ativação do catalisador de 50°C, o que pode estar associado a diferença entre o tamanho de partícula entre as amostras, porém sem diferença na seletividade a metano, mesmo abaixo de 10% (Figura 10-a e Figura 10-b).

Afim de obter uma comparação entre as duas reações de reforma a vapor, foi realizada a RVE com alimentação de H₂. Notou-se uma pequena diferença em baixa temperatura (350°C), onde ocorreu a formação do CO e CO₂ e menor seletividade a metano, porém não houve conversão total do etanol, o que reflete na distribuição de produtos. Ainda, o potássio pode estar diminuindo a atividade

do potássio em baixa temperatura e estar favorecendo a oxidação das espécies CH_x presentes. Ao sistema atingir 400°C (Figura 0-d) (conversão total) nota-se que a distribuição de produtos de ambas as reações é a mesma, ou seja, aparentemente sem efeito da presença de potássio.

Assim, considerando os dados reacionais da reforma a vapor do etanol (Figura 10) e o caminho reacional já descrito anteriormente (Zanchet et al., 2015), podemos propor o Esquema 2, que resume as etapas da reforma a vapor do etanol sobre a superfície de níquel.



Esquema 2 - Representação da reforma a vapor do etanol (RVE) em função da temperatura no níquel metálico

O processo de ativação do etanol ocorre por três caminhos: (i) quebra da ligação OH e desidrogenação formando intermediários como acetaldeído (CH_3CHO^*), acetil ($\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$), cetona ($^*\text{CH}_2\text{C}^*\text{O}$) e cetenil ($^*\text{CHC}^*\text{O}$), etapas representadas no Esquema 2 (ii) ativação da ligação CH e subsequencial desidrogenação, sem quebra da O-H e geração de intermediários $^*\text{CH}_y\text{CH}_x^*$; e finalmente iii) quebra da ligação O-H e C-H os quais geram $^*\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^*$ (oxa

metalacilo). A etapa seguinte é a quebra da ligação C-C dos intermediários gerados, os quais estão suscetíveis a sofrer hidrogenação das CH_x^* , ativação da água e oxidação das espécies C^* .

5.7.3. Performance dos catalisadores de níquel promovidos com potássio na reforma a vapor do butanol

A Figura 11 mostra os resultados obtidos para a reforma a vapor a temperatura programa para conversão de butanol e distribuição de produtos na faixa de temperatura de 250°C a 650°C. A Figura 11-a e Figura 11-b corresponde a amostra de 8Ni e 5K8Ni, respectivamente, sem hidrogênio na alimentação do reator, enquanto a Figura 11-c e Figura 11-d corresponde a amostra com alimentação de hidrogênio.

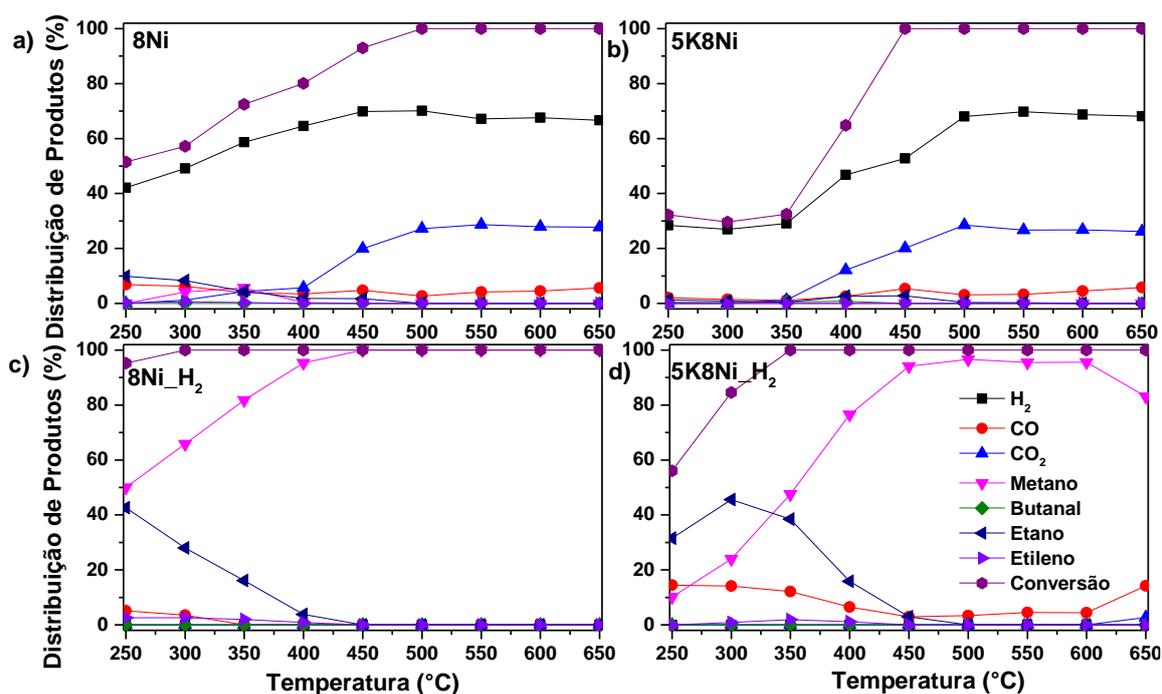


Figura 11 - Conversão e distribuição de produtos formados durante a reforma a vapor do butanol. W= 0.12 g. Redução a 750°C durante 1 hora. S/C=13.3. Composição: a) – b) Butanol/H₂O/He = 0.04/2.52/97.43%, c) - d) Butanol/H₂O/H₂/He = 0.04/2.52/24.35/72.91%

O catalisador 8Ni (Figura 11-a) apresenta alta atividade (> 50%) em baixa temperatura (250°C), ausência de hidrogênio e alta quantidade de vapor na

alimentação (S/C=13). Com o aumento da temperatura, a reação atinge a máxima conversão em 500°C. O principal produto é hidrogênio (acima de 40%), seguido por CO₂, CO, etano e metano. A presença de metano é modesta, abaixo de 10%, provavelmente devido à alta razão vapor/carbono a qual favorece a oxidação dos fragmentos de butanol, e, também a reação de deslocamento gás-água.

