

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A. C. SIMÕES
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO QUÍMICA BACHARELADO

FÁBIO MARTINS MARQUES FILHO

**ANÁLISE DE PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS ASSISTIDA POR APRENDIZAGEM
DE MÁQUINA: REFORMA SECA DO METANO**

Maceió - AL
2024

FÁBIO MARTINS MARQUES FILHO

**ANÁLISE DE PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS ASSISTIDA POR APRENDIZAGEM
DE MÁQUINA: REFORMA SECA DO METANO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Química da Universidade Federal de
Alagoas, como requisito parcial à obtenção do
título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Pablo Flores
Rodrigues.

Maceió - AL
2024

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 –661

- M357a Marques Filho, Fábio Martins.
 Análise de publicações científicas assistida por aprendizagem de máquina : reforma
 seca do metano / Fábio Martins Marques Filho. - 2024.
 84 f : il.
- Orientador: Pedro Pablo Flores Rodrigues..
Coorientadora: Dhara Beatriz de Amorim Pryston.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química) – Universidade Federal
de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.
- Bibliografia: f. 47-49.
Apêndices: f. 50-84.
1. Reforma seca. 2. Metano. 3. Python (Linguagem de programação de computador).
4. Modelos de linguagem amplos. 5. Regressão linear múltipla. I. Título.

CDU: 54:004

Folha de Aprovação

FÁBIO MARTINS MARQUES FILHO

Análise de Publicações Científicas Assistida por Aprendizagem de Máquina:
Reforma Seca do Metano

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à
banca examinadora do curso de Química
Bacharelado da Universidade Federal de
Alagoas e aprovada em 22 de Janeiro de 2024.



Documento assinado digitalmente
PEDRO PABLO FLOREZ RODRIGUEZ
Data: 14/05/2024 17:12:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

(Orientador(a) - Professor Dr. Pedro Pablo Florez Rodriguez, Universidade Federal de
Alagoas)

Banca examinadora:



Documento assinado digitalmente
ARACELIS JOSE PAMPHILE ADRIAN
Data: 14/05/2024 17:08:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

(Examinador(a) Interno(a) - Profa. Dra. Aracelis J. Pamphile Adrian, Universidade Federal de
Alagoas)



Documento assinado digitalmente
JULIO COSME SANTOS DA SILVA
Data: 14/05/2024 17:33:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

(Examinador(a) Interno(a) - Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva, Universidade Federal de
Alagoas)

RESUMO

O presente trabalho analisa publicações científicas sobre a reforma seca de metano assistida por aprendizagem de máquina, também analisa a linguagem Python como ferramenta para fins científicos. Através da busca avançada em acervos científicos, a catalogação e organização dos resultados, o desenvolvimento de uma aplicação em Python capaz de extrair dados de artigos em formato PDF e realizar uma análise estatística dos mesmos, e um modelo de linguagem amplo, o GPT-3.5, que além de extrair, foi capaz de analisar estes dados que também foram analisados através da regressão linear múltipla. A análise dos resultados encontrados caracteriza a reforma seca de metano como uma área de intensa produção científica e a aplicação de ferramentas de programação nesta, como uma área a ser explorada. A aplicação em Python foi capaz de realizar a função programada, demonstrando que é uma ferramenta que pode ser útil para a produção científica.

Palavras-chave: Reforma seca; Metano; Python; Modelos de Linguagem Amplos; Regressão Linear Múltipla.

ABSTRACT

The present work analyzes scientific publications on dry methane reforming assisted by machine learning, it also analyzes the Python language as a tool for scientific purposes. Through advanced search in scientific collections, cataloging and analyzing the results, developing a Python application capable of extracting data from articles in PDF format and performing a statistical analysis of them, and a large language model, GPT-3.5, which, in addition to extracting, was able to analyze these data, which were also analyzed using multiple linear regression. The analysis of the results found, characterizes the methane dry reform as an area of intense scientific production and the application of programming tools in this, as an area to be explored. The Python application was able to perform the programmed function, demonstrating that it is a tool that can be useful for scientific production.

Keywords: Dry reform. Methane; Python; Large Language Models; Multiple Linear Regression.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Tipos de documentos retornados pela pesquisa.	32
Gráfico 2 - Número de artigos publicados por ano de publicação.	33
Gráfico 3 - Número de artigos publicados por área de publicação.	33
Gráfico 4 - Número de artigos publicados por país.....	34

