



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCISCO DE ASSIS ROCHA DA SILVA

**A INFLUÊNCIA DO ESTANHO NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
CATALISADORES TIPO $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA REFORMA A SECO DO METANO (RSM) E
USO DO CARBONO DEPOSITADO PARA A PREPARAÇÃO DE SENSOR
QUÍMICO**

FORTALEZA

2021

FRANCISCO DE ASSIS ROCHA DA SILVA

A INFLUÊNCIA DO ESTANHO NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
CATALISADORES TIPO Ni/Al₂O₃ NA REFORMA A SECO DO METANO (RSM) E USO
DO CARBONO DEPOSITADO PARA A PREPARAÇÃO DE SENSOR QUÍMICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S58i Silva, Francisco de Assis Rocha da.
A influência do estanho nas propriedades eletrônicas de catalisadores tipo Ni/Al₂O₃ na reforma a seco do metano (RSM) e uso do carbono depositado para a preparação de sensor químico. / Francisco de Assis Rocha da Silva. – 2021.
127 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini .
1. Catalisador. 2. Sensor. 3. Reforma . 4. Carbono. 5. Amônia. I. Título.

CDD 540

FRANCISCO DE ASSIS ROCHA DA SILVA

A INFLUÊNCIA DO ESTANHO NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
CATALISADORES TIPO Ni/Al₂O₃ NA REFORMA A SECO DO METANO (RSM) E USO
DO CARBONO DEPOSITADO PARA A PREPARAÇÃO DE SENSOR QUÍMICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antoninho Valentini (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA CNPAT)

Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Aos meus pais, Manoel Mendes da Silva e
Maria Rocha da Silva (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais que me educaram pelo exemplo tornando-me capaz de enfrentar dificuldades, acreditar na ciência e vencer pelos estudos.

A minha esposa Maria do Carmo Silva e meus filhos Bruno Silva Rocha, Francisco de Assis Rocha da Silva Filho e Gabriel Silva Rocha pela compreensão por que sem eles nada seria possível.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antoninho Valentini pela oportunidade, orientação, paciência e ensinamentos.

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst, Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, Professor Dr. Rinaldo dos Santos Araújo, Professor Dr. Mendes de Sá Moreira de Souza Filho e ao Professor Dr. Tiago Pinheiro Braga pelas valiosas contribuições para este trabalho.

Ao Professor MSc Helder Filgueiras pela contribuição com o saber de sua área e incentivo.

A Professora Dra Regina Cláudia Rodrigues dos Santos pelo incentivo e empenho nas análises de TGA/DTA e Raman.

Ao amigo Lukas Angelim Matos pelo incentivo e apoio em momentos importantes dessa caminhada.

Aos colegas do Laboratório Langmuir Bárbara Sales, Moacir Silva Júnior, Helenilson, Gerlande, Carla Carolina Sousa Soares, Arthur e Lucas Da Hora pelos bons momentos vividos e pelas reflexões sobre a vida.

A todos os mestres responsáveis pela minha formação por que para além do conhecimento fica o exemplo de vida e o incentivo de terem acreditado nas minhas possibilidades.

A Universidade Federal do Ceará e ao Programa de Pós-graduação em Química pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

“O todo é mais simples do que suas partes. ”

(Josiah Willard Gibbs)

RESUMO

A reforma a seco do metano (RSM) é um importante processo químico para a produção de gás de síntese com baixa razão H_2/CO . As pesquisas em andamento sobre a reação de reforma a seco do metano (RSM) apontam para o desenvolvimento de catalisadores resistentes a deposição de coque. Neste contexto, este trabalho investigou a influência do estanho sobre o catalisador Ni/Al_2O_3 visando aplicação na reação de reforma a seco do metano. Os catalisadores tipo xNi_ySn/Al com diferentes razões mássicas Ni/Sn foram sintetizados pelo método de Pechini (precursores poliméricos) e calcinados ao ar e/ou tratados termicamente em atmosfera de N_2 . A caracterização foi feita por meio das técnicas de DRX, FTIR, XPS, TPR, RAMAN, BET, MEV/EDS e TG/DTA. Os resultados de DRX mostraram que quantidades maiores do metal promotor (Sn) nas condições de redução empregadas levaram à formação de ligas Ni-Sn na superfície das partículas de Ni (metal ativo) desativando o catalisador. De forma oposta, baixas quantidades de Sn melhoram o desempenho catalítico devido a diminuição da produção de coque. Cálculo de energias de adsorção, via DFT, para as dos reagentes: hidrogênio, benzeno, dióxido de carbono e metano (reações de reforma a seco do metano e de hidrogenação do benzeno), mostraram que a adição do Sn aumenta a densidade eletrônica sobre o átomo de Ni diminuindo a afinidade de adsorção do hidrogênio e do benzeno. Dessa forma o Sn se torna um bom promotor catalítico favorecendo o desempenho dos catalisadores Ni/Al_2O_3 por diminuir a ocorrência de reações paralelas que produzem coque. O carbono depositado durante a reforma a seco do metano foi utilizado na preparação de um sensor químico para detecção de amônia. O dispositivo contendo apenas o carbono não mostrou estabilidade, porém as composições preparadas com hematita (Fe_2O_3) ou dióxido de estanho (SnO_2) mostraram-se eficientes na detecção de NH_3 , com limite de detecção de 2,4 ppm a 28 °C e umidade relativa do ar de 65%.

Palavras-chave: catalisador; sensor; reforma; carbono; amônia.

ABSTRACT

Dry reforming of methane (RSM) is an important chemical process for producing synthesis gas with low H_2/CO ratio. Ongoing research on the dry reforming methane (RSM) reaction points to the development of catalysts resistant to coke deposition. In this context, this work investigated the influence of tin on Ni/Al_2O_3 catalyst aiming at application in dry reforming reaction of methane. The xNi_ySn/Al type catalysts with different Ni/Sn mass ratios were synthesized by the Pechini method (polymeric precursors) and calcined in air and/or heat treated in N_2 atmosphere. Characterization was done by means of XRD, FTIR, XPS, TPR, RAMAN, BET, SEM/EDS and TG/DTA techniques. The XRD results showed that larger amounts of the promoter metal (Sn) under the reduction conditions employed led to the formation of Ni-Sn bonds on the surface of the Ni particles (active metal) deactivating the catalyst. Conversely, low amounts of Sn improve the catalytic performance due to decreased coke production. Calculation of adsorption energies, via DFT, for the reactants: hydrogen, benzene, carbon dioxide and methane (dry reforming reactions of methane and hydrogenation of benzene), showed that the addition of Sn increases the electronic density on the Ni atom, decreasing the adsorption affinity of hydrogen and benzene. Thus, Sn becomes a good catalytic promoter favoring the performance of Ni/Al_2O_3 catalysts by decreasing the occurrence of parallel reactions that produce coke. The carbon deposited during the dry reforming of methane was used in the preparation of a chemical sensor for ammonia detection. The device containing only carbon did not show stability, but the compositions prepared with hematite (Fe_2O_3), or tin dioxide (SnO_2) showed efficient detection of NH_3 , with detection limit of 2.4 ppm at 28 °C and relative humidity of 65%.

Keywords: catalyst; sensor; reforming; carbon; ammonia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Análise termodinâmica das pressões totais, temperaturas e razões CO_2/CH_4 para formação de carbono na RSM	22
Figura 2	– Curvas de equilíbrio termodinâmico para a reforma a seco do metano (RSM) a 1 atm no intervalo de 0-1000°C. (a) não ocorre a deposição do carbono, (b) ocorre a deposição do carbono.....	23
Figura 3	– Etapas da reação de reforma a seco do metano (RSM).....	28
Figura 4	– Difusão do carbono na rede cristalina do Níquel e formação do carbono filamentosos.....	29
Figura 5	– Funcionamento de um dispositivo quimiresistor simples e curva de resposta.....	31
Figura 6	– Esquema de um transistor químico de efeito de campo (chemical field effect transistor, (ChemFET).....	32
Figura 7	– Estruturas organizacionais à base de carbono.....	34
Figura 8	– Reações do método de Pechini: (a) reação de transesterificação entre ácido cítrico e o etileno glicol. (b) reação de formação da rede polimérica (gel) com metal disperso.....	40
Figura 9	– Fluxograma das etapas do Método de Pechini (precursores poliméricos).....	42
Figura 10	– Linha reacional para a reação de hidrogenação do Benzeno.....	47
Figura 11	– Linha reacional para a reforma a seco do metano (RSM).....	48
Figura 12	– Preparação de sensor interdigital.....	50
Figura 13	– Método estático de testar sensores (quimiresistores).....	51
Figura 14	– Padrões de DRX das amostras após o tratamento térmico a 700 °C em atmosferas diferentes: (a) fluxo de N_2 e (b) fluxo de ar.....	52
Figura 15	– Espectros FTIR após tratamento térmico sob (a) N_2 e (b) fluxo de ar.....	56

Figura 16	– Espectros Raman das amostras após o tratamento térmico sob (a) N ₂ e (b) fluxo de ar.....	57
Figura 17	– Perfis de redução com H ₂ em temperatura programada para amostras calcinadas a 700 °C.....	59
Figura 18	– Perfis de redução com H ₂ em temperatura programada para amostras tratadas em atmosfera de N ₂ a 700 °C.....	61
Figura 19	– Espectros XPS para amostras 10Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al nas regiões Ni 2p , Al2p.....	62
Figura 20	– Espectros XPS para as amostras 10Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al na região O1s e C1s.....	64
Figura 21	– Análise térmica (TGA) para amostras 3Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al tratadas termicamente sob fluxo de N ₂ . TGA realizado sob fluxo de ar sintético.....	65
Figura 22	– Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras após tratamento térmico a 700 °C sob fluxo de N ₂ (a) e fluxo de ar (b).....	66
Figura 23	– Distribuição do diâmetro dos poros do ramo de dessorção para amostras após tratamento térmico a 700 °C sob fluxo de N ₂ (a) e fluxo de ar (b). Método BJH.....	67
Figura 24	– Microscopia eletrônica de varredura das amostras após tratamento térmico sob fluxo de N ₂ (a, c, e e g) e fluxo de ar (b, d, f e h).....	69
Figura 25	– Mapeamento elementar de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) das amostras após tratamento térmico sob fluxo de N ₂ enfatizando Ni e Sn.....	70
Figura 26	– Desempenho catalítico das amostras para reação de reforma a seco do metano (RSM) à temperatura (TR)de 650 °C a (a, b e c) e hidrogenação de benzeno à temperatura (TR) de 100 °C (d). Temperatura de ativação de 650 ° C 1h sob fluxo de H ₂ para todas as reações.....	72
Figura 27	– Conversão do Dióxido de Carbono na temperatura de reação (TR) igual a 650°C.....	73

Figura 28	– Perfil de difração de raios-X dos catalisadores calcinados a 700 °C e submetidos a tratamento térmico a 500 °C sob fluxo de H ₂ . Ampliação para deslocamento de pico.....	74
Figura 29	– Difractogramas da amostra 10Ni/Al tratada (a) termicamente em atmosfera de N ₂ e (b) calcinada ao ar a 700°C.....	76
Figura 30	– Difractogramas das amostras (a) 10Ni10Sn/Al , (b) 60Ni4Sn/Al e (c) 10Ni2Sn/Al após tratamento em atmosfera de nitrogênio (N ₂) a 700°C e ativação a 500°C em hidrogênio (H ₂).....	77
Figura 31	– Estruturas de superfície otimizadas usadas no cálculo de energias de adsorção via DFT. (a) Ni (111). (b) Sn/Ni (111) e (c) vista superior da supercélula Sn/Ni (111).....	79
Figura 32	– Estruturas otimizadas para (a, b) H ₂ , (c, d) C ₆ H ₆ , (e, f) CH ₄ e (g, h) CO ₂ adsorvido em superfícies de Ni (111) e Sn / Ni (111). As bolas verdes, amarelas, cinza, cinza claro e vermelhas representam átomos de níquel, estanho, carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente.....	81
Figura 33	– Isosuperfície da diferença de densidade de carga resultante da inserção de um átomo de Sn em Ni (111). Vista superior (a) da localização do átomo. Vista em perspectiva da isosuperfície (b). Mapa de densidade de elétrons do plano a 6,0 Å (c) e 6,5 Å (d) de distância da origem. Os lóbulos de excesso e déficit de elétrons são mostrados em azul e amarelo, respectivamente.....	84
Figura 34	– Imagens MEV dos catalisadores pós-teste. (a, b) 10Ni/Al; 10Ni2Sn/Al (c, d).....	85
Figura 35	– Mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) dos catalisadores pós-teste. Enfatizando C e Ni.....	86
Figura 36	– Análise térmica (TGA / DTA) de catalisadores pós-teste após 24 h de reação a 650 °C (a) 10Ni/Al e (b) 10Ni2Sn/Al.....	87
Figura 37	– Tratamento com ácido fluorídrico e funcionalização do carbono residual em meio oxidante.....	88

Figura 38	– Espectros FTIR do carbono residual (a) não-oxidado e (b) oxidado com HNO ₃	89
Figura 39	– Microscopia eletrônica de varredura (SEM) em diferentes ampliações do carbono gerado no catalisador (2-a) 10Ni/Al e (2-b) 10Ni ₂ Sn/Al (c) após tratamento com ácido nítrico.....	90
Figura 40	– Espectros Raman de nanocarbono do catalisador Ni/Al oxidado e não oxidado (a, b) e catalisador 10Ni ₂ Sn/Al não oxidado (c).....	91
Figura 41	– Curvas de resposta para a detecção de amônia carbono residual obtido a partir do catalisador 10Ni/Al e purificados com HF. (a) carbono residual purificado com HF e (b) híbrido de carbono residual e hematita (Fe ₂ O ₃).	93
Figura 42	– Curvas de resposta (a,b) para a detecção de amônia em híbrido de carbono residual obtido a partir do catalisador 10Ni/Al e dióxido de estanho (SnO ₂).....	95
Figura 43	– Curva de calibração para a variação da concentração do analito de 10 a 105 ppm.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Espontaneidade das reações de reforma do metano.....	21
Tabela 2	– Influência do ambiente sobre a conversão (%) dos reagentes na reforma a seco do metano (RSM) para catalisador de Ni suportado em Al ₂ O ₃	26
Tabela 3	– Desempenho de sistemas simples tipo quimiresistor e transistor químico de efeito de campo para alguns gases e vapores.....	33
Tabela 4	– Resumo do desempenho de nanotubos de carbono (NTC) funcionalizados com polímeros orgânicos e metais.....	37
Tabela 5	– Parâmetros estruturais dos catalisadores pré-teste determinados por DRX após tratamento térmico a 700°C sob diferentes atmosferas.....	54
Tabela 6	– Energia de ligação dos elétrons centrais de Ni 2p, Al 2p, Sn 3d, O 1s e C 1s para os catalisadores 10Ni ₂ Sn/Al e 60Ni ₄ Sn/Al, após tratamento térmico a 700 °C em fluxo de N ₂	63
Tabela 7	– Composição das superfícies a partir da análise de XPS das amostras 10Ni ₂ Sn/Al e 60Ni ₄ Sn/Al.....	66
Tabela 8	– Área de superfície específica e volume total de poros ($P/P_0 = 0,995$) das amostras após tratamento térmico sob diferentes fluxos de gás.....	68
Tabela 9	– As energias de adsorção calculadas das moléculas H ₂ , C ₆ H ₆ , CH ₄ , CO ₂ e CO em superfícies de Ni (111) e Sn/Ni (111).....	80
Tabela 10	– Cargas atômicas calculadas provenientes de análise segundo Bader para os átomos de superfície nos modelos periódicos considerados neste estudo.....	83
Tabela 11	– Tempo de resposta (TR) e tempo de recuperação (Trec) nos testes com o híbrido de carbono residual e hematita.....	94
Tabela 12	– Tempo de resposta (TR) e tempo de recuperação (Trec) em função da concentração nos testes do híbrido do carbono residual com o SnO ₂	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Metas	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Termodinâmica da reação de reforma a seco do metano (RSM)	20
3.2	Catalisadores	24
3.2.1	<i>Catalisadores de níquel</i>	25
3.3	Formação do coque	26
3.4	Sensores químicos	29
4	NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)	34
4.1	Funcionalização dos nanotubos de carbono	35
5.	MATERIAL E MÉTODOS	40
5.1	Síntese dos catalisadores	40
5.2	Caracterização dos catalisadores	43
5.2.1	<i>Análise da composição das fases</i>	43
5.2.2	<i>Difratograma de Raios-X (DRX)</i>	43
5.2.3	<i>Refinamento de Rietveld</i>	43
5.2.4	<i>Isotermas de adsorção / dessorção de N₂</i>	45
5.2.5	<i>Redução em Temperatura Programada (TPR)</i>	45
5.2.6	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	45
5.2.7	<i>Espectroscopia Raman</i>	46
5.2.8	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)</i>	46
5.2.9	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)</i>	46
5.2.10	<i>Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	46
5.2.11	<i>Reação de Hidrogenação do Benzeno</i>	46
5.2.12	<i>Reforma a Seco do Metano (RSM)</i>	47
5.2.13	<i>Método computacional e modelo de superfície</i>	49
5.3	Sensor Químico	50
5.3.1	<i>Preparação do sensor</i>	50

5.3.2	<i>Testes com sensor: o método estático</i>	51
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
6.1	Difração de Raios-X	52
6.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	55
6.3	Espectroscopia Raman	57
6.4	Redução em temperatura programada (TPR-H₂)	58
6.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)	61
6.6	Isotermas de adsorção/dessorção de N₂	66
6.7	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)	69
6.8	Reforma a Seco do Metano (RSM) e a Hidrogenação do Benzeno	71
6.9	Determinação da energia de adsorção via DFT	79
6.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica dos catalisadores pós-teste	84
6.11	Tratamento químico do carbono residual obtido da reação de reforma a seco do metano (RSM)	87
6.12	Caracterização do carbono residual	88
6.12.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	88
6.12.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	90
6.12.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	91
6.13	Testes com sensor	92
7	CONCLUSÕES	98
	REFERÊNCIAS	99
	ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO	117

1 INTRODUÇÃO

A reforma a seco do metano (RSM) que faz uso de dois gases do efeito estufa, CH₄ e CO₂, é um processo químico atrativo para a produção do gás de síntese com baixa razão H₂/CO, que pode ser convertido em combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch (BUELENS et al., 2016).

O processo é altamente endotérmico e envolve reações paralelas, tais como a reação inversa do deslocamento de gás d'água, o desproporcionamento do CO e a decomposição do metano, as quais geram coque que é responsável pela rápida desativação do catalisador (ARAMOUNI et al., 2018; JAFARBEGLOO et al., 2015).

A formação do coque durante a reforma do metano é termodinamicamente irreversível, uma vez que as reações de craqueamento do metano e desproporcionamento do CO são espontâneas ($\Delta G < 0$) em ampla faixa de temperatura, tais que entre as temperaturas de 830K a 973K corre a formação do carbono (PAKHARE; SPIVEY, 2014a; WANG; LU; MILLAR, 1996; ZHANG; WANG; DALAI, 2007).

Os catalisadores comumente investigados para esta reação são metais, nobres e não nobres, suportados (RAY; SENGUPTA; DEO, 2017). Suportes de Al₂O₃ são efetivos na dispersão da fase ativa devido ao fato de apresentarem grande área superficial e serem estáveis nas condições da reação (JEONG et al., 2013), porém a acidez inerente à alumina pode desencadear a formação do coque e a sinterização que também desativa o catalisador (BEREKETIDOU; GOULA, 2012; BOLDRIN et al., 2016; CHARISIOU et al., 2016; DANILOVA et al., 2015; SONA et al., 2013).

Os metais nobres utilizados incluem Pt, Pd, Ru, Rh e Ir, que são muito ativos e apresentam superior resistência à desativação pela deposição de carbono. No entanto, o elevado custo devido à disponibilidade limitada desses metais restringe o seu uso (EL HASSAN et al., 2016).

O desempenho catalítico pode ser melhorado com a adição de promotores; dentre os quais o Co, Mn, Mo, Ag, Cu e Sn tem recebido destaque (ZOU et al., 2016). O estanho (Sn) apresenta a propriedade de dispersar a fase ativa (Ni⁰) em catalisadores tipo Ni/Al₂O₃ o que é um fator importante para reduzir a sinterização e, portanto, aumentar a estabilidade do catalisador (HOU et al., 2004). No entanto, existem controvérsias na literatura sobre o papel do estanho como promotor, dado que estudos apontam um papel positivo (BUSSI et al., 2017; PASTOR-PÉREZ et al., 2015; PASTOR-PÉREZ; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2017),

enquanto que outros indicam um efeito negativo (BAUDOIN et al., 2014; DESHMANE et al., 2015).

Investigações adicionais sobre a existência de fases Ni-Sn que impliquem no comprometimento da fase ativa (Ni^0) pelo estanho devem ser realizadas. Assim este trabalho se propõe a investigar os efeitos da carga do níquel e estanho e da atmosfera de calcinação (Ar ou N_2) em catalisadores suportados tipo NiSn/ Al_2O_3 para aplicação na reforma a seco do metano.

Majoritariamente, os resultados das pesquisas relacionadas à reforma a seco do metano apresentam como objetivo o aumento da vida útil do catalisador (ABDULLAH; ABD GHANI; VO, 2017; CHARISIOU et al., 2018; EL HASSAN et al., 2016; RAY; SENGUPTA; DEO, 2017; REGO DE VASCONCELOS et al., 2018; STROUD et al., 2018a; SUN et al., 2018). No entanto, a deposição de coque é termodinamicamente favorável neste processo (SILVA; SANTOS; VALENTINI, 2012) de modo que neste trabalho se busca uma alternativa para a aplicação desse subproduto gerado.

A detecção de gases e vapores é uma área em desenvolvimento com aplicações desde o monitoramento ambiental até na saúde e segurança (LEE, 2001). Dessa forma, realizar testes de sensibilidade com o carbono residual visando o desenvolvimento de sensores químicos de baixo-custo e portáteis, que possam ser utilizados em situações de campo, substituindo métodos mais complexos que requerem altas temperaturas como a cromatografia gasosa é uma possibilidade que se vislumbra neste trabalho (PILOTO, 2015; PILOTO et al., 2016). A amônia (NH_3) é um gás tóxico, que em altas concentrações podem causar irritações nos olhos e nas vias respiratórias dos humanos e impactar negativamente a vida e a agricultura. O gás está presente em áreas de alta atividade agrícola e industriais, tais como as de fabricação de produtos têxteis e papel sendo também produto de emissões automotivas (DIJKA, 1998; OLTHUIS; BERG, 2005).

O limite de tolerância para a amônia definido como o nível de exposição que o trabalhador típico pode experimentar sem um risco exagerado de doença ou lesão, segundo a NR 15, é de 20 ppm ou 14 mg/m^3 , para uma jornada de até 48h/semanais (“NR 15-ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES”, 2014).

Neste contexto, este trabalho visa investigar o efeito do Sn sobre as propriedades catalíticas do Ni na reação de reforma a seco do metano (RSM), a morfologia do carbono residual resultante da reação bem como a sua composição química e a aplicação do mesmo em sensores químicos à temperatura ambiente para a detecção de amônia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito do Sn sobre as propriedades catalíticas do material a base de Ni suportado em alumina, e seu desempenho na reação de reforma a seco do metano (RSM). Adicionalmente, investigar o aproveitamento do carbono depositado durante o processo RSM como sensor químico.

2.2 Metas

1. Sintetizar pelo método de Pechini modificado (precursores poliméricos) catalisadores suportados em alumina com cargas mássicas variáveis de Ni e Sn;
2. Caracterizar os catalisadores sintetizados;
3. Avaliar o efeito das cargas variáveis de Ni e Sn, e da atmosfera de tratamento térmico na atividade catalítica das amostras na reação de reforma a seco do metano (RSM).
4. Caracterização morfológica e análise da composição química do carbono residual depositado;
5. Testes em sensores fabricados com o carbono residual da reação de reforma a seco do metano (RSM) a fim de avaliar parâmetros de desempenho à temperatura ambiente na detecção de amônia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Termodinâmica da reação de reforma a seco do metano (RSM)

A reforma a seco do metano, Eq.1, é um processo endotérmico que requer altas temperaturas operacionais, geralmente na faixa de 900K a 1273K, a fim de alcançar níveis desejados de conversão (BRUNGS et al., 2000; WANG; LU; MILLAR, 1996).



As conversões são usualmente maiores a baixas pressões podendo o efeito do aumento da temperatura ser suprimido pelas altas pressões, fenômeno que pode ser explicado pelo princípio de Le Chatelier (NIKOO; AMIN, 2011). Na reforma ocorrem reações paralelas responsáveis pela desativação do catalisador. A razão H_2/CO é unitária, porém se apresenta, em geral, menor que 1 devido a produção simultânea de CO na reação inversa do deslocamento do gás d'água, Eq.2:



O aumento da produção de CO em relação ao H_2 torna a razão H_2/CO menor que 1, que embora possa parecer indesejável a mesma pode ser útil na síntese de hidrocarbonetos superiores via síntese de Fischer-Tropsch (PAKHARE; SPIVEY, 2014a). Além da reação inversa do deslocamento do gás de água, ocorrem outras reações que dependem da razão de alimentação CH_4/CO_2 , temperatura operacional e pressão incluindo a formação do coque através da decomposição do metano, Eq.3, e o desproporcionamento do CO, Eq.4, a seguir:



Existem duas outras reações que também contribuem para a formação do coque que são, a hidrogenação do CO_2 , Eq.5, e a hidrogenação do CO, Eq.6:



As funções de energia de Gibbs em função da temperatura para algumas reações que ocorrem na reforma a seco do metano estão apresentadas na Tabela 1, que resume as condições de espontaneidade dessas reações (PAKHARE; SPIVEY, 2014a).

Tabela 1-Espontaneidade das reações de reforma do metano

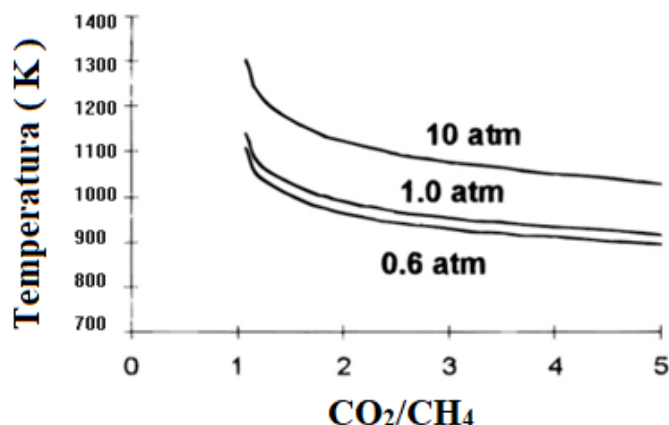
Equação	Reação química	ΔG_r (kJmol ⁻¹)
1	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	61770 - 67,32 T
2	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-8545 + 7,84 T
3	$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	21960 - 26,45 T
4	$2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	-39810 + 40,87 T

Fonte: Adaptada de PAKHARE; SPIVEY, 2014b.

As energias livre padrão podem ser usadas para prever a força motriz das reações e do exame destas se conclui que a reforma a seco do metano é espontânea para temperaturas acima de 640°C (ARAMOUNI et al., 2018; ISTADI; AMIN, 2006; WANG; LU; MILLAR, 1996). A reação reversa do deslocamento do gás d'água, Eq.2, somente ocorre em temperaturas até 820°C e a formação do carbono na decomposição do metano, Eq.3, ocorre acima de 557°C ao passo que o carbono se forma da reação de desproporcionamento do CO em temperaturas inferiores a 700°C (MUBEEN et al., 2007; PAKHARE; SPIVEY, 2014b). Portanto, a formação do carbono é prevista na faixa de temperatura de 557°C a 700°C a partir do craqueamento do metano, Eq.3, ou pela equação de Boudouard, Eq.4.

O gráfico da Figura 1 mostra as curvas para a formação do carbono em diferentes razões de alimentação CO_2/CH_4 e pressões totais. Para uma razão CO_2/CH_4 fixa, a temperatura limite para a deposição do carbono aumenta à medida que a pressão total aumenta. Constatase no gráfico que na razão CO_2/CH_4 igual a 1 ocorre a formação do carbono abaixo de 870 °C na pressão de 1 atm (PAKHARE; SPIVEY, 2014a; WANG; LU; MILLAR, 1996).

Figura 1- Análise termodinâmica das pressões totais, temperaturas e razões CO_2/CH_4 para formação de carbono na RSM

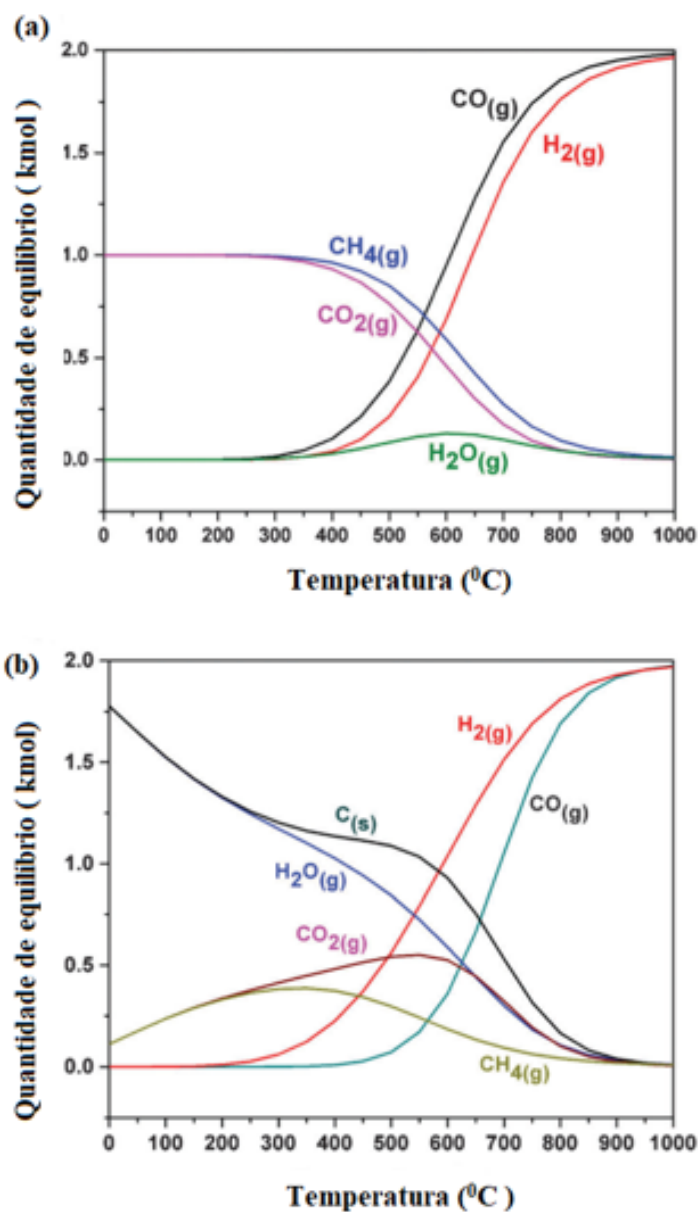


Fonte:(PAKHARE; SPIVEY, 2014a)

As curvas da Figura 2 a seguir ilustram a quantidade no equilíbrio (kmol) versus a temperatura para o sistema reacional presente na reforma a seco do metano com e sem a presença do carbono, isto é, desconsiderando as reações de Boudouard, desproporcionamento do CO, e o craqueamento do metano. Na Figura 2(a) o sistema é composto por H_2 , CO e H_2O , e o cálculo da razão H_2/CO após 300°C mostra que a mesma assume valores no intervalo 0,8-1. A formação de água por meio da reação inversa do deslocamento do gás de água, eq. 2, é significativa no intervalo entre $400\text{-}800^\circ\text{C}$ de acordo com o previsto pela função de energia de Gibbs da reação (PAKHARE et al., 2013).

Na Figura 2(b), onde se considera as reações de formação do carbono conforme as reações (3) e (4), observa-se que a razão molar H_2/CO é bem maior durante todo o intervalo de temperatura sendo maior que a unidade abaixo de 900°C , pois a formação do carbono implica em consumo de CO o que acarreta o aumento da razão H_2/CO . Em torno de 900°C , há pouco carbono presente o que faz com que a razão H_2/CO se aproxime do valor unitário. Dessa forma se conclui que a formação do carbono é termodinamicamente inevitável abaixo de 900°C conforme explicitado na Figura 1 (PAKHARE et al., 2013; PAKHARE; SPIVEY, 2014a).

Figura 2-Curvas de equilíbrio termodinâmico para a reforma a seco do metano (RSM) a 1 atm no intervalo de 0-1000°C. (a) não ocorre a deposição do carbono, 2(b) ocorre a deposição do carbono.



Fonte:(PAKHARE; SPIVEY, 2014a)

Diversos estudos sobre a termodinâmica do processo a várias pressões indicam que a conversão CH_4/CO_2 e o rendimento medido em função da razão H_2/CO caem significativamente com o aumento da pressão operacional. Portanto, é importante conduzir o processo a baixa pressão para se atingir altas conversões e rendimentos (ABDEL KARIM ARAMOUNI et al., 2017; NIKOO; AMIN, 2011).

3.2 Catalisadores

A reforma a seco do metano (RSM) é promovida por meio de catalisadores sólidos baseados em metais nobres e de transição que consistem em suporte, agente catalítico e promotor.

Suportes são materiais porosos cuja composição química compreende óxidos metálicos redutíveis, óxidos metálicos irredutíveis, materiais mesoporosos e compósitos que fornecem grande área superficial e mantêm a fase catalítica altamente dispersa para evitar a sinterização nas temperaturas típicas da reação apresentando para tanto alto ponto de fusão (ARAMOUNI et al., 2018). O suporte dito ideal não deve apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis tais como as reações que levam a formação do carbono na reforma a seco do metano (RSM).

Uma seleção adequada de um suporte deve levar em conta suas propriedades químicas e físicas, tais como área superficial, características dos poros, estabilidade térmica, propriedades redox, capacidade de estocagem de oxigênio e basicidade superficial de forma a melhorar a interação metal–suporte, aumentar a dispersão do metal ativo, prevenir a sinterização, facilitar a redução do catalisador e minimizar ou eliminar a formação do carbono (ARAMOUNI et al., 2018).

O agente catalítico ou fase ativa compreende um metal ou óxido metálico disperso no suporte. A reforma a seco do metano tem sido investigada com catalisadores baseados em metais nobres (Rh, Ru , Pd e Pt) e metais não nobres (Ni, Co e Fe) (LIU et al., 2009). Os metais nobres apresentam maior resistência à formação do coque, maior estabilidade e maior atividade especialmente em altas temperaturas ($T > 750\text{ }^{\circ}\text{C}$), porém são de alto custo e apresentam pouca disponibilidade (CRISAFULLI et al., 2002; DJINOVIĆ et al., 2011).

O promotor pode melhorar a estabilidade do catalisador e diminuir a deposição do carbono. A influência do mesmo pode ser explicada pela habilidade de modificar a estrutura do catalisador (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003; JEONG et al., 2006).

Para um catalisador apresentar aplicação industrial alguns requisitos precisam ser satisfeitos: o método de síntese deve ser rápido, apresentar um mínimo de etapas e utilizar precursores e solventes baratos. O catalisador deve apresentar estabilidade de longo prazo além de alta taxa de conversão (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015).

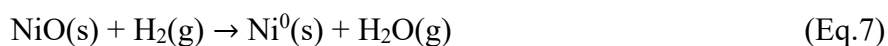
3.2.1 Catalisadores de níquel

Os catalisadores de níquel e outros metais não nobres são de baixo custo e apresentam alta atividade catalítica, razão pela qual são amplamente usados na reforma a seco do metano (RSM) (CASTRO LUNA; IRIARTE, 2008; HAO et al., 2009; QUINCOES et al., 2004; THERDTHIANWONG; SIANGCHIN; THERDTHIANWONG, 2008; XUE et al., 2018). No entanto, os mesmos estão sujeitos a altas taxas de formação de coque o que resulta em desativação, constituindo-se no principal empecilho para aplicações industriais (ASENCIOS; ASSAF, 2013a; HOU et al., 2006).

Diversas investigações têm sido efetuadas para o desenvolvimento de catalisadores ativos e resistentes à formação do carbono (BAHARI et al., 2016; SELVARAJAH et al., 2016). Após a síntese ocorre a ativação dos catalisadores de Ni com vistas a aumentar a reatividade e estabilidade dos mesmos (MONTERO et al., 2009). A calcinação é uma etapa crítica no controle do diâmetro dos cristalitos de Ni⁰ (CHEN; ZHANG, 1992; SHAIKHUTDINOV et al., 1995) e neste processo ocorre a completa decomposição dos sais precursores e reações entre o óxido metálico e o suporte.

A relação entre a temperatura de calcinação e a área superficial foi investigada para catalisadores Ni/Al₂O₃ na faixa de temperatura de 300 °C a 700 °C e observou-se que o diâmetro médio dos cristalitos de NiO aumentou (2,4 nm para 6,3 nm) e área superficial variou de 170 para 105 m²/g com o aumento da temperatura de 300 °C para 750 °C, o que sugere que o NiO coalesce nas altas temperaturas de calcinação. O catalisador calcinado na faixa de temperatura de 300 °C a 450 °C apresentou maior atividade catalítica do que calcinado na faixa de temperatura de 600°C a 750°C o que se deve à inativação dos sítios de Ni⁰, em altas temperaturas de calcinação (CHEN; LIN; SHIUE, 1988a; CHEN et al., 2009).

O pré-tratamento tem um papel significativo na formação de sítios ativos metálicos o que influencia o desempenho do catalisador (ASENCIOS; ASSAF, 2013b). A formação do níquel metálico (Ni⁰) pela redução do óxido de níquel mostrada na equação a seguir, tem esse papel.



A escolha da atmosfera redutora pode influenciar na atividade catalítica conforme os dados da Tabela 2. Para o catalisador Ni/Al₂O₃ o tratamento com mistura H₂/N₂ resulta em maior atividade do que o mesmo catalisador tratado em atmosferas de H₂ ou H₂/He (CASTRO

LUNA; IRIARTE, 2008;HAO et al., 2009; THERDTHIANWONG; SIANGCHIN; THERDTHIANWONG, 2008).

A combinação dos gases CH_4/O_2 usada para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ resultou nas maiores conversões para o metano (93%) e dióxido de carbono (98%) em comparação com outros gases redutores. A razão para isso é que se formam cristalitos de Ni^0 bem dispersos que se desagregam do suporte e agem como núcleos ativos na reação (SOUZA et al., 2004). Em geral, para se alcançar atividades catalítica e estabilidades maiores é recomendável se empregar misturas de redutores em altas temperaturas ($> 700^\circ\text{C}$) (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015).

Tabela 2-Influência do ambiente redutor sobre a conversão (%) dos reagentes na reforma a seco do metano (RSM) para catalisador de Ni suportado em Al_2O_3 .

P	Condições de redução			Condições da reação		Conversão (%)		Fonte
	R	T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	CH_4	CO_2	
SG	H_2	850	14	750	30	84,7	90,8	(CASTRO LUNA; IRIARTE, 2008)
SG	H_2/N_2 20:80	800	1	800	48	94,0	93,0	(HAO et al., 2009)
IU	H_2/He 60%	500	3	700	-	63,0	57,3	(THERDTHIANWONG; SIANGCHIN; THERDTHIANWONG, 2008)
IU	CH_4/O_2 2:1	800	-	800	40	93,0	98,0	(SOUZA et al., 2004)

P: método de preparação; SG: sol-gel; IU: impregnação úmida; R: atmosfera redutora; - não disponível no trabalho original.

Fonte: (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015)

3.3 Formação do coque

A deposição do carbono durante a reforma a seco do metano é termodinamicamente favorável ($\Delta G < 0$) em temperaturas acima de 557°C , conforme a equação (3), cuja variação da energia livre da equação é dada pela equação $\Delta G = 21960 - 26,45T$ (ARAMOUNI et al., 2018; ISTADI; AMIN, 2006; WANG; LU; MILLAR, 1996).

Altas temperaturas operacionais ensejam alto nível de energia molecular suficiente para quebra as ligações C-H do metano (ARAMOUNI et al., 2018). A maioria dos catalisadores usados na reforma a seco do metano consistem de níquel suportado geralmente em óxido de alumínio, esses também catalisam as reações de deposição do carbono resultando em perda de atividade catalítica (BARTHOLOMEW, 2001).

As principais formas de depósitos de carbono superficiais são o coque pirolítico, carbono filamentosos (“*whiskers*”) e goma (“*gum*”). As altas temperaturas favorecem a formação do coque e do carbono filamentosos enquanto a goma é formada em baixas temperaturas. O coque pirolítico é formado geralmente em altas temperaturas a partir de hidrocarbonetos pesados, enquanto que goma é formada como uma camada de CH_x ou algumas camadas de grafeno que encapsulam o catalisador (SEHESTED, 2006).

O tipo de depósito de carbono que se forma em catalisadores de níquel é o filamentosos (“*whiskers*”). Ocorre em altas temperaturas, em baixo teor de água sendo influenciado pela presença de compostos aromáticos (BARTHOLOMEW, 2001). O carbono obtido da reação de Boudouard, dissociação do metano e outras reações de decomposições se difunde através dos cristalitos de níquel, nucleando e precipitando na parte inferior do cristalito. A continuidade desse processo pode arrastar cristalitos de níquel do catalisador com consequências diversas como perda de atividade do catalisador (ROSTRUP-NIELSEN, 1993).

Os mecanismos propostos para a deposição do carbono variam a etapa determinante da velocidade e consideram a influência dos fenômenos de superfície nos cristalitos de níquel, o que acarreta desvios em relação aos cálculos teóricos de formação do carbono baseados nos fundamentos da Termodinâmica apenas (ALSTRUP, 1988; BAKER et al., 1972, 1973; NIELSEN; TRIMM, 1977).

O desvio em relação ao previsto pelas equações da Termodinâmica foi estudado por Alstrup (1988) que propôs uma expressão para o cálculo da energia de Gibbs (kJ/mol) para catalisadores de níquel suportados:

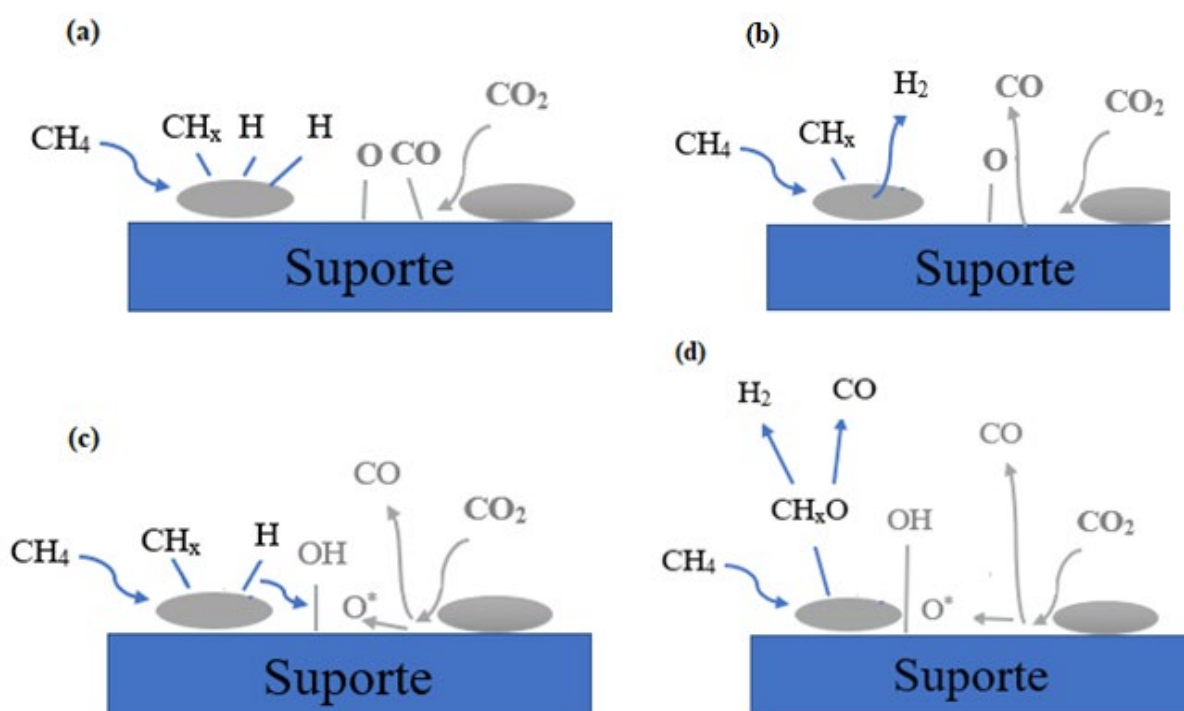
$$\Delta G = 20,6 + 93/D \quad (\text{Eq.8})$$

Onde $D(\text{nm})$ é o diâmetro da maior partícula do cristalito metálico que catalisa o crescimento dos filamentos de carbono.