Com a adição de potássio, a amostra 5K8Ni (Figura 11-b) mostra menos atividade, o que reflete na distribuição de produtos (menor atividade (conversão), conseqüentemente menor quantidade de produtos formados), porém, com o aumento da temperatura, ocorre a conversão total de butanol. Não há diferenças significativas entre o perfil de distribuição em alta temperatura (acima de 500°C) quando comparados os catalisadores 8Ni e 5K8Ni.

A alimentação do hidrogênio a amostra 8Ni (Figura 11-c) promove a atividade absoluta do catalisador em baixas temperaturas (300°C). Etano e metano são as espécies majoritárias no perfil de distribuição até que a temperatura reacional atinja 500°C. Então, o metano é o único produto até a temperatura máxima assistida para esse ensaio, esse resultado sugere a hidrogenação completa de intermediários CH₂ e CH₃ a metano.

Em relação ao ensaio com a amostra 5K8Ni (Figura 11-c), a presença do potássio diminui a atividade inicial, efeito causado pela aglomeração do níquel. Nota-se uma diferença em relação a distribuição do CO ao longo da temperatura analisada, o potássio parece estar favorecendo a oxidação de espécies CH_x, o que diminui a formação de metano. A presença do potássio ainda favorece a reforma do metano a alta temperatura (650°C), onde nota-se que ocorre maior formação de CO e também CO₂.

Com base nos dados reacionais apresentados para a reforma do butanol, a decomposição do butanol pode ocorrer inicialmente com a quebra da ligação OH, adsorção do radical CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-O (para formação do butanal), dessorção deste e consecutiva quebra formando espécies CH₃CH₂ e CH₃CHO. Após, o CH₃CH₂ (etano) sofre decomposição com aumento da temperatura e então geração de CH₄ pela hidrogenação de intermediários CH_x.

5.7.4. Hidrogenação de CO e efeito do potássio (K)

O CO é formado pela degradação do grupo –CHO gerados durante a reforma a vapor de álcoois ou pela oxidação de CH_x pela água, como apresentado no Esquema 2. Os resultados experimentais mostram que a hidrogenação do CO e CO₂ são favorecidas em baixas temperaturas e presença de H₂ na alimentação do reator.

Dos dados teóricos para hidrogenação de CO e CO₂ identificado em estudo de reações de deslocamento gás-água reversa em Ni (111) (Zhou & Liu, 2015) e reforma a vapor do metano (Li et al., 2017), diferentes caminhos podem ser identificados, como i) via sucessiva hidrogenação do carbono formado na decomposição CO, $CO^* \leftrightarrow C^* + O^*$, contudo, esta reação é altamente endotérmica ($\Delta E=1.28$ eV) e com alta barreira de energia de ($ET=2.88$ eV); ii) via reação de $CO^* + H^* \leftrightarrow COH^* + *$, o qual é endotérmica ($\Delta E=0.96$ eV) e com alta barreira de energia ($ET=1.91$ eV). O CO poderia ser oxidado para carboxil $CO^* + OH^* \leftrightarrow COOH^* + *$ ($\Delta E=-0.96$ e $ET=1.40$ eV), o qual é decomposto para CO₂ pela reação: $COOH^* + * \leftrightarrow CO_2^* + H^*$ ($\Delta E=-0.22$ e $ET\sim 0.0$ eV).

Considerando os dados experimentais apresentados na Figura 9, apesar do CO ser o produto inicial formado na oxidação das espécies CH_x, o CO₂ é predominante em toda a faixa de temperatura analisada, o que indica que o CO é oxidado de CO para CO₂. Destes dados seria razoável que a hidrogenação possa ocorrer via CO₂, através do formiato: $CO_2^* + H^* \leftrightarrow HCOO^* + *$ ($\Delta E = 0.04$ eV e $ET = 1.06$ eV) (Lozano-Reis, Prats, Gamallo, Illas, & Sayós, 2020), seguido pela formação do formil $HCOO^* + * \leftrightarrow CHO^* + O^*$ ($\Delta E=0.53$ eV e $ET=1.39$ eV) (Lozano-Reis et al., 2020) e $CHO^* + * \leftrightarrow CH^* + O^*$ ($\Delta E=-0.31$ eV e $ET=1.10$ eV) (Lozano-Reis et al., 2020).

Apesar da decomposição do CHO* ser cineticamente menos favorável, essa é sensível a estrutura e a presença de sítios que podem diminuir as barreiras da quebra da ligação C-O no CHO* (Maulana et al., 2019).

Quando há a presença de K nos catalisadores 8Ni, estes promovem a supressão da formação de CH₄ na reação de reforma a vapor do fenol (Figura 9) na presença de H₂ em baixas temperaturas. Isso vem do fato que as espécies

CH, são os principais intermediários (Esquema 1) e os principais produtos são CO, CO₂ e H₂. Esses resultados indicam que as sucessivas etapas de hidrogenação de CH para CH₄ são fortemente suprimidas. Os resultados teóricos apresentados na Tabela 5, indicam que as espécies CH adsorvidas nos clusters Ni₄ (HC-Ni₄) são estabilizadas na ordem de 300 kJ.mol⁻¹, quando interagem com KOH e K₂O. Considerando os cálculos de DFT prévios (Li et al., 2017), a etapa de hidrogenação do CH no Ni₄/K-/Al₂O₃, CH* + H* ↔ CH₂* + * (ΔE=0.68 eV e ET=1.35 eV) torna-se menos factível quando comparada ao catalisador não promovido, apesar da decomposição das espécies CH nos catalisadores promovidos CH* + * ↔ C* + H* (ΔE=-0.17 eV e ET=1.11 eV) mostrarem maior barreira energética.

