

# MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO DE $\Delta G$ PARA AVALIAÇÃO DE CAMINHOS DE REAÇÃO NA REFORMA A SECO DO METANO CATALISADA POR Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DERIVADO DE ÓXIDOS MISTOS

Igor R. Neves<sup>1,\*</sup>, Anna C. M. C. de Sousa<sup>1</sup>, Vitor S. Queiroz<sup>1</sup>, Tahyana M. C. Valverde<sup>1</sup>, Soraia T. Brandão<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Pesquisa em Catálise e Polímeros, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador-BA, 40170-115.

\* [igor.rdneves@gmail.com](mailto:igor.rdneves@gmail.com)

## Resumo/Abstract

**RESUMO** - Três catalisadores com mesma composição elementar e diferentes rotas de síntese foram sintetizados pela rota de precursores de óxido misto para aplicação na reforma a seco do metano (DRM). Estes precursores foram caracterizados e avaliados em reação superficial termoprogramada (TPSR). Utilizou-se do método de minimização da energia de Gibbs para analisar a performance e caminhos de reação preferenciais para estes. A minimização de energia de Gibbs é uma abordagem termodinâmica para encontrar composição em estados de equilíbrio poderosa, uma vez que seja computacionalmente eficiente, embora possua a desvantagem de desconsiderar efeitos cinéticos. Isso pôde ser remediado utilizando diferentes estados de equilíbrio como parâmetro de comparação. Com essa abordagem, foi possível inferir conclusões sobre algumas reações preferenciais e indícios de preferências de adsorção para os diferentes catalisadores. Os resultados indicam que altas temperaturas favorecem a formação de H<sub>2</sub> e CO e inibem a deposição de carbono, fato corroborado pelos estudos com catalisadores apresentados. Ademais, os resultados também indicaram que o método de síntese impacta significativamente a atividade dos catalisadores, demonstrando melhor atividade para a síntese com menor consumo de água.

**Palavras-chave:** Reforma a seco do metano; Óxidos mistos; Minimização da energia de Gibbs; Termodinâmica.

**ABSTRACT** – Three catalysts with the same composition and different synthesis routes were synthesized by the mixed oxides precursor route for dry reforming of methane (DRM) application. These precursors were characterized and catalytically evaluated through a thermo-programmed surface reaction (TPSR). The method of Gibbs free energy minimization was used for analyzing performance and preferential reaction pathways. This method is a powerful thermodynamic approach for finding composition in equilibrium states since it is very computationally efficient, but as a drawback, it does not consider kinetic effects. This was mitigated by admitting different equilibrium states as possible as basis for comparison. This approach made it possible to infer conclusions about some preferential reaction pathways and some indicatives of the catalyst's adsorptive preferences. The results of the simulation and tests show that higher temperatures H<sub>2</sub> and CO formation is favored. They also show that the different synthesis routes can significantly impact catalysts activity, favoring the greener and less water-consuming synthesis.

**Keywords:** Dry Reforming of Methane; Mixed oxides; Gibbs energy minimization; Thermodynamics.

## Introdução

O crescimento da população mundial e intensificação da indústria impulsionou nas últimas décadas uma demanda crescente de fontes de energia. Atualmente, essa necessidade é suprida principalmente por combustíveis fósseis, que além de não renováveis contribuem significativamente para emissão de gases do efeito estufa, como metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (1 - 3).

É possível aproveitar esses gases por rotas capazes de convertê-los em compostos de maior valor, como a reforma a seco do metano, uma reação que utiliza metano e dióxido de carbono para produção do Syngas, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. O gás produzido na reforma a seco é especialmente desejável, pois o gás produzido tem proporção H<sub>2</sub>:CO próxima de 1:1

interessante para reações como síntese de Fischer-Tropsch e síntese de metanol (1 - 4).

A viabilidade desse tipo de rota, entretanto, depende de catalisadores estáveis e eficientes. Diversos materiais têm sido explorados, com destaque para óxidos de lantânio, conhecidos por sua alta resistência térmica e capacidade de minimizar a deposição de coque. Precursores como as perovskitas LaNiO<sub>3</sub> e os espinélio La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> têm sido investigados como fontes de fases ativas Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtidas por redução in situ (5, 6).