As etapas propostas para a reação de reforma a seco do metano (RSM) (PAPADOPOULOU; MATRALIS; VERYKIOS, 2012) que levam em conta os fenômenos de superfície são apresentadas na Figura 3. Em (a) ocorre a adsorção dissociativa do metano no catalisador sobre os sítios metálicos ativos (S_1) formando hidrogênio e espécies metálicas (CH_x)

e adsorção dissociativa do CO_2 sobre o suporte (S_2) ou interface metal suporte formando CO e oxigênio atômico adsorvidos. Em seguida, como resultado da ocorrência de diversas reações ocorre (b) a dessorção de CO e H_2 como etapas rápidas. Em (c) ocorre a formação de hidroxilas a partir do espalhamento de hidrogênio do metal para o suporte onde reage com o oxigênio ao mesmo tempo em que também ocorre espalhamento do oxigênio para o metal. Em temperaturas superiores a 1073K , a presença de grupamentos hidroxila sobre o suporte é pouco provável. Então, o oxigênio migra sobre a superfície do metal (S_1) e reage com as espécies metálicas $\text{S}_1\text{-CH}_x$ formando $\text{S}_1\text{-CH}_x\text{O}$ e finalmente CO e H_2 .

Figura 3-Etapas da reação de reforma a seco do metano (RSM)



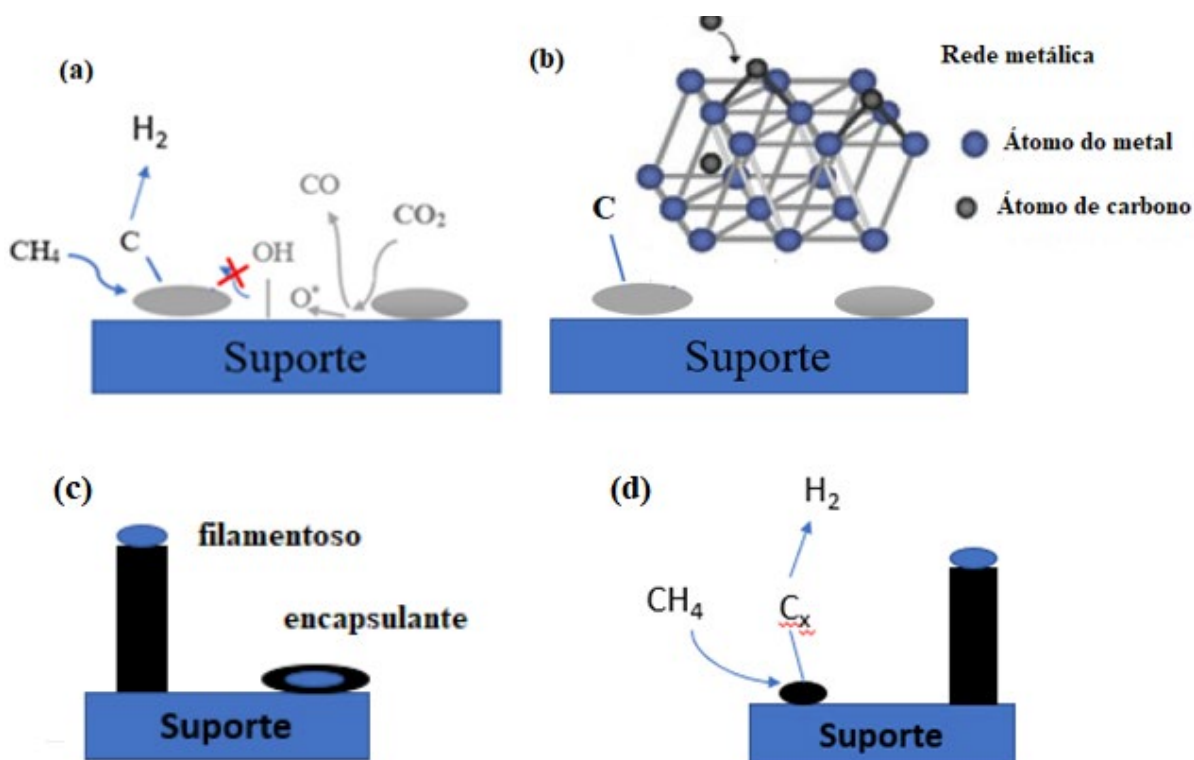
Fonte : (PAPADOPOULOU; MATRALIS; VERYKIOS, 2012)

As taxas de oxidação das espécies $\text{S}_1\text{-CH}_x$ comparadas à dissociação são importantes por que quando a dissociação predomina ocorre o predomínio de formação de espécies carbonáceas o que leva a desativação do catalisador, Figura 4. Catalisadores de níquel são propensos à formação do carbono e (a) quando oxigênio ativo ou hidroxila não estão disponíveis numa taxa suficientemente rápida predomina a dissociação das espécies $\text{S}_1\text{-CH}_x$ formando átomos ou grupos de átomos de carbono. Esses átomos de carbono podem permanecer na superfície (b) recobrendo os sítios ativos ou se difundirem para uma subsuperfície da rede do metal indo para centros de nucleação de carbono como a região do

contorno do grão. Nestes centros (c) os átomos são incorporados progressivamente em camadas de grafeno formando o carbono filamentoso ou encapsulante e em catalisadores com a fase metálica bem dispersa (d), os cristalitos pequenos podem ser rapidamente saturados com o carbono antes de atingirem o tamanho crítico necessário para formar o carbono filamentoso. A formação inicial

do carbono(a) é minimizada quando há boa dispersão também da fase metálica e os centros de adsorção e ativação do metano estão próximos dos centros de adsorção e ativação do dióxido de carbono de tal maneira que há oxigênio e hidroxila para oxidar rapidamente as espécies S_1-CH_x .

Figura 4- Difusão do carbono na rede cristalina do Níquel e formação do carbono filamentoso.



Fonte : (PAPADOPOULOU; MATRALIS; VERYKIOS, 2012)

3.4 Sensores químicos

Sensores químicos são dispositivos que transformam uma interação química em sinal elétrico que pode ser corrente, voltagem ou resistência elétrica (SYSOEV et al., 2018). Podem ser usados para detectar gases no ambiente e para tal precisam apresentar alta sensibilidade para garantir a capacidade de detecção, alta seletividade para evitar a interferência

de outras espécies irrelevantes, resposta rápida e recuperação para garantir a eficiência do dispositivo (XIAO *et al.*, 2018).

O uso de sensores químicos na detecção de gases ou vapores encontra aplicação na proteção do ambiente bem como na saúde e segurança humanas (CHOI *et al.*, 2005; LEE, 2001; YAMAZOE, 2005). Muitos procedimentos para a detecção de compostos químicos exigem métodos caros tais como espectrometria de massa e cromatografia em fase gasosa. (ARSHAK *et al.*, 2004; STITZEL; STEIN; WALT, 2003).

Existe, portanto, a necessidade de tecnologias mais simples, portáteis e de baixo custo onde se inclui os quimiresistores que são resistores elétricos simples carregados com materiais condutores, que incluem também nanotubos de carbono capazes de variar a sua resistência após exposto a compostos químicos (FENNELL *et al.*, 2016).

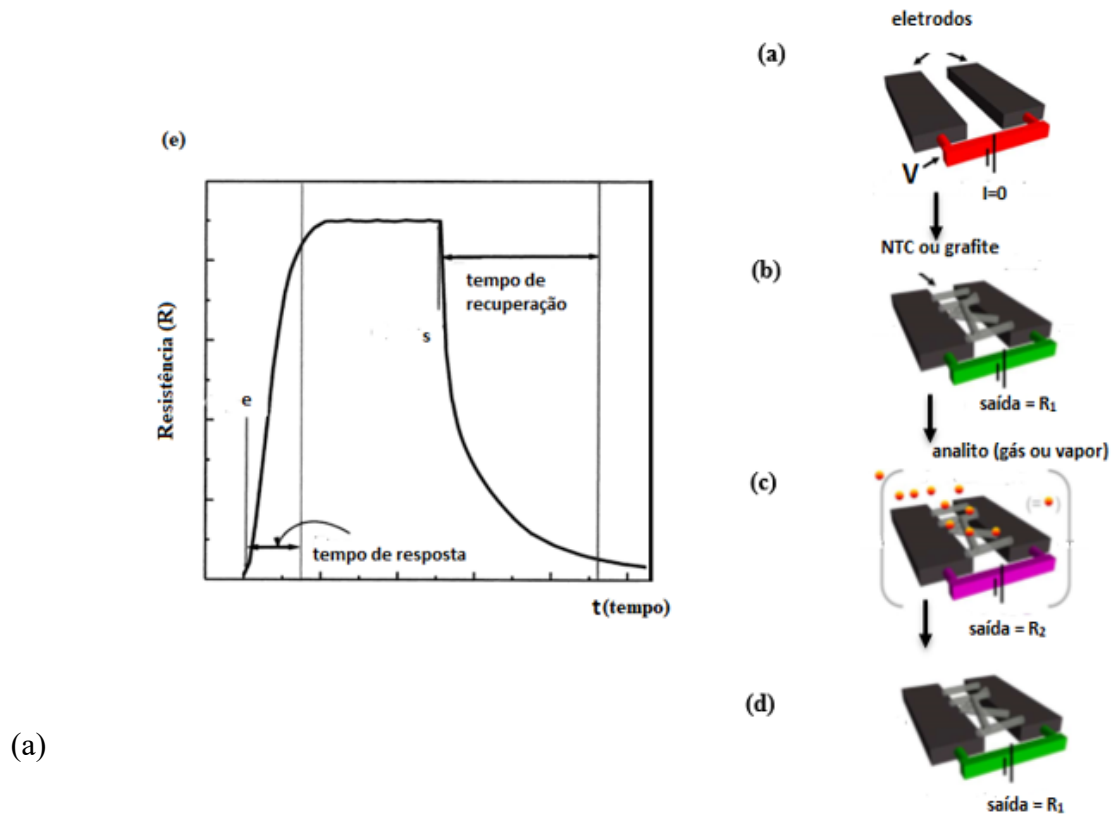
Em geral o uso de estruturas de carbono como nanotubos de carbono (NTC), grafeno, nanofibras de carbono e negro de fumo como sensores químicos é relativamente recente (IL KIM; LEE, 2016; KAUFFMAN; STAR, 2008; LI *et al.*, 2003; LLOBET, 2013; MAO; RUTLEDGE; HATTON, 2014; ZHANG *et al.*, 2008). Tais sensores podem ser misturados com nanopartículas de metais nobres e óxidos como SnO₂ e Fe₂O₃ visando melhorar o desempenho (BARSAN; KOZIEJ; WEIMAR, 2007; DAS; JAYARAMAN, 2014; MOSELEY, 2017).

Quando um material quimiresistivo é posto entre dois eletrodos e uma voltagem (V) é aplicada, a corrente resultante (I) varia de acordo com a resistência do material quimiresistor antes e após a exposição ao analito, de acordo com a Lei de Ohm (HALLIDAY; RESNICK, 1994):

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{Eq.9})$$

A resistência elétrica de um quimiresistor varia drasticamente (aumento ou diminuição) quando exposto ao analito. A Figura 5 a seguir esboça o funcionamento de um sensor quimiresistivo simples e uma curva típica de resposta do sensor com o tempo de exposição durante a exposição e retirada do gás. A curva de resposta é caracterizada pela sensibilidade, tempo de resposta, seletividade e estabilidade de longo prazo (ASWAL; GUPTA, 2007).

Figura 5- Funcionamento de um dispositivo quimiresistor simples e curva de resposta



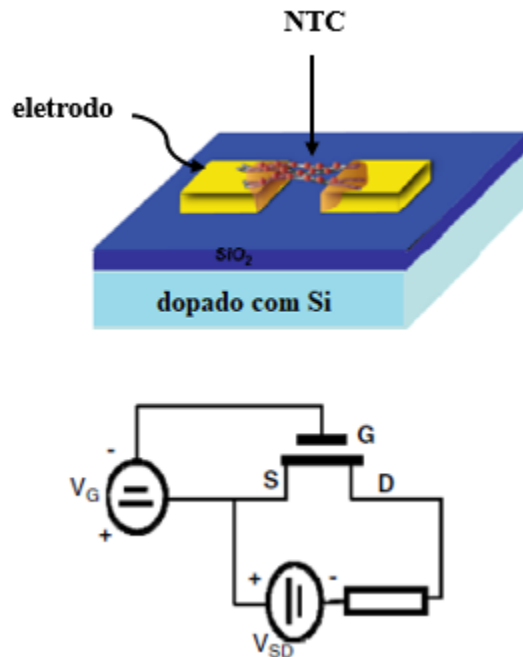
ausência de material quimiresistivo, (b) e (c) variação da resistência elétrica em função da presença do analito, (d) recuperação e (e) curva de resposta do sensor.

Fonte : (ASWAL; GUPTA, 2007; SMITH *et al.*, 2017)

A sensibilidade dos nanotubos de carbono pode ser melhorada por meio de dopagem ou por introdução de defeitos ao longo das paredes laterais dos mesmos durante o processo de purificação (oxidação).

Uma outra configuração simples de sensor é transistor químico de efeito de campo (*chemical field effect transistor, ChemFET*) cuja configuração é similar ao quimiresistor exceto pelo fato de a condutância do material (NTC) entre a fonte e o dreno ser modulada por um terceiro eletrodo (porta) ligado capacitivamente por meio de uma camada dielétrica geralmente de SiO_2 , conforme a Figura 6 (MARTEL *et al.*, 1998).

Figura 6-- Esquema de um transistor químico de efeito de campo (chemical field effect transistor, ChemFET)



Fonte : (ZHANG et al., 2008)

Os nanotubos semicondutores conectados pela fonte e os eletrodos metálicos do dreno formam um sistema metal/semicondutor/nanotubos/metal que apresenta características de um transistor tipo p. Em geral esses dispositivos tendem a ser mais sensíveis que os quimiresistores devido a possibilidade de ajuste da condutância dos nanotubos por meio do controle sobre a voltagem na porta. NTC são semicondutores ideais para a detecção elétrica, porém requerem componentes eletrônicos auxiliares mais complexos que os quimiresistores (ZHANG et al., 2008). A Tabela 3 a seguir mostra o desempenho dos sistemas para alguns analitos:

Tabela 3-Desempenho de sistemas simples tipo quimiresistor e transistor químico de efeito de campo para alguns gases e vapores

NTC	Configuração do sensor	Analito	Limite de detecção	Tempo de resposta (s)	Reversibilidade	Referência
NTC (PS)	chemFET	NO ₂ ,NH ₃	2 ppm (NO ₂) 0,1% (NH ₃)	< 600	Irreversível	(KONG et al., 2000)
NTC (PS)	Quimiresistor	NO ₂ Nitrotolueno	, 44 ppb (NO ₂) 262 ppb (Nitrotolueno)	600	Reversível (UV)	(LI et al., 2003)
NTC (PM)	Quimiresistor	NH ₃	10 ppm	~ 100	Reversível	(SUEHIRO; ZHOU; HARA, 2003)
NTC (PS)	Quimiresistor	O ₃	6 ppb	< 600	Reversível	(WONGWIRIYAPAN et al., 2006)
NTC (PM)	Quimiresistor	NO ₂	5-10 ppb	~ 600 (165°C)	Reversível (165 °C)	(VALENTINI et al., 2003)
NTC (PS)	Quimiresistor	Metanol,acetona	ND	~100	ND	(ROBINSON et al., 2006)
NTC (PS)	Quimiresistor	H ₂ O	ND	10-100	Reversível	(WATTS et al., 2007)
NTC (PS)	Quimiresistor	CO	1 ppm	~100	Reversível	(FU et al., 2008)

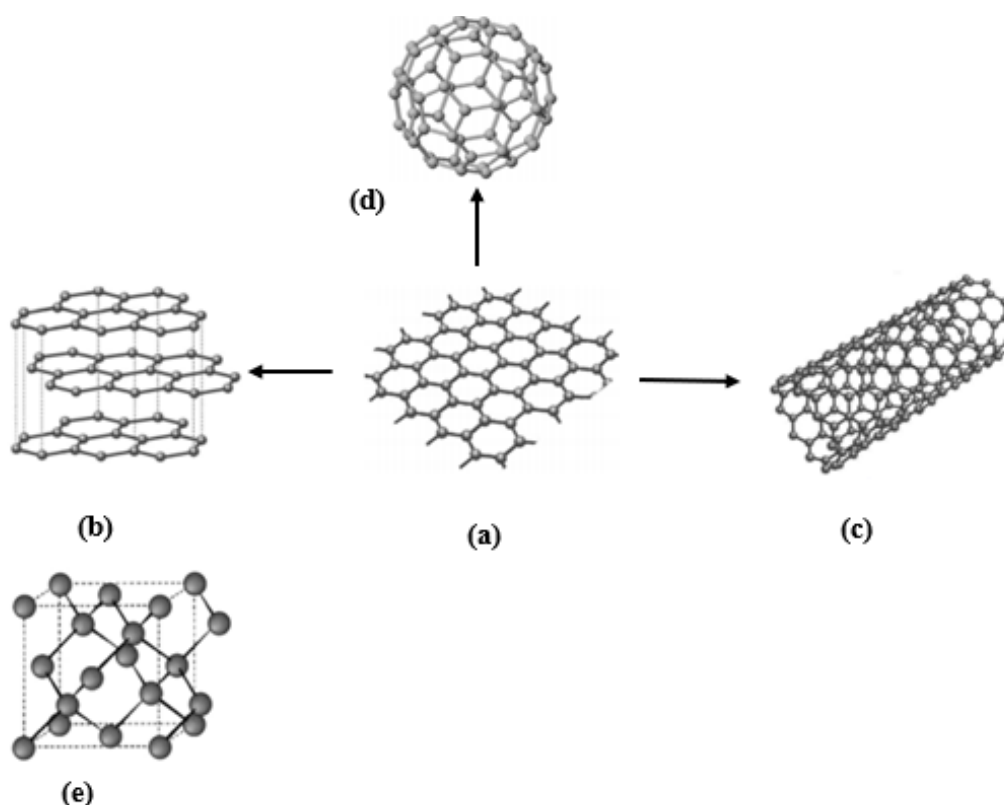
carboxilado

TC: nanotubo de carbono; PS:paredes simples; PM: paredes múltiplas; ND: não declarado; UV: ultravioleta

4 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

Nanomateriais de carbono (NMC) tem sido amplamente discutidos e pesquisados nos últimos dez anos como alternativas viáveis para sensores moleculares e biosensores (BAPTISTA et al., 2015). Apresentam uma enorme diversidade em estrutura que compreende formas alotrópicas como o diamante, grafeno, carbono amorfo, C_{60} e os nanotubos de parede simples (NTCPS) de acordo com a Figura 7. Esses materiais podem ser classificados de acordo com o número de dimensões nas quais não são confinados em nanoescala (< 100 nm) e podem ser: 0D (zero dimensional), nanotubos 1D (unidimensional) e materiais lamelados bidimensionais (2D) como o grafeno (BAPTISTA et al., 2015)

Figura 7-Estruturas organizacionais à base de carbono



(a) grafeno: camada de carbonos sp^2 (2D), tipo semi-metal; (b) grafite: pilha de camadas de grafeno ligadas por forças de van der Waals (3D), tipo condutor; (c) nanotubo de carbono (NTC), tipo grafeno bobinado (1D), semicondutor (2/3) e metal (1/3); (d) fulereno e C_{60} , tipo isolante e (e) diamante: estrutura (3D) de carbonos sp^3 , tipo isolante

Fonte: (SANG-GOOK KIM, ROHIT KARNIK, JEEHWAN KIM, MATHIAS KOLLE, BENITA COMEAU, 2016)

Os nanotubos de carbono são de baixa dimensão (1D) e particularmente efetivos como materiais quimiresistivos. Apresentam similaridade com um dos alótropos mais comuns do carbono que é o grafite: ambos são completamente conjugados, condutores e alta razão área /volume. Grafite e nanotubos de carbono apresentam diferenças relacionadas à morfologia da estrutura em camadas 2D do primeiro e o formato cilíndrico dos nanotubos que implica na distorção uniforme da nuvem π de elétrons no grafite e assimétrica nos nanotubos (BAPTISTA et al., 2015; BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002; JARIWALA et al., 2013).

O desempenho desses materiais como quimiresistores apresenta diferenças sendo que no grafite a ligação do analito pode ocorrer em qualquer lugar sobre a superfície externa permitindo que a corrente contorne os sítios de ligação e limite a magnitude da variação da carga. Nos nanotubos de carbono (NTC), sistemas quase 1D, o transporte de carga é direcional ao longo do eixo do tubo de modo que a ligação do analito em qualquer parte do tubo irá produzir perturbação elétrica (SALEHI-KHOJIN et al., 2010).

Além disso a introdução de heterogeneidade estrutural a partir dos efeitos de dopagem como ou por meio de junções de nanotubos contribui para a quimiresistência dos nanotubos de carbono (NTC). Outros efeitos de dopagem, seja a partir de defeitos na estrutura ou a partir da adsorção de compostos atmosféricos (H_2O ou O_2), contribuem fortemente para a sensibilidade do sensor devido ao aumento da densidade de transporte de carga. Por essas razões, as variações no transporte de cargas são amplificadas nos nanotubos de carbono (NTC) comparadas ao grafite lamelar (KAUFFMAN; STAR, 2008; SALEHI-KHOJIN et al., 2010).

Nanomateriais condutores de baixa dimensão são quimiresistores sensíveis a concentrações em ppm de certos analitos, porém sua seletividade é limitada (FENNELL et al., 2016). Grafite puro (metálico) e nanotubos de carbono (NTC, semicondutor do tipo p) podem diferenciar entre gases oxidantes e redutores mas apresentam seletividade restrita (FENNELL et al., 2016). Dessa forma a resposta de um NTC a um certo analito pode ser similar a sua resposta a outra molécula de tal forma que a introdução de pequenas moléculas chamadas de “seletores” pode melhorar a resposta do quimiresistor a analitos específicos (MIRICA et al., 2013).

4.1 Funcionalização dos nanotubos de carbono

Estruturalmente nanotubos de carbono podem ser compreendidos como resultado do dobramento de folhas de grafeno planar (Figura 6) (SANG-GOOK KIM, ROHIT KARNIK, JEEHWAN KIM, MATHIAS KOLLE, BENITA COMEAU, 2016). Nanotubos puros apresentam baixa seletividade ao interagir com analitos de tal forma que se faz necessária

a funcionalização para melhorar a seletividade e sensibilidade à moléculas do analito (KAUFFMAN; STAR, 2008; SANG-GOOK KIM, ROHIT KARNIK, JEEHWAN KIM, MATHIAS KOLLE, BENITA COMEAU, 2016).

A funcionalização covalente consiste em ligar grupamentos químicos, macromoléculas ou biomoléculas que podem reconhecer, interagir ou reagir seletivamente com o analito. A funcionalização não-covalente consiste na adsorção de moléculas pequenas ao redor do nanotubo ou o recobrimento destes por polímeros ou biomoléculas (SCHROEDER et al., 2019). A funcionalização poder ser realizada por meio de duas técnicas: covalente e não-covalente a depender dos tipos de ligações das espécies ligadas à superfície dos nanotubos. A funcionalização covalente se baseia na esterificação ou amidação de grupamentos ácidos carboxílicos que são introduzidos nos defeitos da estrutura dos nanotubos de carbono (NTCs) durante tratamento ácido (RIGGS et al., 2000).

A funcionalização não-covalente é ocorre por meio de complexação supramolecular sendo resultado de forças adsortivas e superficiais, tais como as forças de van der Waals e as interações resultantes de elétrons π , sem destruição das propriedades físicas dos nanotubos de carbono (NTC) (STAR et al., 2001).

As técnicas de funcionalização atuais se baseiam na obtenção de nanotubos de carbono funcionalizados com polímeros orgânicos condutores ou nanopartículas de metais catalisadores. Os polímeros orgânicos empregados (polianilina, polipirrol, politiofeno) reagem com os analitos para mudar suas propriedades físicas (variação de volume) ou químicas (estado de oxidação). Em geral os polímeros orgânicos condutores são os mais promissores para aplicação em sensores, pois apresentam ligações simples e duplas alternadas o que os torna semicondutores ou mesmo altamente condutores (JANATA; JOSOWICZ, 2003)

Os metais apresentam uma ampla gama de propriedades físicas e químicas que os torna altamente sensíveis a mudanças no seu ambiente químico. São mais estáveis mecânica e quimicamente e comparados ao sensores baseados em polímeros podem operar em altas temperaturas e ambientes mais severos (RUIZ et al., 2002). A tabela 4 mostra o desempenho de alguns sistemas funcionalizados com polímeros ou metais na detecção de alguns gases:

Tabela 4- Resumo do desempenho de nanotubos de carbono (NTC) funcionalizados com polímeros orgânicos e metais

Agente químico	NTC	Configuração do sensor	Analito	Método de funcionalização	Limite de detecção	Tempo de resposta (s)	Reversibilidade	Referência
PEI Nafron	NTC (PS)	ChemFET	NO ₂ ,NH ₃	Não-covalente	100 ppt(NO ₂)	60-120	Reversível (UV)	(LI et al., 2003)
Polipirrol	NTC (PS)	ChemFET	NO ₂	Covalente	ND	600-1800	Reversível	(AN et al., 2004)
Au,Pt	NTC (PM)	Quimiresistor	NO ₂ ,NH ₃	Pulverização	100 ppb (NO ₂) NH ₃ (5 ppm)	< 600	Reversível (150 °C)	(PENZA et al., 2007)
Pt , Pd	NTC (PM)	Quimiresistor	H ₂ ,NO ₂ ,H ₂ O	Químico	ND	600-1800	Reversível	(KRISHNA KUMAR; RAMAPRABHU, 2006)
Pd ,Pt , Sn Rh	NTC (PS)	ChemFET	H ₂ , CH ₄ ,CO,H ₂ S	(1) eletroquímico (2) evaporação por feixe de elétrons	ND	600	Reversível	(STAR et al., 2006)

NTC: nanotubo de carbono; PS:paredes simples; PM: paredes múltiplas; ND: não declarado; UV: ultravioleta; PEI : Polieterimida

Smith *et al.* (2017) descreveram uma metodologia para a elaboração e testes de quimiresistores a partir de nanocarbono. Nanotubos de carbono (NTC) e grafite são utilizados para o traçado do circuito elétrico correspondente para produzir sensores capazes de detectar e diferenciar gases e vapores baseados nas diferenças de interações intermoleculares.

Baptista *et al.* (2015) descreveram o uso de diversos nanomateriais de carbono (nanotubos de carbono, grafeno, diamante e fulereno) como materiais quimiresistores para sensores químicos. As propriedades intrínsecas dos diversos nanomateriais de carbono propiciam uma gama de mecanismos de detecção que podem ser: (1) elétricos, quando a ligação do analito muda o ambiente dielétrico, (2) eletroquímico por meio de uma reação redox na superfície (NTC) e (3) ótico via extinção de fluorescência quando há perda de emissão devido a interação entre o nanomaterial de carbono e o analito. As espécies alvo detectadas compreendem desde gases e vapores a biomoléculas e fármacos.

Fennell *et al.* (2016) afirmaram que a seletividade de um nanomaterial de baixa dimensão é geralmente limitada. Krishna kumar e Ramaprabhu (2006) compreendendo a natureza quimicamente inertes e hidrofóbica dos nanotubos de carbono (NTC) realizaram a funcionalização do mesmo com platina (Pt) confirmando a boa dispersão por meios de análise de EDX. O sensor obtido mostrou bons resultados quanto à estabilidade e reversibilidade na detecção do hidrogênio à temperatura ambiente.

Mubeen *et al.* (2007) desenvolveram um nanosensor de nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) dopado com paládio (Pd) cujo desempenho foi otimizado variando as condições de síntese do mesmo. A detecção do hidrogênio ($\Delta R/R$ 0,42% /ppm) variou do limite inferior abaixo de 100 ppm e resposta linear até 1000 ppm.

Star *et al.* (2006) desenvolveram sensores eletrônicos a partir de nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) funcionalizados com diversos metais para a detecção de gases tóxicos e inflamáveis (H₂, CH₄, CO e H₂S). O metano testado no sensor Sn(SnO₂) não apresentou resposta, o hidrogênio apresentou resposta as melhores respostas com ródio (Rh), paládio (Pd) e platina (Pt) e o H₂S apresentou a melhor resposta com o paládio (Pd).

Sayago *et al.* (2008) investigaram diferentes tipos de nanotubos de carbono (NTC) (paredes duplas, paredes múltiplas e paredes duplas funcionalizado com ácido carboxílico) de alta pureza como elementos quimiresistivos em substrato de alumina para a detecção de NO₂. As medidas de concentração de NO₂ foram tão baixas quanto 0,1 ppm com a sensibilidade

dependente do tipo de material. O melhor desempenho medido em tempo de recuperação foi alcançado a 250 °C.

De acordo com Goldoni *et al.* (2010) nanotubos de carbono (NTC) puros em temperatura ambiente se comportam como o grafite sendo refratários à absorção de gases. Quando dopados com nanopartículas de metais e/ou óxidos metálicos, polímeros ou funcionalizados agem como seletores, pois a sua sensibilidade é extremamente aumentada. Do ponto de vista teórico é necessário ainda uma melhor compreensão das interações tubo-molécula e pelo lado experimental é importante desenvolver meios de distinguir diferentes gases numa mistura, melhorar a multifuncionalização de nanopartículas nos nanotubos de carbono (NTC) bem como entender por que os sensores apresentam um lento tempo de recuperação no estado inicial ou ainda por que em outros casos esse é acelerado.

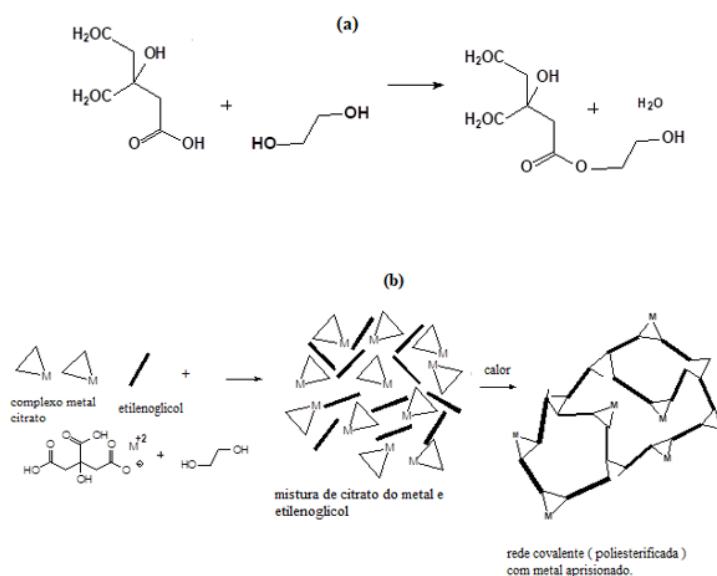
5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Síntese dos catalisadores

O método de preparação do catalisador é importante no desempenho do mesmo de tal forma que deve proporcionar a maior dispersão possível do metal no suporte, forte interação metal-suporte, alta atividade catalítica, estabilidade e resistência à formação do coque. Assim, portanto, foi definido para este trabalho a síntese dos catalisadores pelo método de Pechini (precursores poliméricos) uma vez que neste ocorre a degradação de um polímero no interior do sólido (suporte) proporcionando a abertura de poros ou canais, através dos quais os produtos da degradação são liberados. Na sequência, esses poros gerados podem atuar como fatores determinantes na seletividade catalítica da amostra.

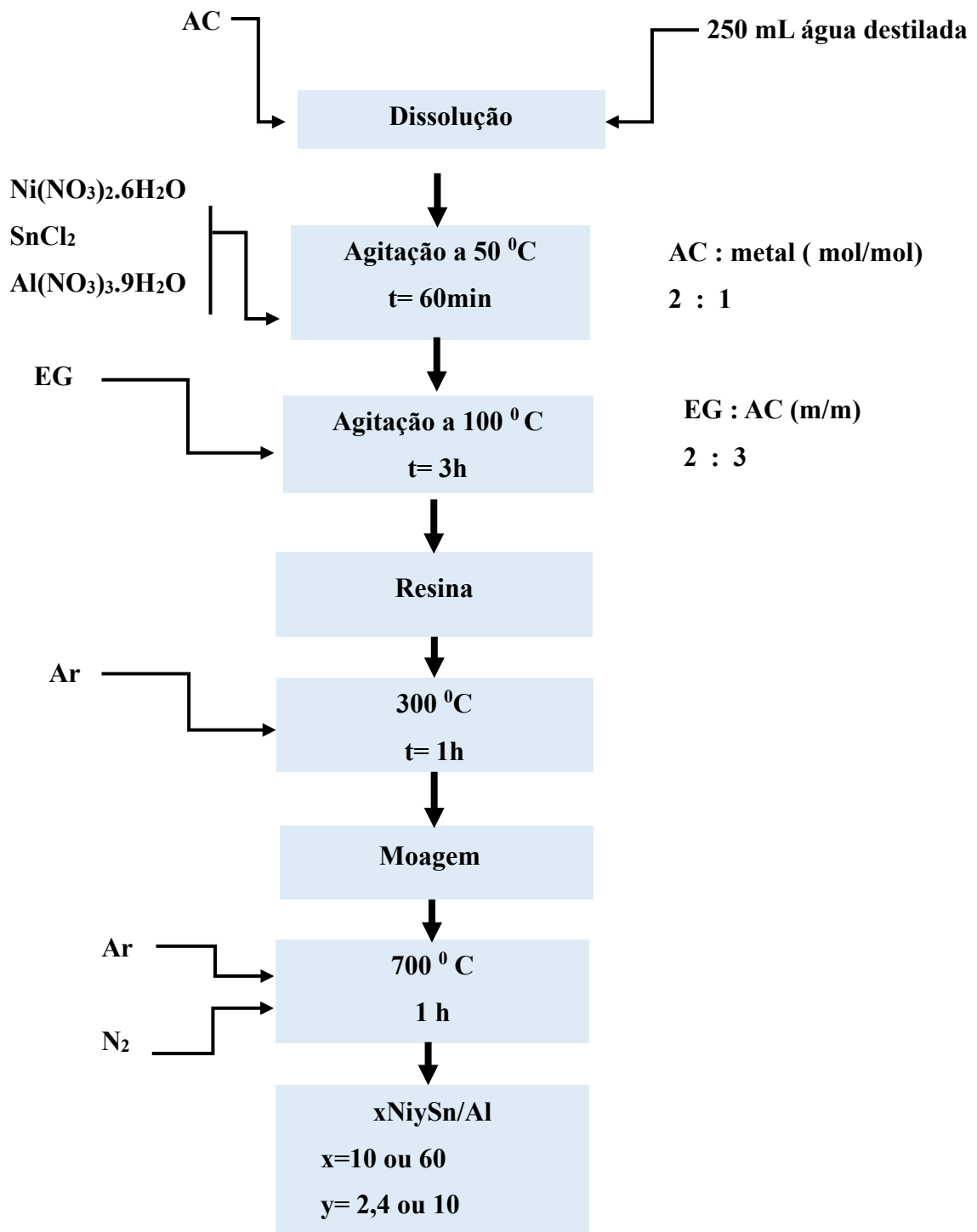
Catalisadores bimetálicos de Ni-Sn suportados em alumina foram sintetizados usando o método Pechini modificado (PECHINI, 1967). Na síntese um sal do metal foi dissolvido numa solução do ácido cítrico e etilenoglicol formando uma solução precursora contendo um complexo de citrato metálico quelante, Figura 8. Esta solução é aquecida para iniciar a poliesterificação entre citrato e etilenoglicol para formar uma rede covalente estendida. Uma vantagem importante do método Pechini é a distribuição uniforme do metal por toda a rede polimérica (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Figura 8-Reações do método de Pechini: (a) reação de transesterificação entre ácido cítrico e o etileno glicol. (b) reação de formação da rede polimérica (gel) com metal disperso.



Após a quelação de íons metálicos com ácido cítrico (CA, pureza > 98,5%) em solução aquosa é realizada a poliesterificação com etilenoglicol (EG, pureza > 99,5%) formando uma resina polimérica, que favorece uma alta dispersão do metal. Nitrato de níquel hexahidratado (pureza > 98,5%), cloreto de estanho (pureza > 99,9%) e nitrato de alumínio nonahidratado (pureza > 98,0%) foram usados como fontes de Ni, Sn e Al. Os precursores metálicos e o CA, na proporção molar de 2: 1, foram dissolvidos em água destilada sob agitação magnética e mantidos por 1 h 50 ° C. Posteriormente, EG foi adicionado em uma razão mássica de 2: 3 em relação ao CA e a mistura aquecida a 100 °C até a formação de uma resina polimérica. Depois, a resina foi tratada termicamente a 300 °C por 1 h sob atmosfera de ar. O composto precursor resultante foi moído e tratado termicamente a 700 ° C sob ar ou fluxo de N₂ por 1 h formando os catalisadores bimetálicos de Ni-Sn/Al₂O₃. Três catalisadores contendo 10% em peso % de Ni⁰ e 0, 2 e 10 em peso % de Sn foram preparados. Além destes 3 materiais, uma amostra contendo uma grande quantidade de Ni (60% em peso) e 4% em peso de Sn também foi sintetizada. Os catalisadores foram nomeados como xNi_ySn/Al, onde x representa o teor % de Ni (10 ou 60) e y representam o teor % de Sn (2, 4 ou 10). O fluxograma da Figura 9 mostra as etapas do método de Pechini modificado (precursores poliméricos) usado neste estudo:

Figura 9-Fluxograma das etapas do Método de Pechini (precursores poliméricos)



Fonte : autor

5.2 Caracterização dos catalisadores

5.2.1 Análise da composição das fases

O teor de níquel (Ni) nos catalisadores foi determinado usando um espectrofotômetro de absorção atômica (modelo GBC933 AA). Inicialmente, a digestão da amostra sólida foi feita em ácido nítrico concentrado sob aquecimento a 200 °C. A solução obtida foi diluída para 50 mL para a realização das medidas.

A análise da fluorescência de raios X (XRF) das amostras calcinadas para a determinação das outras fases presentes foi realizada com espectrômetro Rigaku-ZSX Mini II a 40 kV e 1,2 mA, com tubo de raios -X de Pd.

5.2.2 Difratoograma de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X (XRD) foram realizadas em temperatura ambiente usando uma fonte de radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em 40 kV e 40 mA na faixa 2θ de 10 a 80 graus. A identificação da fase cristalina foi realizada por meio do software X-Pert HighScore Plus® (PANanalytical) e os dados cristalográficos de todas as fases foram determinados pelo Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

5.2.3 Refinamento de Rietveld

A partir dos dados de difração obtidos o refinamento dos parâmetros estruturais pode ser feito utilizando o método de Rietveld (RIETVELD, 2014), usando o programa GSAS e o programa EXPGUI como interface (LARSON; DREELE VON, 2004). O refinamento consiste na minimização da soma do quadrado da diferença (S_y) entre a intensidade observada (I_{obs}) e calculada (I_{calc}) para cada ponto do padrão de difração, eq.10:

$$S_y = \sum_i w_i (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (\text{Eq.10})$$

onde $w_i = 1/I_{obs}$.

A intensidade I_{calc} de uma fase no difratograma é determinada pelo somatório do modelo estrutural $|F_k|^2$ e outras contribuições na vizinhança da posição de reflexão calculada pela lei de Bragg mais a radiação de fundo (RIETVELD, 2014), conforme a Eq.11.

$$I_{calc} = S_t \sum_i L_{Pk} |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + I_{bi} \quad (\text{Eq.11})$$

onde :

S_t é o fator de escala;

k é o índice de Miller para reflexão de Bragg;

L_{Pk} representa a função polarização e função de Lorentz;

\emptyset é a função do perfil de reflexão;

P_k é a função de orientação preferencial;

A é o fator de absorção;

F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg, e

I_{bi} é a intensidade da radiação de fundo na i -ésima interação.

O refinamento precisa considerar em linhas gerais posição, intensidade e tamanho do cristalito. A avaliação da qualidade do refino requer o exame de vários parâmetros que são os chamados Rs. Do ponto de vista matemático o chamado R_{wp} (R ponderado) é o mais significativo por que o numerador é o residual que está sendo minimizado de tal forma que é o que melhor reflete o curso do refinamento:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (I_{obs} - I_{calc})^2}{\sum_i w_i (I_{obs})^2} \quad (\text{Eq.12})$$

O melhor valor possível para R_{wp} é chamado R-esperado (R_{esp}), conforme a Eq.13:

$$R_{esp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (I_{obs})^2} \quad (\text{Eq.13})$$

Outro critério derivado dos parâmetros R_{wp} e R_{esp} que corresponde à qualidade do refinamento, "godness of fit" é dado pela equação a seguir:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (\text{Eq.14})$$

Um valor de S de 1,3 ou menor é geralmente considerado como satisfatório.

Dessa forma pode-se determinar as frações das fases presentes em cada amostra e o tamanho de cristalito (d_{hkl}) para todos os planos cristalográficos usando a equação de Scherrer (KLUNG; ALEXANDER, 1962), eq.15:

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq.15})$$

onde k é a constante de Scherrer (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ é o ângulo de difração. O parâmetro β precisa de correção por meio da largura experimental a meia altura do pico da amostra padrão (β_{inst}), conforme a equação 16:

$$\beta = \sqrt{(\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2)} \quad (\text{Eq.16})$$

onde β_{exp} é a largura a meia altura do pico da amostra a ser utilizada. O padrão utilizado foi o hexafluoreto de lantânio (LaB₆).

Através do gráfico de Williamson-Hall(WILLIAMSON; HALL, 1953) pode-se analisar o comportamento linear das fases , eq.15:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{Eq.17})$$

onde β é a largura a meia altura do pico (FWHM), λ é o comprimento de onda dos raios-Xe k uma constante que depende da simetria da reflexão que , em geral, adota-se $k=1$.

5.2.4 Isotermas de adsorção / dessorção de N₂

A área superficial específica e porosidade foram determinadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio a temperatura de 77K (-196° C), em um porosímetro Autosorb-1B da Quantachrome Instruments. Previamente, as amostras foram tratadas sob vácuo a 200°C durante 24 horas. Esse tratamento visa remover a umidade presente na superfície do sólido. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras foram obtidas variando a pressão relativa (P/P₀) de 1x10⁻⁶ a 0,99. Utilizou-se os modelos propostos por BET (Brunauer–Emmett–Teller) e BJH (Barret–Joyner–Halenda).