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Excerto da planilha criada pelo código Python, com as informações extraídas do arquivo através de regex.	37
Quadro 2 - Excerto da planilha criada pelo código Python, com as informações extraídas do arquivo através de um modelo de linguagem amplo.	39
Quadro 3 - Resultado da regressão linear múltipla para duas variáveis independentes.	44
Quadro 4 - Resultado da regressão linear múltipla para uma variável independente.	44
Quadro 5 - Planilha criada pelo código Python, relacionando o número de vezes que as palavras “methane” e “CH4” aparecem em uma página	64
Quadro 6 - Planilha relacionando o número de vezes que as palavras “methane” e “CH4” aparecem em uma página, contados manualmente.....	65
Quadro 7 - Planilha Excel organizando os resultados das pesquisas em acervos científicos...	66
Quadro 8 - Planilha criada pelo código Python, com as informações extraídas do arquivo através de Regex.	70
Quadro 9 - Planilha criada pelo código Python, com as informações extraídas do arquivo através de um modelo de linguagem amplo.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRM	Reforma Seca de Metano (<i>Dry Methane Reforming</i>)
ER	Modelo Eley Rideal
LHHW	Modelo Langmuir Hinshelwood – Hougen Watson
RWGS	Reação Reversa de Deslocamento de Água e Gás (<i>Reverse Water Gas Shift</i>)
CGIs	Imagens Geradas por Computador (<i>Computer Generated Imagery</i>)
IDE	Ambiente de Desenvolvimento Integrado (<i>Integrated Development Environment</i>)
CSV	Valores Separados por Vírgula (<i>Comma-Separated Values</i>)
Regex	Expressão Regular (<i>Regular Expression</i>)
IR	Recuperação de Informação (<i>Information Retrieval</i>)
IE	Extração de Informações (<i>Information Extraction</i>)
IA	Inteligência Artificial
ML	Aprendizagem de Máquina (<i>Machine Learning</i>)
LLMs	Modelos de Linguagem Amplos (<i>Large Language Models</i>)
GPTs	Transformadores Generativos Pré-Treinados (<i>Generative Pre-Trained Transformers</i>)
API	Interface de Programação de Aplicação (<i>Application Programming Interface</i>)
TOPSIS	Técnica de Ordem de Preferência por Semelhança à Solução Ideal (<i>Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution</i>)
WHSV	Velocidade Especial Horária Mássica (<i>Weighted Hourly Space Velocity</i>)
coef	Coeficiente
std err	Erro Padrão (<i>Standard Error</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1-	Catálise.....	11
1.2-	Catálise heterogênea	12
1.3-	Catálise homogênea	12
1.4-	Eletrocatalise.....	13
1.5-	Fotocatálise	14
1.6-	Termocatálise	14
1.7-	Reforma seca de metano	15
1.8-	Mecanismos da reforma seca de metano	16
1.9-	Python	20
1.10-	Inteligência artificial	22
1.11-	Modelos de linguagem amplos	23
2	OBJETIVOS.....	26
2.1-	Objetivos gerais.....	26
2.2-	Objetivos específicos	26
3	METODOLOGIA	27
3.1-	Pesquisa em acervos científicos.....	27
3.2-	Desenvolvimento de uma aplicação em Python	27
3.3-	Aplicação de um modelo de linguagem amplo	30
3.4-	Análise dos resultados por regressão linear	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1-	Análise da pesquisa.....	32
4.2-	Aplicação em Python	35
4.2-	Aplicação de um modelo de linguagem amplo	38
4.3-	Análise dos resultados por regressão linear múltipla	43
5	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
	APÊNDICE A – Códigos.....	50
1-	Código capaz de realizar a contagem de palavras “methane” e “CH4”:	50
2-	Código para extração de dados de artigos:	52
3-	Código para a extração de dados de artigos com a implementação de um modelo de linguagem amplo:.....	57

4-	Código para a análise dos dados por regressão linear múltipla:	63
APÊNDICE B – Planilhas.....		64
1-	Planilha criada por Python	64
2-	Planilha verificação humana	65
3-	Planilha de pesquisas.....	66
4-	Planilha criada pelo código Python Com aplicação de Regex.....	70
5-	Planilha criada por um modelo de linguagem amplo.	81

1 INTRODUÇÃO

1.1- Catálise

Catálise é a aceleração de uma reação química, adicionando um composto, o catalisador, que forma uma reação intermediária que leva à formação dos produtos com menor energia de ativação, e é regenerado ao final do processo (ATKINS; JONES, 2007). Uma reação catalisada segue um caminho reacional diferente da reação não catalisada, um caminho de menor energia de ativação, que pode envolver a formação de mais de um composto intermediário. Assim, propiciam reações impedidas ou desaceleradas por altas energias de ativação. A diferença de energia entre reagentes e produtos, assim como a energia disponível, não são alteradas pelo catalisador, este age apenas diminuindo a diferença de energia entre os reagentes e o estado de transição (SHRIVER; ATKINS, 1998).

O catalisador participa da reação, entretanto é regenerado ao final da reação e, se a reação for rápida para que o catalisador possa ser reciclado rapidamente, este volta ao ciclo reacional, deste modo apenas uma pequena quantidade de catalisador é suficiente para catalisar uma reação envolvendo grandes quantidades (HAGEN, 2015).