Neste estudo, propõe-se uma abordagem alternativa à síntese convencional desses óxidos mistos, com foco na redução do consumo de água. Para isso, emprega-se a rota sem solvente líquido, baseada em moagem mecânica, como método para obtenção do espinélio La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. Ademais, o

estudo se preocupa em entender como essa diferença de rota de síntese afeta a termodinâmica das reações que ocorrem na superfície do catalisador.

Há estudos na literatura com abordagens termodinâmicas desse problema (7). É possível utilizar abordagens que partem das reações envolvidas, e tentam por métodos iterativos de variação de parâmetros encontrar pontos de concentração ótima, que indiretamente resultariam em pontos de mínimo de energia de Gibbs (8). Esses métodos são, entretanto, manifestamente mais complexos, apresentando pelo menos três grandes problemas: 1. dependem de sistema de  $n$  equações polinomiais, em que  $n$  é a quantidade de reações a serem consideradas; 2. as formas polinomiais das equações são variadas dependendo da expressão de equilíbrio de cada reação; 3. dependem da determinação precisa de constantes de equilíbrio e expressões de equilíbrio de reações.

O método de minimização de energia de Gibbs, entretanto, evita os três problemas, ao considerar que o sistema deve depender apenas dos componentes e sua proporção. Isto é:

$$G^{\text{total}} = \sum n_i \mu_i \text{ (Eq. 1)}$$

Em que  $n_i$  é a quantidade de matéria da espécie  $i$  e  $\mu_i$  é o potencial químico destes. Assim, depende apenas da determinação de entalpias e entropias de formação, bem como de somas de funções de primeira ordem, tendo grande vantagem computacional em relação ao método anteriormente citado.

Dessa forma, o método de minimização de energia de Gibbs, pode ser utilizado com facilidade para determinar concentrações de espécies num equilíbrio termodinâmico cujo alcance é facilitado por um catalisador.

Apresenta, entretanto, a seguinte desvantagem: seus resultados dependem apenas das espécies  $i$  elencadas para fazer parte do equilíbrio, e não esclarece que processos podem estar acontecendo a cada temperatura. Isto pode ser suprido por cálculos de variação de energia de Gibbs das reações conhecidas na literatura, competitivas à reação de interesse (7). Essa é a abordagem utilizada nesse trabalho.

Assim, busca-se utilizá-la para analisar um teste de reação superficial termoprogramada em reforma a seco do metano para três diferentes catalisadores.

## Experimental

### Síntese de materiais Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O material foi sintetizado por rota sol-gel, utilizando um precursor nitrato, com o objetivo de formar material em proporção de espinelio La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> por rota citrato de forma análoga à literatura por adição de nitrato de níquel (P.A., Sigma-Aldrich) e lantânio (P.A., Sigma-Aldrich), em

proporção molar adequada (1, 2). Esse material é chamado Ref-LaNiSp.

Os outros dois materiais foram sintetizados através de rotas secas. O primeiro foi sintetizado por adição de nitrato de níquel, lantana (P.A., Sigma-Aldrich), e ácido cítrico (P.A., Vetec) em proporção molar 1:1:1,5 em reator de moagem de aço com bolas de aço de 5g cada. A proporção entre massa total de material e massa das bolas foi de 1:10. Esse material foi submetido à moagem num moinho de bolas planetário Retsch™ PM-100 a 500 rpm por 2h de seção, com 5 minutos de rotação seguidos de 5 minutos de descanso. Esse material foi nomeado vk-LaNiSp.

O segundo material foi sintetizado de forma análoga ao anterior, mas na ausência de ácido cítrico e substituição de nitrato de níquel, por óxido de níquel (Puríssimo, VETEC). Esse material foi nomeado o-LaNiSp.

Esses materiais foram recolhidos e levados à calcinação a 1000 °C por 1h sob 20 ml/min de ar sintético e curva de aquecimento conduzida a 10 °C/min. O material vk-LaNiSp teve um patamar adicional a 300 °C por 1 h para garantir a expulsão de nitratos de forma análoga à pré-calcinação do material ref-LaNiSp submetido à pré-calcinação (1, 2).