5.2.5 Redução em Temperatura Programada (TPR)

Para se avaliar a temperatura de redução dos óxidos dos metais presentes, foram realizadas análises de TPR. Nos ensaios de redução a temperatura programada (TPR) as amostras previamente calcinadas foram introduzidas em um reator de quartzo, alimentado com uma mistura gasosa redutora (5% em vol. de H₂ em N₂), a uma vazão de aproximadamente 30 mL/min. O aumento da temperatura foi programado para uma taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura de 100°C até aproximadamente 950°C. Ao longo da análise foi registrado o consumo de hidrogênio, utilizando um detector de condutividade térmica, em função da temperatura da amostra.

5.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

As propriedades vibracionais dos sólidos foram analisadas utilizando um espectrômetro de infravermelho (PerkinElmer, modelo Spectrum 100 FT-IR) pelo método da pastilha de KBr usando a proporção de 1:100 (p/p) de catalisador:KBr. A resolução adotada foi de 4 cm⁻¹ e a velocidade de varredura de 10 scans. Antes das análises, o KBr (brometo de

potássio) bem como os catalisadores foram secos em estufa a 120 °C por 2h para remoção de umidade.

5.2.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados com resolução de 2 cm^{-1} e um acúmulo de 60 varreduras por espectro utilizando um laser de He-Ne emitindo a 632,8 nm,

5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi registrada usando um microscópio eletrônico TESCAN VEGA XMU equipado com um sistema Bruker QUANTAX EDS acoplado ao microscópio. Antes das análises, os sólidos foram depositados em um porta-amostras de alumínio e pulverizados com ouro, e então as medições de MEV foram realizadas, usando uma tensão de aceleração de 20 kV.

5.2.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)

Os espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) das amostras foram obtidos para analisar a composição superficial e determinar o estado de oxidação dos metais. Os experimentos foram realizados em um espectrômetro VG Escalab MKII em temperatura ambiente sob 10^{-8} mbar de pressão típica usando uma fonte de radiação monocromática de raios-X Al K-alfa (10 mA, 15 kV, $h\nu = 1486,6$ eV). Anteriormente à medição, a amostra calcinada foi tratada termicamente a 250 °C sob fluxo de H_2 . A energia de ligação (EL) dos espectros obtidos foi carregada com referência à linha C1s em 284,6 eV. A aquisição e ajuste de pico foram realizados usando o software Spectra.

5.2.10 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

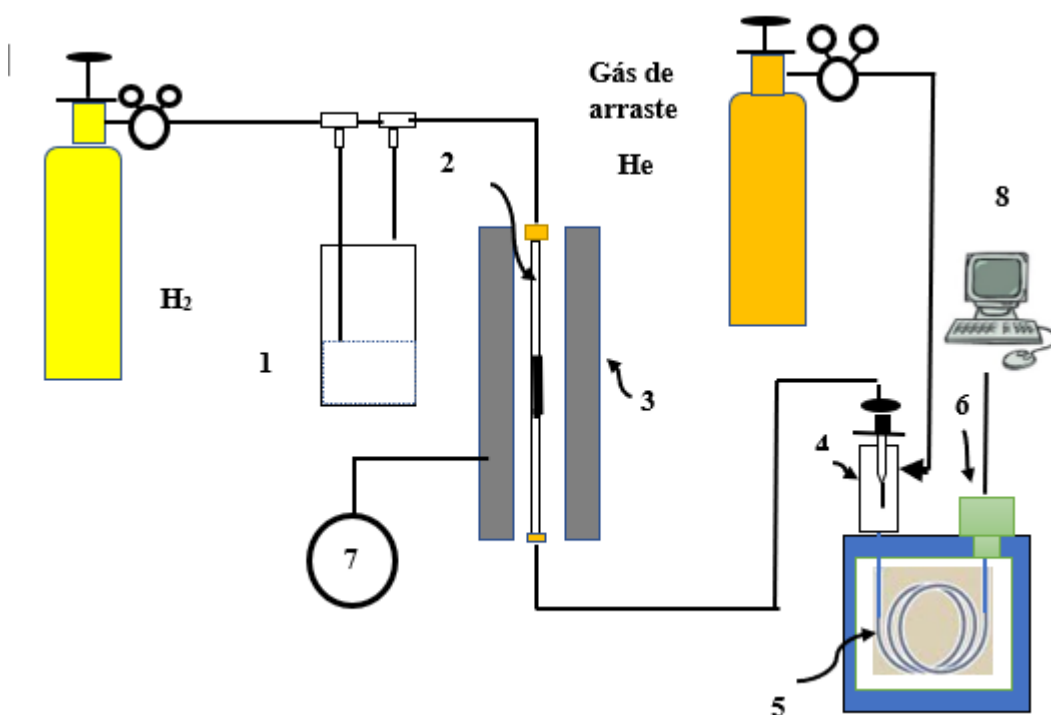
Medições de análise termogravimétrica e térmica diferencial foram realizadas em catalisadores inativados para examinar as quantidades de depósitos de carbono usando um instrumento DTG-60 (Shimadzu) a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min em um fluxo de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C /min desde a temperatura ambiente até 800 °C .

5.2.11 Reação de Hidrogenação do Benzeno

A reação de hidrogenação do benzeno foi utilizada para obter informações sobre a superfície metálica exposta (Ni^0). Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator de leito

fixo de quartzo, utilizando 100 mg de amostra, a temperatura de reação (TR) de 100 ° C sob pressão atmosférica com ativação a 650 °C por 1h sob fluxo de H₂, figura 8. Uma mistura gasosa de benzeno e H₂ foi alimentada ao microrreator por fluxo de H₂ através de um sistema de saturação (frasco) contendo benzeno a 5°C. A conversão do benzeno foi analisada em uma coluna cromatográfica (Simple Chrom) equipada com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar.

Figura 10-Linha reacional para a reação de hidrogenação do Benzeno.



Fonte: autor

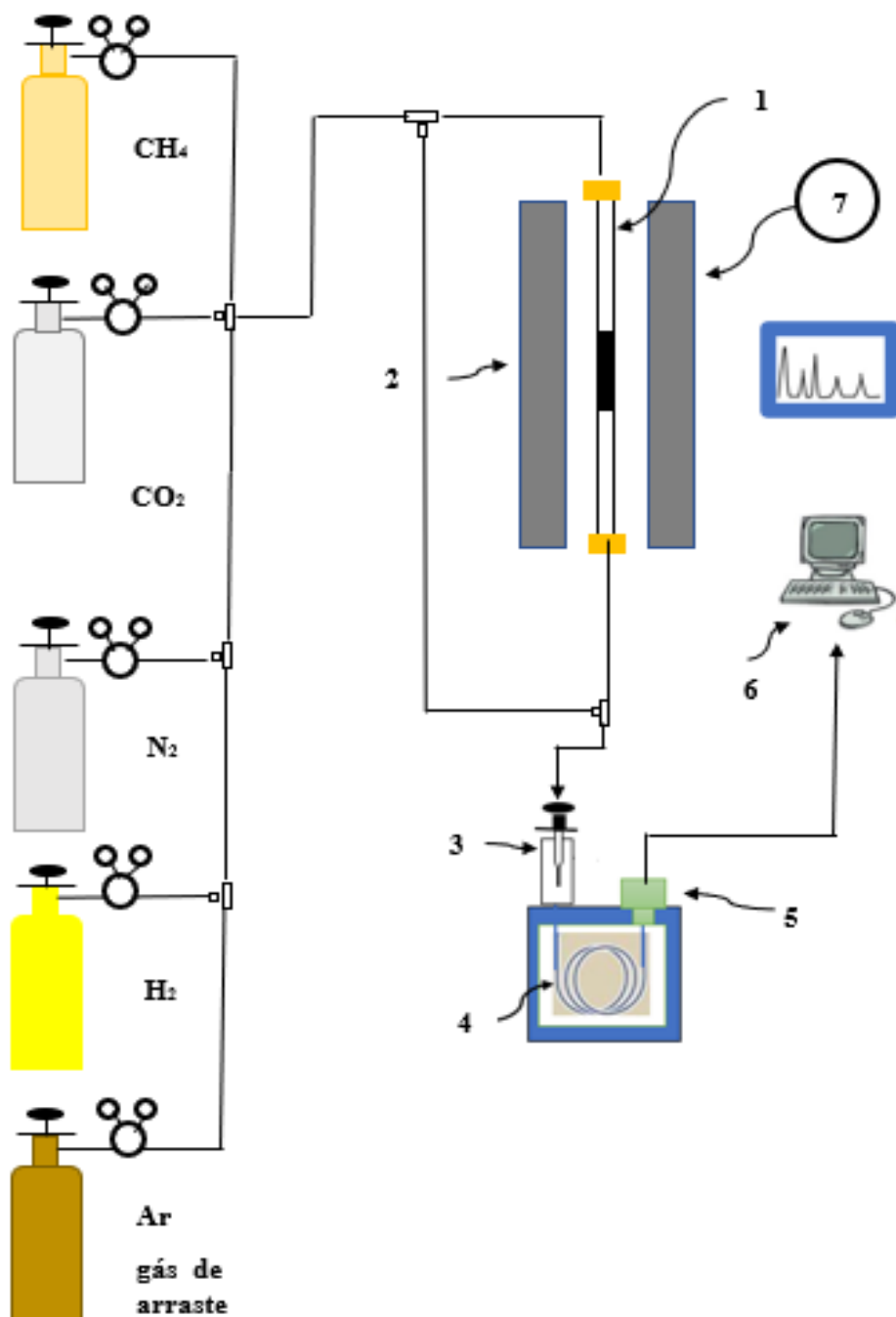
1- saturador; 2- reator de leito fixo; 3- forno ; 4 – injetor 5- coluna; 6- detector 7- controlador de temperatura ; 8- software

5.2.12 Reforma a Seco do Metano (RSM)

A reforma a seco do CH₄ foi realizada em um reator de leito fixo à pressão atmosférica e temperatura igual a 650 °C utilizando 70 mg de catalisador, Figura 10 . Antes dos testes de atividade catalítica, o sólido foi reduzido in situ sob fluxo de H₂ a 650 ° C por 1 h. Depois, uma mistura contendo gás de alimentação de CH₄: CO₂: N₂ = 1: 1: 4 com uma vazão total de 35 mL / min foi introduzida no reator. O nitrogênio (N₂) foi utilizado como diluente e padrão interno e a análise do gás de saída (CO, H₂, CH₄ e CO₂) foi feita em um cromatógrafo

de gás equipado com colunas Porapak Q e Peneira molecular 5A e um detector de condutividade térmica (TCD) para avaliar a conversão de CH_4 e CO_2 bem como a relação H_2/CO .

Figura 11-Linha reacional para a reforma a seco do metano (RSM)



Fonte : autor

1. reator de leito fixo; 2- forno ; 3- injetor ; 4- coluna; 5- detector; 6- software; 7 – controlador de temperatura

A escolha das condições reacionais da reforma catalítica do metano se devem a observações feitas na literatura e em resultados experimentais (ABDEL KARIM ARAMOUNI et al., 2017; ABDULLAH; ABD GHANI; VO, 2017; ARAMOUNI et al., 2018; CHEN; LIN; SHIUE, 1988b; NIKOO; AMIN, 2011; STROUD et al., 2018b; SUN et al., 2018; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015; ZHANG et al., 2015).

A temperatura reacional de 650°C foi escolhida devido ao fato de que a reação quando conduzida em temperaturas maiores (> 800°C) é observada inferior deposição de coque (ARAMOUNI et al., 2018; ISTADI; AMIN, 2006; PAKHARE; SPIVEY, 2014b; WANG; LU; MILLAR, 1996), de tal forma que para se levantar informações a respeito da estabilidade catalítica da amostra o mais indicado é trabalhar em condições propícias a desativação.

5.2.13 Método computacional e modelo de superfície

Os cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados usando o pacote de software Atomic Simulation Environment (ASE) com o código Grid-Based Projector-Augmented Wave GPAW (ENKOVAARA et al., 2010; HJORTH LARSEN et al., 2017). O funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) com Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) foi utilizado para descrever as interações eletrônicas dos modos.

Os dados cristalográficos do Ni foram usados para a construção de superfície, que foi submetida à minimização de energia antes da clivagem. A minimização de energia foi realizada considerando o algoritmo de otimização L-BFGS (Limited-memory – Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), onde estruturas moleculares e células unitárias foram totalmente relaxadas utilizando convergência de tolerância com força máxima de 0,050 eV/Å. A superfície de Ni (111) mais estável de célula unitária de 7,51 x 7,51 Å composta de quatro camadas atômicas (com 36 átomos de Ni) foi usada para modelar o catalisador de Ni. O vácuo entre as placas de 20 Å e as duas camadas inferiores foram fixadas para todos os cálculos de superfície.

Para verificar o efeito do estanho, um modelo de superfície bimetálica, correspondente de Sn adicionado na superfície de Ni também foi avaliado. Ambas as superfícies 7,51 x 7,51 Å Ni (111) e Sn/Ni (111) foram otimizadas usando os mesmos parâmetros anteriores, e estudadas em cálculos da energia de adsorção de hidrogênio, benzeno, metano e dióxido de carbono. A energia de adsorção dos adsorbatos no local da superfície foi calculada como a Eq. 16:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{S+C}} - E_{\text{S}} - E_{\text{C}} \quad (\text{Eq.18})$$

onde E_{ads} é a energia de adsorção da molécula do substrato, E_{S+C} é a energia potencial total da superfície relaxada com adsorbato, E_S é a energia potencial total da superfície relaxada e E_C é a energia potencial total do substrato, fase gasosa, molécula sozinha no mesmo tamanho de célula.

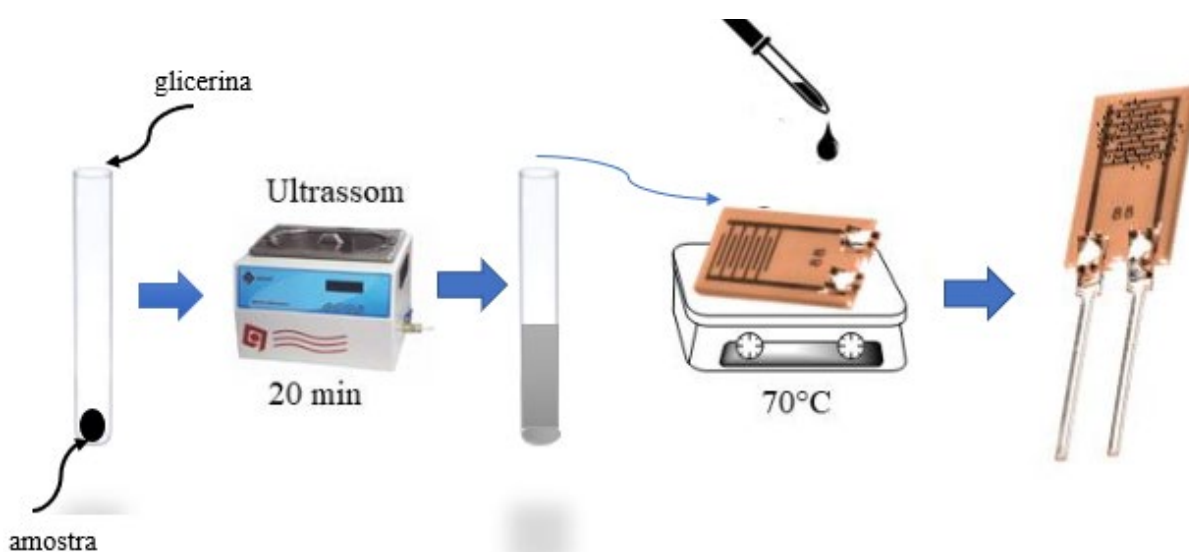
Para obter uma medida das cargas atômicas para o modelo periódico, uma análise segundo modelo de Bader foi realizada usando a densidade de carga calculada pelo ASE-GPAW (TANG; SANVILLE; HENKELMAN, 2009). Além disso, para ter uma visão clara da redistribuição de carga induzida pela adição de Sn, o contorno da diferença de densidade de elétrons (EDD) é obtido subtraindo as densidades de elétrons do átomo isolado do Sn e a superfície limpa de Ni (111) a partir da densidade de elétrons do sistema total otimizada. Os gráficos de contorno EDD foram criados usando o programa VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011).

5.3 Sensor Químico

5.3.1 Preparação do Sensor

A preparação do sensor interdigital, Figura 13, consistiu em dispersar a amostra (1,0 mg) em 2,0 mL de glicerina durante 20 min em banho de ultrassom.

Figura 12- Preparação de sensor interdigital



Fonte : autor

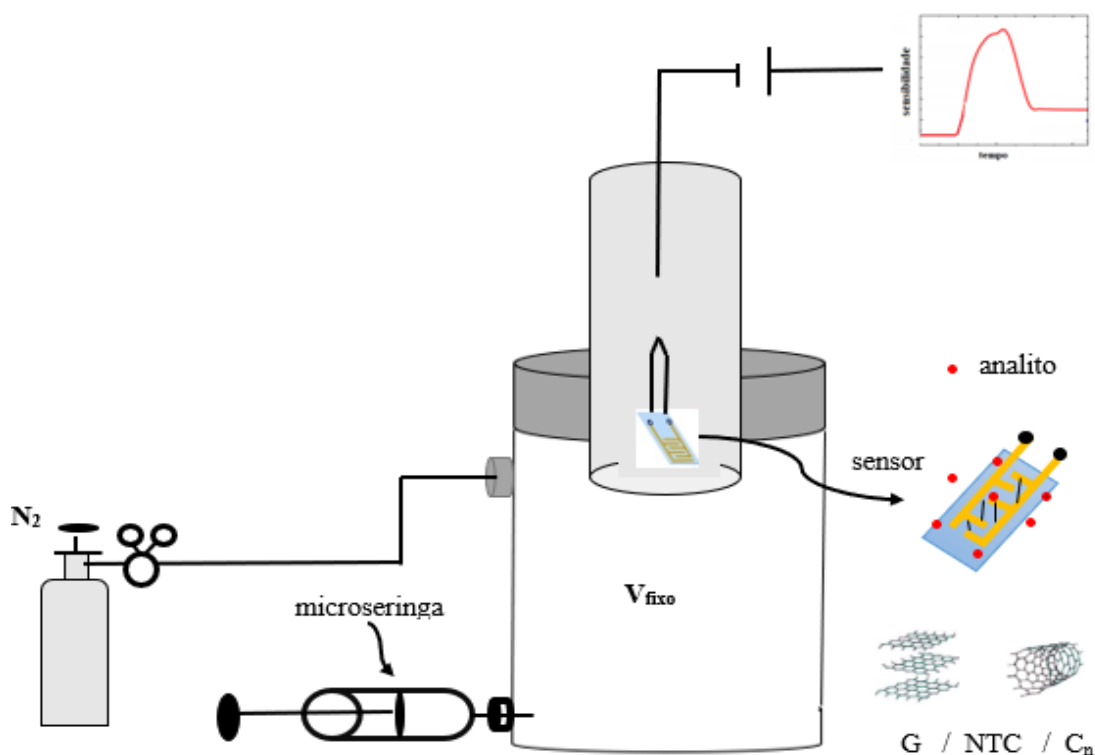
Após a sonicação, a dispersão da amostra foi adicionada a uma placa contendo o circuito de cobre e aquecido por 70 °C para volatilizar o dispersante e fixar o carbono residual à placa.

5.3.2 Testes com Sensor: o método estático

Para obter as curvas de resposta dos sensores (quimiresistores) o método a ser utilizado é o estático (ASWAL; GUPTA, 2007), Figura 13, onde a resistência ou condutância de uma quantidade conhecida da amostra é medida. Neste método, uma quantidade conhecida do gás é injetada por meio de uma microseringa numa câmara fechada de volume conhecido de forma que a concentração é fixada. A resistência é medida em função do tempo até atingir o estado estacionário. O tempo de recuperação é obtido removendo o sensor da câmara e expondo-o ao ar.

O ar atmosférico é diluente e gás de arraste é utilizado sob vazão constante para “limpeza” da câmara, até que a corrente elétrica se torne constante na temperatura de trabalho quando o gás NH_3 é introduzido no sistema por meio da microseringa.

Figura 13-Método estático de testar sensores (quimiresistores).



Fonte : autor

NTC; nanotubo de carbono. G : grafite . C_n . carbono

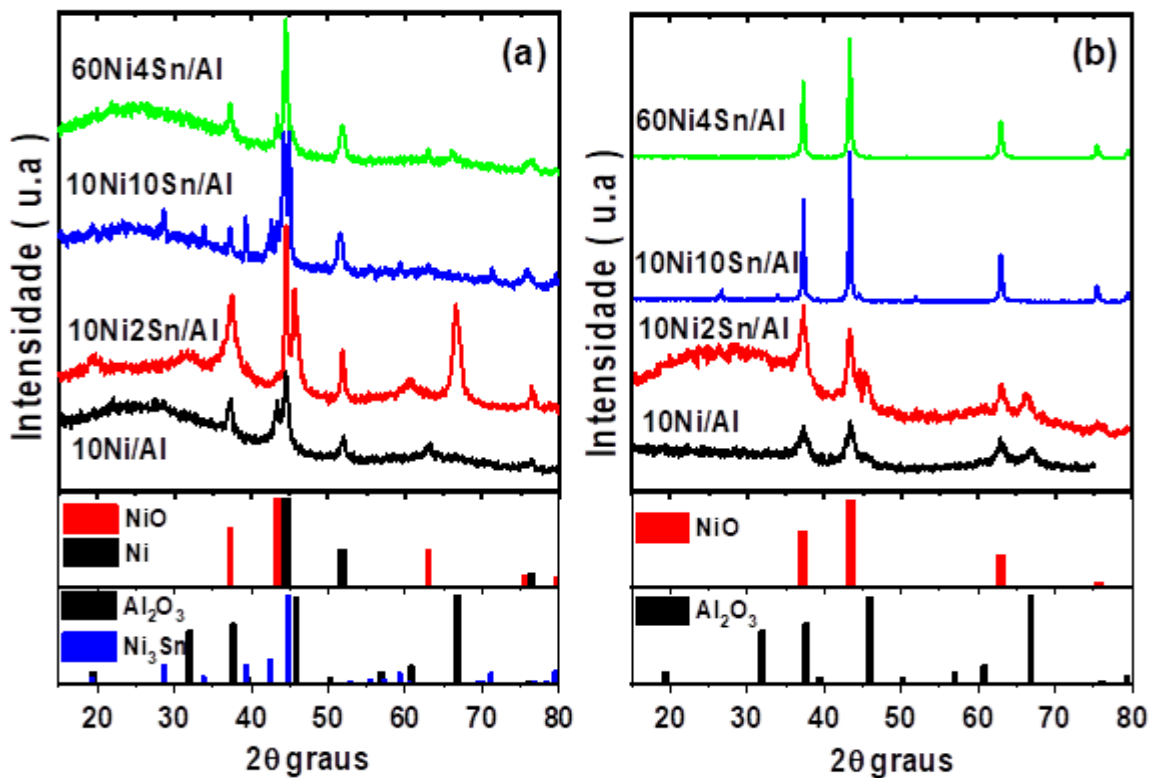
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Difração de Raios-X

A Figura 14 mostra os padrões de DRX e a Tabela 5 apresenta os parâmetros estruturais. O tratamento térmico sob fluxo de N_2 produziu a fase Ni^0 para todas as amostras (Fig. 14 a), sendo identificados picos da fase NiO com menor intensidade. A formação da fase Ni^0 é consistente com o consumo de oxigênio durante a decomposição do precursor orgânico (VALENTINI et al., 2004).

A amostra 10Ni10Sn/Al (Fig. 14 a) apresenta picos de difração da fase Ni_3Sn , cuja formação ocorre em atmosfera redutora devido à maior quantidade de estanho (XIE et al., 2006). A fase de Ni_3Sn ou formação de liga de Ni-Sn nas amostras 10Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al, não deve ser descartada, mas nenhum pico de difração é observado.

Figura 14-Padrões de DRX das amostras após o tratamento térmico a 700 °C em atmosferas diferentes: (a) fluxo de N_2 e (b) fluxo de ar.



Fonte : autor

Após o tratamento térmico sob fluxo de ar (Fig. 14 b), o perfil de DRX mostra claramente o NiO como a fase principal para todas as amostras. Além disso, uma porcentagem significativa da fase γ -Al₂O₃ cristalina foi observada para ambas as amostras 10Ni/Al, 10Ni₂Sn/Al (Tabela 5). A fase Ni₃Sn pode ser completamente oxidada resultando em SnO₂ (LI et al., 2016); No entanto, apenas a amostra 10Ni10Sn/Al mostra linhas de difração fracas da fase SnO₂ (para 2θ igual a 26,5 e 33,8), o que deve ser devido à maior quantidade de estanho para esta amostra.

A Tabela 5 mostra o diâmetro médio do cristalito das fases Ni e NiO determinado pela equação de Scherrer e refinamento de Rietveld (DIAS et al., 2019). Considerando as amostras com conteúdo de Ni semelhante (10Ni/Al, 10Ni₂Sn/Al e 10Ni10Sn/Al), os dados da Tabela 5 não mostram efeito regular do Sn sobre o teor (wt.%) das fases cristalinas Ni e NiO ou diâmetro médio do cristalito. Da mesma forma, o aumento do diâmetro do cristalito observado para a fase NiO nas amostras tratadas termicamente sob fluxo de N₂ não pode ser considerado devido ao baixo teor (%) da fase cristalina de NiO para a amostra 10Ni₂Sn/Al (1,1% em peso).

Tabela 5– Parâmetros estruturais dos catalisadores pré-teste determinados por DRX após tratamento térmico a 700°C sob diferentes atmosferas.

Amostra	Ni [#]	Sn ^{**}	Atmosfera	Fase cristalina (wt.%) ^{&}						Diâmetro do cristalito (nm) [§]		
				Ni	NiO	Al ₂ O ₃	NiAl ₂ O ₄	Ni ₃ Sn	SnO ₂	Ni	NiO	
10Ni/Al	10	-	N ₂	31,9	68,1	-	-	-	-	-	17,4	14,3
			Ar	-	51,8	48,2	-	-	-	-	-	-
10Ni2Sn/Al	7	1,4	N ₂	16,2	1,1	28,5	54,2	-	-	-	40,2	12,7
			Ar	1,2	56,8	42,0	-	-	-	-	-	-
10Ni10Sn/Al	9	5,8	N ₂	56,6	9,3	-	-	34,1	-	-	18,6	44,6
			Ar	3,6	93,0	-	-	-	3,3	-	-	-
60Ni4Sn/Al	63	2,1	N ₂	39,6	37,7	22,7	-	-	-	-	21,3	41,2
			Ar	-	100	-	-	-	-	-	-	-

Fonte : Autor

Medido por espectroscopia de absorção atômica

** Medido por fluorescência de raios-x

& Percentagem em peso da fase cristalina obtido do refinamento pelo método de Rietveld

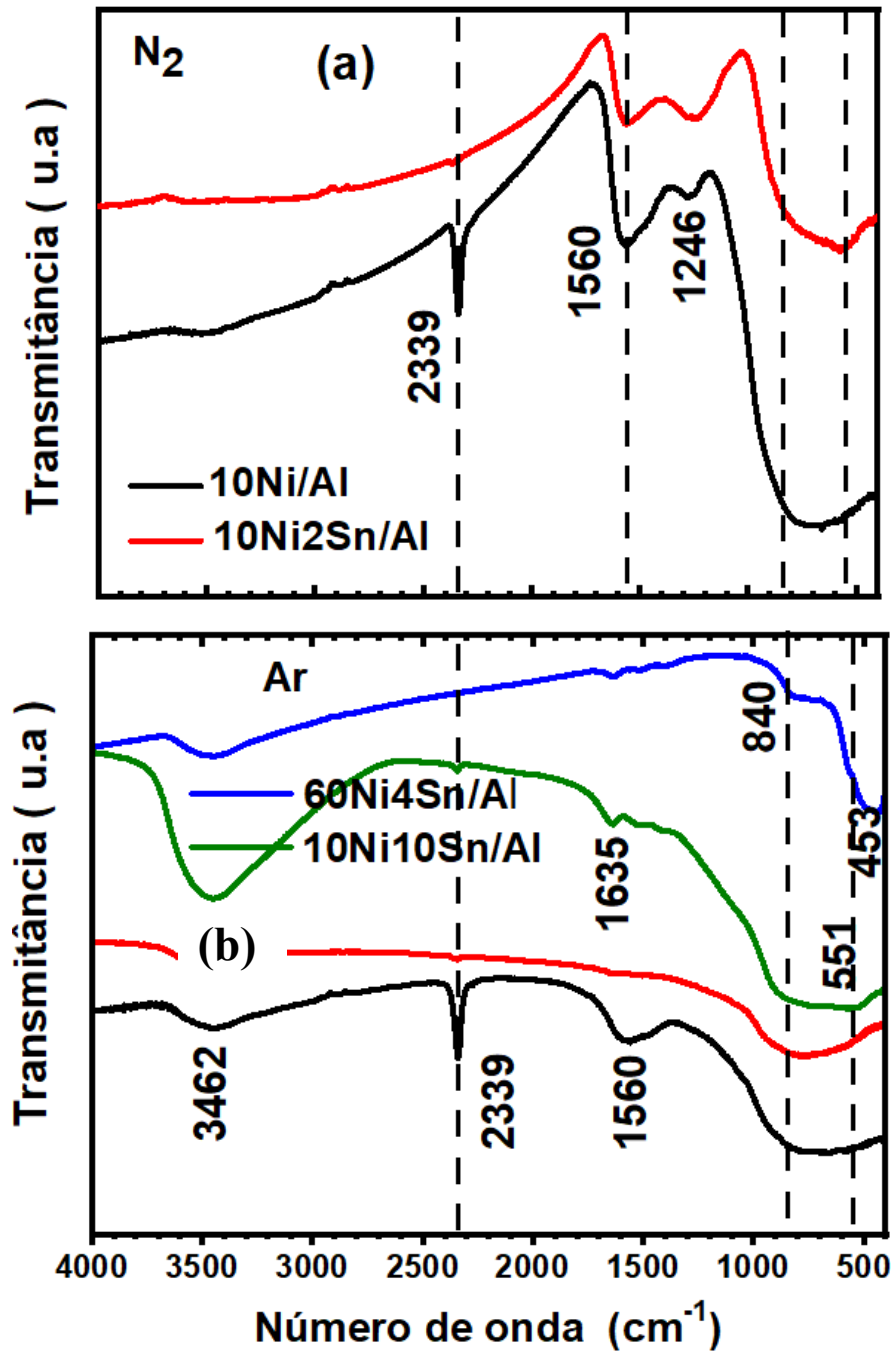
§ Tamanho médio do cristalito obtido por meio da difração de raios-x usando a equação de Scherrer

6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 15a mostra os espectros de FTIR dos catalisadores. Uma ampla banda não resolvida estendendo-se de 550 a 840 cm^{-1} pode ser observada, a qual é atribuída às vibrações de alongamento de Al-O dos ambientes tetraedro (AlO_4) e octaedro (AlO_6) (SANTOS et al., 2015; YANG et al., 2020). Para as amostras 10Ni/Al e 10Ni2Sn/Al tratadas termicamente sob fluxo de N_2 , os espectros exibem duas bandas bem resolvidas em 1246 e 1560 cm^{-1} . Ambos são atribuídos a espécies carbonáticas quelantes bidentadas, estiramento assimétrico O – C – O em 1246 cm^{-1} e estiramento referente a C = O em 1560 cm^{-1} (WEILACH et al., 2011).

Após a calcinação da amostra de 10Ni2Sn/Al (Figura 15b), essas bandas desapareceram, sendo observada uma nova a 1635 cm^{-1} , típica de água adsorvida. Isso pode ser devido à alteração das propriedades superficiais do óxido de alumínio promovida pela condição de tratamento térmico, bem como à interação do óxido metálicos de Ni e Sn com grupos hidroxila na superfície da alumina. Em particular, a amostra 60Ni4Sn/Al, devido a uma grande quantidade de níquel, exibiu uma banda intensa em 453 cm^{-1} atribuída à vibração de alongamento Ni – O (DHARMARAJ et al., 2006), apontando para a formação de camadas desordenadas na superfície do sólido.

Portanto, fica claro que a atmosfera de calcinação, bem como a presença de estanho têm um efeito importante na propriedade superficial dos catalisadores bimetálicos Ni-Sn / Al. Os catalisadores mostraram uma ampla banda de absorção em torno de 3453 cm^{-1} principalmente nas amostras calcinadas sob fluxo de ar, o que é atribuído às vibrações de alongamento da ligação O-H da água fisicamente adsorvida nos catalisadores (ABROKWAH; DESHMANE; KUILA, 2016).

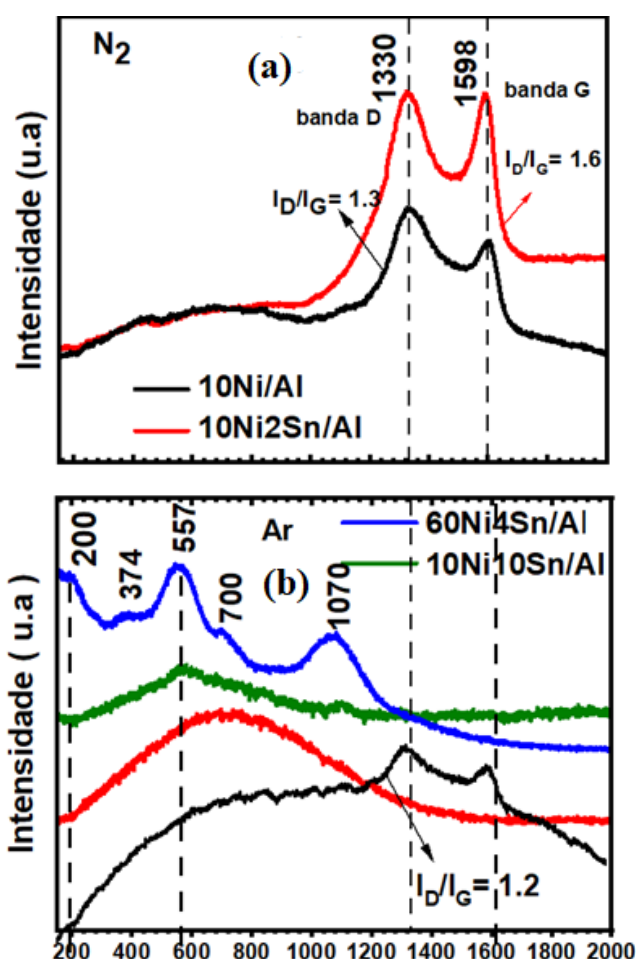
Figura 15-Espectros FTIR após tratamento térmico sob (a) N₂ e (b) fluxo de ar.

Fonte: autor

6.3 Espectroscopia Raman

A Figura 16 mostra os espectros Raman de amostras de 10Ni/Al e Ni-Sn/Al após o tratamento térmico a 700 °C sob fluxo de N₂ e/ou ar. Observa-se bandas largas em 1330 e 1598 cm⁻¹ nos espectros para as amostras 10Ni/Al e Ni-Sn/Al tratadas termicamente sob fluxo de N₂, que foi mais intenso para o catalisador bimetálico 10Ni₂Sn/Al. Essas bandas foram atribuídas ao estiramento da ligação entre átomos de carbono sp², que têm dois modos de vibração principais: A banda G em torno de 1580-1600 cm⁻¹ é atribuída às vibrações do carbono na estrutura gráfica, enquanto a banda D em torno de 1350 cm⁻¹ está relacionada à presença de defeitos estruturais e de carbono amorfo (HAN et al., 2020).

Figura 16- Espectros Raman das amostras após o tratamento térmico sob (a) N₂ e (b) fluxo de ar



Fonte: autor

O grau de organização e defeitos na estrutura gráfica (BEYSSAC et al., 2003; HAN et al., 2020), para as amostras 10Ni/Al e 10Ni₂Sn/Al, estimados pela razão I_D/I_G foram 1,3 e 1,6, respectivamente, o que indica que o carbono residual está mal estruturado. A banda

fraca próxima a 400 cm^{-1} aponta a presença de aluminato de níquel, consistente com o DRX (fig. 14a) para as amostras 10Ni/Al e 10Ni₂Sn/Al. Curiosamente, a presença de resíduos carbonáceos permanece no catalisador 10Ni/Al, mesmo após o tratamento térmico a 700 °C sob fluxo de ar.

Esses modos Raman não estão presentes em todas as amostras de Ni-Sn/Al, após tratamento térmico sob fluxo de ar, sugerindo que o Sn ou óxidos de Sn, podem favorecer a oxidação e eliminação do carbono residual. Nenhum modo Raman é observado nos espectros das amostras 10Ni/Al e 10Ni₂Sn/Al em baixas frequências, devido à presença da γ -alumina cristalina e aluminato de níquel como indicado por DRX (Figura 14), que induzem uma forte luminescência.

Por outro lado, o espectro Raman para a amostra com alto teor de níquel (60Ni₄Sn/Al) exibe duas bandas intensas e largas em 557 e 1070 cm^{-1} , que são do NiO e são atribuídas à óptica longitudinal de primeira ordem (LO) e modos de fônon 2LO, respectivamente (GANDHI et al., 2013). A banda em 1070 cm^{-1} sugere que as ligações M=O estão presentes no sólido (GHULE et al., 2009). O pico mais fraco em 700 cm^{-1} é atribuído ao modo de fônon óptico transversal de segunda ordem (2TO) de NiO. Os outros dois picos mais fracos, em 200 e 374 cm^{-1} , são característicos da presença de aluminato de níquel (E.WACHS, 1987; GHULE et al., 2010).

6.4 Redução em temperatura programada (TPR-H₂)

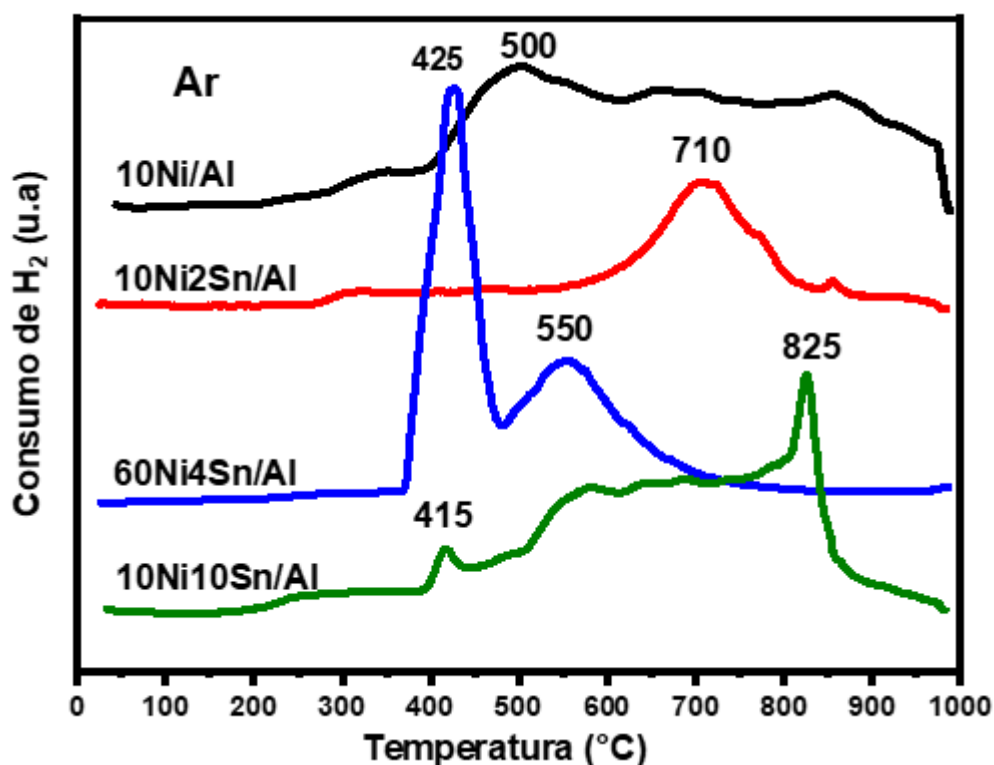
A Figura 17 mostra os perfis de TPR para as amostras tratadas termicamente sob fluxo de ar. O consumo de hidrogênio ocorre em uma grande faixa de temperatura, o que aponta a redução do óxido de níquel com interações fortes e fracas com o suporte (ABDELDAYEM et al., 2015).

As amostras 10Ni/Al, 10Ni₂Sn/Al e 10Ni₁₀Sn/Al exibiram um pico pequeno e largo em uma faixa de temperatura de redução baixa ($220 - 374\text{ °C}$), que é devido à redução do óxido de níquel amorfo com baixa interação com o suporte (ISMAGILOV et al., 2014). As amostras 10Ni₁₀Sn/Al e 60Ni₄Sn/Al apresentam um pico de consumo de H₂ nítido e bem definido com um máximo de 417 e 425 °C , respectivamente, o que pode ser atribuído à redução do óxido de níquel cristalino, conforme indicado por DRX, com fraca interação com o suporte de alumina (LOE et al., 2016; MIERCZYNSKI et al., 2018).

O consumo máximo de H₂ a 500 °C para a amostra de 10Ni/Al a 550 °C para as amostras de 10Ni₁₀Sn/Al e 60Ni₄Sn/Al estão na faixa de redução de temperatura característica

de NiO suportado em óxido de alumínio (BEZERRA et al., 2018). No entanto, a presença de óxido de níquel com forte interação com o suporte não pode ser descartada para a amostra 60Ni4Sn/Al da análise TPR, uma vez que a quantidade elevada de Ni (63% em peso) pode deslocar a redução para temperatura mais baixa.

Figura 17-Perfis de redução com H₂ em temperatura programada para amostras calcinadas a 700 °C.



Fonte: autor

A redução do óxido de níquel na superfície de espécies não estequiométricas de aluminato de níquel (NiAl_xO_y), que possuem forte interação com o óxido de alumínio, resulta em uma ampla faixa de temperatura de redução com alto consumo de H₂ acima de 600 °C (CHARISIOU et al., 2018)(GOULA et al., 2015). Além disso, o pico de redução bem definido observado a 825 e 855 °C para as amostras de 10Ni10Sn/Al e 10Ni2Sn/Al, respectivamente, correspondem à redução do níquel incorporado na fase de espinélio de aluminato de níquel estequiométrico (NiAl_2O_4) (GOULA et al., 2015; LÓPEZ-FONSECA et al., 2012). Também, a alta e ampla banda de consumo de H₂ com máximo em 850 °C para a amostra 10Ni/Al, indica a presença da fase NiAl_2O_4 . A amostra 10Ni2Sn/Al com alto consumo de H₂ em torno de 710 °C, aponta a formação de uma quantidade significativa de óxido de níquel com forte interação com

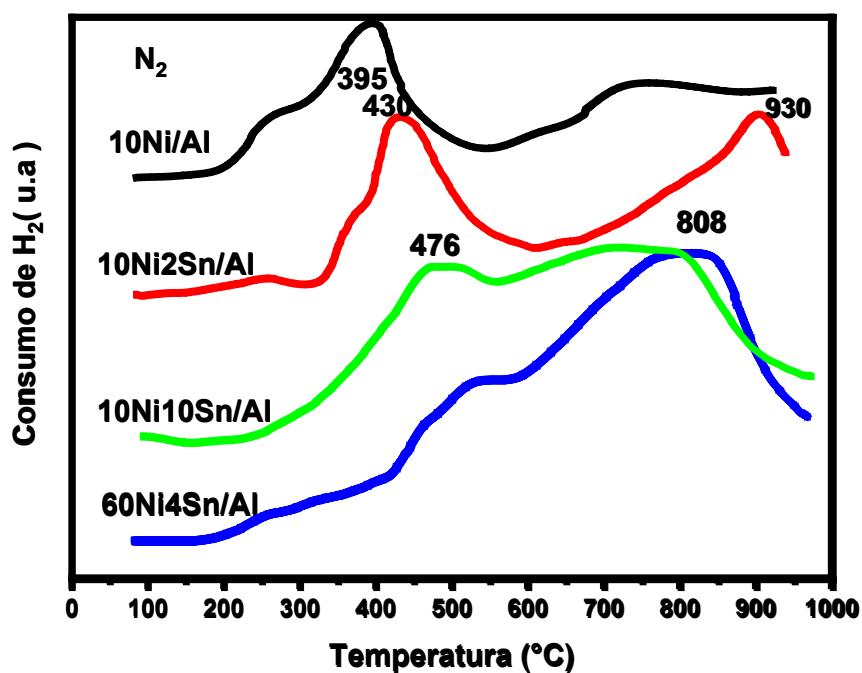
alumina formando estruturas estáveis de aluminato de níquel, como sugere a espectroscopia Raman.