O catalisador pode ser descrito pela sua eficiência, expressa pelo número de turnover, que relaciona a velocidade da reação catalisada com a concentração ou a área de superfície do catalisador; pelos ciclos catalíticos, o mecanismo pelo qual ocorre a catálise; e energeticamente, como o catalisador altera o perfil energético da reação (SHRIVER; ATKINS, 1998). Também podem ser classificados geralmente de acordo com seu estado físico, sua natureza química ou a natureza das reações que catalisam. Assim como sua estrutura, área de aplicação ou estado de agregação (HAGEN, 2015). Um catalisador pode ter outras características úteis: pode ser seletivo, favorece a formação de um produto específico dentre os possíveis resultados da reação não catalisada; pode ter um grande tempo de vida, uma pequena quantidade que pode ser regenerada por vários ciclos, ou regenerada por um reagente (SHRIVER; ATKINS, 1998).

A catálise é dividida em dois tipos principais: heterogênea e homogênea, se o catalisador está ou não na mesma fase da reação a ser catalisada. Esses tipos são, também, divididos em três subtipos: eletrocatalise, fotocatalise e termocatálise.

1.2- Catálise heterogênea

Na catálise heterogênea, catalisador, reagentes e produtos estão em fases diferentes. Pode ser líquido/sólido, líquido/gás, sólido/gás e líquido/líquido, onde os tipos mais empregados são líquido/sólido e sólido/gás (ATKINS; JONES, 2007).

Quando um catalisador sólido é empregado, ocorre um ciclo de adsorção, reação, e dessorção na superfície do catalisador. A adsorção é parte essencial da catálise heterogênea, é o processo em que a molécula do reagente se liga ao catalisador, primeiramente como fisissorção, em que a molécula se liga ao substrato por interações fracas, van der Waals, dipolo-dipolo, London e dipolo induzido, para então realizar haver interação entre as nuvens atômicas, a quimissorção, caracterizada por formação de ligações químicas, que são quebradas e reorganizadas, ocorrendo a reação. Finalmente a dessorção, quando o produto é liberado da superfície catalítica regenerando o catalisador. Ao ser regenerado, o catalisador pode estar em um estado desativado, e necessita de um reagente ativador para poder retornar ao estado ativado e ao ciclo reacional (BOWKER, 2016).

Ao desenhar um catalisador sólido para catálise heterogênea, busca-se maximizar o seu potencial catalítico, aumentando o número de sítios ativos, a área onde ocorre a atividade catalítica, para isso os catalisadores sólidos são feitos com a maior área superficial possível, através de materiais porosos (ROTHENBERG, 2017).

1.3- Catálise homogênea

Na catálise homogênea, catalisador, reagentes e produtos estão na mesma fase, o que geralmente significa que estão presentes na mesma solução. Os principais catalisadores aplicados em catálise homogênea, são os complexos metálicos, principalmente os organometálicos, catalisadores ácido-base e enzimas (ATKINS; JONES, 2007).

Em um processo catalítico homogêneo utilizando um complexo metálico podem ocorrer algumas das seguintes etapas: coordenação de ligante e dissociação, a coordenação dos reagentes ao íon metálico catalisador e posterior perda fácil de coordenação; inserção e eliminação, a inserção de um ligante coordenado ao centro metálico à molécula do reagente ou a eliminação, inverso da inserção, o centro metálico recebe um ligante vindo da molécula do reagente; ataque nucleofílico nos ligantes coordenados, a coordenação de um ligante ao íon

metálico, possibilita o ataque de um nucleófilo; oxidação e redução, o centro metálico alterna entre dois estado de oxidação durante o ciclo catalítico de uma oxidação de um substrato orgânico; adição oxidativa e eliminação redutiva, a adição de uma molécula a um complexo, causando a dissociação de uma ligação covalente, seguida da eliminação redutiva (SHRIVER; ATKINS, 1998).

1.4- Eletrocatalise

A eletroquímica é um ramo da química que explora a interação entre forças químicas e elétricas, abrangendo dois processos primários: eletrolítico, que envolve alterações químicas impulsionadas pelo movimento da corrente elétrica, e galvânico ou voltaico, que gera energia elétrica por meio de reações químicas. A separação de carga em sistemas eletroquímicos geralmente leva à transferência de carga, seja de forma homogênea em solução ou de forma heterogênea nas superfícies dos eletrodos, normalmente envolvendo múltiplas meias-reações que ocorrem em eletrodos separados imersos em uma célula. Esses eletrodos são interligados através de transporte iônico em solução e vias elétricas externas. Dependendo da mudança geral de energia livre nos eletrodos, os sistemas eletroquímicos podem liberar energia elétrica, bateria, quando a soma das mudanças de energia livre é negativa ou exigir energia elétrica externa para facilitar as transformações químicas, eletrólise, quando é positiva (BANOTH, KANDULA, KOLLU, 2022).