Curiosamente, a oxidação das espécies CH em catalisadores promovidos via CH* + O* ↔ CHO* + * (ΔE=-0.65 eV e ET=0.76 eV) é altamente provável. O que indica que o caminho reacional na conversão de espécies CH seja mudado pela presença de K, onde as etapas de hidrogenação para CH₂ e decomposição para C* são suprimidas. Com isso, a presença de K evita a acumulação de C* e formação de CH₄. A oxidação de CH via CHO seguida da formação de CO se torna mais factível, mesmo em baixas temperaturas.

5.7.5. Efeito do potássio na hidrogenação do CH₂ e CH₃

Os resultados teóricos de K-Ni₄-CH_x (Tabela 5) consideram o caso que o K está próximo do Ni e K e distante do C, o qual forma espécies K-Ni-CH_x com fraca interação K-C, e a distância Ni-K aumenta de 2.89 Å; para 2.96 e 3.03 Å com a respectiva adsorção de espécies CH; CH₂ e CH₃.

Neste caso, a distância de ligação K-Ni indica menor transferência de elétrons de K para Ni e por isso é uma forma para indicar a força da ligação Ni-CH_x. Assim, quanto menor a distância K-Ni maior a força de ligação Ni-CH_x nas espécies K-Ni-CH_x. Esse caso sugere que a estabilidade das espécies Ni-CH_x decaia na seguinte ordem: CH > CH₂ > CH₃.

Considerando o caso em que K está próximo do Ni e do C, o C irá interagir com K e Ni, para espécies adsorvidas CH, CH₂ e CH₃, as respectivas distâncias

de ligação são 2.96; 3.18 e 5.12 Å, e as respectivas distâncias de ligação C-K são 3.33; 3.26 e 3.18 Å. O relaxamento da distância Ni-K reflete na baixa transferência do K para Ni pelo decréscimo da força de ligação Ni-CH_x. Ainda, o relaxamento da ligação Ni-K reflete um aumento na interação H_xC-K o qual reflete no decréscimo da distância de ligação K-C. Portanto, a transferência de elétrons do K para Ni, surge com aumento da densidade eletrônica no Ni que estabiliza espécies como CH_x-Ni-K. A estabilização das espécies Ni-CH_x decai na ordem CH > CH₂ > CH₃ e aumenta com a quantidade de potássio. Curiosamente, apesar da interação K-Ni aumentar com a densidade eletrônica na superfície do Ni, a atividade para reforma decresce pela forte estabilização das espécies CH_x-Ni-K.

6. CÁLCULOS TEÓRICOS

Com base no trabalho de Li et al. (Li, Lu, and Wang 2017) e com os dados adquiridos para as reações de reforma a vapor do fenol, etanol e butanol, foi considerado sistemas com Ni, K, C, H e O com o objetivo de estudar a formação de metano / hidrogenação de grupos CH_n (1 ≤ n ≤ 3) ligados ao cluster de Ni com 4 átomos que estão interagindo com as espécies de K (KOH e K₂O). As principais reações estudadas estão apresentadas na Tabela 5. Também são mostradas as energias de ligação e as distâncias d_{KC} e d_{KNi} correspondentes ao átomo de K mais próximo ao C para sistemas com mais que um átomo de K. Essas distâncias podem ser comparadas a típicas ligações químicas $d_{K-CH_3} = 2.73$ Å e $d_{K-Ni} = 2.96$ Å, obtidos com um cálculo de DFT. Também são consideradas sistemas similares com um único átomo de Ni no lugar do cluster Ni₄ e ausência de átomos de O. Curiosamente, todos os sistemas tiveram resultados similares. Esses resultados indicam que o átomo de K é mais importante que tamanho dos clusters de Ni e presença de O.

Tabela 5 – Energia das reações para sistemas $K_xO_yH_nCNi_4$

	Reações	K próx. a	d_{K-C} e d_{K-Ni} (Å)* mais próx. K ao C	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
a	$HCNi_4 + KOH \rightarrow HOKHCNi_4$	Ni	3.79 ; 2.89	-279.3
b	$H_2CNi_4 + KOH \rightarrow HOKH_2CNi_4$	Ni	4.12 ; 2.96	-257.9
c	$H_3C-Ni_4 + KOH \rightarrow H_3CNi_4KOH$	Ni	4.22 ; 3.03	-294.2
d	$HCNi_4 + KOH \rightarrow HOKHCNi_4$	Ni e C	3.33 ; 2.96	-291.5
e	$H_2C-Ni_4 + KOH \rightarrow HOKH_2C-Ni_4$	Ni e C	3.31 ; 2.93	-242.4
f	$H_2C-Ni_4 + 2KOH \rightarrow HOKHOKH_2C-Ni_4$	Ni e C	3.26 ; 3.18	-427.0
g	$H_3C-Ni_4 + KOH \rightarrow HOKH_3CNi_4K$	C	3.18 ; 5.12	-27.7

Duas reações para o CH adsorvido no cluster Ni_4 são apresentadas na Tabela 5, reação (a) e (d). A energia de reação correspondente a interação do K com o átomo e mais fortemente com o cluster de Ni é $\Delta E = -291.5$ kJ.mol⁻¹, descrito pela reação (d). A energia correspondente para reação (a) é $\Delta E = -279.3$ kJ.mol⁻¹ onde o KOH interage principalmente com o átomo de Ni. O átomo de K promove excelente proteção para o grupo CH na reação (d), que mostra melhor proteção espacial do grupo CH pelo KOH e K_2O . Isso sugere que mais espécies devem evitar a hidrogenação do grupo CH. Essas interações podem ser estudadas com sistemas simples ($K_xO_yH_nCNi$ and K_xH_nCNi), como mostrado na Tabela S1 e S2. A competição entre C e Ni pode ser vista se um considera o sistema com um átomo ($K_xO_yH_nCNi$), as espécies de K preferem o átomo de C ao átomo de Ni como mostrado nas distâncias interatômicas (Tabela S1). Resultados similares também aparecem no sistema K_xH_nCNi com ausência de átomos de O (Tabela S2).