Para formação do catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivado de cada um dos precursores, o material foi reduzido *in situ* antes de quaisquer reações, sob 30 mL/min de H<sub>2</sub>:He 5:95.

### Caracterização dos materiais

Medidas de difração de raios X (DRX), foram efetuadas com o objetivo de investigar a estrutura cristalina dos materiais. As análises foram conduzidas de acordo com o reportado em trabalhos anteriores (1, 2).

A redutibilidade dos materiais e a quantificação da área metálica foi investigada por redução termoprogramada com H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>) sob 30 mL/min de H<sub>2</sub>:He 5:95 e aquecimento 10 °C/min. Os equipamentos estão apresentados em trabalhos anteriores (1, 2).

Medidas de composição elemental do material foram medidos por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) em Shimadzu™ XRD-2000 com padrões formados pela mistura de pós de Lantânio e Níquel em proporção análoga à de um espinelio.

### Avaliação catalítica

A avaliação catalítica do material foi conduzida no mesmo equipamento que o TPR-H<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL/min CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 1:1:2 monitorando os fragmentos de  $m/z = 2, 16, 18, 28, 44$  atribuídos respectivamente a H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>/CO, CO<sub>2</sub>.

Os sinais de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram convertidos em concentração admitindo um comportamento linear que depende apenas da vazão e concentração. Como o método é sensível à variação de corrente entre testes e a pequenas variações na vazão, uma curva de calibração é pouco prática, mas pode ser provada para demonstrar a linearidade

do equipamento. Essa linearidade foi comprovada em estudos quantitativos adjacentes. Em seguida, é possível utilizar padrões internos para calcular conversões que estão de acordo a outros trabalhos quantitativos do grupo (9, 10).

#### Cálculos de energias de Gibbs em diferentes temperaturas

Os cálculos de variação de energia de Gibbs e constante de equilíbrio para as reações paralelas foram feitas com base em dados da literatura (Hussain) e software escrito *in-house* em *python* baseado nas equações  $\Delta G(T) = \Delta H^\circ(298K) - T \cdot \Delta S^\circ(298K)$  e  $\ln K = -\Delta G(T)/RT$ .

#### Cálculos de otimização de energia de Gibbs para determinação de composição no equilíbrio

Os cálculos de mínimos de energia de Gibbs baseiam-se na equação 1 e no fato de que, no equilíbrio, a energia livre do sistema deve alcançar um ponto mínimo. Desse modo, é possível definir potencial químico  $\mu_i$  como:

$$\mu_{i(g)} = G_{f-i}^\circ + RT \ln(y_i) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\mu_{i(s)} = G_{f-i(s)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que  $G_f$  é a energia de Gibbs de formação de uma espécie  $i$  e  $y_i$  é sua fração molar na fase gasosa. Assim, é possível determinar uma função objetivo sendo  $f = G_g + G_s + R$ , em que  $G_g$  e  $G_s$  é a soma dos potenciais químicos dos componentes do sistema gasosos e sólidos (Eq. 1), respectivamente, e  $R$  é uma função restrição para que a reação respeite a estequiometria (7, 11). A função  $R$  tem forma:

$$R = \sum \lambda_j (b_j - \sum (n_i a_{ij})) \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que  $\lambda_j$  é o multiplicador lagrangeano;  $b_j$  é o número total de átomos do elemento  $j$  na mistura calculado antes da otimizada;  $n_i$  a quantidade de matéria da espécie  $i$  e  $a_{ij}$  a quantidade de átomos do elemento  $j$  na espécie  $i$ . As informações  $b_j$  e  $a_{ij}$  são obtidas da tabela de dados das espécies. A variável  $n_i$  varia com  $P_i$  que é uma das variáveis otimizadas. O multiplicador lagrangeano  $\lambda_j$  é determinado para  $\partial R / \partial \lambda_j = 0$ , garantindo que a restrição seja um ponto ótimo na otimização.

Essencialmente, esse termo garante que o número de átomos nas espécies somado deve ser sempre igual ao número de átomos no sistema inicial (composição  $b_j$ ).

## Resultados e Discussão

#### Síntese e caracterização dos catalisadores

Materiais precursores dos catalisadores foram sintetizados com sucesso e assim calcinados. A caracterização por DRX dos materiais sintetizados pós-

calцинаção (Figura 1) revela que a moagem pode favorecer formação de fase pura dada a escolha de precursores.