Os eletrocatalisadores são catalisadores especializados que desempenham um papel crucial nos processos eletroquímicos, operando nas superfícies dos eletrodos ou, às vezes, como o próprio eletrodo. Esses catalisadores, sejam heterogêneos, como eletrodos platinizados, ou homogêneos, facilitam a transferência de elétrons entre o eletrodo e os reagentes. Essencialmente, os eletrocatalisadores diminuem a energia de ativação necessária para as reações eletroquímicas e modificam a voltagem na qual ocorrem as reações de redução e oxidação. Eles permitem a transferência de elétrons entre diferentes espécies químicas, promovendo assim transformações eletroquímicas e reduzindo a tensão necessária. A avaliação de eletrocatalisadores envolve considerar sua estabilidade, seletividade e atividade. A atividade é quantificada medindo a densidade de corrente gerada a uma tensão específica aplicada, que corresponde à taxa de reação, e esta relação é frequentemente descrita pela equação de Tafel. A avaliação da estabilidade concentra-se na capacidade do eletrocatalisador de suportar potenciais de conversão, enquanto a seletividade avalia sua interação com substratos

específicos e a formação dos produtos desejados. A seletividade pode ser quantificada usando o coeficiente de seletividade, que compara a resposta do catalisador ao substrato alvo com a sua resposta às substâncias interferentes (BRETT, BRETT, 1993).

1.5- Fotocatálise

Uma das formas de catalisar uma reação é através da fotocatálise. Fotocatalisadores são capazes de acelerar uma reação química causada pela absorção de luz. Assim como catalisadores comuns, podem catalisar a reação de forma homogênea ou heterogênea. A fotocatálise inclui reações que ocorrem utilizando luz e um semicondutor. A fotocatálise é um fenômeno no qual um par elétron (e^-)/ buraco (h^+) é gerado na exposição de um material semicondutor à luz. Assim, todos os fotocatalisadores são basicamente semicondutores, materiais que possuem o intervalo de banda, A diferença de energia entre a banda de valência (HOMO) e a banda de condução (LUMO), entre 1.5–3.0 eV (AMETA et al., 2018).

Os radicais e os portadores de carga (e^-/h^+) formados são produtos altamente reativos, pouco seletivos, com elevada capacidade de decomposição de compostos quimicamente estáveis, principalmente compostos orgânicos. Em vista disso, essa tecnologia tem sido aplicada no tratamento de efluentes e na esterilização de materiais (MOURA; PICÃO, 2022).

Nos últimos anos, a produção de hidrogênio fotocatalítico atraiu a atenção da comunidade científica porque é uma nova tecnologia sustentável que pode gerar hidrogênio verde a partir de luz visível e ultra violeta próxima, ou seja, energia solar. Se a produção de hidrogênio por fotocatálise for viável, pode-se remover uma ampla gama de poluentes orgânicos da água. No entanto, para ser uma fonte viável de energia e para sua implementação bem-sucedida, a produção de hidrogênio verde a partir de fotocatálise precisa superar importantes barreiras técnicas (ESCOBEDO; DE LASA, 2021).

1.6- Termocatálise

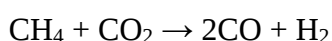
A termoquímica é definida como o ramo da termodinâmica que se concentra nas mudanças que ocorrem durante as reações químicas. incluindo não apenas as reações em que os produtos têm uma composição química diferente dos reagentes iniciais, mas também aquelas reações que resultam em uma transformação física, como vaporização, sublimação ou fusão. A termoquímica não estuda apenas as entalpias de formação de compostos, mas também algumas energias de tipos de reação, como potenciais de ionização, afinidades eletrônicas, potenciais de

oxidação ou redução, energias de dissociação de ligações e energias associadas a processos ácido-base (ATKINS; DE PAULA, 2014).

Os termocatalisadores são uma classe de catalisadores heterogêneos que desempenham um papel fundamental na promoção de reações químicas através do aproveitamento da energia térmica. Estes catalisadores especializados possuem a capacidade única de facilitar transformações químicas em virtude da sua atividade catalítica dependente da temperatura, que é distinta dos catalisadores convencionais que dependem principalmente de interações superficiais e mecanismos de transferência de elétrons. Os termocatalisadores exploram a interação dinâmica entre o calor e a reatividade da superfície, resultando em taxas de reação e seletividade aprimoradas sob condições térmicas controladas (KOSHY et al., 2021).

1.7- Reforma seca de metano

Uma importante aplicação da catalise é na reforma seca de metano (DRM, *Dry Methane Reforming*), um método de captura, utilização e estocagem de dióxido de carbono, CO₂, que, ao contrário da reforma com vapor, não envolve água na reação, assim é chamada de seca. Seu objetivo é a produção de gás de síntese, monóxido de carbono, CO, e Hidrogênio, H₂, também chamado de *syngas*, a partir da reação com hidrocarbonetos, neste caso o metano, CH₄ (WITTICH et al., 2020):



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 247 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Assim, dois gases responsáveis pelo efeito estufa são capturados e convertidos para a produção de uma variedade de produtos químicos valiosos e combustíveis líquidos, o que caracteriza esse processo como química verde. Nos últimos anos, as crescentes preocupações sobre a contribuição dos gases de efeito estufa para o aquecimento global aumentaram o interesse em tais processos (WITTICH et al., 2020).