As energias de interação para os intermediários CH_2 com KOH são -242,4 e -427,0 kJ.mol⁻¹, para um (reação (e)) e dois KOH (reação (f)), respectivamente. Os átomos de K se ligam aos átomos de Ni e C em ambos os sistemas, porém mais fortemente com os átomos de Ni, conforme mostrado pelas distâncias Inter atômicas (Tabela 5). Nestes modelos de reação, os átomos de K apresentam menos proteção ao grupo CH_2 do que o grupo CH. Essas considerações podem ser corroboradas considerando os dados da Tabela 1S para os sistemas K_xH_nCNi . Por exemplo, quando a distância internuclear C-K é pequena, a interação é fraca, mas a interação é forte quando a distância Ni-K é pequena. Os

resultados na Tabela 2S para sistemas $KxOyHnCNi$ os átomos de K também podem proteger o grupo CH_2 .

O intermediário CH_3 não é protegido por átomos de K, pois, de maneira semelhante à discussão acima sobre o grupo CH_2 , quando a distância internuclear C-K é pequena, a interação é fraca, mas a interação é forte para uma distância Ni-K curta. Esses resultados podem ser vistos na Tabela 5 nas reações (c) e (g). Existe uma variação considerável de energia ($266,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre as reações (e) e (f), o que reflete a ausência de proteção K para o grupo CH_3 . A ligação fraca de K-C não apresentou interação efetiva ($-27,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) para a reação (g), o que consequentemente não evita a hidrogenação de CH_3 . Uma consequência semelhante pode ser obtida dos sistemas $KxOyHnCNi$ e $KxHnCNi$. Isso pode sugerir que as ligações de potássio podem determinar a proteção do sistema.

A fim de comparar esses resultados DFT com dados experimentais, poderíamos relacionar os resultados da reação de reforma a vapor, em que as espécies de CHX são geradas durante a reação. O fenol sob reforma a vapor e subsequente quebra, que gera intermediários CH, uma vez que possui apenas ligações duplas entre carbonos em sua estrutura. Nossos resultados anteriores mostram grande formação de metano na ausência de potássio (Figura 9-c), ainda, a amostra promovida diminui efetivamente a quantidade de CH_4 (Figura 8-d). Ambos os sistemas com intermediários CH (Tabela 5) refletem esse resultado; significa alta energia que fornece alta proteção à hidrogenação. Consideramos o uso de espécies K como KOH e K_2O nos cálculos teóricos. Usamos um ou outro apenas para fins estequiométricos.

Inicialmente, o etanol é adsorvido na superfície do níquel, sofre desidrogenação e, em seguida ocorre o rearranjo dos intermediários gerados, CH_3 , que nos permitem comparar com os dados de DFT sobre o efeito do potássio. A reforma do etanol a vapor mostra efeito semelhante ao butanol, em relação à formação de metano na ausência de potássio (10-c) e nenhum efeito na presença de potássio (Figura 10-d). A grande diferença entre o sistema DFT em relação ao CH_3 é notável (Tabela 5-ef), o sistema que sugere K ligado ao Ni (Tabela 5-e), o potássio resulta em uma grande energia, o que significa alta proteção à hidrogenação ($-294,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Embora a mesma reação, $CH_3-Ni_4 +$

KOH, ainda, considerando a ligação com C quase não protege CH₃ da hidrogenação. Esse resultado evidencia a provável influência da ligação de K em fornecer ou não alguma proteção aos grupos CH_x.

Da mesma forma, o butanol, que apresenta mais espécies CH₂ em sua cadeia carbônica, deve fornecer intermediários CH₂ durante a reforma / decomposição. Na Figura 11-c, o metano é o principal produto com alimentação de hidrogênio, sem qualquer restrição para hidrogenar essas espécies, como esperado. Interessante que a promoção do potássio não evita a formação de metano para a reforma do vapor de butanol (Figura 11-d), embora os cálculos DFT sugiram alta proteção (Tabela 5-c-d). A ligação de potássio deve ter uma influência expressiva para intermediários CH₂, provavelmente; K tende a se ligar ao Ni ou C durante a reação, o que é determinante para obter algum efeito positivo para bloquear a hidrogenação do CH₂. Além disso, quando as espécies CH₂ podem estar interagindo com as espécies K₂O (simulações não apresentadas), isso pode não ter aumentado a energia do sistema, conseqüentemente não evita a hidrogenação que leva a formação de metano.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho sintetizamos um catalisador de níquel suportado em aluminato de magnésio o qual foi promovido com potássio que pode evitar a hidrogenação de CO para a formação de metano durante a reforma a vapor de moléculas que formam espécies de CH durante sua decomposição (fenol).

As reações realizadas com alimentação de hidrogênio permitem a conversão de compostos orgânicos a baixas temperaturas, pois mantém os catalisadores ativos; mas também podem favorecer a hidrogenação para o caminho do metano. No entanto, a adição de potássio tornou possível a via de reforma do fenol, etanol e butanol em baixas temperaturas, bloqueando as espécies de CH_x formadas durante a reação.

O efeito do potássio no SR é dependente das espécies CH_x formadas durante a decomposição dos compostos orgânicos na superfície do níquel. As espécies de CH formadas durante esta reação, na presença de potássio, são

capazes de inibir a hidrogenação (na reação de reforma vapor do fenol) enquanto que as espécies CH₂ (majoritariamente presente na reforma a vapor do butanol) esse efeito diminui e para as espécies de CH₃ (reforma do etanol) é quase ausente.