A promoção da fase pura foi mais favorecida pelo método de moagem, que pela rota citrato que forma picos claros de óxido de lantânio (COD 96-403-1382). Isso pode ser possivelmente atribuído à alta hidrofobicidade dos óxidos precursores da rota de moagem o-LaNiSp levando a uma síntese com maior controle na proporção entre La e Ni adicionados, enquanto os nitratos tendem a capturar água do ambiente para além da sua esfera imediata de hidratação.

Além disso, há também uma alteração na proporção entre os dois principais picos da fase espinélio  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (ICOD 01-089-0129) que usualmente têm intensidade muito similar, mas aparecem diferente no perfil da ref-LaNiSp, podendo indicar um desvio da simetria Fdd2.

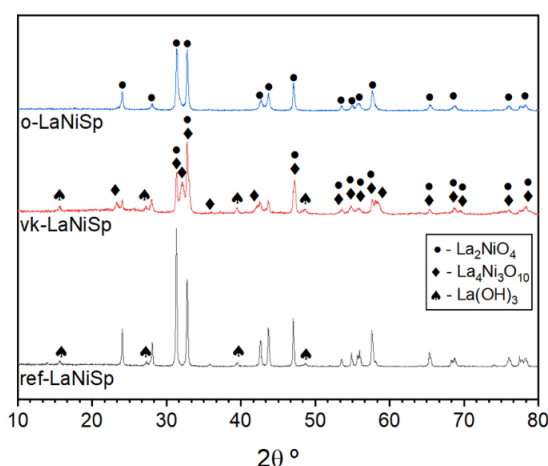


Figura 1. Perfis de difração de raio-X das amostras calcinadas.

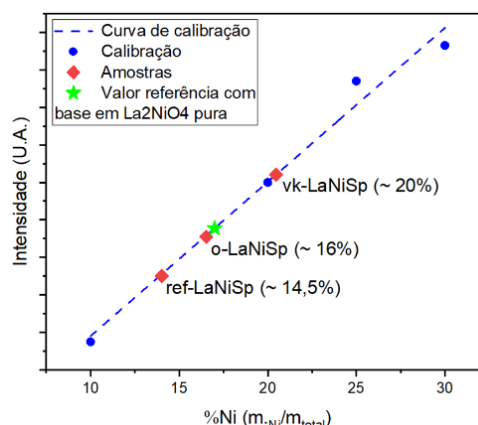


Figura 2. Curva de calibração e análise quantitativa da %Ni (m./m.) por EDS.

Já a troca do precursor de níquel por nitrato de níquel e adição de auxiliar de moagem parece ser um impasse na formação de fase espinélio pura, formando uma mistura de fases  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (ICOD 01-089-0129),  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (ICOD 01-089-0129) e  $\text{La(OH)}_3$  (COD 96-403-1382). Esses picos foram atribuídos conforme reportes na literatura, fichas cristalográficas, e auxílio digital por meio do *software*

HighScore Plus. Em termos de proporção mássica isso sugere haver mais níquel que programado na síntese, em torno de 21 %, em comparação com os 17 % esperado de uma fase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  pura.

Isso pode se dever ao método de síntese, bem como uma facilidade de perda do lantânio no material proveniente de nitratos de níquel e citrato ou uma dificuldade de incorporar o óxido de lantânio ou mesmo a formação de cristaltos muito pequenos de óxido de lantânio que não foram detectados pela análise de DRX. Embora essas justificativas sejam verdadeiras, esses resultados semiquantitativos de proporção entre fases são corroborados pelos testes de EDS (Figura 2). Eles também indicam uma menor faixa de incorporação de níquel no material referência (ref-LaNiSp) que pode ser explicada por perda de níquel em fases aquosas.

#### Redutibilidade dos materiais

Os materiais apresentam redutibilidade compatível com o reportado na literatura em várias etapas correspondendo a redução de espécies de níquel em diferentes estados de oxidação. Notadamente o comportamento com duas regiões de redução, à mais baixa temperatura de  $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  e em temperaturas mais altas de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ .

A fase pura espinélio apresentou maior proporção de sítios em altas temperaturas de redução o que pode indicar maior interação entre metal e suporte, mas também maior dificuldade de acesso aos sítios. É também possível atribuir os sítios redutíveis a temperaturas mais baixas do material vk- à presença de fase  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (1, 2, 5).

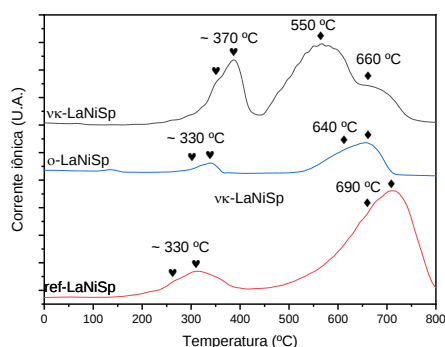


Figura 3. Perfis de redução das amostras.

#### Avaliação catalítica preliminar

Pós redução *in-situ* todos os materiais apresentaram atividade. O material referência apresenta comportamento interessante ao apresentar uma grande inflexão em torno de 550 °C, enquanto as ativações do material o- e vk- foram mais graduais (Figura 4).

Pela Figura 4, é possível observar que à faixas de temperatura entre 300 e 500 °C, o material vk- seria mais ativo que os outros dois, indicando uma diferença não só em

termos de estrutura cristalina, como demonstrado pelo DRX, mas também nos sítios catalíticos, advindos da troca dos precursores e método de síntese.

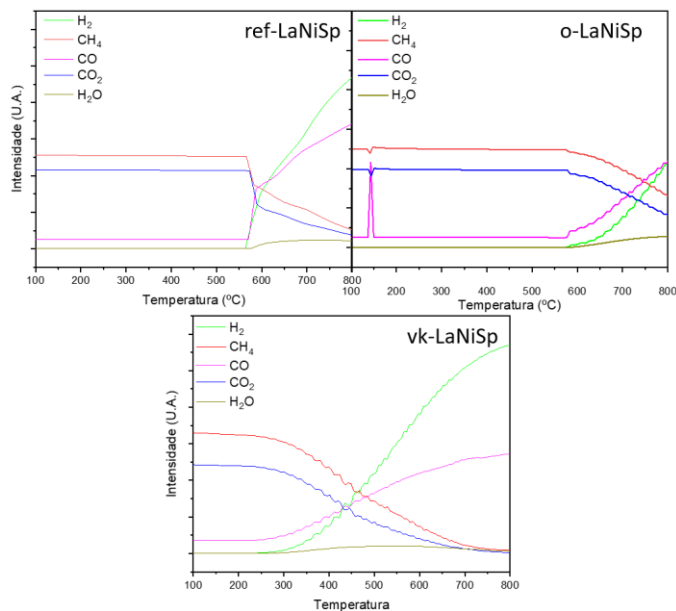


Figura 4. Análise qualitativa da performance catalítica dos materiais.

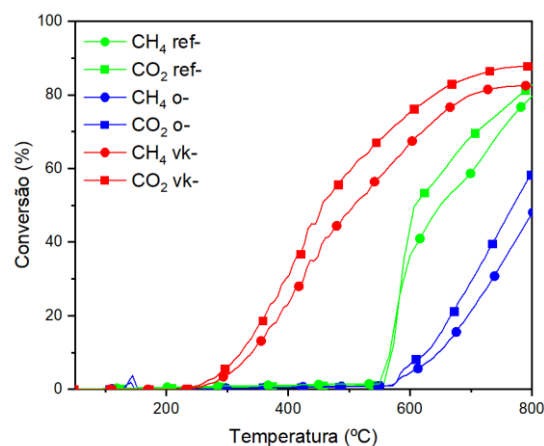


Figura 5. Análise quantitativa da performance catalítica dos materiais

Todos os catalisadores testados apresentaram formação de água, indicando a ocorrência de reações paralelas como RWGS (reação reversa de shift). Isto ocorre com frequência para catalisadores de níquel (1-2).