Há desafios para a implementação em grande escala da reforma seca, a deposição de carbono, como grafite, bloqueando o catalisador, a alta demanda de energia, visto que o processo é altamente endotérmico e necessita de altas temperaturas, e a razão H₂:CO de produção abaixo do esperado. A produção científica na área visa a implementação de

tecnologias para enfrentar esses desafios, desenvolvendo uma abordagem de integração de processos para a otimização da produção em escala industrial (FAN; ABDULLAH, 2009).

1.8- Mecanismos da reforma seca de metano

As características termodinâmicas e de equilíbrio da reforma seca de metano são semelhantes às observadas na, amplamente utilizada, reforma a vapor do metano. A elucidação do mecanismo de reação que rege a reforma seca de metano tem sido objeto de extensa pesquisa, resultando na proposta de diversos mecanismos de reação.

Dois pontos de vista principais surgiram em relação ao mecanismo de reforma do dióxido de carbono com metano. O consenso predominante é que a etapa inicial envolve a adsorção, ativação e dissociação do metano na superfície de um catalisador metálico reduzido. No entanto, permanece um debate significativo sobre se o dióxido de carbono também sofre dissociação na superfície do catalisador (ZI-FENG et al., 2005).

Outro dentre os mecanismos propostos para DRM é o mecanismo redox, em que a ativação do metano e do dióxido de carbono ocorre de forma independente. Neste mecanismo, o metano é inicialmente adsorvido na superfície do catalisador, onde é ativado por átomos metálicos. Este metano ativado reage posteriormente com os átomos de oxigênio da superfície para produzir CO e H₂. Esses produtos de reação, CO e H₂, podem interagir ainda mais com o dióxido de carbono, produzindo CO e metano adicionais. Além disso, o carbono depositado na superfície do catalisador pode ser oxidado pelos átomos de oxigênio da superfície para formar CO₂, que pode então reagir com H₂ para gerar água e CO (SIMONOV et al., 2017).

Dentro do domínio dos vários modelos mecanicistas, três modelos são normalmente usados: o modelo *Power Law*, o modelo Eley Rideal (ER) e o modelo Langmuir Hinshelwood – Hougen Watson (LHHW). Dentre estes, o LHHW é a escolha preeminente devido à conformidade com técnicas experimentais, fornecendo a confirmação das etapas mecanísticas propostas. Kathiraser et al. Fizeram um resumo desses principais modelos:

O modelo *Power Law*, uma representação fundamental das taxas cinéticas nas reações DRM, expressa a taxa (r) em função das concentrações dos reagentes, envolvendo metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) com expoentes determinados empiricamente (m e n):

$$r = k[P_{CH_4}]^m[P_{CO_2}]^n$$

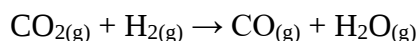
Embora este modelo ofereça simplicidade e facilidade na estimativa de parâmetros, ele é, inerentemente, insuficiente para explicar a intrincada cinética que ocorre nas superfícies do catalisador em um amplo espectro de condições. No entanto, serve como uma ferramenta muito útil para aproximações iniciais, facilitando outros esforços de modelagem mais sofisticados.

Por outro lado, o modelo ER postula a adsorção associativa de um reagente na superfície do catalisador em equilíbrio de adsorção. A etapa determinante da taxa neste modelo depende da reação entre as espécies adsorvidas e o reagente correspondente da fase gasosa, produzindo em última análise os produtos desejados. É importante ressaltar que este modelo apresenta dois cenários potenciais, ER I e ER II, onde o CO_2 gasoso reage com o CH_4 adsorvido ou o CH_4 gasoso reage com o CO_2 adsorvido, enfatizando ainda mais a complexidade das reações DRM.

No entanto, é o modelo LHHW que ganhou destaque na decifração dos mecanismos DRM. Este modelo postula que uma única etapa de reação serve como processo lento e determinante da taxa, enquanto as etapas restantes permanecem em equilíbrio termodinâmico. Os modelos cinéticos baseados em LHHW normalmente emanam de mecanismos que envolvem a adsorção dissociativa de CH_4 e CO_2 , sucedidos pelas reações de superfície determinantes da taxa que levam à formação dos produtos finais, hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Este modelo encapsula com sucesso as intrincadas reações superficiais e equilíbrio termodinâmico envolvido nas reações DRM.

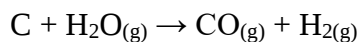
As etapas essenciais nas reações DRM abrangem a dissociação ou ativação de CH_4 e CO_2 , a adsorção de espécies elementares e intermediárias de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) em sítios ativos catalíticos, a formação de espécies de produtos através de reações de superfície e a subsequente dessorção de espécies de produtos como CO , H_2 e H_2O (KATHIRASER et al., 2015). É importante notar que a identidade da etapa determinante da taxa tem sido objeto de debate entre os pesquisadores, com vários candidatos propostos. Alguns afirmam que tanto a dissociação do CH_4 , quanto do CO_2 servem como etapas determinantes da taxa, enquanto outros afirmam que é a reação superficial entre as espécies CH_x^* e O^* , a oxidação do carbono ou a decomposição do CH_xO que dita a cinética geral. Também foi demonstrado que as variações de temperatura influenciam a etapa determinante da taxa, com a dissociação do CH_4 dominando em baixas temperaturas e a reação entre CO_2 e CH_x prevalecendo em temperaturas mais altas (HUSSIEN, 2022).