Cálculos DFT da interação das espécies CH_x absorvidas no cluster Ni₄ (CH_x-Ni₄), com K em especial KOH, indicam que espécies como HOKH_xCNi₄ são estabilizadas com decréscimo de energia em -27.7, -242.4 e -296.1 kJ.mol⁻¹ para as espécies CH₃, CH₂ e CH, respectivamente. O aumento do calor de adsorção para as espécies CH e CH₂ diminui a atividade de hidrogenação para o metano.

Os resultados obtidos auxiliam na proposição de esquemas relacionados à reforma do fenol e da reforma a vapor do etanol. A maior contribuição do potássio é o aumento da energia livre para hidrogenar as espécies de CH, e assim evitar a formação de metano na reforma a vapor de fenol.

REFERÊNCIAS

- Addato, S. D., Grillo, V., Altieri, S., Tondi, R., Valeri, S., & Frabboni, S. (2011). Structure and stability of nickel/nickel oxide core – shell nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/17/175003>
- Ahlich, R., Bar, M., Marco, H., Horn, H., & Kolmel, C. (1989). Eletronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System Turbomole. *Chemical Physics Letters*, 162(3), 165–169.
- Andonova, S., de Ávila, C. N., Arishtirova, K., Bueno, J. M. C., & Damyanova, S. (2011). Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 105(3–4), 346–360. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.029>
- Ang, M. L., Oemar, U., Kathiraser, Y., Saw, E. T., Lew, C. H. K., Du, Y., ... Kawi, S. (2015). High-temperature water–gas shift reaction over Ni/xK/CeO₂ catalysts: Suppression of methanation via formation of bridging carbonyls. *Journal of Catalysis*, 329, 130–143. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.031>

- Armaroli, N., & Balzani, V. (2011). The hydrogen issue. *ChemSusChem*, 4(1), 21–36. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000182>
- Artetxe, M., Nahil, M. A., Olazar, M., & Williams, P. T. (2016). Steam reforming of phenol as biomass tar model compound over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 184, 629–636. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.036>
- Ávila-Neto, C. N., Liberatori, J. W. C., Da Silva, A. M., Zanchet, D., Hori, C. E., Noronha, F. B., & Bueno, J. M. C. (2012). Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. *Journal of Catalysis*, 287, 124–137. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.12.013>
- Ávila-Neto, C. N., Zanchet, D., Hori, C. E., Ribeiro, R. U., & Bueno, J. M. C. (2013). Interplay between particle size, composition, and structure of MgAl₂O₄ - supported Co–Cu catalysts and their influence on carbon accumulation during steam reforming of ethanol. *Journal of Catalysis*, 307, 222–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.025>
- Baiotto, A. (2016). *Reforma a vapor de butanol com catalisadores de Ni,Co/MgAl₂O₄: Efeito da composição do catalisador (Ni,Co) e reagentes (H₂,H₂O,Butanol) nas rotas reacionais de reação.*
- Bajusz, I., Á, D. J. K., & Goodwin, J. G. (1997). Methanation on K⁺ -modified Pt / SiO₂: the impact of reaction conditions on the effective role of the promotor. *Catalysis Letters*, 48, 151–157.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648.
- Bengaard, H. S., Nørskov, J. K., Sehested, J., Clausen, B. S., Nielsen, L. P., Molenbroek, A. M., & Carlo, M. (2002). Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. *Journal of Catalysis*, 384, 365–384. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3579>
- Borowiecki, T., Denis, A., Rawski, M., Gołębiowski, A., Stołcki, K., Dmytryk, J., & Kotarba, A. (2014). Studies of potassium-promoted nickel catalysts for methane steam reforming: Effect of surface potassium location. *Applied Surface Science*, 300, 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.053>

Braga, A. H., Ribeiro, M. C., Noronha, F. B., Galante, D., Bueno, J. M. C., & Santos, J. B. O. (2018). Effects of Co Addition to Supported Ni Catalysts on Hydrogen Production from Oxidative Steam Reforming of Ethanol. *Energy & Fuels*, 32(12), 12814–12825. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02727>

Braga, A. H., Sodr e, E. R., Santos, J. B. O., de Paula Marques, C. M., & Bueno, J. M. C. (2016). Steam reforming of acetone over Ni- and Co-based catalysts: Effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 195(April), 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.047>

Busca, G., Montanari, T., Resini, C., Ramis, G., & Costantino, U. (2009). Hydrogen from alcohols: IR and flow reactor studies. *Catalysis Today*, 143(1–2), 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.010>

Carlsson, M. (2015). Carbon Formation in Steam Reforming and Effect of Potassium Promotion. *Johnson Matthey Technology Review*, 59(4), 313–318. <https://doi.org/10.1595/205651315X688992>

Choi, D. H., Park, J. E., Kim, D. H., & Park, E. D. (2016). Steam reforming of ethylene glycol over Ni-based catalysts: The effect of K. *Research on Chemical Intermediates*, 42(1), 223–235. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2322-9>

Cunha, A. F., Morales-Torres, S., & Pastrana-Mart, L. M. (2020). Syngas production by bi-reforming methane on an Ni – K-promoted catalyst using hydrotalcites and filamentous carbon as a support material. *RSC Advances*, 10, 21158–21173. <https://doi.org/10.1039/d0ra03264f>

El Doukkali, M., Iriondo, A., Arias, P. L., Cambra, J. F., Gandarias, I., & Barrio, V. L. (2012). Bioethanol/glycerol mixture steam reforming over Pt and PtNi supported on lanthana or ceria doped alumina catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(10), 8298–8309. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.154>