De acordo com dados relatados anteriormente (MIERCZYNSKI et al., 2018; TSONCHEVA et al., 2019), a redução de $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ou $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$ foi observada na faixa de temperatura de 500 a 750 °C. Infelizmente, nosso perfil de TPR para as amostras contendo óxido de estanho não permite apontar o pico de redução do óxido de estanho. Portanto, a redução dos óxidos de estanho e de níquel pode ocorrer concomitantemente, principalmente devido ao forte efeito do níquel sobre o processo de redução do SnO_2 (MIERCZYNSKI et al., 2018).

Por outro lado, os perfis de TPR mostram o efeito do óxido de estanho sobre as interações do níquel e do óxido de alumínio com o H_2 , uma vez que a principal banda de consumo de H_2 é observada em uma temperatura mais elevada para as amostras 10Ni2Sn/Al e 10Ni10Sn/Al do que para a amostra 10Ni/Al.

A Figura 18 mostra os perfis de TPR para a amostra tratada termicamente a 700 °C sob fluxo de N_2 . Consistentemente com a análise de DRX (Figura 14a), a amostra 10Ni2Sn/Al mostra um consumo máximo de H_2 a 900 °C, que é atribuído à presença de partículas de NiAl_2O_4 com alto diâmetro. Por outro lado, todas as outras amostras apresentam alto consumo de H_2 na faixa de temperatura superior a 700 °C. Portanto, apesar da análise de DRX apontar picos de difração da fase NiAl_2O_4 apenas para a amostra 10Ni2Sn/Al, nas condições experimentais aplicadas a formação da fase NiAl_2O_4 ocorre para todas as amostras, mesmo sob fluxo de N_2 .

Figura 18-Perfis de redução com H₂ em temperatura programada para amostras tratadas em atmosfera de N₂ a 700 °C.

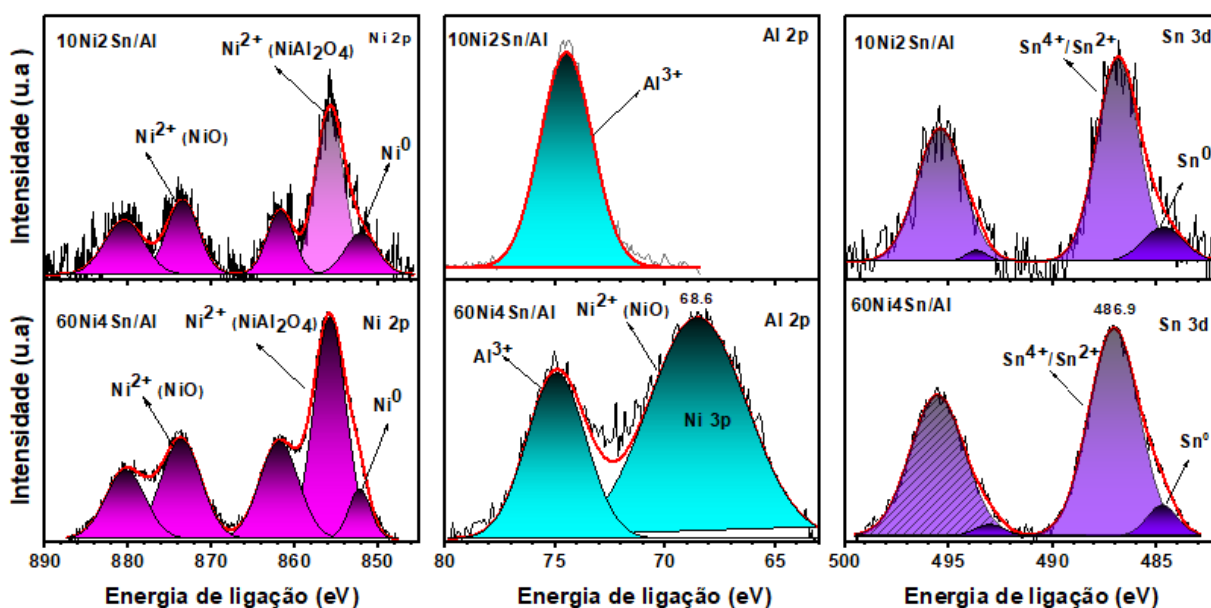


Fonte: autor

6.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)

As medições XPS foram usadas para investigar os estados de oxidação e o ambiente químico dos elementos presentes na superfície das amostras 10Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al. A Figura 19 mostra os espectros de XPS dos níveis eletrônicos Ni 2p, Al 2p e Sn 3d, juntamente com a deconvolução dos picos.

Figura 19-Espectros XPS para amostras 10Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al nas regiões Ni 2p , Al 2p e Sn 3d.



Fonte : autor

A Tabela 6 mostra a energia de ligação correspondente. Ambas as amostras exibiram picos de Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2} com energias de ligação de 855,8 eV e 873,5 eV e os picos de satélite correspondentes em 861,6 eV e 880,4 eV, respectivamente (Tabela 6). A deconvolução do espectro de Ni 2p_{3/2} mostra a presença de um pequeno pico em 852 eV atribuído ao níquel metálico, enquanto o pico principal em 855,8 ou 855,9 eV sugere que a espécie de níquel está no estado de valência Ni²⁺ com forte interação com o suporte, como NiAl₂O₄ ou NiO (ALI et al., 2016; HERACLEOUS et al., 2005).

Os resultados acima são consistentes com os perfis de DRX e TPR das amostras 10Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al. Além disso, a contribuição Ni 2p_{1/2} em 873,5 eV com o pico do satélite em 880,4 eV é descrita para espécies Ni²⁺ na forma NiO (MITTAL et al., 2004).

Tabela 6- Energia de ligação dos elétrons centrais de Ni 2p, Al 2p, Sn 3d, O 1s e C 1s para os catalisadores 10Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al, após tratamento térmico a 700 °C em fluxo de N₂.

Amostra	Ni	Ni	Al	Sn	Sn	O 1s	C 1s
	2p_{3/2}	2p_{1/2}	2p	3d_{3/2}	3d_{5/2}		
10Ni2Sn/Al	855,8	873,5		495,4	486,7	531,3	280,9 283,0
	852,0	880,4	74,4	493,6	484,7		284,8 288,6
	861,5						
	855,9	873,7	74,8	495,5	486,9	531,8	281,2 283,2
60Ni4Sn/Al	852,1	880,4		493,0	484,7	529,9	285,1 288,0
	862,0						

Fonte : autor

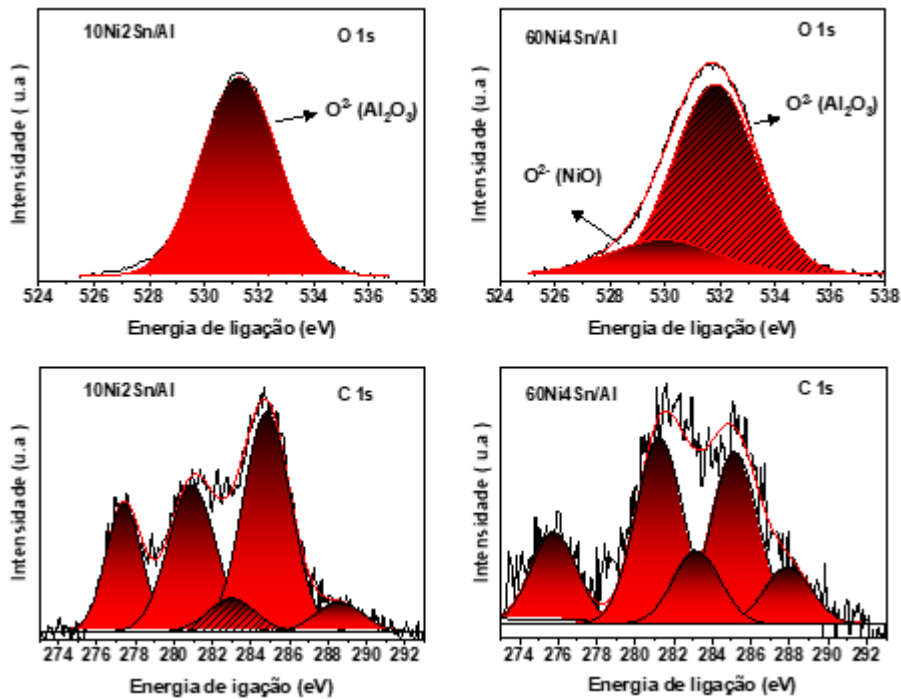
Os níveis de energia do espectro Al 2p exibem um pico simétrico em 74,4 eV, que está associado à ligação do íon Al³⁺ no Al₂O₃ (VAIDYA; RODE; CHAUDHARI, 2007). A amostra com alta quantidade de Ni (60Ni4Sn/Al) mostra um pico adicional com energia de ligação em 68,6 eV, que é atribuído ao sinal Ni 3p (NiO) (GARBARINO et al., 2016). Os espectros de O 1s (Figura 20), para a amostra 10Ni2Sn/Al, apresentam um pico simétrico em 531,3 eV. No entanto, a deconvolução do espectro de nível central de O 1s para 60Ni4Sn / Al mostra a contribuição de duas espécies diferentes de oxigênio com energia de ligação em 531,8 e 529,9 eV. O primeiro pico é típico do oxigênio da rede de Al₂O₃, enquanto o segundo corresponde ao NiO (GARBARINO et al., 2016; VAIDYA; RODE; CHAUDHARI, 2007), confirmando a maior quantidade de Ni presente na superfície da amostra.

A faixa correspondente aos espectros da região Sn 3d (Figura 19) consiste em um dubleto com as energias de ligação de 486,9 e 495,5 eV, que correspondem a Sn 3d_{5/2} e Sn 3d_{3/2}, respectivamente, cada um contendo duas contribuições. O pico de menor intensidade centrado em torno de 484,7 eV confirma a presença de estanho metálico provavelmente como liga de Ni-Sn, enquanto o pico de maior energia de ligação Sn 3d_{5/2} em 486,9 eV é atribuído a diferentes espécies de óxidos de estanho (Sn²⁺/Sn⁴⁺) (SIRI et al., 2005; VAIDYA; RODE; CHAUDHARI, 2007). A presença de espécies reduzidas de níquel e estanho na superfície das partículas se deve ao tratamento térmico dos catalisadores sob fluxo de N₂, que resulta na oxidação incompleta dos metais.

Ambas as amostras mostram um sinal no espectro dos níveis de energia C 1s, cuja deconvolução mostra cinco contribuições (Figura 20). O pico em 285,0 eV está associado aos

átomos de carbono hibridizados sp^2 da estrutura gráfica (ZHANG et al., 2014), enquanto as contribuições em valores de energia de ligação mais baixos (280,9 a 283,2) podem ser devido ao carbono em solução sólida com níquel (carbonetos de níquel) (BLEU et al., 2019).

Figura 20-Espectros XPS para as amostras 10Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al na região O 1s e C 1s.

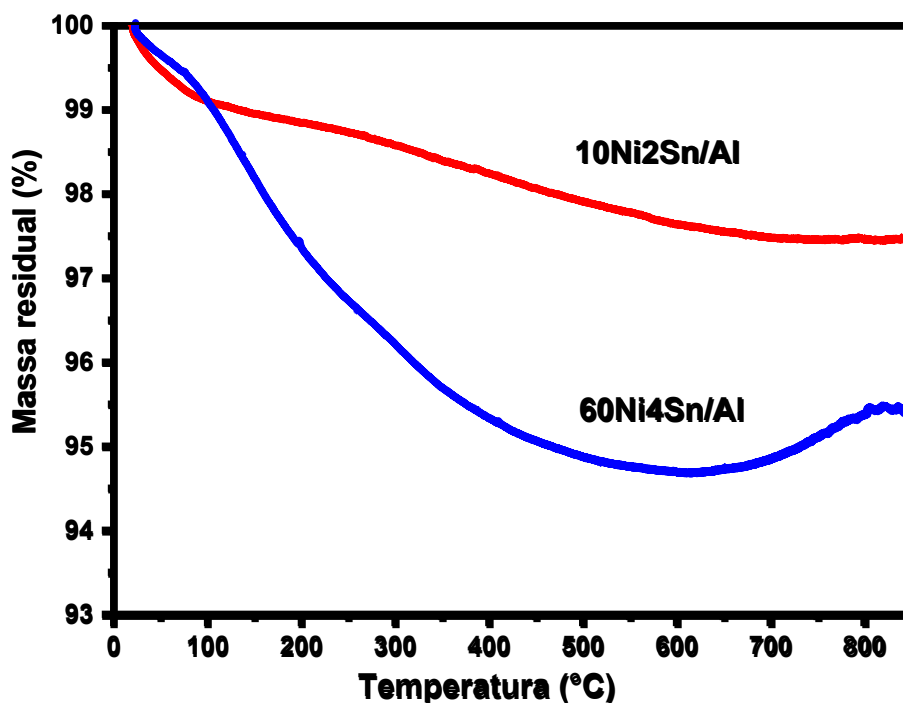


Fonte : autor

O componente observado entre 287,9 e 288,6 eV, corresponde à presença de átomos de carbono em espécies CO_x (CHEN et al., 2017; LI et al., 2018), provavelmente resultante do carbono amorfo. Isso é consistente com os resultados FTIR e Raman analisados para a amostra de 10Ni2Sn/Al após o tratamento térmico sob fluxo de N_2 (Figuras 15 e 16). Por outro lado, embora seja comum a presença de carbono residual em amostras preparadas pelo método Pechini, quando o tratamento térmico é feito sob fluxo de N_2 , o teor de carbono não pode ser considerado via XPS. Portanto, as amostras foram submetidas à medição de TGA sob fluxo de ar sintético (Figura 21). Consistentemente com os dados Raman para a amostra 10Ni2Sn/Al

(Figura 16), baixo teor de carbono é observado e, a ampla faixa de temperatura de queima pode ser uma contribuição do efeito de matriz.

Figura 21-Análise térmica (TGA) para amostras 3Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al tratadas termicamente sob fluxo de N₂. TGA realizado sob fluxo de ar sintético.



Fonte : autor

Comparando os espectros de XPS para Ni 2p, Al 2p, Sn 3d, O 1s e níveis de energia C 1s, alguns picos são ligeiramente deslocados para as energias de ligação mais altas no catalisador 60Ni4Sn/Al, indicando fortes interações entre as espécies de metais na superfície.

Sabe-se que a rota de síntese utilizada (método Pechini) pode produzir uma amostra com partícula ou átomo de níquel embutido na massa da matriz. No entanto, a razão atômica Ni/Al (Tabela 7) é muito baixa para a amostra 60Ni4Sn/Al. Portanto, os dados da Tabela 7 apontam para a formação de partículas grandes de Ni ou NiO, o que é consistente com o tamanho do cristalito calculado por DRX (Tabela 5). Em relação à razão Ni/Sn, o efeito do Sn sobre as propriedades do Ni deve ser maior para a amostra 10Ni2Sn/Al.

Tabela 7-Composição das superfícies a partir da análise de XPS das amostras 10Ni2Sn/Al e 60Ni4Sn/Al

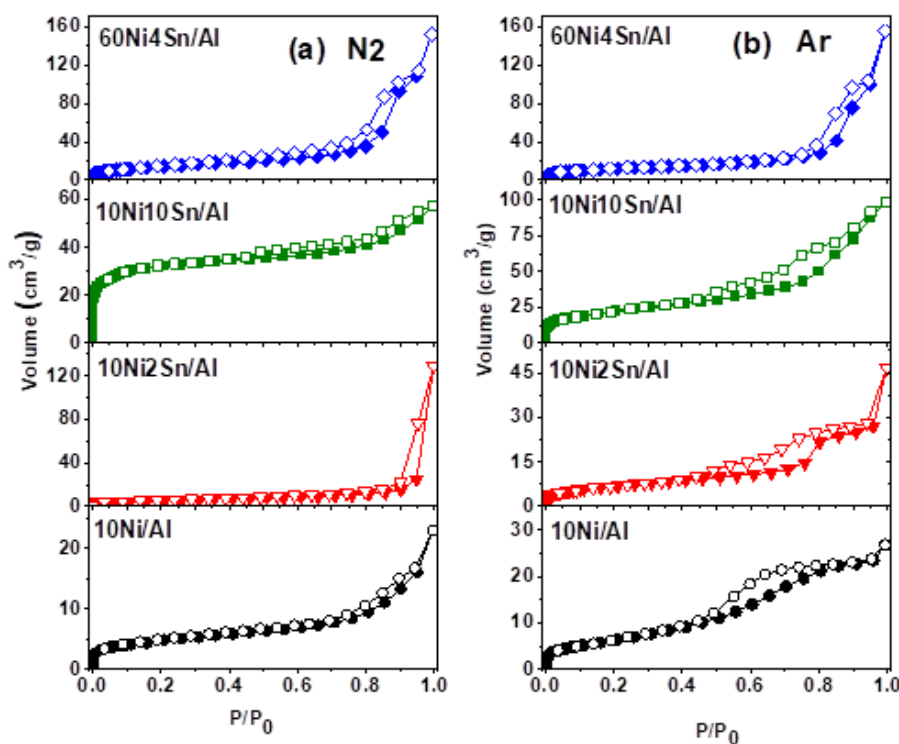
Amostra	Concentração atômica superficial (%)				Razão Atômica		
	Ni 2p	Sn 3d	Al 2p	O 1s	Ni/Sn	Ni/Al	Sn/Al
10Ni2Sn/Al	1,25	0,25	26,02	44,49	5,00	0,05	0,01
60Ni4Sn/Al	14,81	1,65	16,74	46,14	8,98	0,88	0,10

Fonte : autor

6.6 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

A Figura 22 mostra as isotermas de adsorção/dessorção das amostras e, a área de superfície, o volume dos poros e a distribuição do diâmetro dos poros dos catalisadores são mostrados na Tabela 8 e na Figura 23, respectivamente.

Figura 22-Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras após tratamento térmico a 700 °C sob fluxo de N₂ (a) e fluxo de ar (b)

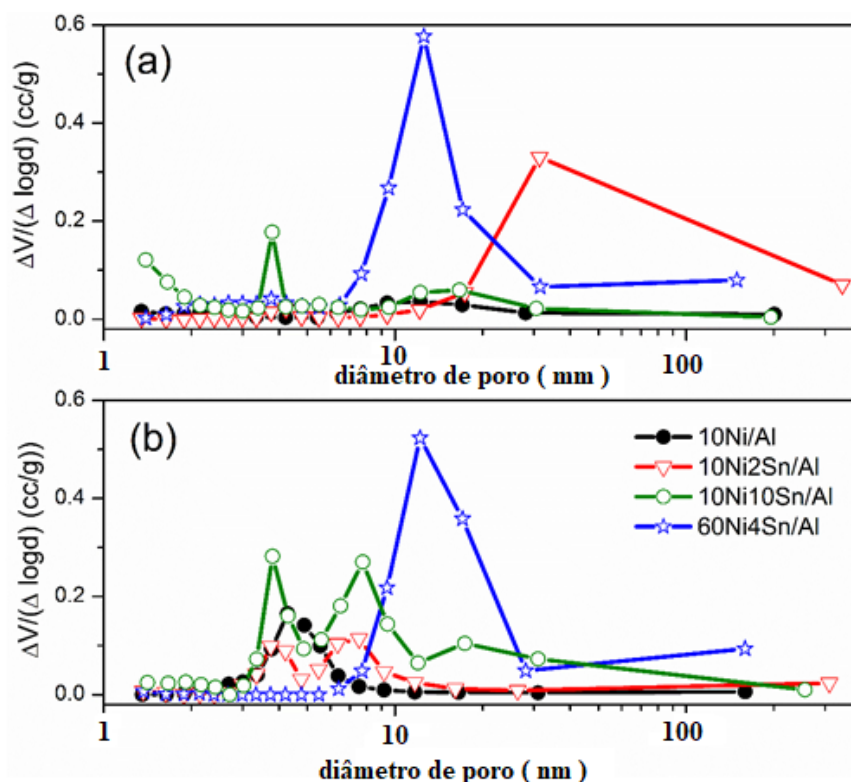


Fonte: autor

A Figura 22 mostra uma modificação significativa das propriedades texturais das amostras devido à mudança de composição, após o tratamento térmico sob fluxo de N₂. A

amostra 10Ni/Al apresenta isotermas do tipo II (de acordo com a classificação IUPAC), porém com loop de histerese H3 (THOMMES et al., 2015). Portanto, o 10Ni/Al é uma amostra macroporosa com baixo volume de mesoporos, como mostra a Figura 23.

Figura 23-Distribuição do diâmetro dos poros do ramo de dessorção para amostras após tratamento térmico a 700 °C sob fluxo de N₂ (a) e fluxo de ar (b). Método BJH



Fonte: autor

Por outro lado, após o tratamento térmico das amostras sob fluxo de ar, todos os perfis de isotermas são típicos da mistura entre as do tipo II e IV (a), com malha de histerese H4. Portanto, após a calcinação, a alteração da composição da amostra não tem um efeito significativo nas propriedades texturais.

A Figura 23 mostra uma ampla distribuição de tamanho de poro para todas as amostras. Embora pertença principalmente à faixa mesoporosa (2-50nm), a Fig. 23a confirma a característica macroporosa das amostras 10Ni/Al e 10Ni2Sn/Al e, a formação microporosa para a amostra 10Ni10Sn/Al. A Tabela 8 resume as propriedades texturais (S_{BET} e volume de poro) das amostras após o tratamento térmico em N₂ e fluxo de ar.

Tabela 8-Área de superfície específica e volume total de poros ($P/P_0 = 0,995$) das amostras após tratamento térmico sob diferentes fluxos de gás.

Amostras	Gás	S_{BET} (m²/g)	Volume de poro (cm³/g)
10Ni/Al	N ₂	16	0,035
	Ar	24	0,041
10Ni2Sn/Al	N ₂	18	0,200
	Ar	25	0,070
10Ni10Sn/Al	N ₂	100	0,088
	Ar	77	0,152
60NiSn4/Al	N ₂	51	0,235
	Ar	41	0,240

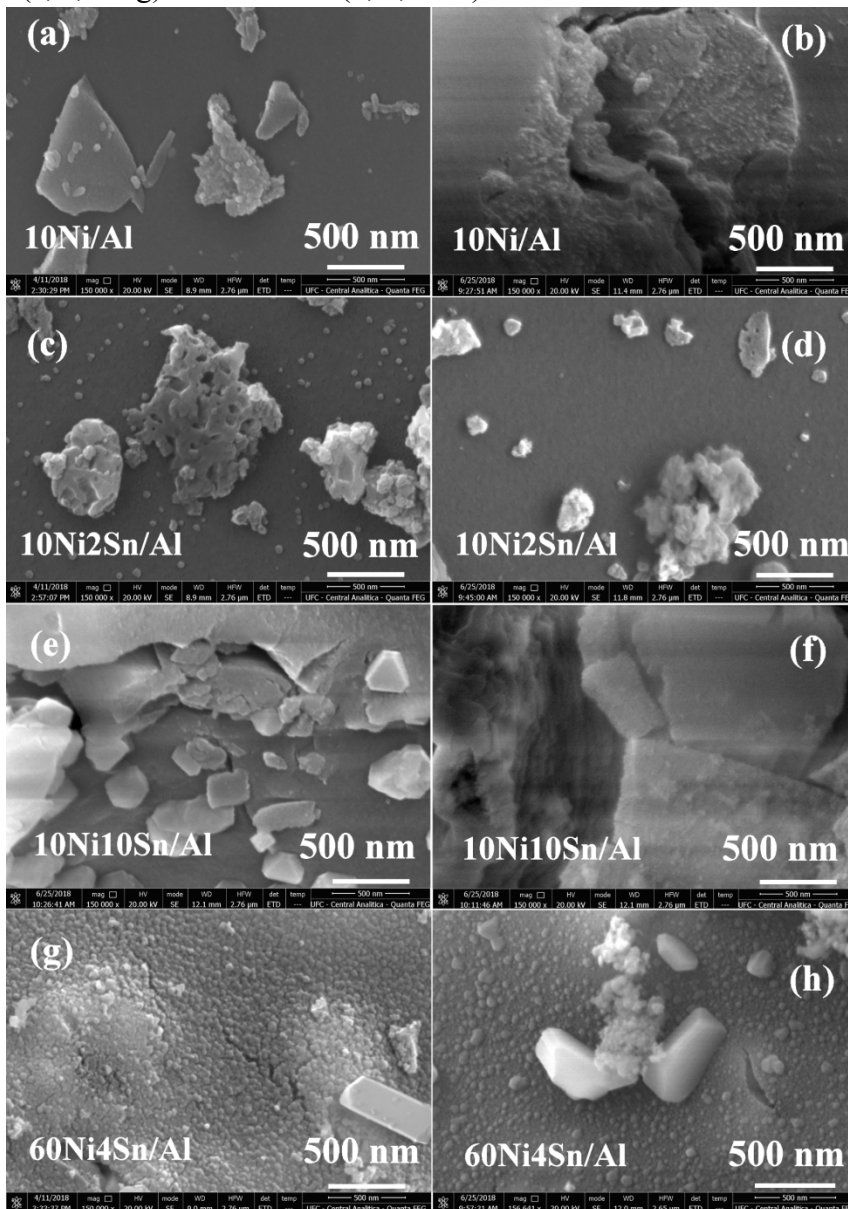
Fonte : autor

Resumidamente, as amostras apresentam baixa área superficial e ampla distribuição de diâmetro de poro, característica da rota de síntese utilizada. No entanto, a adição de Sn tem um efeito positivo nas propriedades texturais. Por outro lado, o perfil isotérmico observado para as amostras após o tratamento térmico sob fluxo de ar pode ser devido à eliminação do carbono residual, resultando em uma amostra com característica mesoporosa. Em outras palavras, o volume inicialmente ocupado pelo carbono dá origem ao poro após a calcinação, os dados da Figura 23 e Tabela 8 apontam isso. A discrepância observada para a amostra 10Ni2Sn/Al na Tabela 8, em relação ao supracitado, se deve a razão P/P_0 utilizada para a determinação do volume de poros.

6.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS)

A análise MEV-EDS usada para avaliar os aspectos morfológicos das amostras não revela nenhuma mudança visível nas morfologias da superfície após o tratamento térmico sob N_2 ou fluxo de ar (Figura 24).

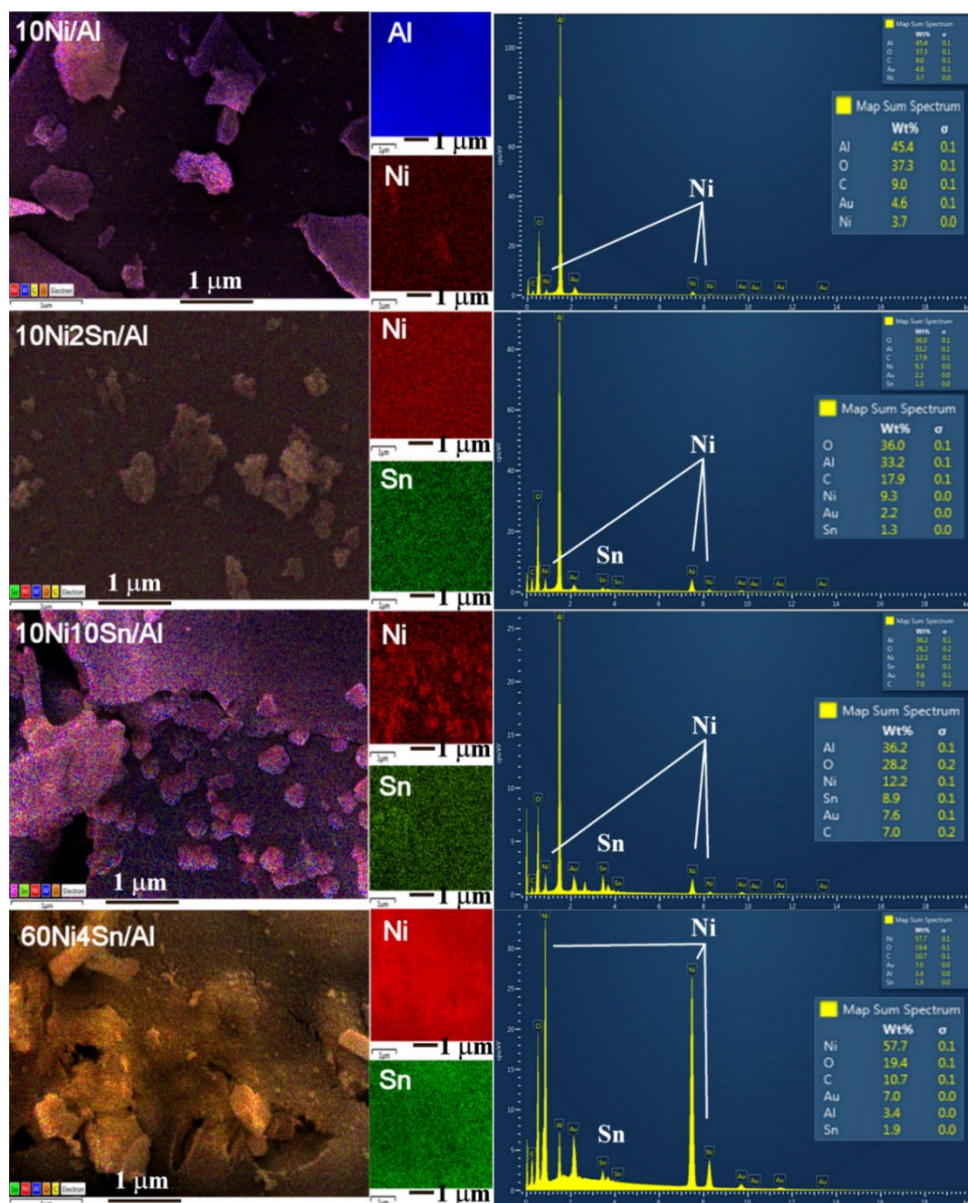
Figura 24-Microscopia eletrônica de varredura das amostras após tratamento térmico sob fluxo de N_2 (a, c, e e g) e fluxo de ar (b, d, f e h).



Fonte : autor

As amostras 10Ni/Al e 10Ni₂Sn/Al apresentam estrutura contendo agregados muito pequenos de micro e nanopartículas com formatos irregulares, que deveriam pertencer à fase Ni ou NiO. Por outro lado, nas amostras 10Ni₁₀Sn/Al e 60Ni₄Sn/Al, a imagem mostra um cristal com diâmetro próximo a 250 nm. Apesar do grande diâmetro, o mapeamento elementar (Figura 25) não permite afirmar se é Ni ou NiO. No entanto, a presença de um grande cristal é consistente com os resultados da espectroscopia de DRX, XPS e Raman.

Figura 25-Mapeamento elementar de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) das amostras após tratamento térmico sob fluxo de N₂ enfatizando Ni e Sn.



Fonte: autor

Curiosamente, o mapeamento elementar de EDS sugere uma dispersão homogênea de Sn sobre toda a superfície da amostra, incluindo os grandes cristais das amostras 10Ni10Sn/Al e 60Ni4Sn/Al na Figura 24. Esta observação é consistente com a temperatura de baixo ponto de fusão (232 e 1080 °C) para as fases Sn e SnO, respectivamente. Uma vez que espalhamento térmico é frequentemente considerado como ocorrendo em sua temperatura de Tamman (HUANG; RUIZ, 2005), que está perto da metade do ponto de fusão.

É importante ressaltar que a dispersão homogênea do Sn em toda a superfície da amostra, aponta que o Sn deve afetar o desempenho catalítico dos catalisadores à base de Ni. Após o tratamento térmico sob fluxo de ar, os grandes cristais para a amostra 10Ni10Sn/Al e as nanopartículas para as amostras 10Ni/Al e 10Ni2Sn/Al não são observados. Ele aponta mudanças na interação entre o níquel e o óxido de alumínio.

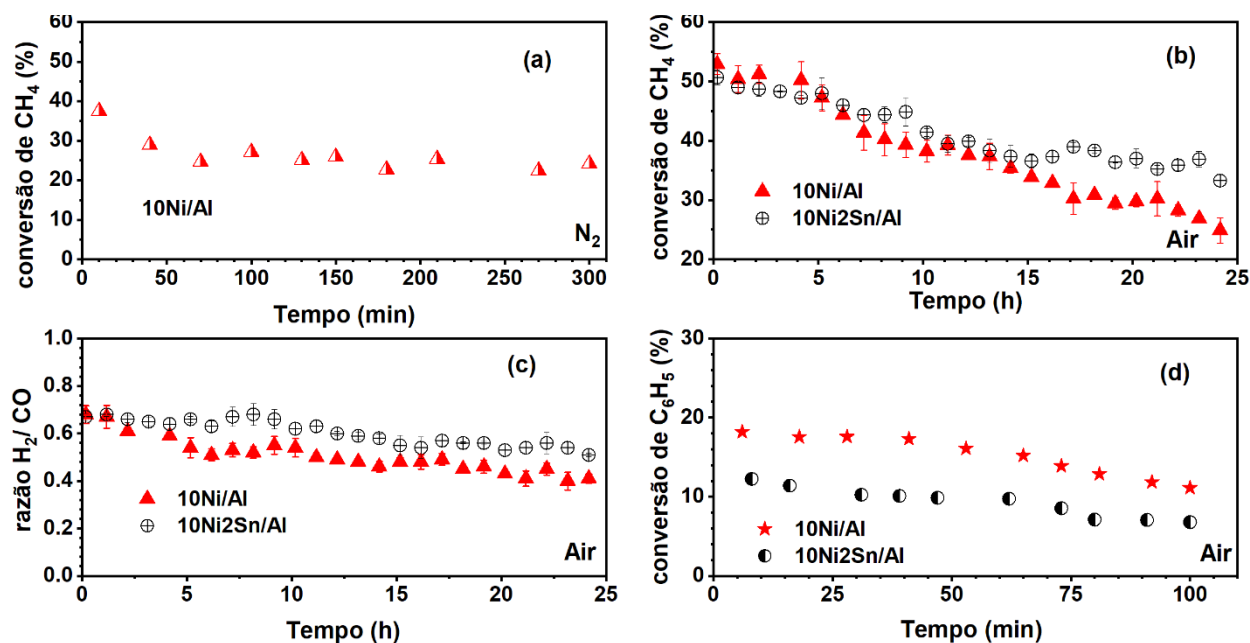
Portanto, as imagens SEM/EDS da amostra mostram que as nanopartículas de níquel, conforme apontado pelo DRX (Tabela 5), estão espalhadas nas partículas de óxido de alumínio. Consistentemente com os resultados TG e Raman, o espectro EDS revela a presença de carbono para todas as amostras. As imagens de mapeamento e análise de espectro de EDS do catalisador 10Ni2Sn/Al revelam que as partículas de Sn e Ni estão uniformemente dispersas no suporte de alumina. Apesar do grande diâmetro da partícula de níquel para as amostras 10Ni10Sn/Al e 60Ni4Sn/Al (Figuras 24 e 25), a dispersão de Sn é uniforme sobre as partículas.

6.8 – Reforma a Seco do Metano (RSM) e a Hidrogenação do Benzeno

A Figura 26 mostra o efeito da adição de Sn e da atmosfera de tratamento térmico sobre o desempenho catalítico. Curiosamente, após o tratamento térmico sob fluxo de N₂ (Figura 26a), apenas a amostra 10Ni/Al apresenta conversão de CH₄. Tal resultado pode ser devido à rota de síntese, uma vez que uma fração das partículas de Ni pode permanecer embutida na matriz sólida. É bem conhecido que fatores como a composição da amostra, propriedades químicas da superfície e, a dispersão da fase ativa, desempenham um papel fundamental na atividade catalítica (COSTA et al., 2020; OH et al., 2020; PASTOR-PÉREZ; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2017).

Portanto, a atividade catalítica nula de algumas amostras pode ser devida a diversos fatores, como a formação da fase aluminato de níquel, o carbono residual e a presença de óxido de estanho. Uma vez que pode afetar a redução do óxido de níquel ou pode cobrir o sítio ativo; conforme apontado por dados EDS, DRX, Raman, TGA e TPR.

Figura 26-Desempenho catalítico das amostras para reação de reforma a seco do metano (RSM) à temperatura (TR) de 650 °C a (a, b e c) e hidrogenação de benzeno à temperatura (TR) de 100 °C (d). Temperatura de ativação de 650 °C 1h sob fluxo de H₂ para todas as reações.



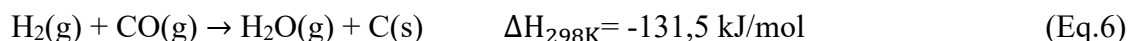
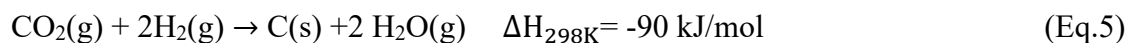
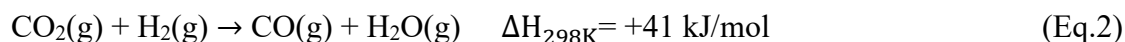
Fonte : autor

Por outro lado, após a calcinação (Figura 26b), a amostra com menor teor de Sn (10Ni₂Sn/Al) também exibiu atividade catalítica para conversão de CH₄. Nas primeiras cinco horas de teste catalítico, as amostras 10Ni/Al e 10Ni₂Sn/Al mostram a mesma conversão de CH₄ (perto de 50%). Ambos os catalisadores exibem uma desativação gradual ao longo do teste reacional, porém é mais pronunciada para 10Ni/Al.

Conseqüentemente, após 24h de tempo em operação, a conversão de CH₄ diminuiu para 25% sobre o catalisador 10Ni/Al, enquanto para o 10Ni₂Sn/Al a conversão caiu para 36%. Portanto, o Sn tem um efeito positivo no desempenho do catalisador à base de Ni para a reação de reforma a seco do metano (RSM) quando usado em pequenas quantidades, concordando com os resultados apresentados anteriormente (LIU et al., 2014; STROUD et al., 2018b). A menor taxa de desativação para a amostra 10Ni₂Sn/Al aponta para o efeito do estanho na deposição de coque (LIU et al., 2014).

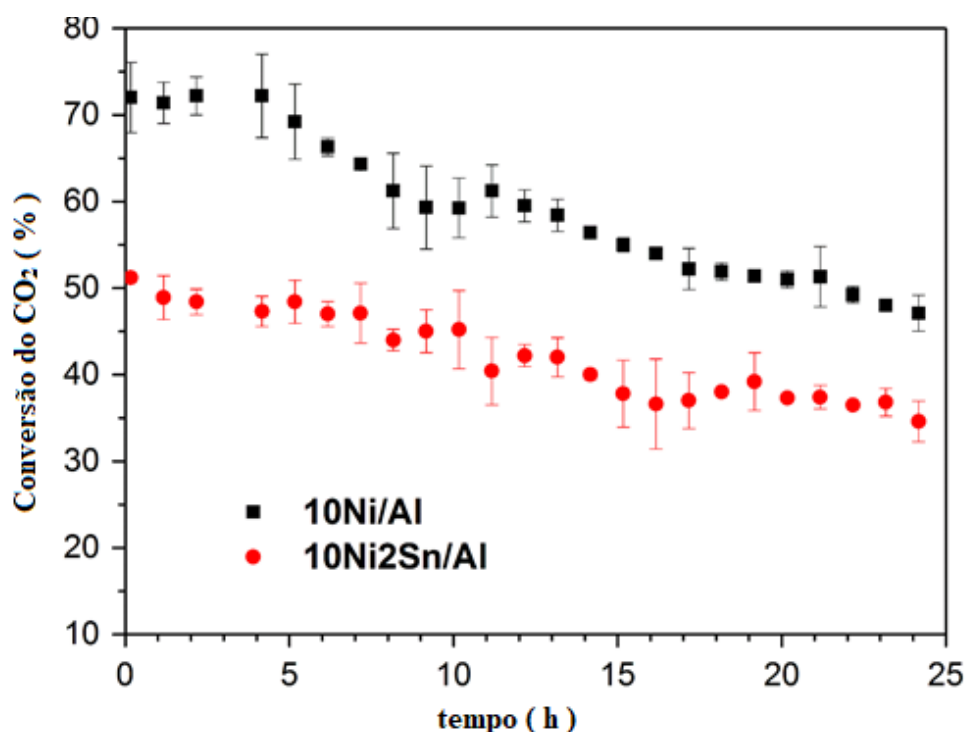
O efeito do estanho sobre o processo catalítico também é observado na razão H₂/CO (Figura 26c). A razão H₂/CO diminuiu gradualmente com o tempo em operação para ambas as amostras, o que é menos significativo para a amostra contendo estanho, de forma consistente com a conversão de CH₄.

A Figura 27 mostra a conversão de dióxido de carbono (CO_2) para as amostras. A conversão de CO_2 para a amostra 10Ni/Al é maior do que a conversão de CH_4 (Figura 26a), sendo consistente com as reações paralelas mostradas abaixo que resultam em consumo de H_2 e deposição de carbono ou produção de CO .



Curiosamente, a conversão de CO_2 para a amostra 10Ni2Sn/Al é quase a mesma do CH_4 . Esse fato é consistente com a maior razão H_2/CO para a amostra contendo Sn (Figura 26c), uma vez que a menor conversão de CO_2 pode ser uma consequência da menor ocorrência de reações paralelas (Equações 2 e 5).

Figura 27-Conversão do Dióxido de Carbono na temperatura de reação (TR) igual a 650°C .



Fonte : autor

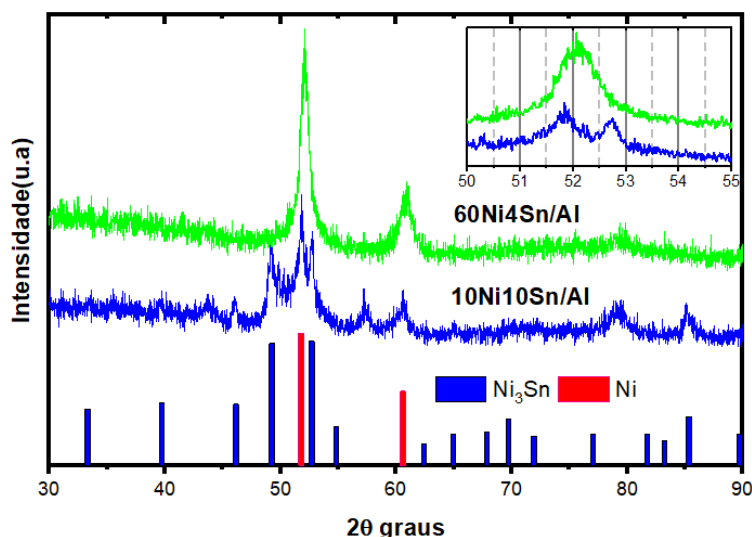
Liu e colaboradores (LIU et al., 2014) relataram a conversão de CO_2 maior do que CH_4 usando um catalisador semelhante, o que pode ser uma consequência da maior temperatura de reação aplicada (800°C), uma vez que o ΔG^0 (kJ / mol) para as reações das equações 2, 5 e 6 são positivos, ao passo que para a reação da equação 4 é negativo, a 800°C .