As várias reações paralelas influenciam significativamente a eficiência e a composição do produto e devem ser levadas em conta no mecanismo de reação. Uma reação colateral notável que ocorre simultaneamente com o DRM é a reação reversa de deslocamento de água e gás (RWGS, *Reverse Water Gas Shift*), representada pela Equação:



$$\Delta H^\circ_{298} = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A reação RWGS consome CO_2 e H_2 , afetando o equilíbrio da reação DRM, o que pode levar a diversas consequências indesejáveis. Primeiramente, a presença de umidade pode estimular a sinterização ou desativação do catalisador, prejudicando o seu desempenho. Além disso, a reação RWGS aumenta a conversão de CO_2 , resultando na produção indesejável de monóxido de carbono (CO) em detrimento dos produtos desejados, levando finalmente a um gás de síntese com uma relação H_2/CO desfavorável abaixo de 1, reduzindo a atividade do catalisador e sua vida útil, diminuindo a eficiência geral do processo DRM (HUSSIEN, 2022). Além disso, O vapor produzido permite que a reação de gaseificação de vapor/carbono ocorra (KATHIRASER et al., 2015):



$$\Delta H^\circ_{298} = 131 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Para mitigar o impacto negativo da reação RWGS, uma abordagem é empregar um catalisador com baixa atividade para esta reação secundária. Por exemplo, catalisadores à base de níquel, que suprimem de forma eficaz a reação (XU, 2019).

A deposição de carbono é outro problema crítico associado ao DRM, originado do craqueamento do metano:



$$\Delta H^\circ_{298} = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

E a reação de Boudouard:



$$\Delta H^{\circ}_{298} = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Estas reações secundárias levam à formação de carbono, coque, na superfície do catalisador, que, se não for resolvido, pode desativar o catalisador e levar ao bloqueio do reator. Para neutralizar a deposição de carbono, a reação reversa de Boudouard pode ser empregada para consumir o carbono formado. A uma temperatura de reação de 700 graus Celsius, a conversão para a reação DRM supera a das reações secundárias, indicando que os processos de reforma seca que mantêm uma razão CO_2/CH_4 próxima de 1 a essa temperatura são aconselhados para mitigar reações paralelas (KATHIRASER et al., 2015).

A conversão de metano em gás de síntese através da reforma seca depende da intervenção de catalisadores, ou seja, é um fenômeno, exclusivamente, induzido por catalise. Os esforços científicos contemporâneos têm-se concentrado no desenvolvimento de catalisadores para DRM econômicos e de fácil obtenção, que possuem a capacidade de maximizar a produção de syngas. Esta busca é um ponto focal proeminente em atividades recentes de pesquisa e desenvolvimento.

A eficácia dos catalisadores em facilitar a reforma a seco do metano depende de uma série de fatores. Estes abrangem a seleção de um metal ativo, que abrange considerações como espécie, redutibilidade e tamanho de partícula (WITTICH et al., 2020). Além disso, a escolha do material de suporte torna-se crucial, incorporando fatores como a natureza do suporte, a sua área superficial, acidez, basicidade e capacidade de armazenamento de oxigênio. Igualmente importante é a interação e sinergia entre o metal ativo e o suporte (ABDULRASHEED et al., 2019).

O desenvolvimento de catalisadores para DRM concentra-se nas propriedades inerentes dos componentes do catalisador e na compreensão de suas interações complexas. As pesquisas na área exploram várias configurações, morfologias e topologias de catalisadores para estudar como essas interações afetam atributos cruciais do catalisador, como dispersão de metal ativo, basicidade, propriedades redox, mobilidade de oxigênio, tamanho de partícula, distribuição de tamanho, redutibilidade e limitações de transferência de massa (ABDULRASHEED et al., 2019).

Os principais catalisadores podem ser agrupados em duas categorias: metais nobres (Ródio, Rutênio, Platina, Irídio, Paládio) e metais básicos (Níquel, Cobalto). Metais nobres apresentam bom desempenho e estabilidade em altas temperaturas, mas com pouca viabilidade econômica para aplicações em larga escala devido ao seu custo (ABDULRASHEED et al., 2019). Para aumentar a atividade dos catalisadores à base de níquel e cobalto, os pesquisadores consideraram aditivos de metais nobres e catalisadores bimetálicos de Ni-Co, visando melhorar o desempenho, a estabilidade e diminuir a deposição de coque (WITTICH et al., 2020).

1.9- Python

A programação é o processo criativo e sistemático de desenvolver software por meio da escrita, teste e manutenção de programas de computador para executar tarefas específicas ou resolver problemas. O programador desenvolve um algoritmo, uma sequência ordenada de passos ou instruções lógicas que descrevem como resolver um problema específico ou realizar uma tarefa, que é expresso em uma linguagem de programação específica, que permite a comunicação entre o programador e o sistema computacional, na forma de um código, a tradução do algoritmo para uma sequência de comandos que o computador pode entender e executar usando regras sintáticas e semânticas da linguagem escolhida.