Evin, H. N., Jacobs, A. E. G., Thomas, G. A., & Davis, A. E. B. H. (2008). Low Temperature Water–Gas Shift: Alkali Doping to Facilitate Formate C–H Bond Cleaving over Pt/Ceria Catalysts—An Optimization Problem. *Catalysis Letters*, 120, 166–178. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9297-0>

- Fishtik, I., Alexander, A., Datta, R., & Geana, D. (2000). A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 31–45.
- Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Spadaro, L., Bonura, G., & Cavallaro, S. (2004). Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC. *Journal of Power Sources*, 132(1–2), 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.032>
- Garbarino, G., Lagazzo, A., Riani, P., & Busca, G. (2013). Steam reforming of ethanol-phenol mixture on Ni/Al₂O₃: Effect of Ni loading and sulphur deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 460–472. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.036>
- Garcia, E. Y., & Laborde, M. A. (1991). Hydrogen Production by the Steam Reforming of Ethanol: Thermodynamic Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16(5), 307–312.
- Geest, J., Martin, J., Chorkendorff, I., & Sehested, J. (2010). *Methane Steam Reforming Kinetics for a Rhodium-Based Catalyst*. 90–97. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0436-7>
- Golebiowski, A., Kazimierz, E., Prokop, U., Kusmierowska, A., Tadeusz, X. P., Denis, A., & Sikorska, C. (2004). Influence of potassium on the properties of steam reforming catalysts. *Reaction Kinetic Catalysis Letters*, 82(1), 179–189.
- Hu, X., Dong, D., Shao, X., Zhang, L., & Lu, G. (2016). Steam reforming of acetic acid over cobalt catalysts: Effects of Zr, Mg and K addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 4793–4803. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.033>
- Hu, X., & Lu, G. (2008). The Inhibition Effect of Potassium Addition on Methane Formation in Steam Reforming of Acetic Acid over Alumina-supported Cobalt Catalysts. *Chemistry Letters*, 37(6), 614–615. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.614>
- Hufner, S., & Wertheim, G. K. (1975). Systematics of Core Line Asymmetries in XPS Spectra of Ni. *Physics Letters*, 51A(5), 301–303.
- Iriondo, A., Cambra, J. F., Güemez, M. B., Barrio, V. L., Requies, J., Sánchez-

- Sánchez, M. C., & Navarro, R. M. (2012). Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 7084–7093. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.075>
- Jiang, C. J., Trimm, D. L., & Wainwright, M. S. (1993). *Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts*. 93, 245–255.
- Jones, G., Geest, J., Shim, S. S., Kleis, J., Andersson, M. P., Rossmeisl, J., ... Nørskov, J. K. (2008). First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 259, 147–160. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.08.003>
- Khon, W., & Sham, L. J. (1965). Self - Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(1951), A1133–A1138.
- Kitabayashi, S., Ogino, Y., Yamazaki, T., & Ozawa, S. (1993). Effects of potassium addition on the performance of a nickel/magnesia catalyst for steam reforming of methane. *New Frontiers in Catalysis*, 2051–2054.
- Kustov, L. M., Tarasov, L., & Kustov, A. L. (2020). Steam reforming of lignin modified with iron. *Italian Oral Surgery*, 30(1), 76–77. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.025>
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785–789.
- Lee, S. M., & Hong, S. C. (2014). ScienceDirect Effect of palladium addition on catalytic activity in steam methane reforming over Ni-YSZ porous membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(36), 21037–21043. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.054>
- Li, M., Lu, Z., & Wang, G. (2017). The effect of potassium on steam-methane reforming on the Ni₄/Al₂O₃ surface: a DFT study. *Catalysis Science & Technology*, 7, 3613–3625. <https://doi.org/10.1039/C7CY00986K>
- Lozano-Reis, P., Prats, H., Gamallo, P., Illas, F., & Sayós, R. (2020). Multiscale Study of the Mechanism of Catalytic CO₂Hydrogenation: Role of the Ni(111) Facets. *ACS Catalysis*, 10(15), 8077–8089. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01599>

- Maneerung, T., Hidajat, K., & Kawi, S. (2017). K-doped LaNiO₃ perovskite for high-temperature water-gas shift of reformat gas: Role of potassium on suppressing methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(15), 9840–9857. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.060>
- Matas Güell, B., Babich, I. V., Lefferts, L., & Seshan, K. (2011). Steam reforming of phenol over Ni-based catalysts - A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental*, *106*(3–4), 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.012>
- Maulana, A. L., Intri, R., Putra, D., Saputro, A. G., Agusta, M. K., & Dipojono, H. K. (2019). *DFT and microkinetic investigation of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on Ni(111)-based surfaces*. 20276–20286. <https://doi.org/10.1039/c9cp02970b>
- Mizuno, S. C. M., Braga, A. H., Hori, C. E., Santos, J. B. O., & Bueno, J. M. C. (2017). Steam reforming of acetic acid over MgAl₂O₄-supported Co and Ni catalysts: Effect of the composition of Ni/Co and reactants on reaction pathways. *Catalysis Today*, *296*(April), 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.023>
- Moud, P. H., Andersson, K. J., Lanza, R., & Engvall, K. (2016). Equilibrium potassium coverage and its effect on a Ni tar reforming catalyst in alkali- and sulfur-laden biomass gasification gases. *Applied Catalysis B: Environmental*, *190*, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.007>
- Nabgan, W., Abdullah, T. A. T., Mat, R., Nabgan, B., Gambo, Y., & Moghadamian, K. (2016). Acetic acid-phenol steam reforming for hydrogen production: Effect of different composition of La₂O₃-Al₂O₃ support for bimetallic Ni-Co catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(3), 2765–2773. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.030>
- Namioka, T., Saito, A., Inoue, Y., Park, Y., Min, T., Roh, S., & Yoshikawa, K. (2019). Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a ruthenium catalyst. *Applied Energy*, *88*(6), 2019–2026. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.053>
- Natesakhawat, S., Watson, R. B., Wang, X., & Ozkan, U. S. (2005). Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming. *Journal of Catalysis*, *234*(2), 496–508.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.07.014>