Conforme apontado acima, nenhuma atividade catalítica foi observada para as amostras com maior teor de Sn (60Ni4Sn/Al e 10Ni10Sn/Al), seja após tratamento térmico sob

fluxo de N_2 ou fluxo de ar. Alguns trabalhos relatam um efeito negativo sobre a atividade catalítica se uma grande quantidade de Sn for utilizada, alegando que o estanho ou óxido de estanho pode cobrir a superfície do Ni, dificultando o acesso do CH_4 e/ou CO_2 à superfície das partículas de Ni, suprimindo a atividade (GUHAROY et al., 2018; STROUD et al., 2018b). Além disso, a formação da liga metálica, NiSn, conforme observado para a amostra 10Ni10Sn/Al (Figura 14a) pode afetar a atividade catalítica (BOBADILLA et al., 2016; NIKOLLA; SCHWANK; LINIC, 2009).

Para avaliar mais detalhadamente as propriedades dos materiais, outros resultados experimentais como medidas de DRX e reação de hidrogenação do benzeno, bem como cálculos teóricos de energias de adsorção foram determinados. Primeiro, as amostras calcinadas de 60Ni4Sn/Al e 10Ni10Sn/Al foram reduzidas sob fluxo de H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$, seguido pela medição de DRX (Figura 28).

Figura 28-Perfil de difração de raios-X dos catalisadores calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ e submetidos a tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de H_2 . Ampliação para deslocamento de pico.

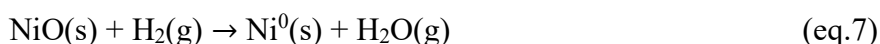


Fonte : autor

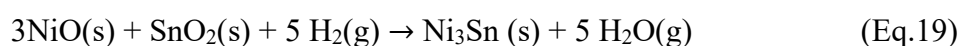
Após o processo de redução, o perfil de DRX dessas amostras revelou a formação da fase Ni_3Sn na amostra 10Ni10Sn/Al. A amostra com maior quantidade de Ni (60Ni4Sn/Al) não apresenta os picos característicos da fase Ni_3Sn . No entanto, os picos indexados aos planos (1 1 1) e (2 0 0) de Ni na Figura 28, mostram um deslocamento de $0,2$ para um grau 2θ superior, o que é consistente com a inserção de Sn na estrutura de cristal de Ni evidenciando a formação de liga NiSn. Durante a etapa de redução (ativação sob fluxo de H_2), uma fração dos átomos de Sn pode migrar para a superfície das partículas de níquel metálico para formar uma camada de Sn que é reduzida formando uma liga de NiSn cobrindo a superfície

dos sítios de níquel. Portanto, a partir dos resultados da análise de DRX, atribuímos provisoriamente a ausência de atividade catalítica em todas as amostras de Ni-Sn/Al contendo maior quantidade de estanho (10Ni10Sn Al e 60Ni4Sn/Al) à formação de liga de NiSn até certo ponto durante o período anterior processo de ativação em condições redutoras (fluxo de H₂).

A ativação das amostras objetiva a criação de sítios metálicos ativos de Ni⁰ por meio da redução da fase NiO, Eq.7.

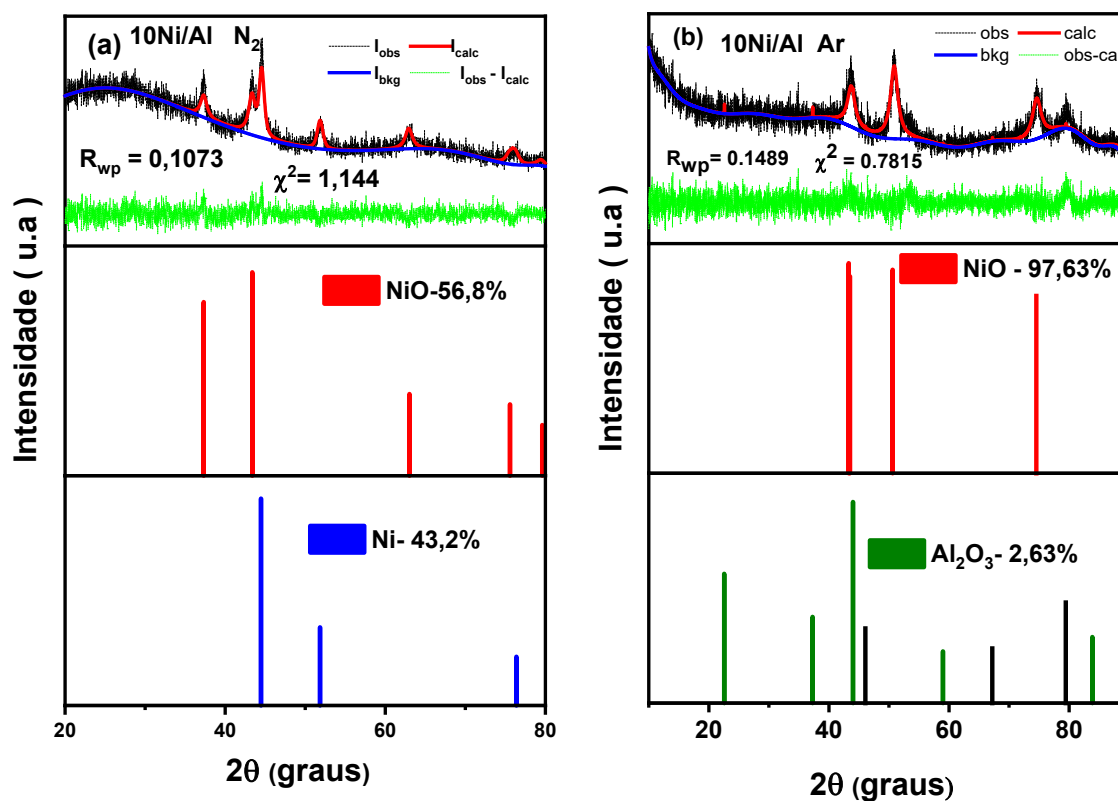


A observação dos resultados da reação de reforma a seco do metano, Fig 26, mostrou que as amostras com estanho e tratadas termicamente em atmosfera de nitrogênio não apresentaram atividade. A fase SnO₂, sob atmosfera inerte, pode ser reduzida pelo hidrogênio (LI et al., 2016) conforme a reação:



Reação espontânea ($\Delta G < 0$) em qualquer temperatura mas que necessita de uma atmosfera inerte para evitar a oxidação da fase formada. Dessa forma e para investigar a formação dessa fase ou de outras possíveis estequiometrias de ligas Ni-Sn foram realizadas novas medidas de DRX cujos resultados foram refinados pelo método de Rietveld. Os resultados de tais refinamentos para as amostras 10Ni/Al calcinada ao ar e tratada termicamente com nitrogênio mostram que ambas são ativas dado o teor de NiO que pode ser reduzido a Ni⁰, Figura 29. Em todos os refinamentos foi utilizado o software GSAS com a interface EXPGUI onde os parâmetros indicativos da qualidade do refino, R_{wp} e χ^2 , estão indicados.

Figura 29-Difratogramas da amostra 10Ni/Al tratada (a) termicamente em atmosfera de N₂ e (b) calcinada ao ar a 700°C.

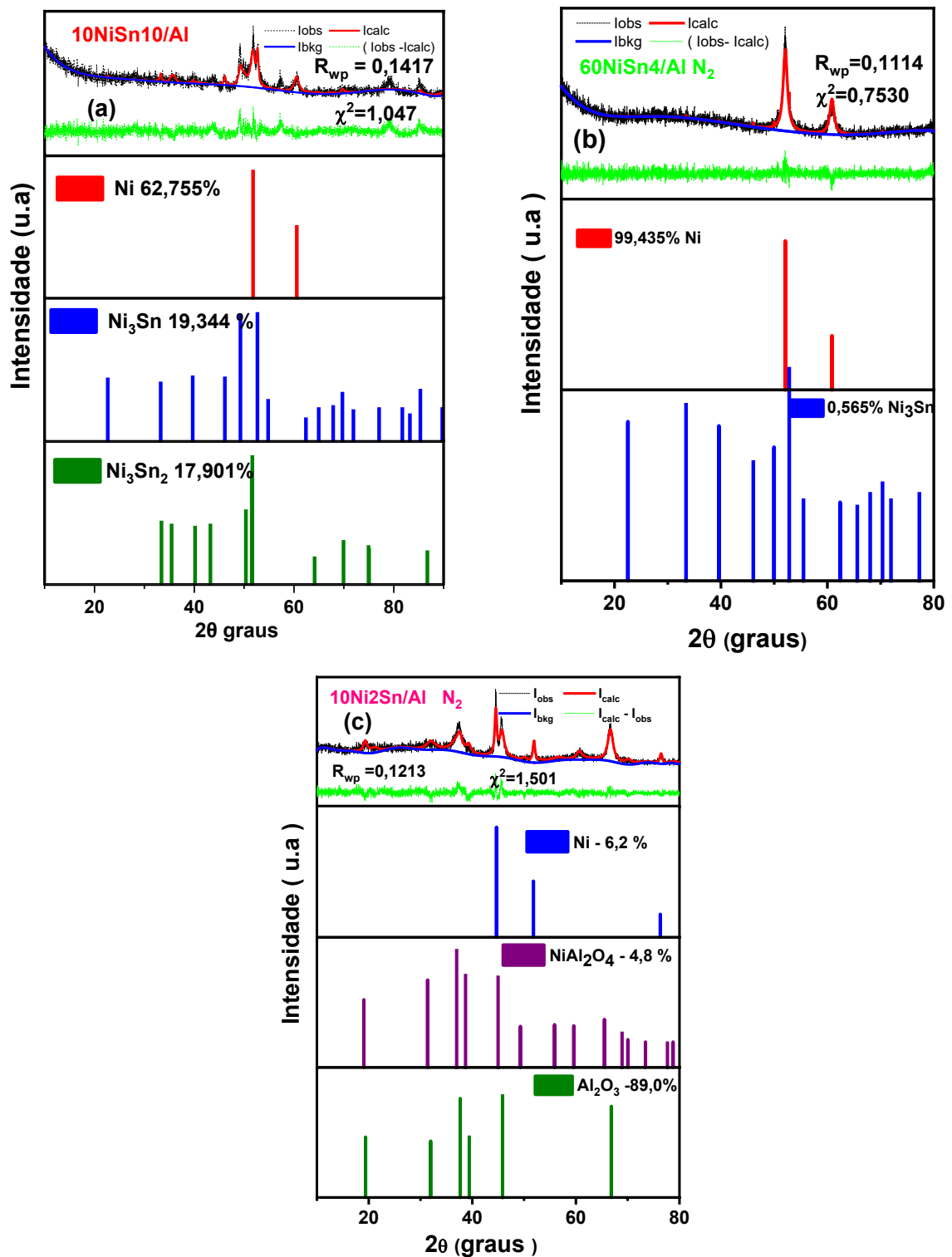


Fonte: autor

A análise dos difratogramas mostra que há a disponibilidade de níquel metálico na amostra tratada termicamente em atmosfera de N₂ provavelmente produto da redução do NiO e oxidação do carbono dos precursores a CO ou CO₂, Figura 29a. A amostra calcinada apresenta a fase NiO que pode ser reduzida a níquel metálico para formar os sítios ativos e , portanto , ambas as amostras devem apresentar atividade na reação de reforma a seco do metano, Figura 29b.

As amostras 60Ni4Sn/Al 10Ni10Sn/Al e 10Ni2Sn/Al tratadas termicamente com nitrogênio e desta vez também reduzidas em H₂ são mostradas na Figura 30.

Figura 30-Difratogramas das amostras (a) 10Ni10Sn/Al , (b) 60Ni4Sn/Al e (c) 10Ni2Sn/Al após tratamento em atmosfera de nitrogênio (N₂) a 700⁰C e ativação a 500⁰C em hidrogênio



Fonte: autor

Observa-se a formação da fase Ni^0 em todas as amostras predominando na amostra 60Ni4Sn/Al, Figura 30b, devido à maior carga dele. Ocorre também a formação da fase Ni_3Sn em ambos sendo que em maior teor de estanho também ocorre a formação da fase Ni_3Sn_2 . O difratograma da amostra 10Ni2Sn/Al tratada termicamente em atmosfera de N_2 , Figura 30c, não detectou formação de liga Ni-Sn mas se observa a formação da fase aluminato de níquel (NiAl_2O_4) e níquel metálico.

A fase Ni_3Sn possivelmente não está presente após a calcinação dado o caráter espontâneo da sua oxidação em atmosfera oxidante, Equação 20.



A oxidação da liga Ni_3Sn é espontânea ($\Delta G^o < 0$) de tal maneira que não se espera que amostras calcinadas ao ar apresentem a fase Ni_3Sn . No entanto, a reação de reforma a seco do metano (RSM) somente é realizada após a ativação do catalisador (Eq.7) em meio inerte. Considerando que tanto a ativação como a reação em si ocorrem utilizando o nitrogênio como diluente, então as condições para a formação da fase Ni_3Sn existem, Eq.19. Portanto, o recobrimento dos sítios ativos pelas fases Ni_3Sn e SnO_2 implica na perda de atividade dos catalisadores com maior teor de estanho.

A hidrogenação do benzeno pode ser usada como um modelo de reação para investigar a dispersão dos sítios ativos do níquel na superfície, uma vez que a área ativa do metal exposto afeta diretamente a conversão do benzeno. Curiosamente, essa reação também pode ser usada para observar o efeito eletrônico sobre a fase ativa do Ni, uma vez que a reação ocorre após a adsorção do H_2 e do benzeno.

A Figura 26d exibe o desempenho catalítico das amostras 10Ni/Al e 10Ni2Sn/Al, na conversão do benzeno e, de modo semelhante à reação de reforma a seco do metano (RSM), nenhuma atividade catalítica foi observada para as amostras com maior quantidade de Sn (60Ni4Sn/Al e 10Ni10Sn/Al). Apesar da quantidade de Ni semelhante (Tabela 5), o catalisador 10Ni/Al mostra uma conversão superior de benzeno do que a amostra 10Ni2Sn/Al.

A hidrogenação do benzeno não é uma reação sensível à estrutura, mas a modificação eletrônica do sítio ativo afeta o desempenho catalítico. Considerando a aromaticidade do benzeno, a adição de um elemento que promova um aumento na densidade eletrônica do metal pode afetar a interação π (CHEN et al., 2020) e, conseqüentemente, a hidrogenação do benzeno.

Portanto, considerando os resultados das reações de hidrogenação de RSM e benzeno, o desempenho catalítico para a amostra 10Ni2Sn/Al aponta o efeito do Sn sobre a densidade eletrônica de Ni. Enquanto para a hidrogenação do benzeno qualquer quantidade de estanho

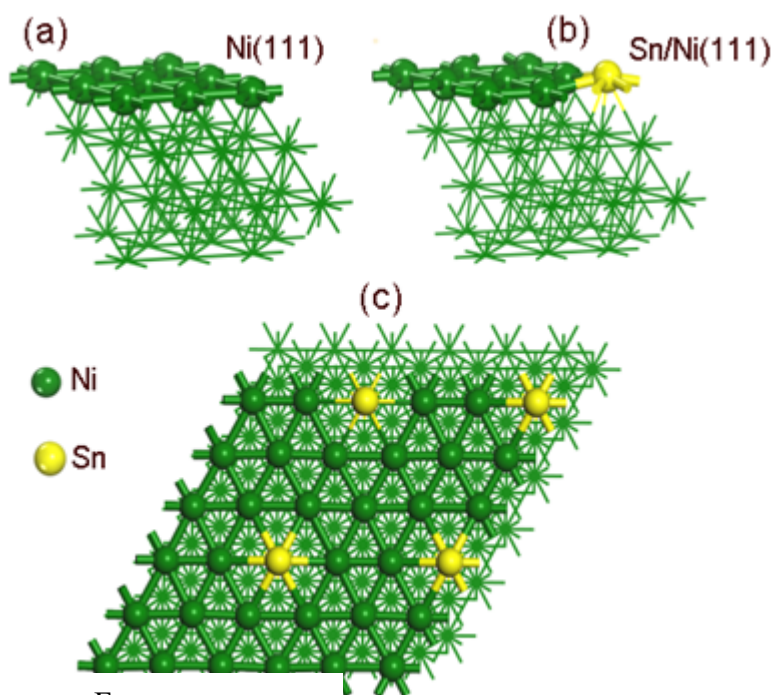
tem um efeito negativo, para a reação RSM uma pequena quantidade de estanho tem um efeito benéfico. Isso mostra que o Sn desempenha um papel importante na estrutura eletrônica de catalisadores à base de Ni, o que afeta a afinidade de interação entre o carbono e o Ni.

6.9 - Determinação da energia de adsorção via DFT

Os dados apresentados a seguir mostram que a adição de Sn afeta as propriedades catalíticas do níquel. Sabe-se que, ou é bem aceito que, o processo catalítico inicia com a adsorção do reagente na superfície ativa e alguns dos principais fatores que afetam o desempenho catalítico são a estrutura do substrato e as propriedades eletrônicas do metal; com base nisso, foram realizados cálculos DFT da energia de adsorção de H_2 , CH_4 , CO_2 e C_6H_6 na superfície do catalisador.

A Figura 31 exibe as estruturas otimizadas de Ni (111) e Ni (111) contendo Sn na superfície. A razão Ni/Sn (8/1) na superfície corresponde a dois átomos de Ni entre cada átomo de Sn, como mostrado na vista superior da estrutura de supercélula 2x2 .

Figura 31--Estruturas de superfície otimizadas usadas no cálculo de energias de adsorção via DFT. (a) Ni (111). (b) Sn/Ni (111) e (c) vista superior da supercélula Sn/Ni (111).



Fonte: autor

O átomo de Ni na superfície de Ni (111) apresenta um alto número de coordenação, o que significa a estrutura mais estável observada para a minimização de energia. Foi sugerido que o átomo de Sn substituísse um átomo de Ni na superfície, uma vez que foi observado que a liga de Ni-Sn poderia ser formada durante o processo de ativação.

Deste modo, as configurações adsorvidas mais estáveis de H₂, C₆H₆, CH₄ e CO₂ em superfícies de Ni (111) e Sn/Ni (111) foram determinadas, as quais são mostradas na Figura 32, e as energias de adsorção calculadas correspondentes estão listadas na Tabela 9.

Tabela 9- As energias de adsorção calculadas das moléculas H₂, C₆H₆, CH₄, CO₂ e CO em superfícies de Ni (111) e Sn/Ni (111).

Molécula adsorvida	Ni (111)		Sn/Ni(111)	
	E _{ads} (kJ/mol)	Estrutura	E _{ads} (kJ/mol)	Estrutura
H ₂	-92,5	32a	-60	32b
C ₆ H ₆	- 47,4	32c	-23,3	32d
CH ₄	- 36,2	32e	-5,5	27f
CO ₂	-34,5	32g	-33,8	27h

Fonte : autor

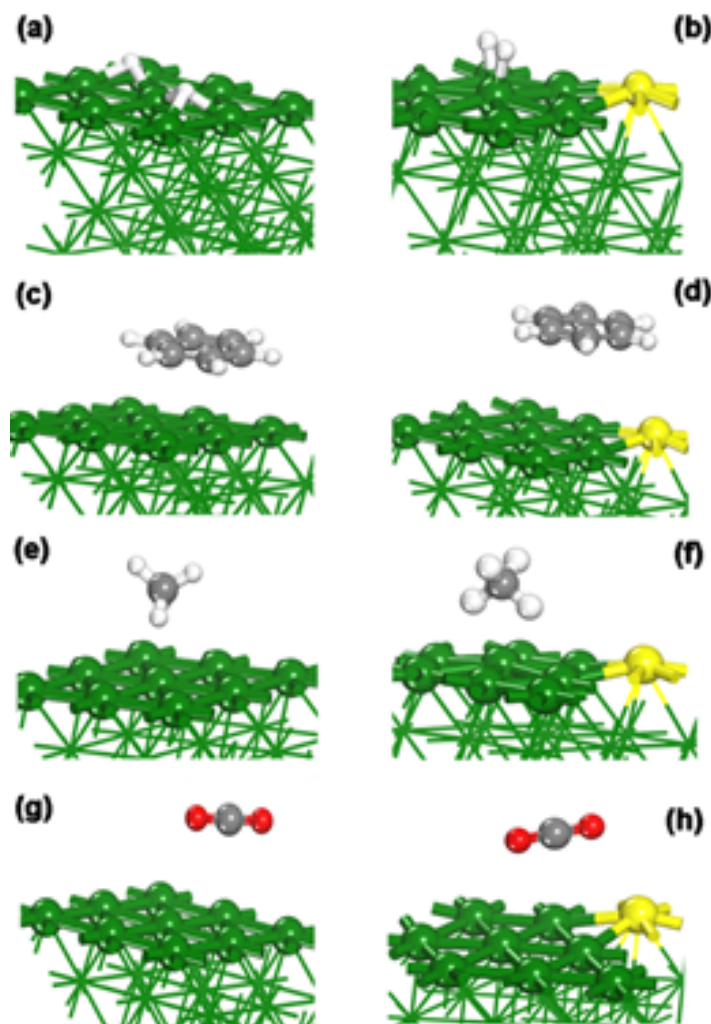
A partir dos cálculos de energia de adsorção (Tabela 9), pode-se verificar que a adsorção de todas as moléculas estudadas é termodinamicamente favorável, embora seja mais fortemente adsorvida no Ni (111), demonstrando que a presença de Sn pode enfraquecer a interação entre as moléculas e átomos de Ni. Para a adsorção de H₂, ele tem grande energia de adsorção negativa, que é uma consequência da forte interação entre H₂ e as superfícies de metal, conforme mostrado na Figura 32 (a e b).

A adsorção dissociativa de hidrogênio ocorre em um sítio triplo na superfície de Ni (111), o que é consistente com os dados da literatura (CHRISTMANN et al., 1974; YANG; WHITTEN, 1988). No sistema Sn/Ni (111), a adsorção dissociativa de H₂ também ocorre, mas ao contrário da superfície de Ni (111), os dois átomos de H permanecem quimicamente adsorvidos no topo do mesmo átomo de Ni (Figura 32b). Em comparação com o H₂ em Ni (111), a energia aumentou, de -92,5 para -60,0 kJ / mol e a afinidade entre H e Ni tornou-se muito mais fraca devido à presença de Sn.

Adicionalmente, é importante ressaltar que a adsorção de H ocorre sobre o átomo de Ni mais distante do átomo de Sn, o que significa que é o Ni da superfície que experimenta menor efeito do Sn. Portanto, os resultados do DFT apontam para uma dessorção mais fácil de H₂ da superfície Sn/Ni (111), o que pode contribuir para minimizar a reação secundária, como

a redução de CO ou CO₂ e a reação de deslocamento reverso água-gás (Equações 6, 5 e 2), aumentando a relação H₂/CO e diminuindo a deposição de carbono.

Figura 32-Estruturas otimizadas para (a, b) H₂, (c, d) C₆H₆, (e, f) CH₄ e (g, h) CO₂ adsorvido em superfícies de Ni (111) e Sn / Ni (111). As bolas verdes, amarelas, cinza, cinza claro e vermelhas representam átomos de níquel, estanho, carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente.



Fonte : autor

A Figura 32 (c e d) mostra a adsorção plana do benzeno em ambas as superfícies. A energia de adsorção do benzeno na superfície do Ni (111) é mais forte do que a do Sn/Ni (111), o que afeta diretamente o processo de hidrogenação (Tabela 9 e Figura 32d). A interação entre a molécula de benzeno adsorvida e a superfície pode ocorrer por interação do tipo π , cuja ligação π do anel de benzeno é coordenada com os átomos de Ni da superfície (KUNASETH et al., 2017).

Os dados não sugerem a interação covalente entre o benzeno e o átomo de Ni, que é uma consequência da interação benzeno/benzeno, uma vez que o tamanho da superfície da

célula unitária ($7,51 \times 7,51 \text{ \AA}$) é pequeno para evitar tal efeito. A distância entre o centroide da molécula de benzeno e o átomo de Ni da superfície é de $3,298 \text{ \AA}$ para Ni (111) e $4,307 \text{ \AA}$ para Sn/Ni (111). Essa distância superior para a superfície contendo Sn, e a energia de adsorção mais baixa (Tabela 9), mostra que a transferência da densidade de elétrons entre os orbitais benzeno- π e os orbitais Ni-d na superfície Sn/Ni (111) é bastante afetada.

Portanto, de acordo com os resultados teóricos e experimentais, a adição de estanho ao catalisador de níquel aumenta a densidade eletrônica dos átomos de níquel afetando a adsorção de benzeno (doação de elétrons do benzeno para a superfície) e, conseqüentemente, afetando as propriedades do níquel para a atividade de hidrogenação.

A energia de adsorção das moléculas de CH_4 e CO_2 em Ni (111) e Sn/Ni (111) também foi calculada e as configurações de adsorção mais estáveis estão na Figura 32 (e - h). Os cálculos de DFT realizados sugerem fisissorção de ambas as moléculas sobre Ni (111) e Sn/Ni (111), de forma consistente com estudos anteriores (DAI et al., 2011; WANG et al., 2005). CH_4 e CO_2 têm quase a mesma energia de adsorção na superfície de Ni (111). No entanto, a adição de Sn levou a uma fisissorção mais fraca de CH_4 ($-5,5 \text{ kJ/mol}$), enquanto a adsorção de energia de CO_2 é pouco afetada ($-33,8 \text{ kJ/mol}$).

Portanto, é razoável aceitar que uma quantidade maior de Sn sobre a superfície da partícula de Ni suprimiria a atividade catalítica para a conversão do CH_4 na reação de reforma, como apontado antes (LIU et al., 2014). Tal mudança de propriedade pode ser explicada pela hibridização entre os orbitais Ni-3d e Sn-5p (GHOSH, 2009; RAMOS DE DEBIAGGI et al., 2013), que aumentam a densidade eletrônica do Ni (NIKOLLA; SCHWANK; LINIC, 2009). Com base nessa análise, a fisissorção mais fraca de CH_4 e H_2 e a manutenção da energia de adsorção de CO_2 após a adição de Sn, além da conversão de CO_2 (Figura 27), indicam que as reações paralelas (Equações 2, 5 e 6) são menos favorecidas, o que resulta em maior produção de H_2 e menor deposição de coque.

A análise da energia de adsorção por si só não mostra a imagem completa das interações superfície/interface de Sn/Ni (111). Assim, a Tabela 10 mostra a análise dos resultados de cálculo da transferência de carga, análise segundo Bader, que se concentra na variação da carga do átomo de Ni na superfície.

Tabela 10- Cargas atômicas calculadas provenientes de análise segundo Bader para os átomos de superfície nos modelos periódicos considerados neste estudo.

Estrutura	Átomo ^s								
	Ni(2)	Ni(6)	Ni(10)	Ni(14)	Ni(18)	Ni(22)	Ni(29)	Ni(33)	Sn
Ni (111)	-0,021	-0,039	-0,014	-0,039	-0,016	-0,021	-0,020	-0,039	-
Sn/Ni(111)	-0,078	-0,098	-0,021	-0,089	-0,012	-0,072	-0,074	-0,093	+0,382

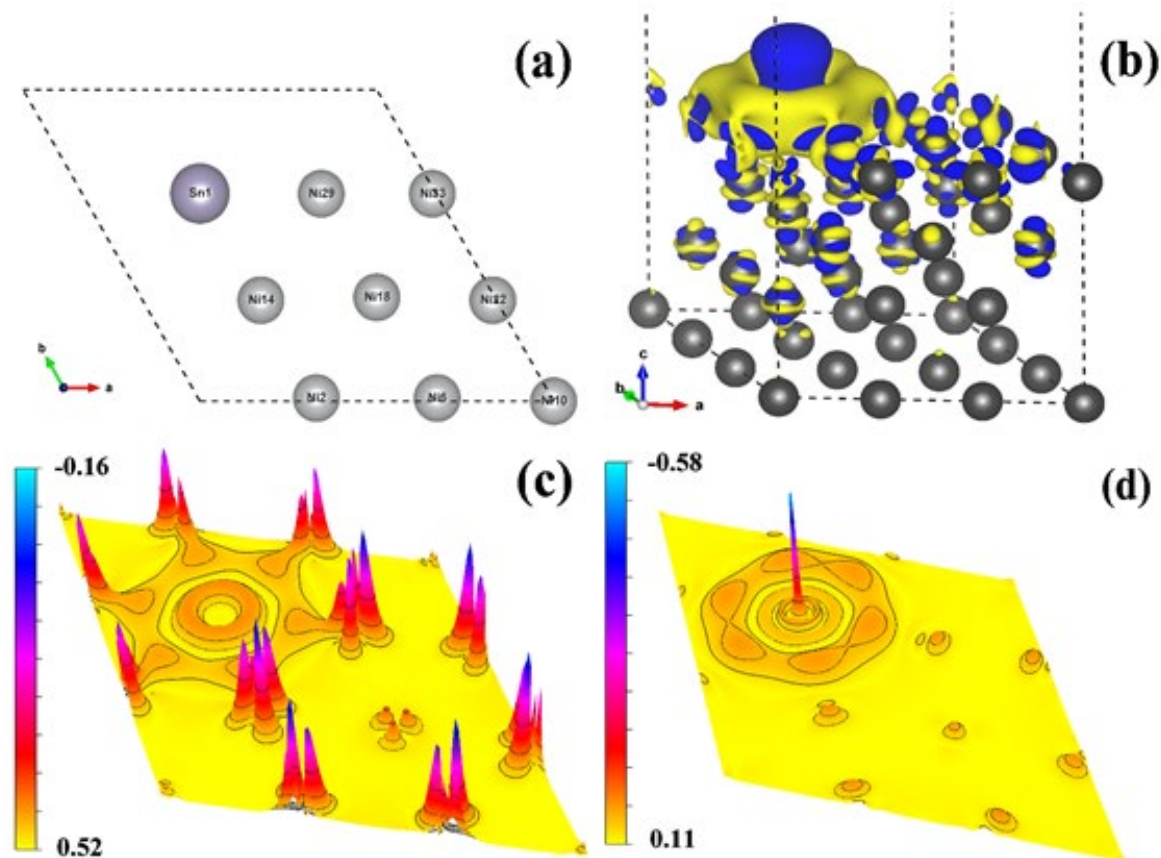
^s posição atômica correspondente conforme figura 28

Fonte: autor

A carga parcial de Bader para o átomo de Ni próximo a Sn mostra um aumento devido à adição de Sn. No entanto, o Ni (18), o único átomo de Ni da superfície que não tem contato próximo com Sn, mostra uma mudança na carga parcial de Bader insignificante (Tabela 10). Isso é consistente com a Figura 28 (b e f), onde se observa que as moléculas de H₂ e CH₄ são adsorvidas no Ni (18).

A Figura 33 mostra a diferença de densidade de carga induzida pela adsorção do átomo de Sn. Os lóbulos da isosuperfície de densidade de carga estão presentes no átomo Sn e em todos os átomos de Ni vizinhos. No entanto, para deixar clara a diferença de carga entre os átomos da superfície, a Figura 33 (c e d) ilustram a diferença de densidade eletrônica de superfície, ou seja, na altura dos átomos de Ni na superfície (Figura 33 c) e, na altura de 0,5 Å acima dos átomos de Ni da superfície (Figura 33d).

Figura 33-Isosuperfície da diferença de densidade de carga resultante da inserção de um átomo de Sn em Ni (111). Vista superior (a) da localização do átomo. Vista em perspectiva da isosuperfície (b). Mapa de densidade de elétrons do plano a 6,0 Å (c) e 6,5 Å (d) de distância da origem. Os lóbulos de excesso e déficit de elétrons são mostrados em azul e amarelo, respectivamente.

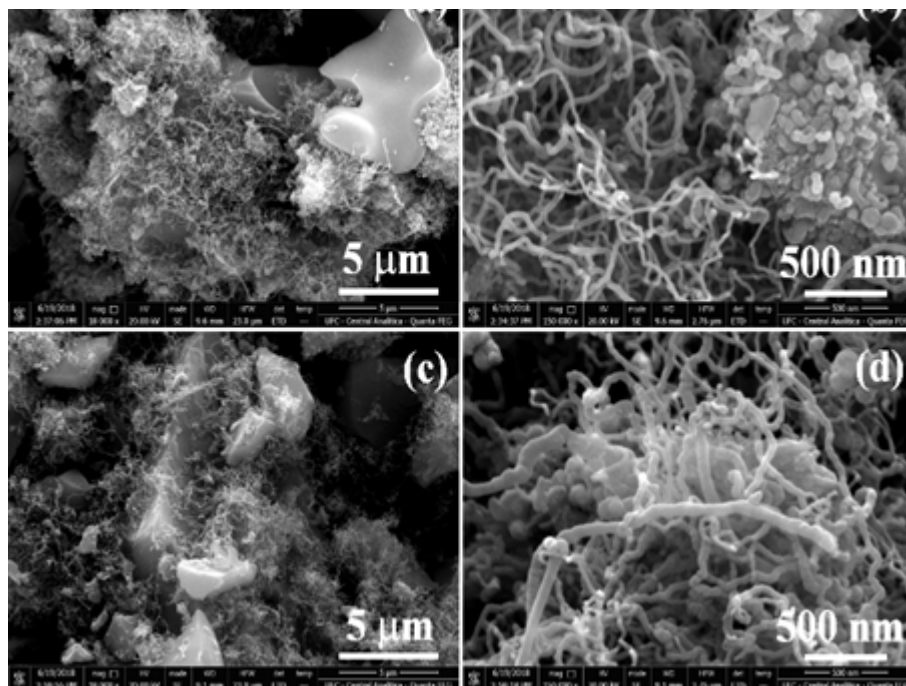


Fonte: autor

6.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica dos catalisadores pós-teste.

A Figura 34 mostra as micrografias dos catalisadores 10Ni/Al e 10Ni₂Sn/Al após 24h de reação. O MEV não permite apontar uma amostra que possui menor quantidade de carbono filamentoso. Adicionalmente, observa-se que ambos os catalisadores apresentam morfologia semelhante com carbono filamentoso e nanofibras de diferentes diâmetros e estrutura enrolada (Fig. 34 a-d), o que é característico da deposição de carbono na reação de reforma a seco do metano (BRAGA et al., 2014; MORAIS; FONSECA; VALENTINI, 2018).

Figura 34-Imagens MEV dos catalisadores pós-teste. (a, b) 10Ni/Al; 10Ni2Sn/Al (c, d).

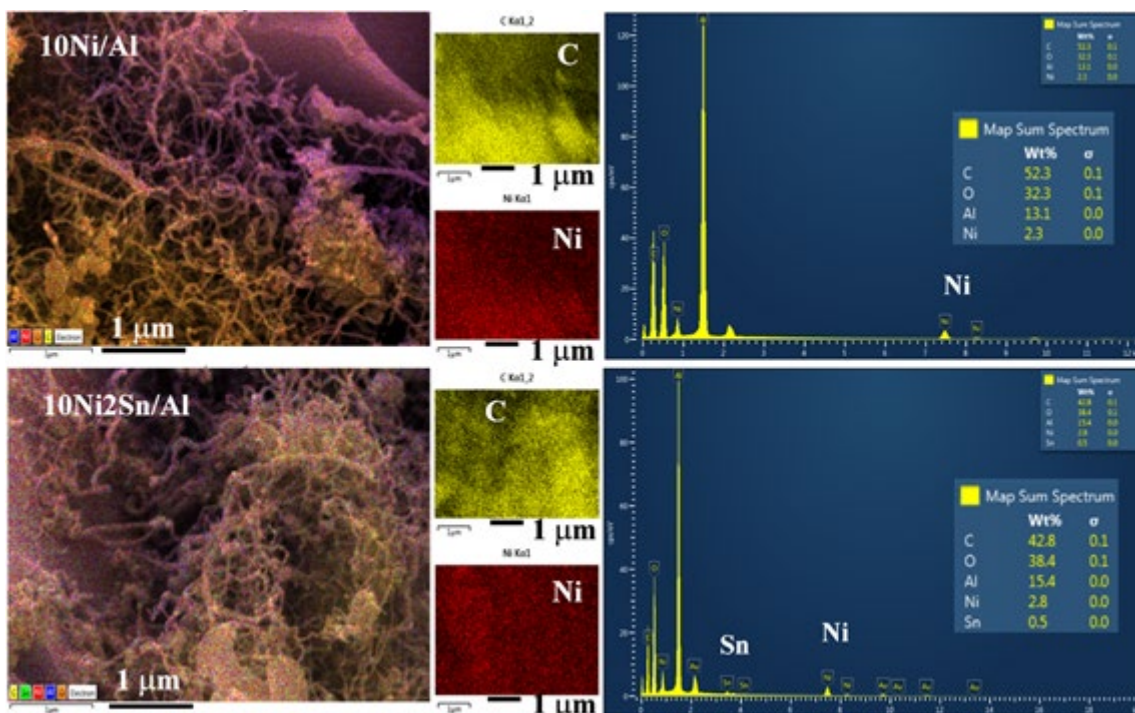


Fonte : autor

O mapeamento elementar (Figura 35) não mostra uma distinção clara na composição química entre a região com um alto conteúdo de nanotubos e aquela na qual as partículas do catalisador são observadas, possivelmente devido à ampliação utilizada. Por outro lado, a composição atômica (% em peso) aponta para menor teor de carbono na amostra 10Ni2Sn/Al (10% em peso menor). Os resultados de DRM mostram claramente uma estabilidade catalítica superior para a amostra de 10Ni2Sn/Al, o que pode ser atribuído à menor quantidade de deposição de coque. Portanto, os resultados do MEV-EDS (Figura 35) são consistentes com os resultados experimentais da reforma a seco do metano (RSM).

A Figura 36 mostra os resultados da análise térmica (TGA e DTA). Os perfis DTA para ambas as amostras mostram claramente um pico exotérmico mais forte na faixa de 500 - 700 °C, associado a uma grande perda de peso. Esta faixa de temperatura (500 – 700 °C) pode ser atribuída à combustão de depósitos filamentosos de carbono com certo grau de grafitação (BRAGA et al., 2014; LI et al., 2011), conforme mostra o MEV (Figura 35). Isso pode ajudar a explicar a desativação mais rápida da amostra 10Ni/Al.

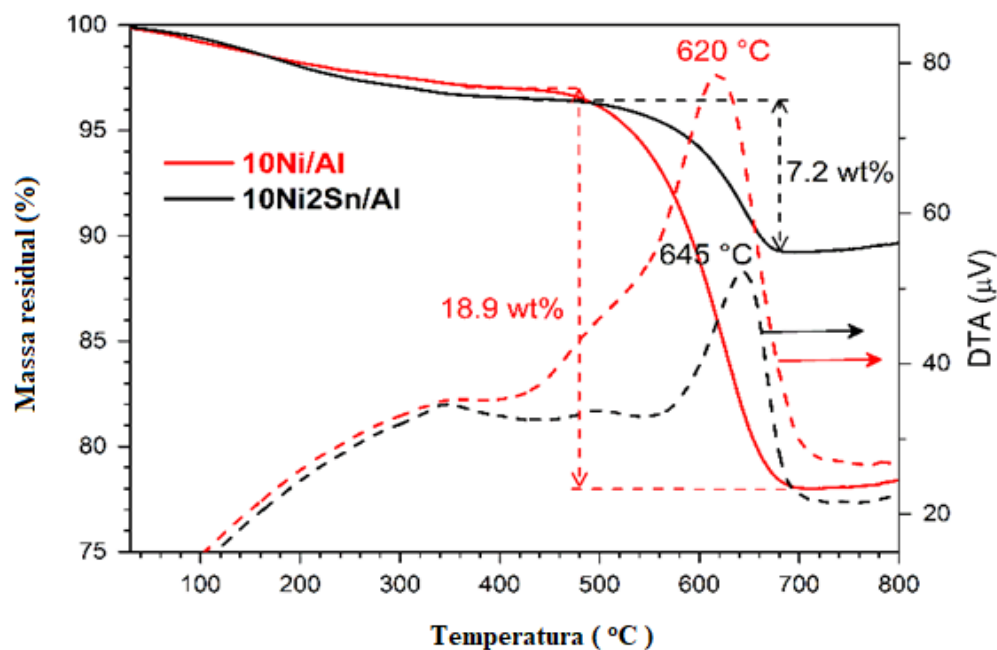
Figura 35-Mapeamento elemental por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) dos catalisadores pós-teste. Enfatizando C e Ni.



Fonte: autor

Portanto, considerando o desempenho catalítico (Figura 26b), que mostra uma maior conversão de CH_4 para a amostra 10Ni2Sn/Al, a menor quantidade de deposição de carbono é uma forte evidência de que a adição de Sn torna o catalisador mais resistente à deposição de coque. Além disso, os cálculos DFT da energia de adsorção sugerem uma modificação das propriedades do Ni devido à presença de Sn, que modificam a capacidade de adsorção de diferentes moléculas por efeitos eletrônicos (Figura 32 e Tabela 9) afetando a deposição de carbono.

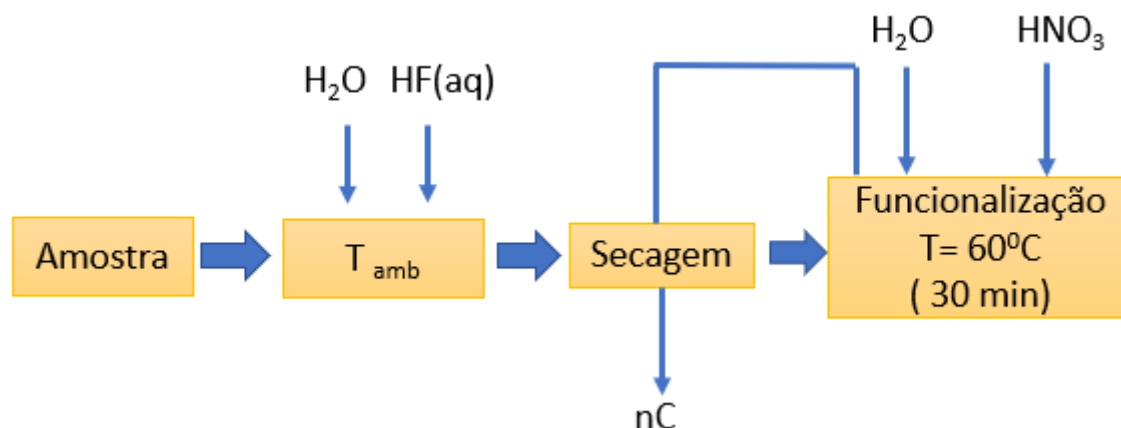
Figura 36-Análise térmica (TGA / DTA) de catalisadores pós-teste após 24 h de reação a 650 ° C. (a) 10Ni/Al e (b) 10Ni₂Sn/Al.



6.11 Tratamento químico do carbono residual obtido da reação de reforma a seco do metano (RSM).

Os catalisadores 10Ni/Al e 10Ni₂Sn/Al, pós-teste, foram submetidos a um tratamento com ácido fluorídrico HF a temperatura ambiente com vistas a separar e purificar quimicamente o nanocarbono precipitado a partir da reação de reforma a seco do metano (RSM). Em seguida realizada uma funcionalização em meio oxidante (HNO₃) de acordo com o fluxograma da figura 37.