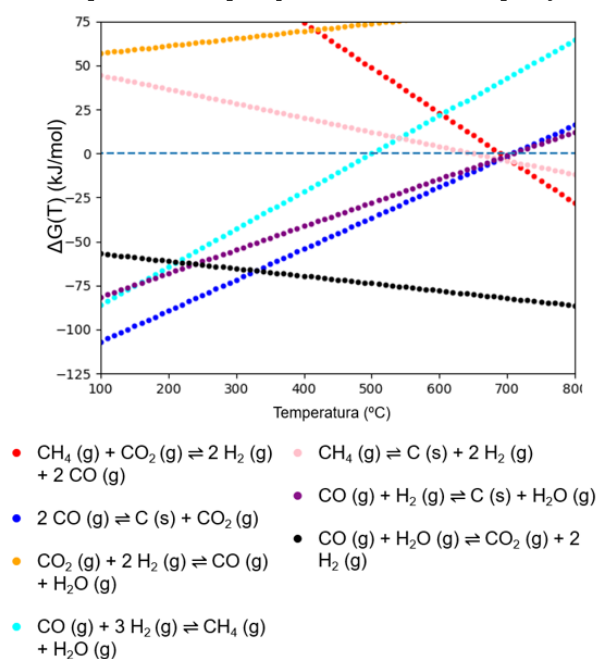
Pelo método de padrão interno, pode-se obter os dados de conversão (Figura 5). O rendimento à  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  são por outro lado de difícil acesso quantitativo.

*Faixas de possibilidade termodinâmica em diferentes temperaturas*

Algumas reações são conhecidamente competitivas com a reação de reforma a seco, e é possível notar por um simples cálculo termodinâmico que a realização dessa reforma deve ser a temperaturas acima de 680 °C, temperatura em que ela se torna termodinamicamente possível.

Desse modo é também preciso lembrar que a ativação precoce dos catalisadores, antes de 680 °C, revela que esses materiais catalisam também reações paralelas e ou alteram significativamente as condições de ativação da reação de reforma. O aparecimento de água, tão logo comece a formação de H<sub>2</sub> (g) e CH<sub>4</sub> (g) (Figura 4) indica que a baixas temperaturas, provavelmente reações como reação de Sabatier (... ciano, Figura 6) e de *water-gas-shift* (... preto Figura 6) são favorecidas.

Em temperaturas mais elevadas, reações como decomposição do metano (... rosa, Figura 6) e reações de Boudouard (... azul, Figura 6) são favorecidas, possivelmente livrando o catalisador de coque remanescente devido às primeiras etapas que favorecem sua deposição.



**Figura 6.** Análise das energias de Gibbs das reações competitivas mais comuns relacionadas à DRM.

Isso pode também sugerir que o catalisador sintetizado pelo método citrato favorece menos essas reações à baixas temperaturas que são potenciais caminhos para desativação do material por deposição de coque.

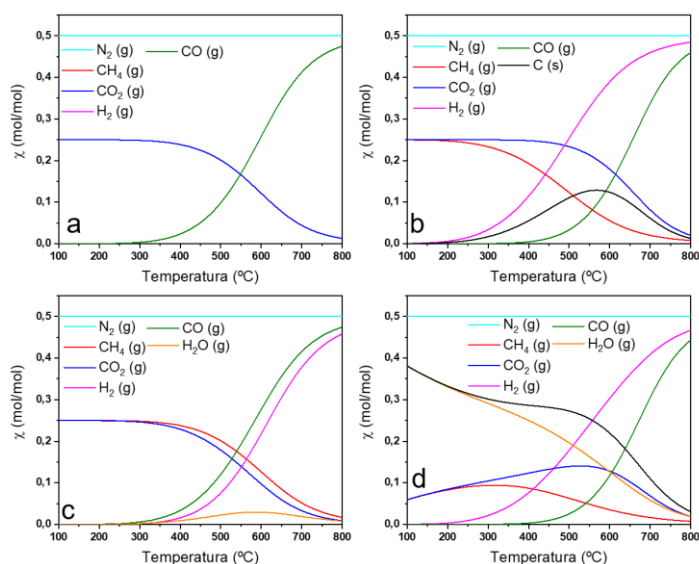
#### Otimização de Energia de Gibbs

Os cálculos de Energia de Gibbs oferecem uma tentativa de melhorar a interpretação da avaliação catalítica (pelo TPSR). Cabe mencionar que embora esse cálculo

desconsidere quaisquer efeitos cinéticos que possam afetar as concentrações – como por exemplo uma reação muito lenta – é possível, compensar isto variando-se a composição do equilíbrio.