Python é uma linguagem de programação de alto nível, propósito geral, interpretada por script e imperativa. Sua filosofia de design enfatiza a legibilidade do código com o uso de recuo significativo, permite a fácil leitura do código e exige poucas linhas de código se comparado ao mesmo programa em outras linguagens. Devido às suas características, ela é utilizada, principalmente, para processamento de textos, dados científicos e criação de CGIs (*computer generated imagery*) para páginas dinâmicas para a web (PYTHON, 2004).

Plataformas distribuidoras da linguagem, como a plataforma Anaconda, são ferramentas que visam simplificar o gerenciamento e a implantação de pacotes. A distribuição inclui pacotes de ciência de dados adequados para Windows, Linux e macOS (ANACONDA DOCUMENTATION, 2022). Além disso, conta com aplicações como o Spyder, um ambiente de desenvolvimento integrado (IDE, *integrated development enviroment*) para programação científica. O Spyder se integra a vários pacotes, ou bibliotecas, proeminentes na pilha científica do Python, incluindo NumPy, SciPy, Matplotlib, pandas, IPython, SymPy e Cython, bem como outros softwares de código aberto (OVERVIEW, 2022). Bibliotecas são coleções de código

pré-escrito que os usuários podem usar para otimizar tarefas, entre elas estão as bibliotecas PyPDF2, re e pandas, utilizadas neste presente trabalho.

PyPDF2 é capaz de dividir, mesclar, cortar e transformar as páginas de arquivos PDF, assim como pode recuperar texto e metadados dos arquivos (PROJECT DESCRIPTION, 2022).

pandas é escrita para manipulação e análise de dados, em particular, oferece estruturas de dados e operações para manipulação de tabelas numéricas e séries temporais. Assim é usualmente aplicada para importar dados de vários formatos de arquivo, como CSV (*Comma-separated values*), JSON, Parquet, tabelas ou consultas de banco de dados SQL e Microsoft Excel (ABOUT PANDAS, 2022).

re é uma biblioteca para operações com expressões regulares (regex, *regular expression*), que são uma forma de descrever um padrão que especifica um conjunto de cadeia de caracteres, ou “*string*”, que corresponde a ele, através de um código que pode ser interpretado por uma linguagem de programação. Muitas vezes esses padrões são aplicados em algoritmos de pesquisa de “*strings*” para operações para localizar ou alterar um segmento de texto ou para validação de entrada (HUNT, 2019).

Regex é uma linguagem versátil usada para especificar padrões de pesquisa de texto em várias linguagens de computador, processadores de texto e ferramentas de processamento de texto, como ferramentas Unix como grep ou Emacs. Formalmente, uma expressão regular serve como notação algébrica para definir conjuntos de *strings*. É particularmente valioso em pesquisas de texto quando existe um padrão específico a ser localizado dentro de um corpus de textos. Uma função de pesquisa de expressão regular vasculha o corpus, identificando e retornando todas as instâncias que correspondem ao padrão especificado. O corpus pode ser um documento único ou uma coleção de documentos. É importante observar que as expressões regulares vêm em diversas variantes, sendo as expressões regulares estendidas um tipo comum. Diferentes analisadores de expressões regulares podem reconhecer subconjuntos dessas expressões ou tratá-las de maneira um pouco diferente (JURAFSKY; MARTIN, 2019).

Com o crescimento exponencial da quantidade de informações disponíveis na era digital, a recuperação e a extração de informações tornaram-se áreas cruciais da programação, que se dedicam a coletar dados de fontes variadas e torná-los acessíveis e compreensíveis para os sistemas computacionais.

A recuperação de informação (IR, *Information retrieval*), em programação, se refere ao processo computacional de obter informações através de pesquisa em um documento, texto, imagem ou áudio, pesquisa de documentos em si e também bancos de dados e pesquisa de metadados que descrevem dados. Sua principal aplicação é para lidar com grandes volumes de informação, muitas universidades, corporações e bibliotecas usam sistemas de IR para fornecer acesso a livros, periódicos e outros documentos (FRAKES. 1992).

A extração de informação (IE, *Information extraction*) complementa a IR, como um conjunto de métodos capazes de extrair informações não-estruturadas de textos em linguagem humana, e apresentá-las de forma estruturada, como em tabelas, gráficos, etc. através de pesquisas precisas por palavras-chaves em posições particulares ou em relações gramaticais específicas, adequadas para casos em que a mesma consulta deve ser usada várias vezes (MILWARD, THOMAS. 2000).

1.10- Inteligência artificial

A Inteligência Artificial (IA) representa a personificação da inteligência em máquinas ou software, distinta da inteligência inata observada em humanos e animais. O campo da IA, situado dentro da ciência da computação, inspira-se na ciência cognitiva/psicologia, filosofia, linguística e matemática. O objetivo geral da IA é desenvolver sistemas que possam demonstrar inteligência emulando abordagens de resolução de problemas semelhantes às humanas ou utilizando técnicas especializadas adequadas para processamento de computador (KURFESS, 2003).