Figura 37-Tratamento com ácido fluorídrico e funcionalização do carbono residual em meio oxidante .



T_{amb} : temperatura ambiente

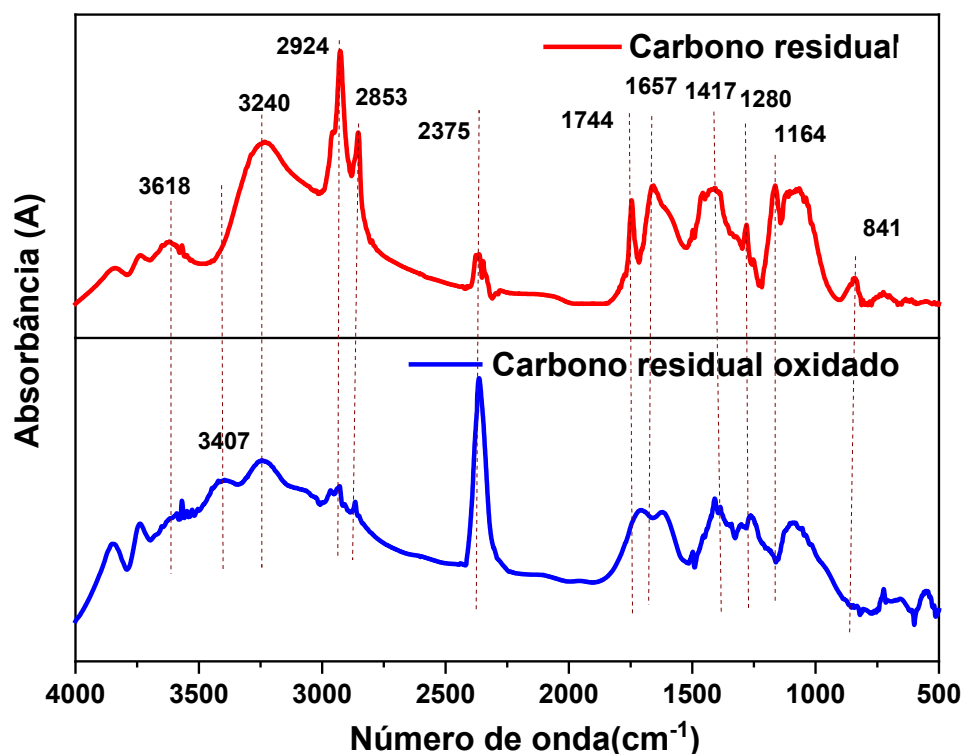
Fonte: autor

6.12 Caracterização do carbono residual

6.12.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a amostra de carbono nanoestruturado obtido foram feitas análises de FTIR para as amostras antes e após a funcionalização, Figura 38. A metodologia proposta por STOBINSKI et al. (2010) foi utilizada para investigar a eficácia de tratamentos químicos (com e sem oxidação) para nanotubos de carbono.

Figura 38-Espectros FTIR do carbono residual (a) não-oxidado e (b) oxidado com HNO₃



Fonte: autor

Observa-se em ambas as amostras bandas características do grupo OH (3242 cm⁻¹) que podem ser atribuídas a grupos hidroxila, carboxila ou mesmo água adsorvida. Na região entre 2860-2950 cm⁻¹, ocorrem bandas características do estiramento C-H (C sp³) indicativas de desordem estrutural (STOBINSKI et al., 2010a). Na amostra oxidada, essas bandas diminuem de intensidade ao mesmo tempo em que ocorre um aumento na intensidade da banda localizada em 2373 cm⁻¹, o que sugere a conversão de carbono (C sp³) em dióxido de carbono (CO₂).

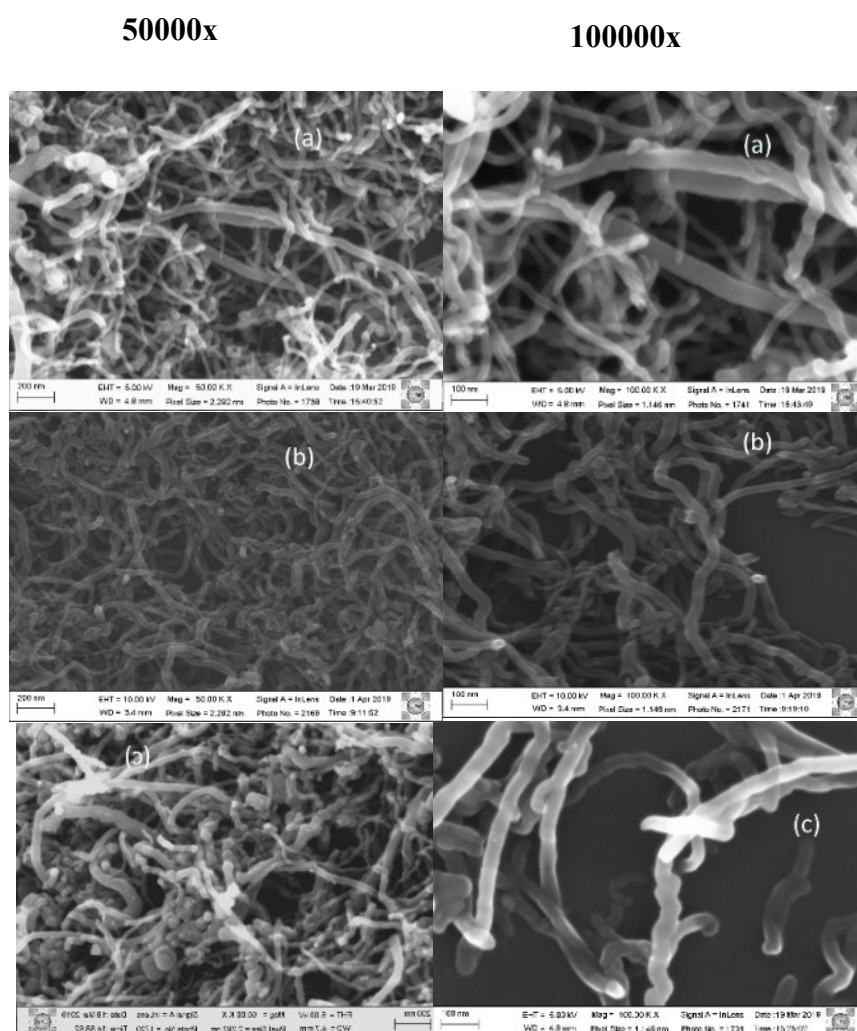
Bandas na região de 1650-1800 cm⁻¹ indicam trechos de ligações C=O pertencentes a grupos que podem ser ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas insaturadas entre outros, enquanto bandas na faixa de 1500-1650 cm⁻¹ indicam trechos C=C característicos de sistemas aromáticos ou sistemas alcenos. Na faixa de 1415-1430 cm⁻¹ as bandas são atribuídas ao carbono sp² (=C-H) e na região de 950-1300 cm⁻¹ as bandas são atribuídas a trechos C-O de vários grupos ou deformações =C-H de sistemas aromáticos (STOBINSKI et al., 2010b).

A funcionalização resultou no deslocamento dos números de onda característicos para números de onda menores, indicando a existência de grupos OH de superfície, mas por outro lado, há também uma redução na intensidade na região de 1650-1800 cm⁻¹ indicativa da conversão de parte do carbono em dióxido de carbono (CO₂).

6.12.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas micrografias de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do nanocarbono gerado nos catalisadores 10Ni/Al e 10Ni₂Sn/Al mostrados na figura 39.

Figura 39-Microscopia eletrônica de varredura (SEM) em diferentes ampliações do carbono gerado no catalisador (2-a) 10Ni/Al e (2-b) 10Ni₂Sn/Al (c) após tratamento com ácido nítrico



Fonte: autor

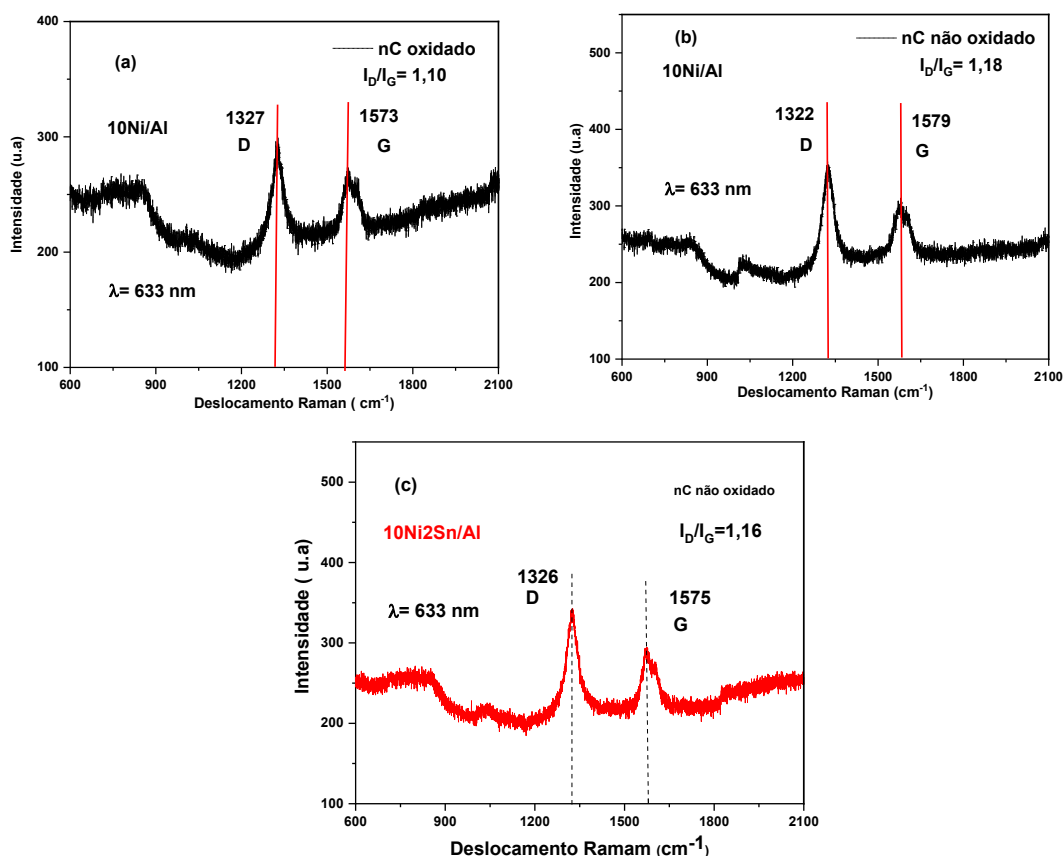
Analisando as micrografias das figuras 39-a e 39-b em diferentes ampliações, nenhuma mudança é detectada na morfologia do nanocarbono gerado pelos diferentes catalisadores. Em ambos o carbono gerado apresenta uma estrutura filamentosa aparentemente de diâmetro variável e crescimento sinuoso o que indica defeitos na estrutura. O material resultante do tratamento de HF foi submetido a um tratamento oxidativo com ácido nítrico para

funcionalização e as micrografias resultantes são mostradas na Figura 39-c e apresenta as mesmas características morfológicas das amostras anteriores. A composição superficial para identificar a presença de metais requereria EDS (Espectroscopia por energia dispersiva).

6.12.3 Espectroscopia Raman

A análise dos gráficos Raman mostra informações sobre a estrutura do carbono residual obtida a partir dos catalisadores 10Ni/Al e 10Ni₂Sn/Al, conforme mostrado na Figura 40 (a, b, c) a seguir. Picos próximos às bandas D (1350 cm^{-1}) e G (1585 cm^{-1}) (FERRARI; ROBERTSON, 2001) relacionadas aos átomos de carbono sp^2 são observados em todas as amostras.

Figura 40-Espectros Raman de nanocarbono do catalisador Ni/Al oxidado e não oxidado (a, b) e catalisador 10Ni₂Sn/Al não oxidado (c)



Fonte: autor

A banda D indica a densidade de defeitos em materiais de grafite, enquanto a banda G se refere a vibrações tangenciais de ligações C-C em estruturas de grafite (TZOUNIS et al., 2014). Quanto menor for a relação I_D / I_G indicada nos gráficos, maior será o grau de material grafitado (STROUD et al., 2018b). A partir da análise, deduz-se que a oxidação no

caso do nanocarbono do catalisador 10Ni/Al e a variação do teor de metal ativo como a inserção de estanho no catalisador 10Ni₂Sn/Al afetou ligeiramente esta característica.

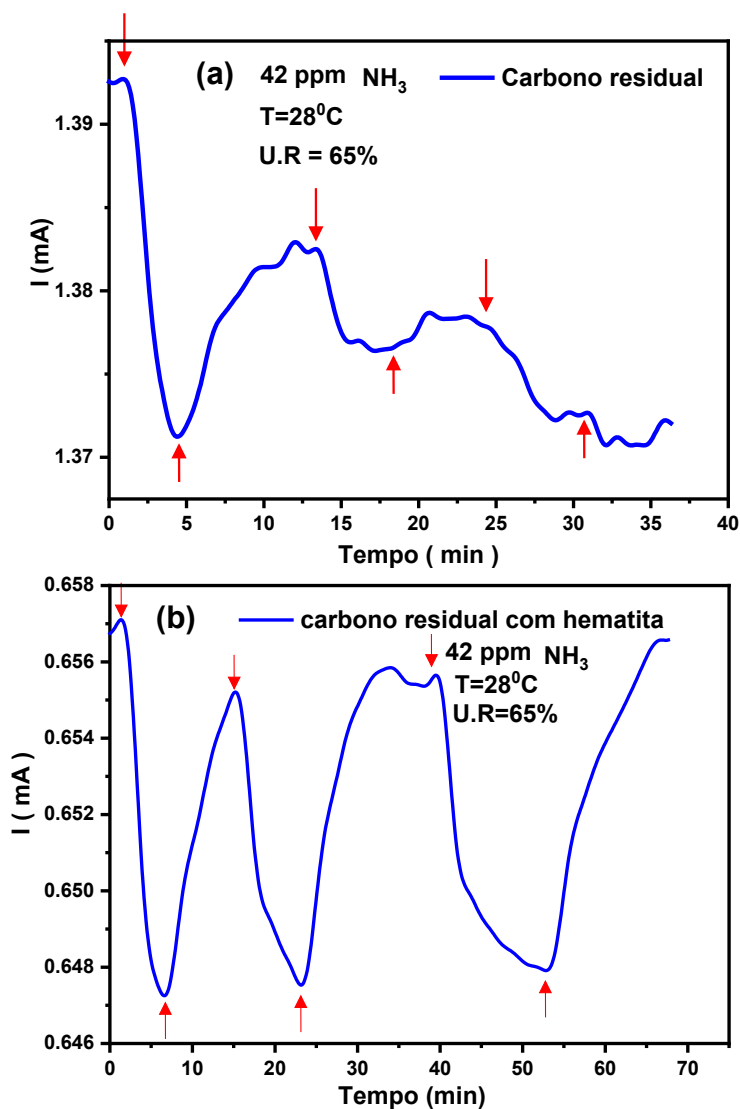
A caracterização completa (RATHINAVEL; PRIYADHARSHINI; PANDA, 2021) do nanocarbono ainda requer outros testes como a microscopia eletrônica de transmissão (MET) que permite com base nas propriedades de transmissão detectar impurezas tais como carbono amorfo e metais que afetam a estrutura e outras propriedades. A operação do instrumento em alta ou baixa transmissão (KIM et al., 2017)(KIM et al., 2017) permite determinar o espaçamento entre camadas, comprimento dos nanotubos, diâmetros e número de NTCs.

6.13 Testes com sensor

O carbono residual não oxidado foi testado como sensor (quimiresistor). As curvas de respostas foram obtidas utilizando o método estático por meio de um sistema análogo ao descrito na Figura 7(ASWAL; GUPTA, 2007). As amostras de carbono residual puros e na forma de híbridos com Fe₂O₃ ou SnO₂ (29% em massa) foram impregnadas em sensor interdigital e conectadas a um sistema que opera com a diferença de potencial de 3V em temperatura ambiente (28^oC). Cada injeção consistiu numa transferência isotérmica de volumes fixos (0,4 mL) de vapor de uma solução aquosa de NH₃ (30%) para o recipiente de volume fixo de 1,3L na pressão ambiente (1atm). A umidade relativa do ar era cerca de 65% de tal forma que os testes levaram em conta a sensibilidade do sensor na presença de ar e umidade.

As curvas de respostas para os testes com o carbono residual purificado pelo tratamento com HF e com híbridos de carbono residual e dióxido de estanho (SnO₂) e com hematita (Fe₂O₃) são apresentados nos gráficos a seguir.

Figura 41-Curvas de resposta para a detecção de amônia carbono residual obtido a partir do catalisador 10Ni/Al e purificados com HF. (a) carbono residual purificado com HF e (b) híbrido de carbono residual e hematita (Fe_2O_3).



Fonte: autor

A figura 41a mostra que a recuperação inicial da corrente dura cerca de 7 minutos e é apenas parcial diminuindo sucessivamente à medida que são feitas mais duas injeções. O tempo de resposta inicial é menor na primeira injeção indicando que os sítios de maior afinidade são rapidamente preenchidos, porém a dessorção em todas as injeções diminui a ponto de praticamente inexistir no final. Trata-se provavelmente de um efeito de aumento da espessura que aumenta muito a resistividade do material

O teste com o híbrido de carbono residual com hematita, Figura 41b, mostra que o material apresentou melhor comportamento da resistividade. Os sítios reativos são ocupados

num tempo de resposta crescente e o tempo de recuperação também crescente, porém repondo ao final quase 100% do valor da corrente, Tabela 11.

Tabela 11-Tempo de resposta (T_R) e tempo de recuperação (T_{rec}) nos testes com o híbrido de carbono residual e hematita.

Injeção	1	2	3
T_R (min)	5,32	8,17	13,02
T_{rec} (min)	8,52	7,52	10,4

Fonte : autor

A adsorção ocorre em sítios ativos diferentes do teste realizado com o carbono residual purificado e a reversibilidade ocorre mesmo que a dessorção seja ligeiramente mais demorada. Observando o espectro FTIR do carbono residual, Figura 38, constata-se a possível presença de grupamentos COOH que podem reagir com a amônia (NH_3) tornando o processo irreversível. Os testes com o composto minimizam essa interferência devido a cobertura da hematita inerte quimicamente à amônia. O teste com um híbrido de carbono residual e dióxido de estanho (SnO_2) à temperatura ambiente foi realizado com três injeções para verificar a resposta a diferentes concentrações, Figura 42.

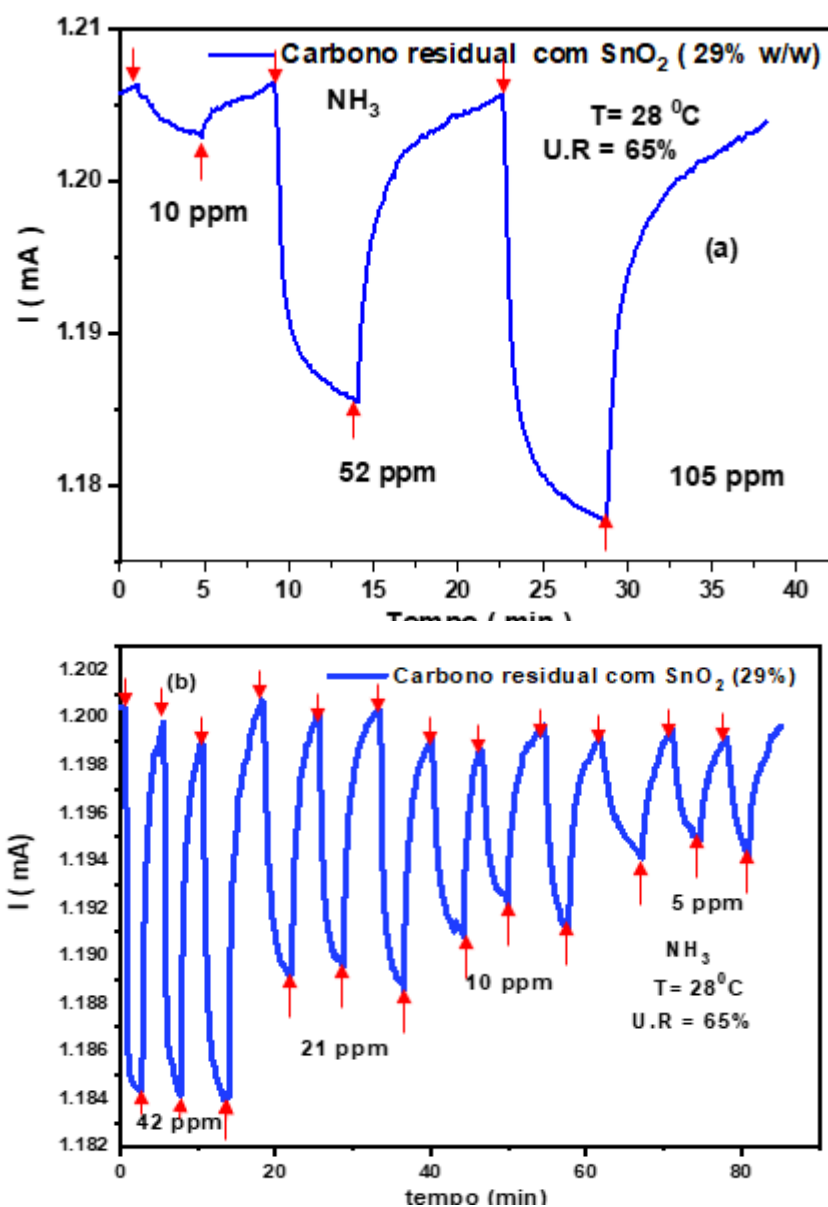
A curva de resposta, Figura 42a, mostra que no tempo de resposta aumenta com a concentração do analito. O tempo de recuperação também aumenta com a concentração o que indica reversibilidade dos sítios ativos e reprodutibilidade na temperatura ambiente, Tabela 12.

Tabela 12-Tempo de resposta (T_R) e tempo de recuperação (T_{rec}) em função da concentração nos testes do híbrido do carbono residual com o SnO_2

Concentração (ppm)	T_R (min)	T_{rec} (min)
10	4,02	5,1
52	4,97	8,52
105	6,03	9,57

Fonte: autor

Figura 42-Curvas de resposta (a,b) para a detecção de amônia em híbrido de carbono residual obtido a partir do catalisador 10Ni/Al e dióxido de estanho (SnO_2).



Fonte: autor

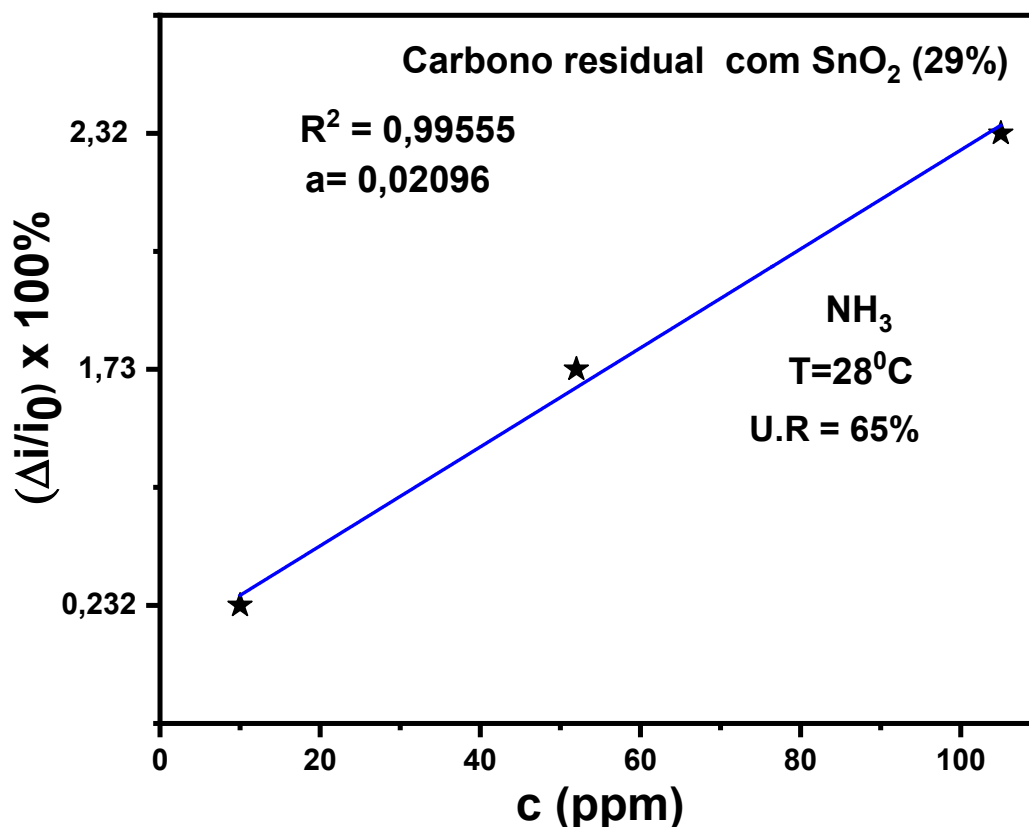
A Figura 42b mostra as curvas de resposta para uma corrida realizada numa maior faixa de concentrações menores do analito. Foram realizadas três injeções para cada concentração com o intuito de investigar a estabilidade comparada ao carbono residual purificado. A análise das curvas mostra que ocorreu uma boa recuperação da corrente em todas as concentrações e que o tempo de resposta diminui com a concentração. A ocupação dos sítios ativos foi reversível e houve estabilidade do sensor, pois apresentou boa resposta até a menor concentração testada.

Uma curva de calibração pode ser traçada com o objetivo de estimar o limite de detecção e para tanto deve haver linearidade entre o sinal e a concentração. O limite de detecção (LD) é definido pela equação 21 (KAUFFMAN; STAR, 2008).

$$LD = 3 \times \frac{x_{rms}}{a} \quad (\text{Eq.21})$$

Onde x_{rms} é a raiz quadrática média dos valores do sinal na faixa de concentração testada e o denominador (a) é a inclinação da reta obtida pelo ajuste dos dados por meio de regressão linear. A forma padrão de apresentar de apresentar a curva de resposta de forma que a equação 21 seja dimensionalmente homogênea é plotar a variação relativa da corrente ($\Delta i/i_0$) versus a concentração (ppm), Figura 43.

Figura 43-Curva de calibração para a variação da concentração do analito de 10 a 105 ppm



Fonte: autor

O limite de detecção calculado a partir da inclinação (a) da reta obtida acima e do valor de x_{rms} (média dos quadrados dos valores da resposta ($\Delta i/i_0$)) é igual a 2,4 ppm. Penza *et al* (2007) funcionalizaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas com metais nobres (Au/Pt) e mediram o limite de detecção de 5 ppm para a amônia e Li *et al* (2003) também

testaram a configuração de sensor tipo quimiresistor com nanotubos de carbono de paredes múltiplas determinando o limite de detecção para a amônia igual a 10 ppm.

Do exposto pode-se observar deste estudo preliminar que a adição da hematita (Fe_2O_3) e dióxido de estanho (SnO_2) ao carbono residual purificado resultou em estabilidade no comportamento dos compósitos como sensores químicos. Testes adicionais são ainda necessários para verificar estabilidade e sensibilidade em temperaturas maiores.

7 CONCLUSÕES

A atmosfera utilizada no tratamento térmico e a quantidade de Sn desempenham um papel importante nas propriedades físico-químicas e na atividade catalítica das amostras de Ni-Sn/Al. A caracterização do DRX mostrou que o tratamento térmico sob fluxo de N₂ ou ativação de H₂ leva à formação de liga metálica NiSn, que afeta significativamente a atividade catalítica e a afinidade na adsorção. Por outro lado, os resultados apontam que menor quantidade de Sn melhora o desempenho catalítico na reação de RSM, principalmente por aumentar a resistência à deposição de carbono sobre a partícula de Ni.

Consistentemente com os cálculos DFT e a reação de hidrogenação do benzeno, a menor deposição de carbono observada para a amostra 10Ni2Sn/Al é devido ao efeito do Sn sobre a afinidade de interação do Ni e do carbono. Assim, por efeitos eletrônicos, o Sn pode modificar as propriedades catalíticas do Ni melhorando a estabilidade catalítica na reação de reforma a seco do metano. Porém, para as condições de reação em que a deposição de carbono é termodinamicamente mais favorável, temperatura baixa (650 °C), ainda vale a pena pesquisar a síntese de um catalisador que apresente supressão da deposição de carbono.

O carbono residual resultante da reação de reforma a seco do metano (RSM) somente apresentou estabilidade e boa resposta às variações da concentração quando misturados com hematita (Fe₂O₃) e dióxido de estanho (SnO₂). Testes adicionais são ainda necessários para verificar estabilidade e sensibilidade em temperaturas maiores.

REFERÊNCIAS

- ABDEL KARIM ARAMOUNI, N. et al. Thermodynamic analysis of methane dry reforming: Effect of the catalyst particle size on carbon formation. **Energy Conversion and Management**, v. 150, p. 614–622, 2017. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0196890417307768>. Acesso em 15 jan. 2018.
- ABDELDAYEM, H. M. et al. Rare earth oxides doped NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst for oxidative dehydrogenation of cyclohexane. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 6, p. 611–618, 2015. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1002072114604610>. Acesso em 4 jan. 2018.
- ABDULLAH, B.; ABD GHANI, N. A.; VO, D.-V. N. V. N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 170–185, 2017. Disponível em <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0959652617311289>. Acesso em 4 jan. 2018.
- ABROKWAH, R. Y.; DESHMANE, V. G.; KUILA, D. Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 425, p. 10–20, 2016. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1381116916303910>. Acesso em 10 jan. 2018.
- ALI, S. et al. Catalytic evaluation of nickel nanoparticles in methane steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 22876–22885, 2016. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0360319916326945>. Acesso em 15 fev. 2017.
- ALSTRUP, I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and NiCu alloy catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 109, n. 2, p. 241–251, 1988. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/0021951788902072>. Acesso em 19 fev. 2017.
- AN, K. H. et al. Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotube-polypyrrole nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 16, n. 12, p. 1005–1009, 2004. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/adma.200306176>. Acesso em 8 jan. 2019.
- ARAMOUNI, N. A. K. et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2570–2585, 1 fev. 2018. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1364032117313278>. Acesso em 15 mar. 2019.
- ARSHAK, K. et al. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor Review**, v. 24, n. 2, p. 181–198, 2004. Disponível em:

<https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/02602280410525977/full/html>. Acesso em 10 fev..2019

ASENCIOS, Y. J. O.; ASSAF, E. M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 247–252, 2013a. Disponível em : <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0378382012002949>. Acesso em 5 jan.2017.

ASWAL, D. .; GUPTA, S. . **Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors**. New York: Nova Science Publishers , Inc., 2007.

BAHARI, M. B. et al. Ethanol dry reforming for syngas production over Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4830–4838, 2016. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S2213343716300380?via%3Dihub>. Acesso em 10 fev.2017.

BAKER, R. T. K. et al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. **Journal of Catalysis**, v. 26, n. 1, p. 51–62, 1972. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/0021951772900322>. Acesso em 3 marc. 2017

BAKER, R. T. K. et al. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. **Journal of Catalysis**, v. 30, n. 1, p. 86–95, 1973. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/0021951773900559>. Acesso em 3 marc.2017

BAPTISTA, F. R. et al. Recent developments in carbon nanomaterial sensors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 13, p. 4433–4453, 2015. Disponível em: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1039/C4CS00379A>. Acesso em 5 mar. 2019.

BARSAN, N.; KOZIEJ, D.; WEIMAR, U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 121, n. 1, p. 18–35, 2007. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0925400506006204>. Acesso em 10 fev.2019.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 17–60, 2001. Disponível em [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7). Acesso em 10 fev.2019.

BAUDOIN, D. et al. Preparation of Sn-doped 2-3 nm Ni nanoparticles supported on SiO₂ via surface organometallic chemistry for low temperature dry reforming catalyst: The effect of tin doping on activity, selectivity and stability. **Catalysis Today**, v. 235, p. 237–244, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.014>. Acesso em 5 jul. 2016.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes - The route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2002. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1060928>. Acesso em 15 jun. 2019.

BEREKETIDOU, O. A.; GOULA, M. A. Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria – alumina catalysts. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 93–100, 2012.

Disponível em: <https://www-science-direct.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0920586112004816>. Acesso em

7 ago. 2019.

BEYSSAC, O. et al. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 10, p. 2267–2276, 2003. Disponível em:

[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00070-2). Acesso em 15 fev. 2019.

BEZERRA, D. M. et al. Biogas reforming over Ni catalysts dispersed in different mixed oxides containing Zn^{2+} , Al^{3+} and Zr^{4+} cations. **Materials Research Bulletin**, v. 102, p. 186–195, 2018. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.029>. Acesso 10 abr. 2019.

BLEU, Y. et al. Dynamics of carbon diffusion and segregation through nickel catalyst, investigated by in situ XPS, during growth of nitrogen doped graphene. **Carbon**, v. 155, p. 410–420, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.084>. Acesso em 20 fev. 2020.

BOBADILLA, L. F. et al. Promoting effect of Sn on supported Ni catalyst during steam reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 22, p. 9234–9244, 2016. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.119>. Acesso em 10 jul. 2017.

BOLDRIN, P. et al. Strategies for Carbon and Sulfur Tolerant Solid Oxide Fuel Cell Materials , Incorporating Lessons from Heterogeneous Catalysis. **Chem. Rev.**, v. 116, n. 22, p. 13633–13684, 2016. Disponível em <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.6b00284>. Acesso em mar. 2019.

BRAGA, T. P. et al. CO₂ mitigation by carbon nanotube formation during dry reforming of methane analyzed by factorial design combined with response surface methodology. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 4, p. 514–523, abr. 2014. Disponível em [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60018-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60018-8). Acesso em 15 set. 2017.

BRUNGS, A. J. et al. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts. **Catalysis Letters**, v. 70, p. 117–122, 2000. Disponível em: <https://link-springer-com.ez11.periodicos.capes.gov.br/article/10.1023/A%3A1018829116093>. Acesso em 10 set.2017.

BUELENS, L. C. et al. Super-dry reforming of methane intensifies CO₂ utilization via le Chatelier’s principle. **Science**, v. 354, n. 6311, p. 449–452, 2016. Disponível em <https://www-science-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1126/science.aah7161>. Acesso em 28 jul.2017.

BUSSI, J. et al. Structural and catalytic stability assessment of Ni-La-Sn ternary mixed oxides for hydrogen production by steam reforming of ethanol . **Catalysis Today**, v. 296, n. April, p. 154–162, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.024> . Acesso em jul. 2017.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamental in the preparation of

heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, p. 299–314, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00375-9) . Acesso em 15 jul. 2017.

CASTRO LUNA, A. E.; IRIARTE, M. E. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 343, n. 1–2, p. 10–15, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.041> . Acesso em 20 ago.2017.

CHARISIOU, N. D. et al. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ and/or La₂O₃ alumina catalysts. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 31 , p. 164-183, 2016. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.02.021>. Acesso em 22 ago. 2017.

CHARISIOU, N. D. D. et al. Investigating the correlation between deactivation and the carbon deposited on the surface of Ni/Al₂O₃ and Ni/La₂O₃ -Al₂O₃ catalysts during the biogas reforming reaction. **Applied Surface Science**, v. 474, p. 42-56, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.177>. Acesso em 20. jan. 2020.

CHEN, I.; LIN, S.; SHIUE, D. Calcination of Nickel / Alumina Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 6, p. 926–929, 1988a. Disponível em <https://pubs-acs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/ie00078a005>. Acesso em 10 jan.2018.

CHEN, J. et al. Influence of calcination temperatures of Feitknecht compound precursor on the structure of Ni-Al₂O₃ catalyst and the corresponding catalytic activity in methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers. **Applied Catalysis A: General**, v. 362, n. 1–2, p. 1–7, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.025>. Acesso em 20 fev. 2018.

CHEN, P. et al. Adsorption of dodecylamine hydrochloride on graphene oxide in water. **Results in Physics**, v. 7, p. 2281–2288, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.054>. Acesso em 3 abr. 2018.

CHEN, X. et al. Hydrogenation of benzoic acid to benzyl alcohol over Pt/SnO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 593, p. 117420, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117420>. Acesso em 15 out.2017.

CHEN, Y.; ZHANG, L. Surface interaction model of γ -alumina-supported metal oxides. **Catalysis letters**, v. 12, p. 51–62, 1992. Disponível em: <https://link-springer-com.ez11.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/BF00767188>. Acesso em 2 out.2017

CHOI, N. J. et al. Classification of chemical warfare agents using thick film gas sensor array. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 108, n. 1- 2, p. 298–304, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.022> . Acesso em 20 fev. 2020.

CHRISTMANN, K. et al. Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v. 60, n.11, p. 4528–4540, jun. 1974. Disponível em: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1063/1.1680935>. Acesso em 23 ago. 2019.

COSTA, J. DE R. M. et al. CO₂ role on the glycerol conversion over catalyst containing CaO-SiO₂ doped with Ag and Pt. **Catalysis Today**, v. 344, p. 199–211, 2020. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.009>. Acesso em 2 jan.2021.

CRISAFULLI, C. et al. Ni – Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis**, v. 225, n. 1-2, p. 1–9, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00585-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00585-3). Acesso em 17 set.2017.

DAI, Z. et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 15, p. 6980–6985, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.047>. Acesso em jan. 2021

DANILOVA, M. M. et al. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane over porous nickel based catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 2761–2768, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4CY01614A>. Acesso em 13 out.2017.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/MH/C5MH00260E>. Acesso em 17 jan. 2021

DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, 2014. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>. Acesso em 15 mai.2018.

DESHMANE, V. G. et al. Chemical Mesoporous nanocrystalline TiO₂ supported metal (Cu , Co , Ni , Pd , Zn , and Sn) catalysts : Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 408, p. 202–213, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.023>. Acesso em 15 out.2017.

DHARMARAJ, N. et al. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor. **Materials Science and Engineering: B**, v. 128, n. 1, p. 111–114, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.11.021>. Acesso em 23 jun. 2018.

DIAS, D. F. et al. Structural, Morphological and Magnetic Properties of FeCo-(Fe,Co)₃O₄ Nanocomposite Synthesized by Proteic Sol-Gel Method Using a Rotary Oven. **Materials Research**, v. 22, n. 3, p. 1–12, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/hLRrCTYfnjjcXKJ8Vpj8MHK/?lang=en>. Acesso em 10 nov. 2019.

DIJKA, C. J. VAN. Risk of damage to crops in the direct neighbourhood ammonia sources. **Environmental Pollution**, v. 102, n.1, p. 49–53, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)80014-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)80014-6). Acesso em 20 marc. 2021.

DJINOVIĆ, P. et al. Catalytic syngas production from greenhouse gasses: Performance comparison of Ru-Al₂O₃ and Rh-CeO₂ catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 10, p. 1054–1062, 2011. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.05.018> .Acesso 20 mai.2018.

E.WACHS, S. S. C. In situ laser Raman spectroscopy of nickel oxide supported on γ -Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 103, n. 1, p. 224–227, 1987. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90112-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90112-6). Acesso em 13 ago. 2018.

EL HASSAN, N. et al. Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15. **Applied**

Catalysis A: General, v. 520, p. 114–121, 2016. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.014>. Acesso em 15 ago.2018

ENKOVAARA, J. et al. Electronic structure calculations with GPAW: A real-space implementation of the projector augmented-wave method. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 22, n. 25, 2010. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/22/25/253202>. Acesso em 23 jan. 2021.

FENNELL, J. F. et al. Nanowire Chemical/Biological Sensors: Status and a Roadmap for the Future. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 4, p. 1266–1281, 2016. Disponível em: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1002/anie.201505308>. Acesso em 17 out. 2020.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 64, n. 7, p. 1–13, 2001. Disponível em:
<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.64.075414>. Acesso em 13 abr. 2020.

FU, D. et al. Differentiation of gas molecules using flexible and all-carbon nanotube devices. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 3, p. 650–653, 2008. Disponível em:
<https://pubs-acs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/jp710362r>. Acesso em 18 mai.2020.

GANDHI, A. C. et al. Short-Range Magnon Excitation in NiO Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 36, p. 18666–18674, set. 2013. Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/jp4029479>. Acesso em 22 out. 2019.

GARBARINO, G. et al. On the detectability limits of nickel species on NiO/ γ -Al₂O₃ catalytic materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 525, p. 180–189, 2016. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.017>. Acesso em 15 set. 2018

GHOSH, G. First-Principles Calculation of Phase Stability and Cohesive Properties of Ni-Sn Intermetallics. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 40, n. 1, p. 4–23, 2009. Disponível em: <https://link-springer-com.ez11.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11661-008-9682-3>. Acesso em 19 jun.2020.

GHULE, A. V. et al. Thermo-Raman spectroscopy in situ monitoring study of solid-state synthesis of NiO-Al₂O₃ nanoparticles and its characterization. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 12, p. 3406–3411, 2009. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.019>. Acesso em 13 abr.2017.

GHULE, A. V. et al. In situ monitoring of NiO-Al₂O₃ nanoparticles synthesis by thermo-Raman spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 1–2, p. 86–92, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.050>. Acesso em 25 ago. 2017.

GOLDONI, A. et al. Sensing gases with carbon nanotubes: A review of the actual situation. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 22, n. 1, 2010. Disponível em:
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/22/1/013001>. Acesso em 15 nov. 2020.

GOULA, M. A. et al. Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction : Influence of the synthesis method.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 30, p. 9183–9200, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.129>. Acesso em 15 mai.2017.

GUHAROY, U. et al. Understanding the role of Ni-Sn interaction to design highly effective CO₂ conversion catalysts for dry reforming of methane. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 27, n. June, p. 1–10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.06.024>. Acesso em 19 mai. 2018

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. 3 ed. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1994.

HAN, B. et al. Effect of calcination temperature on performance of Ni@SiO₂ catalyst in methane dry reforming. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 30, p. 13370–13379, 2020. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/acs.iecr.0c01213> .Acesso em 11 nov.2017.

HAO, Z. et al. Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 113–121, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.08.004>. Acesso em 24 ago.2017.

HERACLEOUS, E. et al. Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Structural characterization and reactivity studies. **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 1, p. 159–171, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.015>. Acesso em 24 ago. 2017

HJORTH LARSEN, A. et al. The atomic simulation environment - A Python library for working with atoms. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 29, n. 27, 2017. Disponível em: <https://iopscience-iop.ez11.periodicos.capes.gov.br/article/10.1088/1361-648X/aa680e>. Acesso em jan.2021.

HOU, Z. et al. Surface properties of a coke-free Sn doped nickel catalyst for the CO₂ reforming of methane. **Applied Surface Science**, v. 233, n. 1–4, p. 58–68, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.223>. Acesso em 11 dez. 2017.

HOU, Z. et al. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 5, p. 555–561, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010>. Acesso em 23 ago. 2017.

HUANG, Y.; RUIZ, P. Antimony Dispersion and Phase Evolution in the Sb₂O₃-Fe₂O₃ System. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22420–22425, dez. 2005. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/jp053785%2B>. Acesso em 24 marc. 2018.

IL KIM, M.; LEE, Y. S. A comprehensive review of gas sensors using carbon materials. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 5, p. 4310–4319, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10968>. Acesso em 24 fev. 2021.

ISMAGILOV, I. Z. et al. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: Effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La₂O₃ catalysts. **Applied**

Catalysis A: General, v. 481, p. 104–115, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.042>. Acesso em 13 ago.2017.

ISTADI; AMIN, N. A. S. Co-generation of synthesis gas and C²⁺hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review. **Fuel**, v. 85, n. 5–6, p. 577–592, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.002>. Acesso em 23 ago.2017.