Navarro, R. M., Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, *107*(10), 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>

Osaki, T., & Mori, T. (2001). Role of potassium in carbon-free CO₂ reforming of methane on K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, *204*(1), 89–97. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3382>

Peña, J. A., Herguido, J., Guimon, C., Monzón, A., & Santamaría, J. (1996). Hydrogenation of acetylene over Ni/NiAl₂O₄ catalyst: Characterization, coking, and reaction studies. *Journal of Catalysis*, *159*(2), 313–322. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0093>

Preda, I., Mossaneck, R. J. O., Abbate, M., Alvarez, L., Méndez, J., Gutiérrez, A., & Soriano, L. (2012). Surface Science Surface contributions to the XPS spectra of nanostructured NiO deposited on HOPG. *Surface Science*, *606*(17–18), 1426–1430. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.05.005>

Rodríguez, J. A., Hanson, J. C., Frenkel, A. I., Kim, J. Y., & Pérez, M. (2002). Experimental and theoretical studies on the reaction of H₂ with NiO: Role of O vacancies and mechanism for oxide reduction. *Journal of the American Chemical Society*, *124*(2), 346–354. <https://doi.org/10.1021/ja0121080>

Sawyer, R., Nesbitt, H. W., & Secco, R. A. (2012). High resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study of K₂O – SiO₂ glasses : Evidence for three types of O and at least two types of Si. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *358*(2), 290–302. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.09.027>

Shanmugam, V., Zapf, R., Neuberg, S., Hessel, V., & Kolb, G. (2016). Effect of ceria and zirconia promoters on Ni/SBA-15 catalysts for coking and sintering resistant steam reforming of propylene glycol in microreactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, *203*, 859–869. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.075>

Snoeck, J.-W., Froment, G. F., & Fowles, M. (2002). Steam/CO₂ Reforming of Methane. Carbon Formation and Gasification on Catalysts with Various Potassium Contents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *41*(15), 3548–3556. <https://doi.org/10.1021/ie010665p>

- Trane-Restrup, R., Dahl, S., & Jensen, A. D. (2013). Steam reforming of ethanol: Effects of support and additives on Ni-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35), 15105–15118. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.027>
- Vasudeva, K., Mitra, N., Umasankar, P., & Dhingra, S. C. (1996). Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis. *International Association for Hydrogen Energy*, 21(I), 13–18.
- Wang, S., Zhang, F., Cai, Q., Li, X., Zhu, L., Wang, Q., & Luo, Z. (2014). Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen production over coal ash supported Ni catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(5), 2018–2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.129>
- Watwe, R. M., Bengaard, H. S., Dumesic, J. A., & Nørskov, J. K. (2000). *Theoretical Studies of Stability and Reactivity of CH_x Species on Ni (111)*. 30, 16–30.
- Wu, Y. J., Santos, J. C., Li, P., Yu, J. G., Cunha, A. F., & Rodrigues, A. E. (2014). Simplified kinetic model for steam reforming of ethanol on a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92(1), 116–130. <https://doi.org/10.1002/cjce.21773>
- Wysocka, I., Mielewczyk-Gryn, A., Lapinski, M., Cieslik, B., & Rogala, A. (2021). Effect of small quantities of potassium promoter and steam on the catalytic properties of nickel catalysts in dry / combined methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 3847–3864. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.189>
- Yu, G., Ma, H., Wang, J., & Qin, S. (2020). Highly flexible and active potassium-supported sepiolite paper catalysts for soot oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 10(2), 1875–1880. <https://doi.org/10.1039/c9cy02609f>
- Yu, N., Mahfuzur, M., Chen, J., Sun, J., Engelhard, M., Isidro, X., ... Wang, Y. (2019). Steam reforming of simulated bio-oil on K-Ni-Cu-Mg-Ce-O / Al₂O₃: The effect of K. 323(April 2018), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.010>
- Zanchet, D., Santos, J. B. O., Damyanova, S., Gallo, J. M. R., & C. Bueno, J. M.

- (2015). Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming. *ACS Catalysis*, 5(6), 3841–3863. <https://doi.org/10.1021/cs5020755>
- Zhao, L., Wei, Y., Huang, Y., & Liu, Y. (2014). La_{1-x}K_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ catalyst for ethanol steam reforming - The effect of K-doping. *Catalysis Today*, 259, 430–437. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.013>
- Zhou, M., & Liu, B. (2015). *DFT Investigation on the Competition of the Water – Gas Shift Reaction Versus Methanation on Clean and Potassium-Modified Nickel (111) Surfaces*. (111), 3928–3935. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500547>
- Zhu, Z. H. (2009). The Metal-Insulator Transition in Mn-Substituted Sr₃Ru₂O₇. *The University of British Columbia*.
- Znak, L., & Zielinsk, J. (2012). The effect of potassium on Ni/Al₂O₃ catalyst in relation to CO/H₂ reaction. *Applied Catalysis A: General Jo*, 414, 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.048>
- Zou, J., Yang, H., Zeng, Z., Wu, C., Williams, P. T., & Chen, H. (2016). Hydrogen production from pyrolysis catalytic reforming of cellulose in the presence of K alkali metal. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(25), 10598–10607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.207>