A efeito, foram calculadas condições de equilíbrios em que só houvesse CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO (situação -H<sub>2</sub>O-C). Outras três condições de equilíbrio foram calculadas considerando: 1. a formação de H<sub>2</sub>O, visto sua presença na avaliação catalítica (situação +H<sub>2</sub>O-C); 2. A formação de coque C(s), visto o interesse em perceber sua tendência de formação (situação -H<sub>2</sub>O+C) e 3. a formação de ambos, a fim de avaliar o efeito sinérgico (situação +H<sub>2</sub>O+C). A fim de manter a integridade do sistema, em todas as situações foi considerado a presença dos reagentes CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em 25% de proporção e de diluente N<sub>2</sub> a 50 % da concentração molar do sistema.

Esses estados de equilíbrio podem auxiliar a pensar (em que condição) o sistema reacional e o material catalítico tenderão. Isto deve ser avaliado criteriosamente ao percebermos que a tendência de um estado de equilíbrio entre as espécies envolvidas na reforma seca mostra um perfeito balanço de 1:2 entre as espécies como ponto mínimo de energia de Gibbs (Figura 7). Esse resultado pode ocorrer devido à restrição estequiométrica imposta pela função R.



**Figura 7.** Estados de equilíbrio para cálculo teórico em condições -H<sub>2</sub>O-C (a), +H<sub>2</sub>O-C (b), -H<sub>2</sub>O+C (c), +H<sub>2</sub>O+C (d).

É interessante perceber que a presença de outras espécies no equilíbrio, preveem adequadamente uma alteração na proporção H<sub>2</sub>/CO do gás formado, mostrando uma diferença na razão de H<sub>2</sub> e CO não só em cada temperatura, mas também em cada temperatura e condição.

Na condição (b) em que se considera possível que o equilíbrio contenha coque em escala de equilíbrio termodinâmico, o H<sub>2</sub> é produzido a menores temperaturas, o

que contradiz os testes com materiais reais em que todos apresentaram a formação de CO anterior a de H<sub>2</sub>. Isso pode ser explicado a dificuldades cinéticas na formação de coque em materiais do tipo Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> já notado na literatura (5, 6).

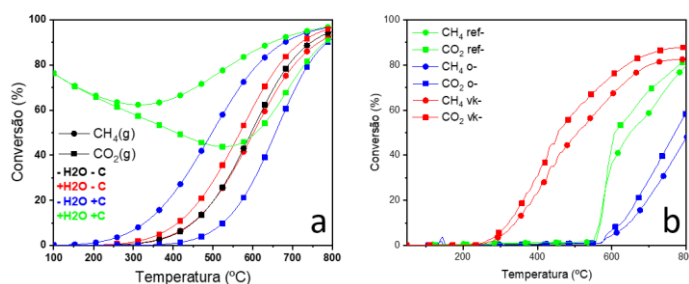
Os perfis obtidos, em termos de forma e inclinação, são mais similares ao perfil (c), indicando que os materiais são efetivos não só em catalisar reações de reforma seca, mas também reações que promovem a formação d'água.

A condição (d) é interessante do ponto de vista termodinâmico, revelando que mesmo à baixas temperaturas a dissociação de metano e dióxido de carbono para formação de coque e água é favorecida. Essa situação foi ignorada, pois não há evidências, conforme as análises feitas nesse e em trabalhos anteriores (1, 2, 5, 6).

Pode-se comparar as simulações com dados de conversão a CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> a fim de avaliar quantitativamente a adequação dos cálculos à situação real (Figura 8).

Nesse caso, é interessante notar que no caso dos materiais o- e ref-LaNiSp, as condições utilizadas não foram suficientes para atingir os limites de conversão no equilíbrio. Não somente isso, mas todos os materiais tenderam a conversões maiores de CO<sub>2</sub>, e indicam um favorecimento em analogia para a condição +H<sub>2</sub>O-C.