J, C. et al. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Science**, v. 282, p. 95–98, 1998. Disponível em: <https://www-science-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1126/science.282.5386.95>. Acesso em 22 abr. 2021

JAFARBEGLOO, M. et al. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane and its practical relevance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 6, p. 2445–2451, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.103>. Acesso em 28 ago.2017.

JANATA, J.; JOSOWICZ, M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. **Nature Materials**, v. 2, n. 1, p. 19–24, 2003. Disponível em: <https://www-nature.ez11.periodicos.capes.gov.br/articles/nmat768>. Acesso em 23 mar. 2020.

JARIWALA, D. et al. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2824–2860, 2013. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2013/cs/c2cs35335k>. Acesso em 24 marc. 2020.

JEONG, D.-W. et al. The effect of preparation method on the catalytic performance over superior MgO-promoted NiCe_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst for CO₂ reforming of CH₄. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n.34, p. 13649-13654, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.026>. Acesso em 13 ago.2017

JEONG, H. et al. Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n. 1–2, p. 43–48, 2006. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.013>. Acesso em 13 set. 2017.

KAUFFMAN, D. R.; STAR, A. Carbon nanotube gas and vapor sensors. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 35, p. 6550–6570, 2008. Disponível em: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1002/anie.200704488>, Acesso em 15 out. 2020.

KIM, H. et al. Tensile properties of millimeter- long multi-walled carbon nanotubes. **Scientific Reports**, n. March, p. 1–7, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-10279-0>. Acesso 3m 19 ago. 2020.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-Ray diffraction Procedures**. New York,EUA: Wiley, 1962.

KONG, J. et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 622–625, 2000. Disponível em <https://www-science->

org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1126/science.287.5453.622. Acesso em 23 mar.2021.

KRISHNA KUMAR, M.; RAMAPRABHU, S. Nanostructured Pt functionized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 23, p. 11291–11298, 2006. Disponível em <https://pubs-acsc.org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/jp0611525>. Acesso em 13 abr.2021.

KUNASETH, M. et al. A DFT study of volatile organic compounds adsorption on transition metal deposited graphene. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1712–1718, 2017. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.238>. Acesso em 12 dez.2020.

LARSON, A. C.; DREELE VON, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)** Los Alamos, NM, 2004.

LEE, D. D. Environmental gas sensors. **IEEE Sensors Journal**, v. 1, n. 3, p. 214–224, 2001. Disponível em; <https://ieeexplore.ieee.org/document/954834>. Acesso em 28 out.2020.

LI, B. et al. Influence of alumina nanoparticles on microstructure and properties of Ni-B composite coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 762, p. 133–142, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.227>. Acesso em 24 mar.2018.

LI, J. et al. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. **Nano Letters**, v. 3, n. 7, p. 929–933, 2003. Disponível em: <https://pubs-acsc.org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/nl034220x>. Acesso em 23 nov. 2020.

LI, P. et al. Preparation of nickel and Ni₃Sn nanoparticles via extension of conventional citric acid and ethylene diamine tetraacetic acid mediated sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 668, p. 159–168, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.203>. Acesso em 27 mar. 2018.

LI, S. et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with bimetallic Ni-M/ γ -Al₂O₃ catalysts (M = Cu, Co and Sn). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14391–14400, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.144>. Acesso em 23 out.2017.

LIU, D. et al. MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 2, p. 380–390, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.004>. Acesso em 12 dez. 2017.

LIU, J. et al. Tin Modification on Ni/Al₂O₃: Designing Potent Coke-Resistant Catalysts for the Dry Reforming of Methane. **ChemCatChem**, v. 6, n. 7, p. 2095–2104, jul. 2014. Disponível em: <https://chemistry-europe-onlinelibrary-wiley.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/cctc.201402091>. Acesso em 15 ago.2018.

LLOBET, E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 179, p. 32–45, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.014>. Acesso em 22 out.2020.

LOE, R. et al. Effect of Cu and Sn promotion on the catalytic deoxygenation of model and algal lipids to fuel-like hydrocarbons over supported Ni catalysts. **Applied Catalysis B:**

- Environmental**, v. 191, p. 147–156, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.025>. Acesso em 13 mar. 2018.
- LÓPEZ-FONSECA, R. et al. Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl₂O₄ catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 437–438, p. 53–62, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.014>. Acesso em 13 ago.2018.
- MAO, X.; RUTLEDGE, G. C.; HATTON, T. A. Nanocarbon-based electrochemical systems for sensing, electrocatalysis, and energy storage. **Nano Today**, v. 9, n. 4, p. 405–432, 1 ago. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.06.011>. Acesso em 14 out.2020.
- MARTEL, R. et al. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. **Applied Physics Letters**, v. 2447, n. 17, p. 1–4, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.122477>. Acesso em 13 abr. 2018.
- MIERCZYNSKI, P. et al. Modern Ni and Pd–Ni Catalysts Supported on Sn–Al Binary Oxide for Oxy-Steam Reforming of Methanol. **Energy Technology**, v. 6, n. 9, p. 1687–1699, set. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ente.201700840>. Acesso em 12 nov. 2017.
- MIRICA, K. A. et al. Rapid prototyping of carbon-based chemiresistive gas sensors on paper. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 35, p. E3265–E3270, 2013. Disponível em: <https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.1103532110>. Acesso em 13 abr. 2018.
- MITTAL, V. K. et al. Solid state synthesis of Mg-Ni ferrite and characterization by XRD and XPS. **Journal of Nuclear Materials**, v. 335, n. 3, p. 302–310, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.05.010>. Acesso em 18 ago.2020.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez11.periodicos.capes.gov.br/iucr/doi/10.1107/S0021889811038970>. Acesso em 11 set. 2020.
- MONTERO, J. M. et al. Structure-sensitive biodiesel synthesis over MgO nanocrystals. **Green Chem.**, v. 11, n. 2, p. 265–268, 2009. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2009/gc/b814357a>. Acesso em 17 jun. 2018.
- MORAIS, D.; FONSECA, A.; VALENTINI, A. Biogas reforming over Ni catalysts dispersed in different mixed oxides containing Zn²⁺, Al³⁺ and Zr⁴⁺ cations. **Materials Research Bulletin**, v. 102, n. February, p. 186–195, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.029>. Acesso em 13 out. 2017.
- MOSELEY, P. T. Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: A review. **Measurement Science and Technology**, v. 28, n. 8, 2017. Disponível em: <https://iopscience-iop.ez11.periodicos.capes.gov.br/article/10.1088/1361-6501/aa7443/pdf>. Acesso em 14 set. 2020.
- MUBEEN, S. et al. Palladium Nanoparticles Decorated Single-Walled Carbon Nanotube Hydrogen Sensor. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 17, p. 6321–6327,

2007. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/jp067716m>. Acesso em 22 jul. 2020.

MURALEEDHARAN NAIR, M.; KALIAGUINE, S. Structured catalysts for dry reforming of methane. **New J. Chem.**, v. 40, n. 5, p. 4049–4060, 2016. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2016/nj/c5nj03268g>. Acesso em 17 ago. 2017.

NIELSEN, JENS R.; TRIMM, D. L. Mechanisms of Carbon Formation. **Journal of Catalysis**, v. 48, n. 8, p. 155–165, 1977. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90087-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90087-2). Acesso em 13 ago. 2017.

NIKOLLA, E.; SCHWANK, J.; LINIC, S. Measuring and Relating the Electronic Structures of Nonmodel Supported Catalytic Materials to Their Performance. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 7, p. 2747–2754, fev. 2009. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/ja809291e>. Acesso em 13 jul. 2020.

NIKOO, M. K.; AMIN, N. A. S. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 678–691, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>. Acesso em 22 mar. 2017.

NIU, J. et al. Dry (CO₂) reforming of methane over Pt catalysts studied by DFT and kinetic modeling. **Applied Surface Science**, v. 376, p. 79–90, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.212>. Acesso em 25 set. 2017.

NR 15- Atividades e Operações Insalubres. Brasília. Ministério do Trabalho e Emprego, 2014.

OH, S. et al. Enhancement of bio-oil hydrodeoxygenation activity over Ni-based bimetallic catalysts supported on SBA-15. **Renewable Energy**, v. 149, p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.027>. Acesso em 17 nov. 2017.

OLTHUIS, W.; BERG, A. VAN DEN. V.; BERG, A. VAN DEN. Ammonia sensors and their applications — a review. **Sensors and Actuators B: Chemical** v. 107, p. 666–677, 2005.. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.054>. Acesso em 13 mar. 2021.

PAKHARE, D. et al. Effect of reaction temperature on activity of Pt- and Ru-substituted lanthanum zirconate pyrochlores (La₂Zr₂O₇) for dry (CO₂) reforming of methane (DRM). **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 37–42, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.04.001>. Acesso em 17 out. 2017.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 22, p. 7813–7837, 2014a. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2014/cs/c3cs60395d>. Acesso em 14 ago. 2017.

PAPADOPOULOU, C.; MATRALIS, H.; VERYKIOS, X. Catalysis for Alternative Energy Generation: Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane. In: GUCZI, L.; ERDOHELYI, A. (Eds.). **Catalysis for Alternative Energy Generation**. New York, EUA: Springer Nature, 2012. p. 57–127.

PASTOR-PÉREZ, L. et al. Bimetallic PtSn/C catalysts obtained via SOMC/M for glycerol steam reforming. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 459, p. 160–166, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.007>. Acesso em 9 mai. 2017.

PASTOR-PÉREZ, L.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Low temperature glycerol steam reforming on bimetallic PtSn/C catalysts: On the effect of the Sn content. **Fuel**, v. 194, p. 222–228, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.023>. Acesso em 13 jun. 2017.

PECHINI, M. P. **Method of Preparing lead and alkalne earth titanates and nobates and coating method using the same to form a capacitor**. US3330697A, 1967. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/72/c2/eb/b008578cda0646/US3330697.pdf>. Acesso em 13 ago. 2017.

PENZA, M. et al. Enhancement of sensitivity in gas chemiresistors based on carbon nanotube surface functionalized with noble metal (Au, Pt) nanoclusters. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 17, p. 1–4, 2007. Disponível em: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1063/1.2722207>. Acesso em 24 fev. 2020.

PILOTO, C. **Carbon nanomaterials for room temperature gas sensing**. [Thesis] Queensland University of Technology, 2015. Disponível em: https://eprints.qut.edu.au/97743/1/Carlo_Piloto_Thesis_Redacted.pdf. Acesso em 5 abr. 2020.

PILOTO, C. et al. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant-free dip coating. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 227, p. 128–134, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.051>. Acesso em 18 marc. 2021.

QUINCOES, C. E. et al. Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst from kaolinite for the dry reforming of methane. **Materials Letters**, v. 58, n. 3–4, p. 272–275, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00468-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00468-3). Acesso em 15 jun. 2017.

RAMOS DE DEBIAGGI, S. et al. Ab initio study of the cohesive properties, electronic structure and thermodynamic stability of the Ni-In and Ni-Sn intermetallics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 576, p. 302–316, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.047>. Acesso em 14 nov. 2020.

RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, D. A review on carbon nanotube : An overview of synthesis , properties , functionalization , characterization , and the application. **Materials Science and Engineering: B**, v. 268, p. 115095, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095> . Acesso em 24 abr. 2021.

RAY, K.; SENGUPTA, S.; DEO, G. Reforming and cracking of CH₄ over Al₂O₃ supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p.195-203, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.11.003>. Acesso em 15 abr. 2018.

REGO DE VASCONCELOS, B. et al. Upgrading greenhouse gases (methane and carbon dioxide) into syngas using nickel-based catalysts. **Fuel**, v. 226, p. 195–203, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.017>. Acesso em: 15 mar. 2019.

RIETVELD, H. M. The Rietveld method. **Physica scripta**, v. 89, n. 098002, p. 6, 2014. Disponível em: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1088/0031->

8949/89/9/098002. Acesso em 15 mai. 2020.

RIGGS, J. E. et al. Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes. **Journal American Chemical Society**, v. 122, p. 5879–5880, 2000. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/>. Acesso em 8 mar.2021.

ROBINSON, J. A. et al. Role of defects in single-walled carbon nanotube chemical sensors. **Nano Letters**, v. 6, n. 8, p. 1747–1751, 2006. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/nl0612289>. Acesso em 7 fe, 2021.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Production of synthesis gas. **Catalysis Today**, v. 18, n. 4, p. 305–324, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80059-A](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80059-A). Acesso em 14 set. 2017.

RUIZ, A. et al. Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 19, n. 1–2, p. 105–109, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00451-9](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00451-9). Acesso em 17 out. 2020.

SALEHI-KHOJIN, A. et al. On the Sensing Mechanism in Carbon Nanotube Chemiresistors. **ACS Nano**, v. 5, n. 1, p. 153–158, 2010. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/nn101995f>. Acesso em 12 dez.2020.

SANG-GOOK KIM, ROHIT KARNIK, JEEHWAN KIM, MATHIAS KOLLE, BENITA COMEAU, AND D. H. **Nanomaterials: CNTs and Applications**. Disponível em: https://ocw.mit.edu/courses/mechanical-engineering/2-674-micro-nano-engineering-laboratory-spring-2016/lecture-notes/MIT2_674S16_Lec7Nano.pdf. Acesso em 13 mar. 2018.

SANTOS, R. C. R. et al. Elucidating the high- k insulator α -Al₂O₃ direct / indirect energy band gap type through density functional theory computations. **Chemical Physics Letters**, v. 637, p. 172–176, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.08.004>. Acesso em 13 jan. 2021.

SAYAGO, I. et al. Carbon nanotube networks as gas sensors for NO₂ detection. **Talanta**, v. 77, n. 2, p. 758–764, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.07.025>. Acesso em 12 nov. 2020.

SCHROEDER, V. et al. Carbon nanotube chemical sensors. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 1, p. 599–663, 2019. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/acs.chemrev.8b00340>. Acesso em 23 abr. 2021.

SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 111, n. 1–2, p. 103–110, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.002>. Acesso em 23 mar. 2017.

SELVARAJAH, K. et al. Syngas production from methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 1, p. 269–288, 2016. Disponível em: <https://link-springer-com.ez11.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11164-015-2395-5>. Acesso em 24 fev. 2018.

SHAIKHUTDINOV, S. K. et al. Coprecipitated NiAl and NiCuAl catalysts for methane decomposition and carbon deposition I. Genesis of Calcined and reduced catalysts. **Applied**

Catalysis A, General, v. 126, n. 1, p. 125–139, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)00289-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)00289-4) . Acesso em 15 abr. 2018.

SILVA, B. R. DA; SANTOS, R. C. R. DOS; VALENTINI, A. Carbon dioxide consumption with carbon nanotube formation in the dry reforming of methane. **Current Topics in Catalysis**, v. 10, p. 93–99, 2012. Disponível em: <http://www.researchtrends.net/tia/abstract.asp?in=0&vn=10&tid=23&aid=3587&pub=2012&type=3>. Acesso em 14 jul. 2020.

SIRI, G. J. et al. XPS and EXAFS study of supported PtSn catalysts obtained by surface organometallic chemistry on metals: Application to the isobutane dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 278, n. 2, p. 239–249, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.004>. Acesso em 15 out. 2018.

SMITH, M. K. et al. Fabrication of Solid State Gas Sensors by Drawing: An Undergraduate and High school Introduction. **Journal of Chemical Education**, v. 94, p. 1933–1938, 2017. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/acs.jchemed.6b00997>. Acesso em 13 mai. 2018.

SONA, H. et al. Steam treatment on Ni_γ-Al₂O₃ for enhanced carbon resistance in combined steam and carbon dioxide reforming of methane.pdf. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, p. 103–109, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.001>. Acesso em 13 dez. 2017.

SOUZA, M. D. M. V. M. et al. Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n. 1–2, p. 133–139, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.026>. Acesso em 13 out. 2017.

STAR, A. et al. Preparation and Properties of Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 113, p. 1771–1775, 2001. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/1521-3773%2820010504%2940%3A9%3C1721%3A%3AAID-ANIE17210%3E3.0.CO%3B2-F>. Acesso em 13 out. 2020.

STAR, A. et al. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 42, p. 21014–21020, 2006. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/jp064371z>. Acesso em 13 dez. 2020.

STITZEL, S. E.; STEIN, D. R.; WALT, D. R. Enhancing vapor sensor discrimination by mimicking a canine nasal cavity flow environment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 13, p. 3684–3685, 2003. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/ja028239y>. Acesso em 13 nov. 2020.

STOBINSKI, L. et al. Studies of oxidized carbon nanotubes in temperature range RT–630 °C by the infrared and electron spectroscopies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 1, p. 379–384, 2010a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.185>. Acesso em 24 abr. 2018.

STOBINSKI, L. et al. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. **Journal of Alloys and Compounds**,

v. 501, n. 1, p. 77–84, 2010b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.032>. Acesso em 24 abr. 2018.

STROUD, T. et al. Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 125–135, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.047>. Acesso em 26 març. 2018.

SUEHIRO, J.; ZHOU, G.; HARA, M. Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 36, p. 109–114, 2003. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/36/21/L01/pdf>. Acesso em 13 ago.2020.

SUN, J. J. et al. Carbon dioxide reforming of methane over nanostructured Ni/Al₂O₃. **Catalysis Communications**, v. 104, p. 53–56, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.021>. Acesso em 15 nov. 2017.

SYSOEV, V. I. et al. Chemical sensors are hybrid-input memristors. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 1018–1021, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.097>. Acesso em 13 out. 2020.

TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 21, n. 8, 2009. Disponível em: <https://iopscience-iop.ez11.periodicos.capes.gov.br/article/10.1088/0953-8984/21/8/084204/pdf>. Acesso em 13 jan. 2021.

THERDTHIANWONG, S.; SIANGCHIN, C.; THERDTHIANWONG, A. Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 2, p. 160–168, 2008. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0378382007001890>. Acesso em 23 nov. 2020.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, 2015. Disponível em <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>. Acesso em 23 jul. 2020.

TSONCHEVA, T. et al. Structure and catalytic activity of hydrothermally obtained titanium-tin binary oxides for sustainable environment: Evaluation and control. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, p. 223–231, 2019. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1387181118305298>. Acesso em 14 set. 2017.

TZOUNIS, L. et al. The interphase microstructure and electrical properties of glass fibers covalently and non-covalently bonded with multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 73, p. 310–324, 2014. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0008622314002103>. Acesso em 22 nov.2020.

USMAN, M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Dry reforming of methane : In fl uence of process parameters — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p.

710–744, 2015. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1364032115001148>. Acesso em 2 jul. 2017.

VAIDYA, S. H.; RODE, C. V.; CHAUDHARI, R. V. Bimetallic Pt-Sn/ γ -alumina catalyst for highly selective liquid phase hydrogenation of diethyl succinate to γ -butyrolactone. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 3, p. 340–344, 2007. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1566736706002317>. Acesso em 25 ago. 2017.

VALENTINI, A. et al. Synthesis of Ni nanoparticles in microporous and mesoporous Al and Mg oxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 68, n. 1–3, p. 151–157, 2004. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1387181104000174>. Acesso em 14 ago. 2017.

VALENTINI, L. et al. Investigation of the NO₂ sensitivity properties of multiwalled carbon nanotubes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 21, n. 5, p. 1996, 2003. Disponível em: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1116/1.1599858>. Acesso em 15 abr. 2021.

WANG, S.-G. et al. Chemisorption of CO₂ on Nickel Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 40, p. 18956–18963, out. 2005. Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/jp052355g>. Acesso em 13 mar.2021.

WANG, S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. **Energy and Fuels**, v. 10, n. 4, p. 896–904, 1996. Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/ef950227t>. Acesso em 13 set. 2017.

WATTS, P. C. P. et al. The importance of oxygen-containing defects on carbon nanotubes for the detection of polar and non-polar vapours through hydrogen bond formation. **Nanotechnology**, v. 18, n. 17, 2007. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/18/17/175701/pdf>. Acesso em 3 jan.2020.

WEILACH, C. et al. Carbonate formation on Al₂O₃ thin film model catalyst supports. **Surface Science**, v. 605, n. 15, p. 1503–1509, 2011. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0039602811002159>. Acesso em 16 set. 2017.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/0001616053900066>. Acesso em 12 ago,2020.

WONGWIRIYAPAN, W. et al. Ultrasensitive ozone detection using single-walled carbon nanotube networks. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers**, v. 45, n. 4 B, p. 3669–3671, 2006. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.45.3669/pdf>. Acesso em 13 fev. 2020.

- XIAO, Z. et al. Recent development in nanocarbon materials for gas sensor applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 274, n. June, p. 235–267, 2018. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0925400518312772>. Acesso em 13 fev. 2021.
- XIE, F. et al. Characterization and catalytic properties of Sn-modified rapidly quenched skeletal Ni catalysts in aqueous-phase reforming of ethylene glycol. **Journal of Catalysis**, v. 241, n. 1, p. 211–220, 2006. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S002195170600162X>. Acesso em 14 abr. 2018.
- XUE, Z. et al. Controllable synthesis of carbon nanotubes via autothermal reforming of ethyl acetate. **Materials and Design**, v. 148, p.150-158, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.030>. Acesso em 13 jan.2021.
- YAMAZOE, N. Toward innovations of gas sensor technology. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 108, n. 1- 2, p. 2–14, 2005. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0925400505000286>. Acesso em 22 dez. 2020.
- YANG, H.; WHITTEN, J. L. Chemisorption of hydrogen on the nickel (111) surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 8, p. 5329–5334, out. 1988. Disponível em: <https://aip-scitation-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1063/1.455624>. Acesso em 12 mar. 2021.
- YANG, R. et al. Effects of alumina sols on the sintering of α -alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 46, n. 13, p. 20865–20870, 2020. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0272884220314139>. Acesso em 12 jun. 2017.
- ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 300–310, 2007. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0021951707001820>. Acesso em 13 jul. 2017.
- ZHANG, R. et al. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 43, n. 11, p. 135 9–1365, 2015. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(15\)30040-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(15)30040-2). Acesso em 22 ago. 2017.
- ZHANG, T. et al. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors. **Nanotechnology**, v. 19, n. 33, 2008. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/19/33/332001/pdf>. Acesso em 17 dez. 2020.
- ZHANG, W. et al. Raman, EELS and XPS studies of maghemite decorated multi-walled carbon nanotubes. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, p. 715–718, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.101>. Acesso em 14 out. 2020.

ZOU, H. et al. Effect of additives on the properties of nickel molybdenum carbides for the tri-reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 38, p. 16842–16850, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.108>. Acesso em 13 ago. 2018.

ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO

Applied Catalysis A, General 618 (2021) 118129



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A, General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcataRole of tin on the electronic properties of Ni/Al₂O₃ catalyst and its effect over the methane dry reforming reactionFrancisco de Assis Rocha da Silva^a, Regina Claudia Rodrigues dos Santos^a, Rafael Saraiva Nunes^b, Antoninho Valentini^{a,*}^a Federal University of Ceará, Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Campus of Pici, Fortaleza, CE, CEP: 60440-554, Brazil
^b Federal University of Alagoas, Campus of Arapiraca, CEP: 57309-005, Arapiraca, AL, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Methane
Dry reforming
Tin
DFT

ABSTRACT

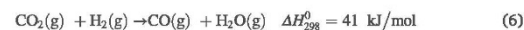
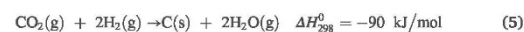
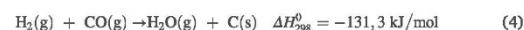
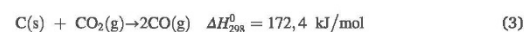
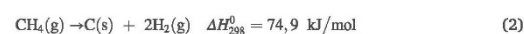
The Sn effect over the catalytic properties of the Ni/Al₂O₃ was investigated in the dry reforming of methane and benzene hydrogenation. It was found that the Sn amount plays an important role in the catalytic properties of Ni/Al₂O₃ catalysts. XRD shows that higher Sn amount and reducing conditions leads to the NiSn metal alloy formation on the Ni particles surface, producing a non-active material. Interestingly, a low Sn amount improves the catalytic performance in the DRM reaction by decreasing the coke deposition, while the activity of Ni-Sn/Al₂O₃ to C=C bond hydrogenation of benzene decreased. DFT calculations of adsorption energy and, catalytic benzene hydrogenation reaction point that the Sn addition increases the electronic density of Ni, decreasing the H₂ and benzene adsorption affinity. Therefore, Sn is an excellent electronic promoter that can improve the catalytic stability of the Ni/Al₂O₃ in the DRM by decreasing the occurrence of parallel reaction that leads to carbon deposition.

1. Introduction

Thermochemical processing like hydrocarbons reforming is a feasible alternative for H₂ or synthesis gas (SG) generation with high energetic efficiency. The SG is an important gaseous fuel mixture used for the production of valuable chemicals products such as hydrocarbons and oxygenates, through Fischer–Tropsch processes [1,2]. Accordingly, some catalytic processes have been studied for SG generation, such as thermal steam reforming of glycerol, dry reforming of methane (DRM), auto-thermal reforming of methane among others [1,3–5]. The DRM is an environmentally benefits process that can mitigate the emissions of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) and convert it into SG with an H₂/CO ratio near 1.0 [4,5]. Therefore, there is an interest in the industrial application of the DRM process, since it can minimize the carbon emissions producing sustainable intermediates chemicals from SG.

The DRM reaction is thermodynamically favoured at high temperatures (Eq. 1), but the reaction is inevitably accompanied by carbon deposition on the catalyst surface, which is mainly caused by CH₄ decomposition (Eq. 2) and the Boudouard reaction (inverse of Eq. 3) [6,7]. Eq. 4 and 5 also produce carbon. Many noble metal catalysts like Pt, Rh, and Ru have shown high catalytic performance for DRM with no

meaningful amount of carbon deposition, but they are expensive [6, 8–10]. Alternatively, the metal nickel (Ni) has been extensively tested for CO₂ reforming of CH₄, because it has low cost and good activity in reforming reactions [11–14]. The main disadvantages of Ni-based catalysts are deactivation due to coke deposition and active metal sintering at the high reaction temperature.



Various strategies have been adopted to minimize the carbon deposition and enhance the stability of nickel catalysts, such as using support with high surface area, decreasing the metal particle size, changing the

* Corresponding author.
E-mail address: valenti@ufc.br (A. Valentini).

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118129>

Received 12 January 2021; Received in revised form 7 March 2021; Accepted 26 March 2021
Available online 3 April 2021

0926-860X/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

pre-treatment conditions and preparation method, adding promoters and modifying the interactions between the metal and support [11, 15–17]. The phenomenon of strong metal-support interaction (SMSI) can be used to modify the catalytic properties of a sample [18]. Besides, the reaction which commonly occurs with alumina-based supports also may be a useful strategy, and nickel aluminate is a well-known example [19]. But, despite the superior thermal stability of the nickel aluminate it also undergoes carbon deposition over the active site (Ni^0) and, consequently occurs the catalytic deactivation [19,20].

On the other hand, it has been reported that the catalytic performance of nickel-based samples can be meaningfully improved by adding metal promoters; such change is a result of the electronic effect over the active nickel sites [7,21]. Among the metallic promoters, Sn have shown interesting results for reactions such as hydrogenations in the field of fine chemistry, glycerol steam reforming and methane reforming, where small Sn content improves the Ni catalytic activity, stability and coking resistance [21–23]. The proposal is that the SnNi metal alloy formation hinders the carbon nucleation on the active Ni sites and avoids the diffusion of carbon to form larger coke agglomerates. Although the Ni-Sn catalyst display physicochemical features to decrease the nickel catalyst deactivation caused by coking, there are still some controversies about the Sn effect over nickel active site in DRM reaction. Some authors report a positive effect [24,25], while others indicate a negative even with low dopant levels [26]. On the other hand, the real role of Sn promoter on Ni-Sn catalyst reactivity is pointed out as being a consequence of changes in surface electronic structure [27], which has an effect on the adsorption of the reagent on the active site. In an interesting work, Wang and coworkers [28] reported the synthesis by impregnation method of Sn-modified $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts and its performance on DRM reaction. It is shown that with a molar ratio of 0.02 between Sn and Ni (Sn/Ni), the deposition of coke is suppressed; however, even the addition of a low amount of Sn affect the initial catalytic activity.

It is worth noting that the synthesis route can affect the catalyst properties since it affects the active phase and dopant dispersion [29]. The wet impregnation method is commonly used to disperse the metallic site on the catalytic support [30]. On the other hand, in the Pechini synthesis, the metal precursors are incorporated into a polymeric resin, which can produce support with a “confinement effect” over the Ni particles and increase the Sn dispersion [31]. The method is also effective for providing a uniform composition of mixed oxide, which occurs during the resin gradual thermal decomposition, minimizing the segregation of particles. Therefore, the physicochemical and catalytic properties of the Ni-Sn sample supported on alumina prepared by the Pechini method is worthy of investigation.

With this goal in mind, we have investigated the promoting effect of different Sn amounts on the reactivity of Ni-Sn/ Al_2O_3 catalysts prepared by the Pechini method, in both DRM and benzene hydrogenation reactions. Besides, the prepared catalysts were heat-treated under an inert (N_2) and oxidative (air) atmosphere to evaluate its effect on the structure, surface properties and catalytic performance in DRM reaction. The samples characterization before and after the catalytic test in the DRM reaction was done using suitable physicochemical techniques. The benzene hydrogenation reaction and density functional theory (DFT) method were used to better understand, as the Sn addition to Ni can affect the catalytic properties by electronic effects. The adopted strategy aims to explore the Sn role over the interaction between reagents and nickel active site, leading to different catalytic behaviour of Ni-Sn/ Al_2O_3 catalyst in DRM and hydrogenation reactions.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

Ni-Sn bimetallic catalysts supported on alumina were synthesized using the modified Pechini method [19]. Typically, the method consists

of the metal ions chelation with citric acid (CA, purity > 98.5 %) in an aqueous solution and subsequent polyesterification with ethylene glycol (EG, purity > 99.5 %), forming a polymeric resin, which favours a high metal dispersion. Nickel nitrate hexahydrate (purity > 98.5 %), tin chloride (purity > 99.9 %) and aluminium nitrate nonahydrate (purity > 98.0 %) were used as Ni, Sn and Al source. The metal precursors and CA, in a ratio of 2:1, were dissolved in distilled water under magnetic stirring and kept for 1 h at 50 °C. Subsequently, EG in a 2:3 molar ratio relative to the CA was added and the mixture heated to 90 °C until the formation of a polymeric resin. After, the resin was heat-treated at 300 °C for 1 h under air atmosphere. The resulting precursor compound was ground and heat-treated at 700 °C under air or N_2 flow for 1 h forming the bimetallic catalysts of Ni-Sn/ Al_2O_3 . Three catalysts containing 10 wt. % of Ni and 0, 2 and 10 wt. % of Sn were prepared. Additionally, a sample containing a high amount of Ni (60 wt. %) and 4 wt. % of Sn was also prepared. The catalysts were named as x10Ni/Sn/Al, which x represent the wt. % of Ni (10 or 60) and y represent wt. % of Sn (2, 4 or 10).

2.2. Catalyst characterisations

The Ni content was determined by using atomic absorption spectroscopy (GBC933 AA model). Previously, the solid digestion was done in concentrated nitric acid under heating at 200 °C. The obtained solution was diluted to 50 mL to perform the measurements. The X-ray fluorescence (XRF) analysis of calcined samples was performed with a Rigaku-ZSX Mini II spectrometer (40 kV and 1.2 mA, with Pd X-ray tube). The X-ray diffraction (XRD) measurements were performed at room temperature using a radiation source of $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), at 40 kV and 40 mA in 2θ range of 10–80 degree. The crystalline phase identification was performed by using the software X-Pert HighScore Plus® (PANalytical) and, the crystallographic data for all phases were determined using the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). The mean crystallite size was calculated using Scherrer's equation.

Nitrogen adsorption/desorption isotherms measurements at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ were carried out using a Quantachrome instrument, Autosorb-1B model. Samples were outgassed at 200 °C under vacuum for 24 h before analysis. The surface area was calculated using the BET method, and the corresponding pore size distribution was determined using the BJH method applied to the desorption branch of the isotherm. Temperature-programmed reduction (TPR) experiments were done in a fixed-bed reactor. Before the TPR measurements, the samples were heat-treated at 300 °C for 30 min. under N_2 flow to remove moisture adsorbed. After cooling to room temperature, the reduction gas of 8.0 % H_2/N_2 at a flow rate of 30 mL/min was introduced and the temperature was raised linearly to 950 °C at a heating rate of 10 °C/min. The H_2 consumption was monitored with a thermal conductivity detector (TCD).

The vibrational properties of the solids were observed by FT-IR and Raman spectroscopy. Raman spectra obtained for powder samples was performed using a TriVista spectrometer system (Princeton Instruments) equipped with a PIXIS 256E CCD camera. The excitation for the Raman experiments consisted of a He-Ne laser emitting at 632.8 nm. The Raman spectra were collected with a resolution of 2 cm^{-1} and an accumulation of 60 scans per spectra. FTIR (Fourier Transform Infrared) spectra of the solids were acquired on an FTIR ABB Bomen FTLA 2000–102 spectrometer. By using the KBr method the spectra were obtained in the wavenumber range between 400 and 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} , accumulating 40 scans per spectrum. Scanning electron microscopy (SEM) were recorded using a TESCAN VEGA XMU electron microscope equipped with a Bruker QUANTAX ED5 system coupled to the SEM microscope. Before the analyses, the solids were deposited on an aluminium sample holder and sputtered with gold, and then SEM measurements were conducted, using an accelerating voltage of 20 kV.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra for the fresh samples were obtained to determine the chemical of the surface and the oxidation state of the metals. The experiments were carried out on a VG Escalab MKII spectrometer at room temperature under 10^{-8} mbar of

typical pressure using a monochromatic X-ray Al K-alpha radiation source (10 mA, 15 kV, $h\nu = 1486.6$ eV). Previously to the measurement, the calcined sample was heat-treated at 250 °C under H₂ flow. The binding energy (BE) of the obtained spectra was charge referenced to the C1 s line at 284.6 eV. The acquisition and peak fitting was carried out using the software Spectra. Thermogravimetric and differential thermal analysis measurements were carried out on spent catalysts to examine the amounts of carbon deposits using a DTG-60 instrument (Shimadzu) at a heating rate of 10 °C/min in a synthetic airflow.

2.3. Benzene hydrogenation and dry reforming of CH₄

The benzene hydrogenation reaction was used to obtain information about the exposed metal surface (Ni). Catalytic tests were performed in a fixed bed quartz reactor, using 100 mg of sample, the temperature reaction (T_R) of 100 °C under atmospheric pressure with activation at 650 °C for 1 h under H₂ flow. A gaseous mixture of benzene and H₂ was fed into the microreactor by H₂ flow through a saturation system (flask) containing benzene at 5 °C. The benzene conversion was analysed on gas chromatography (Simple Chrom) equipped with a flame ionization detector (FID) and capillary column.

The dry reforming of CH₄ was carried out in a fixed-bed flow reactor at atmospheric pressure and T_R of 650 °C using 70 mg of sample. Before the catalytic activity tests, the solid was reduced in situ under H₂ flow at 650 °C for 1 h. After, a mixture containing feed gas of CH₄:CO₂:N₂ = 1:1:4 with a total flow rate of 35 mL/min was introduced on the reactor. Using the N₂ as a diluent and internal standard the outlet gas (CO, H₂, CH₄ and CO₂) analysis was done in a gas chromatograph equipped with Porapak Q and Molecular Sieve 5A columns and a TCD detector, to evaluate the CH₄ and CO₂ conversion as well as the H₂/CO ratio.

2.4. Computational method and surface model

Density Functional Theory (DFT) calculations were performed using the Atomic Simulation Environment (ASE) software package with the Grid-Based Projector-Augmented Wave GPAW code [32,33]. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) with Generalized Gradient Approximation (GGA) was used as exchange-correlation functional to describe the electronic interactions of the modes. Crystallographic data for the Ni was used for surface building, which was subjected to energy minimization before the cleavage. The energy minimization was carried out considering the LBFGS line search algorithm, where molecular structures and unit cell were fully relaxed until the forces became smaller than 0.050 eV/Å. The most stable Ni (111) surface of 7.51 × 7.51 Å unit cell composed of four atomic layers (with 36 Ni atoms) was used to model Ni catalyst. The vacuum between the slabs of 20 Å and the two-bottom layer were fixed for all the surface calculations. To verify the effect of tin, a correspondently bimetallic surface model of Sn added on the Ni surface was also evaluated. Both 7.51 × 7.51 Å Ni (111) and Sn/Ni (111) surfaces were optimized using an energy cut-off of 500 eV and studied on calculations of the adsorption energy of hydrogen, benzene, methane and carbon dioxide. The adsorption energy of the adsorbates on the surface site was calculated as Eq. 7:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{S+C}} - E_{\text{S}} - E_{\text{C}} \quad (7)$$

where E_{ads} is the adsorption energy of the substrate molecule, E_{S+C} is the total potential energy of the relaxed surface with adsorbate, E_S is the total potential energy of the relaxed surface, and E_C is the total gas-phase potential energy of the substrate molecule alone in the same cell size.

To obtain a measure of the atomic charges for the periodic model, a Bader analysis is performed using the charge density calculated by ASE-GPAW [34]. Besides, to have a clear-cut view of the charge redistribution induced by the Sn addition, the electron density difference (EDD) contour is obtained by subtracting the electron densities of the isolated

Sn atom and the clean Ni(111) surface from the electron density of the optimized total system. EDD contour plots were created by using the VESTA program [35].

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction

Fig. 1 shows the XRD patterns and, Table 1 present the structural parameters. The heat-treating under N₂ flow produced Ni⁰ phase for all the samples (Fig. 1a), and it is identified peaks from the Ni⁰ phase with lower intensity. The Ni⁰ phase formation is consistent with oxygen consumption during the organic precursor decomposition [36].

The 10Ni10Sn/Al sample (Fig. 1a) show diffraction peaks from the Ni₃Sn phase, which formation occurs under a reducing atmosphere and, because of the larger amount of tin [37]. The Ni₃Sn phase or Ni-Sn alloy formation in the samples 10Ni2Sn/Al and 60Ni4Sn/Al, should not be ruled out, but no peak diffraction is observed.

After the heat treatment under airflow (Fig. 1b), the XRD profile clearly shows the NiO as the main phase for all the samples. Furthermore, a significant percentage of crystalline γ-Al₂O₃ phase was observed for both 10Ni/Al, 10Ni2Sn/Al samples (Table 1). However, only the sample 10Ni10Sn/Al shows weak diffraction lines from SnO₂ phase (2θ degree of 26.5 and 33.8), which should be due to the higher amount of tin for this sample.

Table 1 shows the average crystallite diameter of the Ni and NiO phases determined by the Scherrer equation and Rietveld refinement [38]. Considering the samples with similar Ni content (10Ni/Al, 10Ni2Sn/Al and 10Ni10Sn/Al), the data from Table 1 shows no regular Sn effect over the Ni and NiO crystalline phase wt.% or average crystallite diameter. Likewise, the crystallite diameter increasing observed for the NiO phase in the samples heat-treated under N₂ flow, cannot be considered due to the low wt% of NiO crystalline phase for the sample 10Ni2Sn/Al (1.1 wt.%).

3.2. FTIR and Raman spectroscopy

Fig. 2a shows the FTIR spectra of the catalysts. A wide unresolved band extending from 550 to 840 cm⁻¹ can be observed, which is attributed to the Al–O stretching vibrations of the tetrahedron (AlO₄) and octahedron (AlO₆) environments [39,40]. For both 10Ni/Al and 10Ni2Sn/Al samples heat-treated under N₂ flow, the spectra display two well-resolved bands at 1246 and 1560 cm⁻¹. Both are attributed to bidentate-chelating carbonate species, O–C–O asymmetric stretch at 1246 cm⁻¹, and the C=O stretch at 1560 cm⁻¹ [41]. After the 10Ni2Sn/Al sample calcination (Fig. 2b), these bands disappeared, and the new one at 1635 cm⁻¹ is observed, which is typical of adsorbed water. This can be due to the surface property change of aluminium oxide promoted by thermal treatment condition as well as Ni and Sn metal-oxide interaction with hydroxyl groups on the surface of alumina. In particular, the 60Ni4Sn/Al sample, due to a large amount of nickel, displayed an intense band at 453 cm⁻¹ assigned to Ni–O stretching vibration [42], pointing out to the formation of disordered layers on the surface of the solid. Therefore, it is clear that the calcination atmosphere as well as the presence of tin have an important effect on the surface property of the bimetallic Ni-Sn/Al catalysts. The catalysts showed a wide absorption band at around 3453 cm⁻¹ mainly in the samples calcined under airflow, which is attributed to the O–H bond stretching vibrations of physically adsorbed water on the catalysts [43].

Fig. 2b shows the Raman spectra of 10Ni/Al and Ni-Sn/Al samples after thermal treatment at 700 °C under N₂ and airflow. Two broad bands at 1330 and 1598 cm⁻¹ are present in the spectra for the 10Ni/Al and Ni-Sn/Al samples heat-treated under N₂ flow, which was more intense for the bimetallic 10Ni2Sn/Al catalyst. These bands have been assigned to the bond stretching of sp² carbon atoms, which have two main vibrations modes: The G band around 1580–1600 cm⁻¹ is

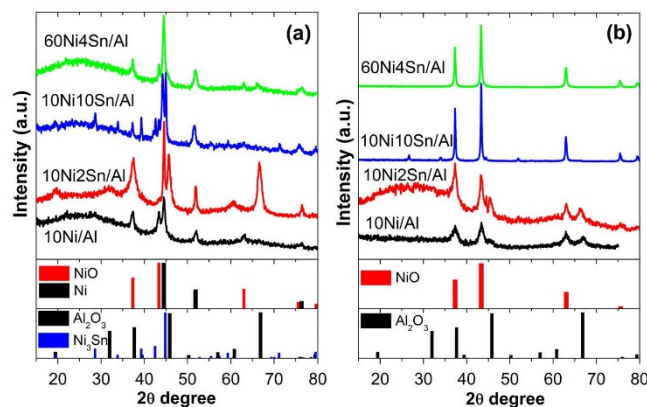


Fig. 1. XRD patterns of the samples after the heat treatment at 700 °C at different atmosphere: (a) N₂ flow and (b) airflow.

Table 1

Structural parameters of the samples determined by XRD, after heat treatment at 700 °C under different atmosphere.

Sample	Ni [‡]	Sn [‡]	Gas flow	Crystalline phase [§] (wt.%)						Crystallite size [‡] (nm)	
				Ni	NiO	Al ₂ O ₃	NiAl ₂ O ₄	Ni ₃ Sn	SnO ₂	Ni	NiO
10Ni/Al	10	-	N ₂	31.9	68.1	-	-	-	-	17.4	14.3
			air	-	51.8	48.2	-	-	-	-	14.5
10Ni2Sn/Al	7	1.4	N ₂	16.2	1.1	28.5	54.2	-	-	40.2	21.8
			air	1.2	56.8	42.0	-	-	-	-	12.7
10Ni10Sn/Al	9	5.8	N ₂	56.6	9.3	-	-	34.1	-	18.6	44.6
			air	3.6	93.0	-	-	-	3.3	-	49.7
60Ni4Sn/Al	63	2.1	N ₂	39.6	37.7	22.7	-	-	-	21.3	41.2
			air	-	100	-	-	-	-	-	-

[‡] Measured by atomic absorption spectroscopy analysis (wt.%).

[‡] Measured by XRF (wt.%).

[§] Weight percentage of crystalline phase from Rietveld refinement.

[‡] Average crystallite size from XRD using the Scherrer equation for Ni and NiO phases.