MATERIAL SUPLEMENTAR

Sistemas com um átomo de Ni e com O

Tabela S1 – Energia das Reações para sistemas $K_xO_yH_nCNi$

	Reações	K próx. ao	d_{K-C} e d_{K-Ni} (Å)* K mais próx. ao C	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
<i>a</i>	$HCNi + KOH \rightarrow HOKHCNi$	Ni	3.79 ; 2.89	-279.3
<i>b</i>	$HCNi + K_2O \rightarrow OK_2HCNi$	C	2.88 ; 3.58	-173.3
<i>c</i>	$HCNi + K_2O + KOH \rightarrow OK_2HCNiKOH$	C	2.88 ; 3.67	-316.1
<i>c'</i>	$HCNi + K_2O + KOH \rightarrow OK_2HCNiKOH$	C	2.80 ; 3.42	-334.9
<i>d</i>	$H_2CNi + KOH \rightarrow HOKH_2CNi$	Ni	4.12 ; 2.96	-257.9
<i>d'</i>	$H_2CNi + KOH \rightarrow HOKH_2CNi$	C	3.23 ; 3.66	-19.3
<i>e</i>	$H_2CNi + K_2O \rightarrow OK_2H_2CNi$	Ni	4.29 ; 3.02	-372.4
<i>e'</i>	$H_2CNi + K_2O \rightarrow OK_2H_2CNi$	C	2.98 ; 3.47	-43.7
<i>e''</i>	$H_2CNi + 2KOH \rightarrow HOKHOKH_2CNi$	Ni e C	3.13 ; 3.16	-441.9
<i>f</i>	$H_3CNi + KOH \rightarrow H_3CNiKOH$	Ni	4.36 ; 3.01	-217.0
<i>f'</i>	$H_3CNi + KOH \rightarrow H_3CNiKOH$	C	3.29 ; 5.12	-17.8

*ligações químicas típicas: $d_{K-CH_3} = 2.73$ Å e $d_{K-Ni} = 2.96$ Å

Sistemas com um átomo de Ni e sem O;

Tabela S2 - Energia de Reação para sistemas K_xH_nCNi

Reações		K próx. ao	d_{Kc} e d_{KNi} (Å)* K mais próx. ao C	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
a	$HCNi + K \rightarrow KHCNi$	C	2.68 ; 3.11	-123
b	$HCNi + 2K \rightarrow K_2HCNi$	C	2.73 ; 3.21	-225
c	$HCNi + 3K \rightarrow K_2HCNiK$	C e Ni	2.73 ; 3.15	-295
d	$H_2CNi + K \rightarrow KH_2CNi$	C	2.72 ; 3.49	-137
e	$H_2CNi + 2K \rightarrow KH_2CNiK$	C e Ni	2.95 ; 3.06	-200
f	$H_3CNi + K \rightarrow H_3CNiK$	Ni	3.16 ; 2.90	-18

*ligações químicas típicas: $d_{K-CH_3} = 2.73$ Å e $d_{K-Ni} = 2.96$ Å

Metodologia desenvolvida na Université de Lille - École Centrale de Lille durante o período de Doutorado Sanduíche entre 09/2019 a 02/2020 sob a supervisão do Professor Andrei Khodakov

Síntese de nano reatores de cobre encapsulados por sílica

Os catalisadores de Cu@SiO₂ foram preparados usando a técnica de micro emulsão água/óleo. A metodologia de síntese foi adaptada de (ORDONSKY, 2018). Inicialmente 3,0 g de CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio) foi dispersa em 5,0 g de hexanol em agitação vigorosa.

Após 5 minutos, 2,0 g de uma solução 0,15 M de acetato de cobre (C₄H₆CuO₄ – Sigma Aldrich) foi adicionado, obtendo um sistema de micro emulsão opticamente transparente denominado M1. Outro sistema de micro emulsão com 3 g de CTAB, 5 g de hexanol e 0.0151 g de NaBH₄ (1 Cu:1 NaBH₄ – base molar) foi colocado em agitação vigorosa, e, após 5 minutos, 2,0 g de água foi adicionado ao sistema, este foi denominado M2. Os sistemas M1 e M2 foram preparados e colocados em agitação simultaneamente. Após 30 minutos, gotejou-se a solução M2 em M1 com uma vazão de aproximadamente 0,33 ml/min (durante aproximadamente 30 minutos), ao decorrer dessa etapa, o sódio boro hidreto (NaBH₄) promove a redução do cobre, a solução M1 que apresentava cor azul clara durante a etapa de redução de cobre e formação dos nano reatores atinge uma cor cobre intensa ao final de meia hora de gotejamento. Passados 30 minutos, a nova solução (M1 + M2), agora denominada M12, torna-se transparente, indicando a estabilidade dos nanoreatores.

O próximo passo é a adição de 0,5 g de TEOS (Ortossilicato de tetraetila) para que ocorra a formação de SiO₂, e conseqüentemente o encapsulamento dos nano reatores de cobre. A solução M12, agora com a adição de TEOS, deve ficar em agitação durante 5 horas para que ocorra a completa formação de SiO₂ via hidrólise do TEOS.

Ao fim das 5 horas essa solução obtida é colocada em um tubo do tipo Falcon de 50 ml, 10 ml de acetona são adicionados ao mesmo e então o tubo é agitado para promover a lavagem do material, em seguida o tubo vai para

centrifugação durante 30 minutos a 6500 rpm, o material sobrenadante é descartado e mais acetona é adicionada ao corpo de fundo, que deve ser agitado para promover a lavagem e então voltar para a centrifugação, esse processo se repete até que toda a fase orgânica seja removida do material, em média 5 vezes.

Então as amostras são calcinadas a 450°C (2°C.min⁻¹) durante 4 horas. Posteriormente, essa amostra é submetida ao processo de lavagem novamente, porém, com água destilada, para que ocorra a remoção de material inorgânico da amostra, o sódio presente no redutor NaBH₄. O processo de lavagem e centrifugação se repete até que a água utilizada para lavagem esteja ausente de espuma, indicativo da remoção do total dos radicais de sódio, aproximadamente 5 vezes, em seguida a amostra é colocada em uma estufa a 60°C durante 8 horas para secagem e posteriormente pode ser acondicionada.