Ademais, o material vk-LaNiSp foi extremamente ativo em garantir conversões, superando inclusive a situação de equilíbrio no caso da conversão de CO<sub>2</sub>. Isso pode ser atribuído a uma preferência cinética de reações de adsorção de CO<sub>2</sub>, formando espécies de menor energia livre de formação que suscitem outras condições de equilíbrio.



**Figura 8.** Conversão nos estados de equilíbrio (a) e para os testes com diferentes materiais (b).

É interessante notar também que isso revela a preferência cinética de reações endotérmicas de quimissorção de CO<sub>2</sub> sobre níquel, mesmo competindo com reações exotérmicas referentes a CH<sub>4</sub> (12, 13) sugerindo um favorecimento entrópico da adsorção de CO<sub>2</sub>.

## Conclusões

Precusores catalíticos óxidos mistos foram sintetizados e com sucesso foi possível aplicá-los a reações de reforma do metano. Foi possível caracterizar os precusores catalíticos e avaliá-los em sua atividade catalítica.

Observou-se que a rota de síntese por moagem, além de economizar água é efetiva, dado precursor adequada, em produzir material ativo e seletivo na reação.

Os cálculos termodinâmicos foram adequadamente conduzidos e resultaram em dados que ajudam a elucidar caminhos preferenciais para os materiais sintetizados, especialmente para o material vk-LaNi-Sp que foi mais ativo no experimento conduzido.

Os catalisadores não atingiram condições de equilíbrio, mas isso ser atribuído a limitações cinéticas, mas as curvas e condições aqui apresentadas revelam informações sobre sua cinética e favorecimento de reações, especialmente quanto ao indício de influência entrópica na adsorção de CO<sub>2</sub>.

Cabe ressaltar que, apesar disto, os resultados aqui obtidos estão de acordo com a literatura e do grupo (1, 2, 5, 6), em termos de conversão a temperaturas usuais.

## Agradecimentos

Agradece-se ao CNPq, FAPESB e CAPES pelo financiamento que tornou possível essa pesquisa. Agradece-se ao Labcat (IQ/UFBA) e LAPO (IF/UFBA) pelas análises realizadas em seus laboratórios multiusuário.

## Referências

1. B. C. Da Silva; P. H. C. Bastos; R. B. S. Junior; N. R. Checcha; D. S. Costa; R. Fréty; S. T. Brandão, *Catal. Today*. **2021**, 369, 19-30
2. B. C. Da Silva; P. H. C. Bastos; R. B. S. Junior; N. R. Checcha; R. Fréty; S. T. Brandão, **2020**, 381, 50-64.
3. H. Zhu; H. Chen; M. Zhang; C. Liang; L. Duan, *Cat. Sci. & Tec.*, **2024**, 14, 7, 1712-1729.
4. Y. J. O. Asencios; F. C. F. Marcos; J. M. Assaf; E. M. Assaf, *Braz. J. of Chem. Eng.* **2016**, 33, 627-636.
5. D. Cao; C. Luo; T. Luo; Z. Shi; F. WU; X. Li; Y. Zheng; L. Zhang, *Chem. Eng. Jour.* **2024**, 148701, 148701.
6. G. Escobar Cano; Y. Brinkmann; Z. Zhao; P. A. Kissling; A. Feldhoff, *Crystals*. **2022**, 12, 10, 1346.
7. I. Hussain; A.A. Jalil; S.M. Izan; M.S. Azami; K. Kidam; N. Ainirazali; A. Ripin, *Chem. Eng. Sci.* **2021**, 229, 116015.
8. E. Weltin, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 393-396.
9. D. Domingos, L. M. T. S. Rodrigues, S. T. Brandão, R. Frety, *Comb. Sci. and Tec.* **2014**, 186, 518-528.
10. L. M. Simplício; S. T. Brandão; D. Domingos; F. Bozon-Verduraz; E. A. Sales. *App. Cat. A, Gen.* **2009**, 121-128.
11. S. Boyd; L. Vandenberghe, *Convex Optimization*. Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
12. S. Wang; D. Cao; Y. Li; J. Wang; H. Jiao, *J. Phys. Chem. B*. **2005**, 109, 18956-18963.
13. P. L. Rodríguez-Kessler; A. R. Rodríguez-Domínguez, *J. Phys. Chem. C*. **2015**, 119, 12378-12384.