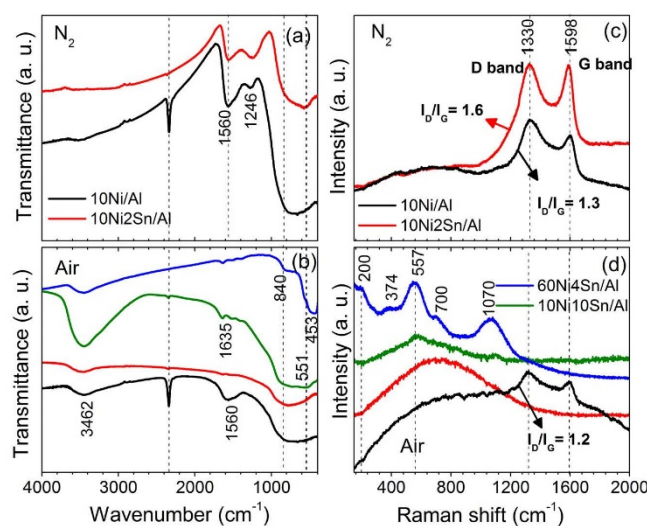


Fig. 2. (a, b) FTIR, and (c, d) Raman spectra of the samples after heat-treating under N₂ (top) and airflow (bottom).

attributed to the carbon vibrations in the graphitic structure, while the D band around 1350 cm^{-1} is related to the presence of defects structural and amorphous carbon [17]. The degree of organization and defects in the graphitic structure [17,44], for the 10Ni/Al and 10Ni2Sn/Al samples, estimated by I_D/I_G ratio were 1.3 and 1.6, respectively, which indicates that residual carbon is poorly structured. The weak band near 400 cm^{-1} points out the presence of nickel aluminate, consistently with the XRD (Fig. 1a). Interestingly, the presence of the carbonaceous residues remains in the 10Ni/Al catalyst, even after the thermal treatment at $700\text{ }^\circ\text{C}$ under airflow. These Raman modes are inexistent in all Ni-Sn/Al samples, after thermal treatment under airflow, suggesting that Sn species may favour the oxidation and elimination of the residual carbon. No Raman mode is observed in the spectra of the 10Ni/Al and 10Ni2Sn/Al samples at low frequencies, due to the presence of the crystalline γ -alumina and nickel aluminate as indicated by XRD (Fig. 1), which induce a strong luminescence.

On the other hand, the Raman spectrum for the sample with high nickel content (60Ni4Sn/Al) exhibits two intense and broad bands at 557 and 1070 cm^{-1} , which are from the NiO and are assigned to the first-order longitudinal optical (LO) and 2LO phonon modes, respectively [45]. The band at 1070 cm^{-1} suggests that M=O bonds are present on solid [46]. The weaker peak at 700 cm^{-1} is assigned to the second-order transverse optical (2TO) phonon mode of NiO. The other two weaker peaks, at 200 and 374 cm^{-1} , is characteristic of the presence of nickel aluminate [47,48]. This indicates that thermal treatment at $700\text{ }^\circ\text{C}$ under airflow might convert a small amount of the nickel oxide to NiAl_2O_4 . Besides, the Raman modes corresponding to NiO are observable also in the spectrum of 10Ni10Sn/Al, but with very low intensity. No Raman modes are observed in 10Ni2Sn/Al sample calcined under airflow, the wider band suggests an effect of strong luminescence of alumina or nickel aluminate particles.

3.3. H_2 temperature-programmed reduction (H_2 -TPR)

Fig. 3 shows the TPR profiles for the samples heat-treated under airflow. The hydrogen consumption occurs in a large temperature range, which points out the reduction of nickel oxide with weak and strong interaction with the support [49].

The 10Ni/Al, 10Ni2Sn/Al and 10Ni10Sn/Al samples exhibited a small and broad peak at a low reduction temperature range (220 – $374\text{ }^\circ\text{C}$), which is due to the reduction of amorphous nickel oxide with low support effect [21]. The 10Ni10Sn/Al and 60Ni4Sn/Al samples show a sharp and well defined H_2 consumption peak with a maximum at 417 and $425\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, which can be attributed to the reduction

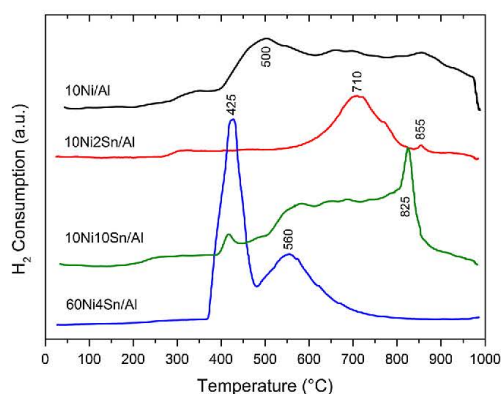


Fig. 3. H_2 - Temperature programmed reduction profiles for the sample calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$.

of the crystalline nickel oxide, as indicated by XRD, with weak interaction with the alumina support [50,51]. The maximum H_2 consumption at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for the 10Ni/Al sample and, $560\text{ }^\circ\text{C}$ for the 10Ni10Sn/Al and 60Ni4Sn/Al samples are in the range of characteristic temperature reduction of NiO supported on aluminium oxide [52]. However, the presence of nickel oxide with strong interaction with the support cannot be ruled out for the sample 60Ni4Sn/Al from TPR analysis, since the high amount of Ni (63 wt %) can shift the reduction to lower temperature.

The reduction of nickel oxide on the surface of non-stoichiometric nickel aluminate species (NiAl_xO_y), which have strong interaction with the aluminium oxide, results in a wide range of reduction temperature with high H_2 consumption above $600\text{ }^\circ\text{C}$ [53]. Moreover, the well-defined reduction peak observed at 825 and $855\text{ }^\circ\text{C}$ for 10Ni10Sn/Al and 10Ni2Sn/Al samples, respectively correspond to the reduction of nickel incorporated into the phase of stoichiometric nickel aluminate spinel (NiAl_2O_4) [53,54]. Besides, the high and wide H_2 consumption band with a maximum at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for the sample 10Ni/Al, point out the NiAl_2O_4 phase presence. The 10Ni2Sn/Al sample with high H_2 consumption at around $710\text{ }^\circ\text{C}$, points out the formation of a significant amount of nickel oxide with strong interaction with alumina forming stable nickel aluminate structures, as suggest the Raman spectroscopy.

In agreement with previously reported data [50,55], the reduction of $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ and/or $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$ has been observed at the temperature range of 500 – $750\text{ }^\circ\text{C}$. Unfortunately, our TPR profile for the samples containing tin oxide does not allow pointing out the tin oxide reduction peak. Therefore, the tin and nickel oxide reduction might occur concomitantly, mainly due to the strong nickel effect over the SnO_2 reduction process [50].

On the other hand, the TPR profiles show the tin oxide effect over the nickel and aluminium oxide interaction, since the main H_2 consumption band is observed at a higher temperature for the samples 10Ni2Sn/Al and 10Ni10Sn/Al than 10Ni/Al sample.

Fig. S1 shows the TPR profiles for the sample heat-treated at $700\text{ }^\circ\text{C}$ under N_2 flow. Consistently with the XRD analysis (Fig. 1a), the sample 10Ni2Sn/Al shows a maximum of H_2 consumption at $900\text{ }^\circ\text{C}$, which is ascribed to the presence of NiAl_2O_4 particles with high-diameter. On the other hand, all the other samples show high H_2 consumption in the temperature range higher than $700\text{ }^\circ\text{C}$. Therefore, despite the XRD analysis point out diffraction peaks of NiAl_2O_4 phase only for the 10Ni2Sn/Al sample, under the experimental conditions applied the formation of NiAl_2O_4 phase occurs for all samples, even under N_2 flow.

3.4. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS measurements were used to investigate the oxidation states and the chemical environment of the elements present on the surface of the 10Ni2Sn/Al and 60Ni4Sn/Al samples. Fig. 4 shows the XPS spectra of the Ni 2p, Al 2p and Sn 3d electronic levels, together with the peaks deconvolution. Table 2 shows the corresponding bonding energy. Both samples exhibited Ni $2p_{3/2}$ and Ni $p_{1/2}$ peaks with binding energies of 855.8 eV and 873.5 eV and the corresponding satellite peaks at 861.6 eV and 880.4 eV , respectively (Table 2). The deconvolution of the Ni $2p_{3/2}$ spectrum shows the presence of a small peak at 852 eV attributed to metallic nickel, while the main peak at 855.8 or 855.9 eV suggests that the nickel species is the Ni^{2+} valence state with strong interaction with the support, as either NiAl_2O_4 or NiO [56,57]. It is consistent with the XRD and TPR profiles of the samples 10Ni2Sn/Al and 60Ni4Sn/Al. Besides, the Ni $2p_{1/2}$ contribution at 873.5 eV with the satellite peak at 880.4 eV is described to Ni^{2+} species in the NiO form [58].

The Al 2p spectra core levels display a peak symmetric at 74.4 eV , which is associated with the Al^{3+} ion bonding on Al_2O_3 [59]. The sample with a high Ni amount (60Ni4Sn/Al) shows an additional peak with binding energy at 68.6 eV , which is assigned to the Ni 3p signal (NiO) [60]. The O 1s spectra (Fig. S2), for the sample 10Ni2Sn/Al, present a peak symmetric at 531.3 eV . However, the deconvolution of O 1s

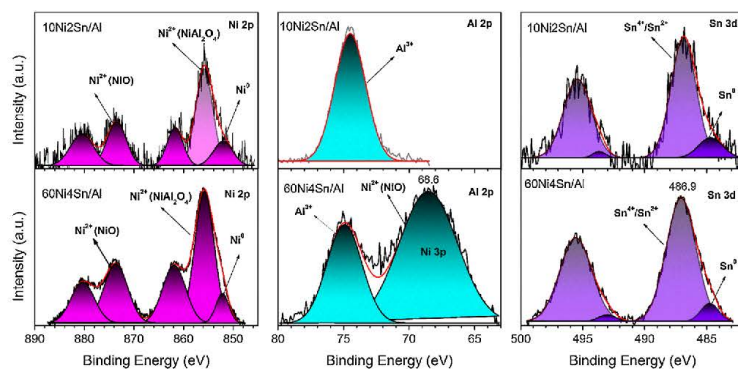


Fig. 4. XPS spectrum for 10Ni2Sn/Al and 60Ni4Sn/Al samples in the regions of Ni 2p, Al 2p and Sn 3d.

Table 2

Binding energy of Ni 2p, Al 2p, Sn 3d, O 1s and C 1s core electrons for the 10Ni2Sn/Al and 60Ni4Sn/Al catalysts, after thermal treatment at 700°C in N₂ flow.

Catalysts	Ni 2p _{3/2}	Ni 2p _{1/2}	Al 2p	Sn 3d _{3/2}	Sn 3d _{5/2}	O 1s	C 1s
10Ni2Sn/Al	855.8, 852.0	873.5	74.4	495.4, 493.6	486.7, 484.7	531.3	280.9, 283.0
	861.5	880.4					284.8, 288.6
60Ni4Sn/Al	855.9, 852.1	873.7	74.8	495.5, 493.0	486.9, 484.7	531.8, 529.9	281.2, 283.2
	862.0	880.4					285.1, 288.0

core-level spectrum for 60Ni4Sn/Al shows the contribution of two different oxygen species with BE at 531.8 and 529.9 eV. The first peak is typical of lattice oxygen from Al₂O₃, while the second corresponds to the NiO [59,60], confirming the higher Ni amount present on the surface of the sample.

The range corresponding to the Sn 3d region spectra (Fig. 4) consists of a doublet with the binding energies of 486.9 and 495.5 eV, which correspond to the Sn 3d_{5/2} and Sn 3d_{3/2}, respectively, each one containing two contributions. The lower intensity peak centred around 484.7 eV confirm the presence of metallic tin probably as Ni-Sn alloy, while the higher binding energy Sn 3d_{5/2} peak at 486.9 eV is ascribed to different species of tin oxides (Sn²⁺/Sn⁴⁺) [59,61]. The presence of reduced nickel and tin species on the particle surface is due to the thermal treatment of the catalysts under N₂ flow, which results in non-complete oxidation of metals.

Both samples show a signal on the spectrum of C 1s core levels, which deconvolution shows five contributions (Fig. S2). The peak at 285.0 eV is associated with the sp² hybridized carbon atoms from graphitic structure [62], whereas the contributions at lower binding energies values (280.9–283.2) may be due to carbon in solid solution with nickel (nickel carbides) [63]. The component observed between 287.9 and 288.6 eV, corresponds to the presence of carbon atoms in CO_x species [64,65], likely resulting from the amorphous carbon. This is consistent with the Raman and FTIR results analysed for the 10Ni2Sn/Al sample after heat-treating under N₂ flow (Fig. 2). On the other hand, although is common the presence of residual carbon in samples prepared by the Pechini method, when the heat treatment is done under N₂ flow, the carbon content cannot be considered via XPS. Therefore, the samples were submitted to TGA measurement under synthetic airflow (Fig S3). Consistently with Raman data for the 10Ni2Sn/Al sample (Fig. 2c), low carbon content is observed; the wide range of burning off temperature can be a contribution of the matrix effect.

Comparing the XPS spectra for Ni 2p, Al 2p, Sn 3d, O 1s and C 1s core levels, some peaks are slightly shifted to the highest binding energies in the 60Ni4Sn/Al catalyst, indicating strong interactions between metals species on the surface.

It is known that the synthesis route used (Pechini method) can produce a sample with nickel particle or atom embedded into the matrix bulk. However, the Ni/Al atomic ratio (Table S1) is very low for the sample 60Ni4Sn/Al. Therefore, the data from Table S1 point to the formation of large Ni or NiO particle, which is consistent with the crystallite size calculated by XRD (Table 1). Regarding the Ni/Sn ratio, the Sn effect over the Ni properties should be higher for the sample 10Ni2Sn/Al.

3.5. N₂ adsorption/desorption isotherms

Fig. 5 shows the adsorption/desorption isotherms of the samples and, the surface area, pore volume and pore diameter distribution of the catalysts are shown in Table 3 and Fig. S4, respectively.

Fig. 5 shows a meaningful modification of the textural properties of the samples due to composition change, after the heat-treatment under N₂ flow, however. The sample 10Ni/Al shows isotherms of type II (according to IUPAC classification), with H3 hysteresis loop, however [66]. Therefore, the 10Ni/Al is a macroporous sample with a low volume of mesoporous, as shows the Fig. S4. Consistently with the XRD profile, which points out the NiAl₂O₃ phase, the 10Ni2Sn/Al sample shows isotherm characteristic of type III, typical from macroporous material, but it shows a weak hysteresis loop. Interestingly, the isotherm profile for the 10Ni10Sn/Al sample points out the mixture of type I and IV(a) with an H4 hysteresis loop. Lastly, the sample with a higher amount of Ni shows an isotherm profile which suggests a mixture of type II and IV (a) with an H4 hysteresis loop.

On the other hand, after the thermal treatment of the samples under airflow, all the isotherms show a typical of type II and IV(a) mixture, with an H4 hysteresis loop. Therefore, after the calcination, the change of the sample composition does not have a meaningful effect on the textural properties.

Fig. S4 shows a wide pore size distribution for all the samples. Although mostly belonging to the mesoporous range (2–50 nm), Fig. S4a confirms the macroporous characteristic of the samples 10Ni/Al and 10Ni2Sn/Al and, the microporous formation for the sample

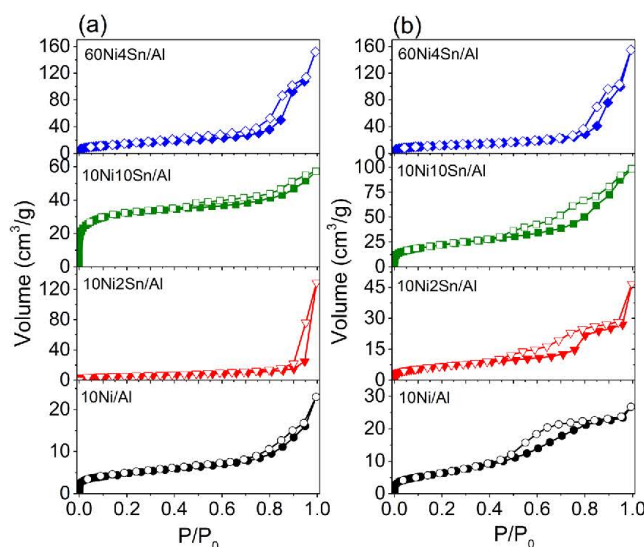


Fig. 5. N_2 adsorption-desorption isotherms of the samples after thermal treatment at 700 °C under N_2 flow (a) and airflow (b).

Table 3

Specific surface area and total pore volume ($P/P_0 = 0.995$) of the samples after heat-treating under different gas flow.

Samples	Gas flow	S_{BET} surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)
10Ni/Al	N_2	16	0.035
	Air	24	0.041
10Ni2Sn/Al	N_2	18	0.200
	Air	25	0.070
10Ni10Sn/Al	N_2	100	0.088
	Air	77	0.152
60Ni4Sn/Al	N_2	51	0.235
	Air	41	0.240

10Ni10Sn/Al. Table 3 summarize the textural properties (SBET, and pore volume) of the samples after thermal treatment in N_2 and airflow.

Briefly, the samples have a low surface area and wide pore diameter distribution, which is characteristic of the synthesis route used. However, the addition of Sn has a positive effect on the textural properties. On the other hand, the isotherm profile observed for the samples after heat-treating under airflow can be due to the residual carbon elimination, which results in a sample with mesoporous characteristic. In other words, the volume firstly occupied by the carbon turns then to pore after the calcination, to some degree the data from Fig. 5, Fig. S4 and Table 3 points out that.

3.6. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS) analysis

The SEM-EDS analysis used to evaluate the morphological aspects of the samples reveals no visible change on surface morphologies after heat-treating under N_2 or airflow (Fig. 6).

The samples 10Ni/Al and 10Ni2Sn/Al exhibit structure containing very small aggregated of micro and nanoparticles with irregular shapes, which should belong to the Ni or NiO phase. On the other hand, in the samples 10Ni10Sn/Al and 60Ni4Sn/Al, the image shows a crystal with a diameter near 250 nm. Despite the large diameter, the elemental mapping (Fig. S5) does not make it possible to state whether it is Ni or NiO.

However, the large crystal presence is consistent with the results from the XRD and Raman spectroscopy. Interestingly, the elemental mapping from EDS suggests a homogeneous Sn dispersion over all the surface of the sample, including the large crystals on Fig. 6 (e and g). This observation is consistent with the low melting point temperature (232 and 1080 °C) for Sn and SnO phases, respectively. Since the thermal spreading is often considered to occur at its Tamman temperature [67], which is close to half of the melting point. Importantly, the Sn homogeneously dispersion over the entire surface of the sample, points out that the Sn should affect the catalytic performance of the Ni-based catalysts.

After the heat-treating under airflow, the large crystals for the sample 10Ni10Sn/Al and the nanoparticles for the samples 10Ni/Al and 3Ni2Sn/Al are not observed. It points out changes in the interaction between nickel and aluminium oxide.

Therefore, the SEM/EDS images of the sample show that the nickel nanoparticles, as pointed out by XRD (Table 1), are scattered on the aluminium oxide particles. Consistently with the TG and Raman results, the EDS spectrum reveals the carbon presence for all samples. The mapping images and EDS spectrum analysis of the 10Ni2Sn/Al catalyst reveal that both Sn and Ni particles are uniformly dispersed on the alumina support. Despite the large diameter of the nickel particle for the samples 10Ni10Sn/Al and 60Ni4Sn/Al (Fig. 6 and Fig. S5), the dispersion of Sn is uniform over the particles.

3.7. Dry reforming of CH_4 and C_6H_6 hydrogenation

Fig. 7 shows the effect of Sn addition and heat-treating atmosphere over the catalytic performance.

Interestingly, after the heat-treating under N_2 flow (Fig. 7a) only the sample 10Ni/Al present CH_4 conversion. Such a result may be due to the synthesis route since a fraction of the Ni particles can remain embedded in the solid matrix. It is well known that factors such as sample composition, surface chemical properties and, the dispersion of the active phase, plays a key role in the catalytic activity [22,68,69]. Therefore, the null catalytic activity of some samples may be due to different factors, such as the formation of the nickel aluminate phase,

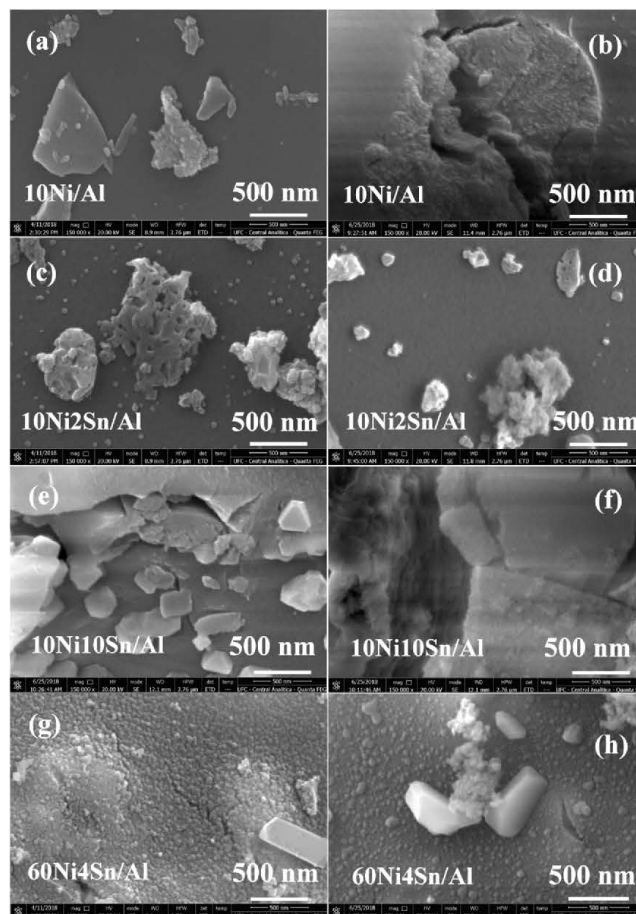


Fig. 6. Scanning electron microscopy of the samples after heat-treating under N_2 flow (a, c, e and g), and airflow (b, d, f and h).

the residual carbon and the tin oxide presence, since it can affect the reduction of nickel oxide or it can cover the active site; as pointed out by EDS, XRD, Raman, TGA and TPR data.

On the other hand, after the calcination (Fig. 7b), the sample with lower Sn content (10Ni2Sn/Al) also exhibited catalytic activity for CH_4 conversion. In the first five hours of catalytic testing, the samples 10Ni/Al and 10Ni2Sn/Al show the same CH_4 conversion (near 50 %). Both catalysts display a gradual deactivation on time on stream, although it is more pronounced for 10Ni/Al. Consequently, after 24 h of time on stream, the CH_4 conversion decreases to 25 % over 10Ni/Al catalyst, while for the 10Ni2Sn/Al the conversion falls to 36 %. Therefore, the Sn has a positive effect on the performance of the Ni-based catalyst for the DRM reaction when used at small amounts, agreeing with the results presented previously [24,28]. The lower rate of deactivation for the 10Ni2Sn/Al sample points to the effect of tin on the deposition of coke [28].

The effect of tin over the catalytic process is also observed on the H_2/CO ratio (Fig. 7c). The H_2/CO ratio decrease gradually with time on stream for both samples, which is less significant for the sample containing tin, consistently with the CH_4 conversion.

Fig. S6 shows the carbon dioxide (CO_2) conversion for the samples. The CO_2 conversion for the sample 10Ni/Al is higher than the CH_4 conversion (Fig. 7), it is consistent with the parallel reaction (Eq. 5 and 6), which results in H_2 consumption and carbon deposition or CO production. Interestingly, the CO_2 conversion for the sample 10Ni2Sn/Al is almost the same as the CH_4 . It is consistent with the higher H_2/CO ratio for the sample containing Sn (Fig. 7c) since the lower conversion of CO_2 can be a consequence of the lower occurrence of the parallel reactions (Eq. 5 and 6). Wang and coworkers [28] reported the conversion of CO_2 higher than that of CH_4 by using a similar catalyst, which may be a consequence of the higher reaction temperature applied (800 °C). Since the ΔG° (kJ/mol) for the reactions from Eq. 4, 5 and 6, are positive, while the reaction from Eq. 3 is negative, at 800 °C.

As pointed above, no catalytic activity was observed for the samples with higher Sn content (60Ni4Sn/Al and 10Ni10Sn/Al), either after heat-treating under N_2 flow or airflow. Some works have reported a negative effect over the catalytic activity if a high amount of Sn is used, claiming that the tin or tin oxide can cover the Ni surface, hindering the access of CH_4 and/or CO_2 to the surface of Ni particles, suppressing the activity [24,25]. Additionally, the formation of NiSn metal alloy, as

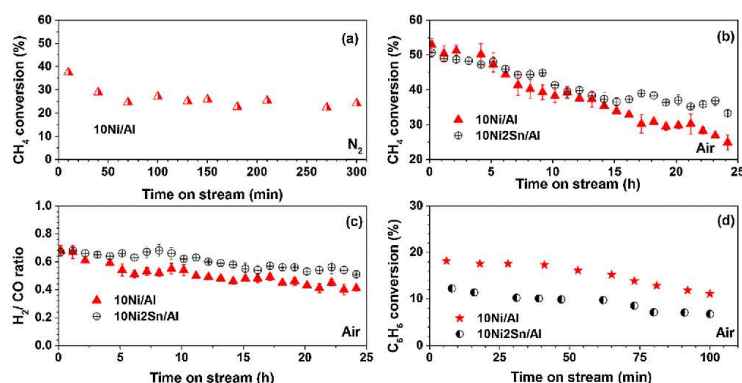


Fig. 7. Catalytic performance of the samples for DRM reaction at T_R of 650 °C (a, b and c) and Benzene hydrogenation at T_R of 100 °C (d). Activation temperature of 650 °C/1 h under H₂ flow for all reaction.

observed for the fresh 10Ni10Sn/Al sample (Fig. 1a), can affect the catalytic activity [27,70].

To evaluate the properties of the materials in more detail, other experimental results such as XRD measurements and benzene hydrogenation reaction, as well as theoretical calculus of adsorption energies were determined. First, both 60Ni4Sn/Al and 10Ni10Sn/Al calcined samples were reduced under H₂ flow at 500 °C, followed by the XRD measurement (see Fig. S7). After the reduction process, the XRD profile of these samples revealed the formation of the Ni₃Sn phase in the 10Ni10Sn/Al sample. The sample with a higher amount of Ni (60Ni4Sn/Al) does not show the characteristic peaks of the Ni₃Sn phase. However, the peaks indexed to the (1 1 1) and (2 0 0) planes of Ni in Fig. S7, shows a shift of 0.2 to higher 2θ degree, which is consistent with the Sn insertion in the Ni crystal structure evidencing the formation of NiSn alloy. During the reduction step (activation under H₂ flow), a fraction of the Sn atoms might migrate to the metallic nickel particles surface to form an Sn layer that is reduced forming a NiSn alloy covering the surface of nickel sites. Therefore, from the XRD analysis results, we tentatively attribute the absence of catalytic activity in all Ni-Sn/Al samples containing higher tin amount (10Ni10Sn/Al and 60Ni4Sn/Al) to the formation of NiSn alloy to a certain extent during the previous activation process under reducing conditions (H₂ flow).

The benzene hydrogenation can be used as a model reaction to investigate the dispersion of the nickel active sites on the surface since the exposed metal active area directly affects the benzene conversion. Interestingly, this reaction can also be used to observe the electronic effect over the Ni active phase, since the reaction occurs after the H₂ and the benzene adsorption. Fig. 7d displays the catalytic performance of the 10Ni/Al and 10Ni2Sn/Al catalysts and, again similar to the DRM reaction no catalytic activity was observed for the samples with higher Sn amount (60Ni4Sn/Al and 10Ni10Sn/Al). Despite the similar Ni amount (see Table 1), the 10Ni/Al catalyst shows superior benzene conversion than the 10Ni2Sn/Al sample.

The benzene hydrogenation is not a structure sensitive reaction, but the electronic modification of the active site affects the catalytic performance. Considering the aromaticity of benzene, the addition of an element that promotes an increase in the electronic density of the metal can affect the π interaction [71] and, consequently, the benzene hydrogenation.

Therefore, considering the results from DRM and benzene hydrogenation reactions, the catalytic performance for the sample 10Ni2Sn/Al points out the Sn effect over the Ni electronic density. While for the benzene hydrogenation any amount of tin has a negative effect, for the DRM reaction a low amount of tin has a beneficial effect. This shows that

Sn plays an important role in the electronic structure of Ni-based catalysts, which affects the interaction affinity between carbon and Ni.

3.8. Determination of adsorption energy via DFT

The data presented above show that Sn addition affects the catalytic properties of nickel. Knowing that the catalytic process starts with the reagent adsorption on the active surface as well as some of the main factors affecting catalytic performance is the substrate structure and metal electronic properties; we carried out the DFT calculation of the adsorption energy of H₂, CH₄, CO₂ and C₆H₆ on the catalyst surface.

Fig. S8 of the Supporting Information displays the optimized structures of the Ni (111) and Ni (111) containing Sn on the surface. The Ni/Sn ratio (8/1) in the surface corresponds to two Ni atoms between each Sn atom as shown in the top view of the 2 × 2 supercell structure (Fig. S8c).

The Ni atom on the Ni (111) surface presents a high coordination number, which means the most stable structure observed for the energy minimization. It was suggesting the Sn atom to replace one Ni atom on the surface since it was observed that the Ni-Sn alloy could be formed during the activation process.

Therefore, the most stable adsorbed configurations of H₂, C₆H₆, CH₄ and CO₂ on Ni (111) and Sn/Ni (111) surfaces are shown in Fig. 8 and the corresponding calculated adsorption energies are listed in Table 4.

From calculations of adsorption energy (Table 4), it can be seen that adsorption of all molecules studied are thermodynamically favourable, although it is more strongly adsorbed on the Ni (111), demonstrating that the presence of Sn can weaken the interaction between molecules and Ni atoms. For the H₂ adsorption, it has large negative adsorption energy, which is a consequence of the strong interaction between H₂ and the metal surfaces as shown in Fig. 8 (a and b). The dissociative adsorption of hydrogen occurs at a threefold site on Ni (111) surface, which is consistent with the previous reports and experimental values [72–74]. In the Sn/Ni (111) system, the H₂ dissociative adsorption also occurs, but unlike the Ni (111) surface, the two H atom remain chemically adsorbed on the top of the same Ni atom (Fig. 8b). In comparison with the H₂ on Ni (111), the energy increased, from -92.5 to -60.0 kJ/mol and the affinity between H and Ni become much weaker due to the Sn presence. Additionally, it is important to point out that the H adsorption occurs over the Ni atom with a higher distance from the Sn atom, which means the surface Ni with lower Sn effect. Therefore, the results from DFT points to easier H₂ desorption from the Sn/Ni (111) surface, which can contribute to minimizing the secondary reaction such as CO or CO₂ reduction and the reverse water-gas shift reaction (Eqs. 4, 5

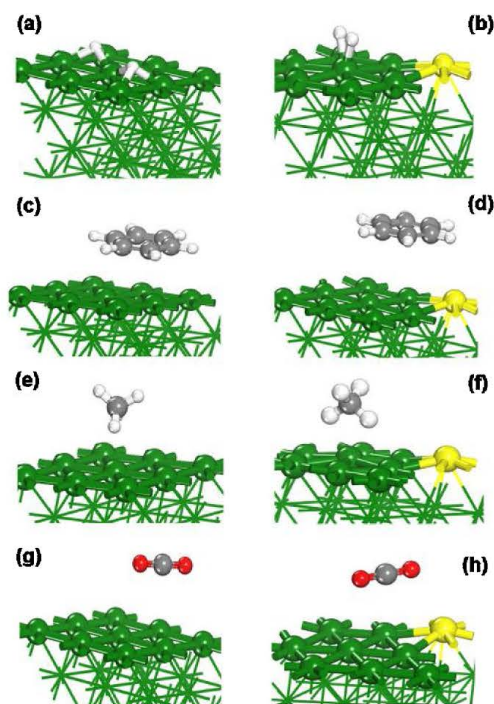


Fig. 8. Optimized structures for (a, b) H_2 , (c, d) C_6H_6 , (e, f) CH_4 and (g, h) CO_2 adsorbed on Ni (111) and Sn/Ni (111) surfaces. Green, yellow, grey, light grey and red balls represent nickel, tin, carbon, hydrogen and oxygen atoms, respectively (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

Table 4
The calculated adsorption energies of H_2 , C_6H_6 , CH_4 , CO_2 and CO on Ni (111) and Sn/Ni (111) surfaces.

Molecules adsorbed	Ni (111)		Sn/Ni (111)	
	E_{ads} (kJ/mol)	Structure	E_{ads} (kJ/mol)	Structure
H_2	-92.5	10a	-60.0	10b
C_6H_6	-47.4	10c	-23.3	10d
CH_4	-36.2	10e	-5.5	10f
CO_2	-34.5	10g	-33.8	10h

and 6), increasing the H_2/CO ratio and decreasing the carbon deposition.

Fig. 8 (c and d) shows the planar adsorption of benzene on both surfaces. The adsorption energy of benzene on the Ni (111) surface is stronger than that of Sn/Ni (111), which directly affect the hydrogenation process (Table 4 and Fig. 8d). The interaction between the adsorbed benzene molecule and surface might occur by type π -interaction, which π bond of benzene ring coordinating with the surface Ni atoms [75]. The data do not suggest the covalent interaction between the benzene and the Ni atom, which is a consequence of the benzene/benzene interaction since the surface size of the unit cell ($7.51 \times 7.51 \text{ \AA}$) is small to avoid such effect. The distance between the centroid of the benzene molecule and the surface Ni atom is 3.298 \AA for Ni(111) and 4.307 \AA for Sn/Ni(111). Such meaningful superior distance for the surface containing Sn and the lower adsorption energy (Table 4), shows

that the transference of electron density between benzene- π orbitals and Ni-d orbitals on Sn/Ni (111) surface is greatly affected. Therefore, according to our theoretical and experimental results, the addition of tin to the nickel catalyst increases the electronic density of nickel atoms affecting the benzene adsorption (electron donation from benzene to the surface), and consequently affect the nickel properties towards hydrogenation activity.

CH_4 and CO_2 energy adsorption on Ni (111) and Sn/Ni (111) was also calculated and the most stable adsorption configurations are in Fig. 8 (e–h). DFT calculus performed suggest physisorption of both CH_4 and CO_2 molecules over Ni (111) and Sn/Ni (111), consistently with previous studies [76,77]. CH_4 and CO_2 have near the same adsorption energy on the Ni (111) surface. However, the addition of Sn led to the weaker physisorption of CH_4 (-5.5 kJ/mol), while the CO_2 energy adsorption is little affected (-33.8 kJ/mol). Therefore, it is reasonable to accept that a higher Sn amount over the Ni particle surface would suppress the catalytic activity for CH_4 conversion in the reforming reaction, as pointed before [28]. Such property change may be explained by the hybridization between Ni-3d and Sn-5p orbitals [78,79], which increase the electron density of the Ni [27]. Based on the above analysis, the weaker physisorption of CH_4 and H_2 and the maintenance of the CO_2 adsorption energy after the Sn addition, besides the CO_2 conversion (Fig. S6), indicate that the parallel reactions such as Eq. 4, 5 and 6 are less favoured, which results in higher H_2 production and lower coke deposition.

The analysis of adsorption energy alone does not show the whole picture of the surface/interfacial interactions of Sn/Ni (111). Thus, Table 5 shows the analysis of charge transfer results from Bader analysis, which focuses on the variation of charge on the Ni atom at the surface. The Bader partial charge for the Ni atom close to Sn shows an increase due to the Sn addition. However, the Ni(18), the only Ni atom from the surface which has no close contact with Sn, shows no change of Bader partial charge (Table 5). This is consistent with Fig. 8b and 8f, where it is observed that the H_2 and CH_4 molecules are adsorbed in the Ni(18). Fig. S9 shows the charge density difference induced by the adsorption of the Sn atom. The charge density isosurface lobes are present on the Sn atom and all the neighbouring Ni atoms. However, to make clear the charge difference between the surface atoms, the Fig. S9 c and d illustrate the EDD contour at the height of the Ni atoms on the surface (Fig. S9 c) and, at the height of 0.5 \AA above the Ni atoms of the surface (Fig. S9 d).

3.9. SEM microscopy and thermal analysis of the spent catalysts

Fig. 9 shows the SEM micrographs of the 10Ni/Al and 10Ni2Sn/Al catalysts after 24 h of time on stream. The SEM does not allow pointing out a sample, which has a smaller amount of filamentous carbon. Additionally, it is observed that both catalysts show a similar morphology with carbon filamentous and nanofibers of different diameter and winding structure (Fig. 9 a–d), which is characteristic of carbon deposition in the DRM reaction [52,80].

The elemental mapping (Fig. S10) does not show a clear distinction in chemical composition between the region with a high nanotube content and that in which particles of the catalyst are observed. Possibly due to the magnification used. On the other hand, the atomic composition (wt%) point to a lower carbon content for the sample 10Ni2Sn/Al (10 wt% lower). The DRM results clearly show superior catalytic stability for the 10Ni2Sn/Al sample, which may be ascribed to the lower amount of coke deposition. Therefore, the results from MEV-EDS (Fig. S10) are consistent with the DRM results.

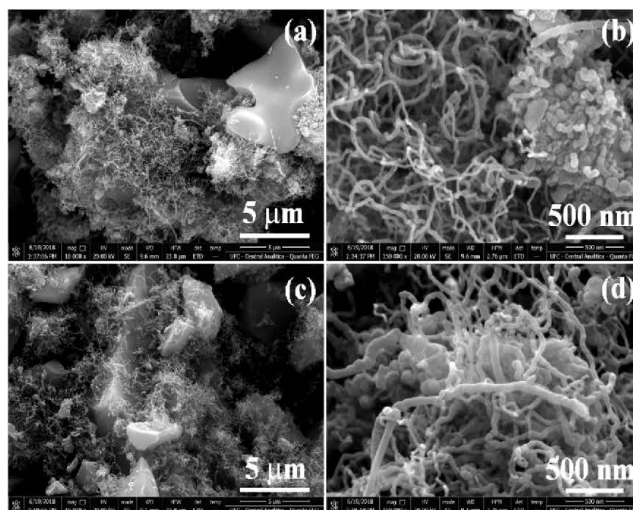
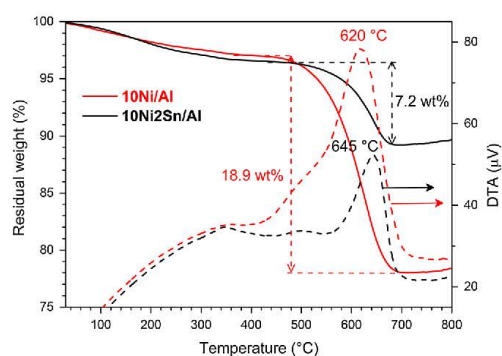
Fig. 10 shows the thermal analysis (TGA and DTA) results. The DTA profiles for both samples clearly show a stronger exothermic peak in the range of 500–700 $^{\circ}\text{C}$, associated with high weight loss. This temperature range (500–700) can be attributed to the combustion of carbon filamentous deposits with a certain degree of graphitization [80,81], as shown in the SEM (Fig. 9). The 10Ni/Al sample shows a weight loss near

Table 5

Calculated atomic charges originating from a Bader analysis for the surface atoms on the periodic models considered in this study.

Structure	Atom #								
	Ni(2)	Ni(6)	Ni(10)	Ni(14)	Ni(18)	Ni(22)	Ni(29)	Ni(33)	Sn
Ni (111)	-0.021	-0.039	-0.014	-0.039	-0.016	-0.021	-0.020	-0.039	-
Sn/Ni (111)	-0.078	-0.098	-0.021	-0.089	-0.012	-0.072	-0.074	-0.093	+0.382

Atom number correspondent position, see Fig. S9a.

**Fig. 9.** SEM images of the spent catalysts. (a, b) 10Ni/Al; 10Ni2Sn/Al (c, d).**Fig. 10.** Thermal analysis (TGA/DTA) of spent catalysts after 24 h of reaction at 650 °C. (a) 10Ni/Al and (b) 10Ni2Sn/Al.

18.9 wt.%, in contrast, the 10Ni2Sn/Al sample shows lower weight loss near 7.2 wt.%, in the same temperature range (Fig. 10). This may help explain the faster deactivation for the 10Ni/Al sample.

Therefore, considering the catalytic performance (Fig. 7b), which shows a higher CH₄ conversion for the sample 10Ni2Sn/Al, the lower amount of carbon deposition is strong evidence that the Sn addition makes the catalyst more resistant to coke deposition. Furthermore, the DFT calculations of adsorption energy suggest a modification of the Ni properties due to Sn presence, which modify the adsorption ability of

different molecules by electronic effects (Fig. 8 and Table 4) affecting the carbon deposition.

4. Conclusions

Calcination atmosphere and Sn amount play an important role in the physicochemical properties and catalytic activity of the Ni-Sn/Al samples. XRD characterization showed that the thermal treatment under N₂ flow or H₂ activation leads to the formation of NiSn metal alloy, which affects meaningfully the catalytic activity and the adsorption affinity. On the other hand, results point that a lower amount of Sn improves the catalytic performance in the DRM reaction, mainly by increasing the resistance towards carbon deposition over the Ni particle. Consistently with the DFT calculations and the benzene hydrogenation reaction, the lower carbon deposition observed for the sample 10Ni2Sn/Al is due to the Sn effect over the Ni and carbon interaction affinity. Thus, by electronic effects, the Sn can modify the catalytic properties of Ni improving the catalytic stability in the methane dry reforming reaction. Nonetheless, for the reaction conditions for which the carbon deposition is thermodynamically more favourable, low temperature as 650 °C, the synthesis of a catalyst that shows suppression of carbon deposition is still worth researching.

CRediT authorship contribution statement

Francisco de Assis Rocha da Silva: Investigation, Methodology, Writing - original draft. **Regina Claudia Rodrigues dos Santos:** Investigation, Formal analysis, Writing - review & editing. **Rafael Saraiva Nunes:** Investigation, Methodology, Writing - original draft.

- [71] X. Chen, Z. Wang, H. Daly, R. Morgan, H. Manyar, C. Byrne, A.S. Walton, S.F. R. Taylor, M. Smith, R. Burch, P. Hu, C. Hardacre, *Appl. Catal. A Gen.* 593 (2020) 117420.
- [72] H. Yang, J.L. Whitten, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5329–5334.
- [73] H. Yang, J.L. Whitten, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5039–5049.
- [74] K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 4528–4540.
- [75] M. Kanaseth, P. Poldorn, A. Junkeaw, J. Meeprasert, C. Rungnini, S. Nanuangruk, N. Kungwan, C. Inntam, S. Jungsuttiwong, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1712–1718.
- [76] S.-G. Wang, D.-B. Cao, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18956–18963.
- [77] H. Liu, R. Zhang, R. Yan, B. Wang, K. Xie, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8955–8964.
- [78] S. Ramos de Debiaggi, C. Deluque Toro, G.F. Cabeza, A. Fernández Guillermet, *J. Alloys. Compd.* 576 (2013) 302–316.
- [79] G. Ghosh, *Metal. Mater. Trans. A* 40 (2009) 4–23.
- [80] T.P. Braga, R.C.R. Santos, B.M.C. Sales, B.R. da Silva, A.N. Pinheiro, E.R. Leite, A. Valentini, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 514–523.
- [81] S. Li, Y. Lu, L. Guo, X. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 14391–14400.