A IA abrange uma ampla gama de recursos, incluindo raciocínio, aprendizado, solução de problemas e a capacidade de articular as etapas realizadas para chegar a uma solução. Um componente crucial da maioria dos sistemas de IA é sua capacidade de lidar efetivamente com o conhecimento. Isso envolve adquirir conhecimento de especialistas ou dados obtidos por meio de sensores e outros sistemas de computador, processar o conhecimento usando métodos de raciocínio sólidos, selecionar ações ou soluções apropriadas para um determinado problema e executar essas ações dentro da representação interna do sistema ou do mundo real (KURFESS, 2003).

Historicamente, a gênese da inteligência artificial é comumente rastreada até um *workshop* realizado em Dartmouth em 1956 (KURFESS, 2003). Desde então, a IA experimentou um aumento notável nos avanços, em grande parte atribuíveis ao aumento da

aplicação do método científico na experimentação e à comparação sistemática de várias abordagens. O progresso recente na compreensão dos fundamentos teóricos da inteligência foi complementado por melhorias significativas nas capacidades dos sistemas reais de IA (RUSSELL; NORVIG, 2021). Além disso, a IA tornou-se mais integradora, estabelecendo conexões significativas com outras disciplinas para alimentar ainda mais sua evolução.

Um aspecto crítico da IA é o *Machine Learning* (ML), ou aprendizado de máquina, um subcampo dedicado ao estudo de programas que podem melhorar de forma autônoma seu desempenho em tarefas específicas. O aprendizado de máquina tem sido parte integrante da IA desde o início. Existem vários tipos de abordagens de aprendizado de máquina, incluindo aprendizado não supervisionado, que descobre padrões e previsões em dados sem orientação explícita; aprendizado supervisionado, onde o programa depende de dados de entrada rotulados para aprender modelos preditivos ou funções numéricas; aprendizado por reforço, onde o agente recebe recompensas por ações favoráveis e penalidades por ações indesejáveis, levando ao desenvolvimento de respostas "boas"; transferência de aprendizagem, que aplica o conhecimento adquirido de um problema para enfrentar novos desafios; e aprendizado profundo, que utiliza redes neurais artificiais para várias tarefas de aprendizado (RUSSELL; NORVIG, 2021).

1.11- Modelos de linguagem amplos

Os modelos de linguagem servem como um meio para determinar a probabilidade associada a uma frase ou qualquer sequência de palavras, bem como para prever palavras futuras com base em seus antecedentes. Esses modelos aproveitam corpora textuais, muitas vezes abrangendo um ou vários idiomas, nos quais foram treinados, permitindo assim a geração de estimativas de probabilidade para sequências de palavras (JURAFSKY; MARTIN, 2019). A utilidade dos modelos de linguagem abrange um espectro diversificado de aplicações, abrangendo o reconhecimento de fala, onde desempenham um papel fundamental na redução da geração de sequências de palavras improváveis ou sem sentido. Além disso, esses modelos encontram aplicação em tradução automática, geração de linguagem natural, reconhecimento óptico de caracteres, reconhecimento de caligrafia, indução gramatical, recuperação de informações e uma infinidade de outras tarefas. O campo da modelagem de linguagem evolui rapidamente nos últimos anos, com modelos de linguagem amplos substituindo os modelos

baseados em redes neurais recorrentes, anteriormente dominantes, que suplantaram os paradigmas estatísticos anteriores exemplificado pelo modelo de linguagem palavra n-gram.

Modelos de linguagem amplos (LLMs, *Large Language Models*) surgiram como entidades transformadoras no campo do processamento de linguagem natural. Estes modelos devem as suas dimensões à capacidade dos aceleradores de IA, que permitem o processamento de grandes quantidades de dados de texto, principalmente retirados da Internet. Essas redes neurais artificiais, compreendendo dezenas de milhões a bilhões de parâmetros, passam por um pré-treinamento por meio de paradigmas de aprendizagem autossupervisionados e semissupervisionados.

Os LLMs são criados principalmente para imitar os padrões de escrita humanos, porém têm o potencial de superar o desempenho humano em muitas áreas, por duas razões fundamentais. Em primeiro lugar, passam por formação em uma corpora de texto muito mais extensa do que qualquer humano possa ter acesso, o que proporciona um acesso a informações para memorizar e potencialmente sintetizar. Além disso, recebem frequentemente formação complementar através de aprendizagem por reforço antes da implantação, transmitindo a capacidade de gerar respostas consideradas úteis pelos humanos, sem necessitar de demonstrações explícitas de tal comportamento. Assim humanos podem ensinar esses modelos a realizar certas tarefas simples com mais precisão do que outros humanos realizariam (BOWMAN. 2023).

a arquitetura *Transformer*, ou transformador, ao contrário de seus antecessores que dependem de redes neurais recorrentes alinhadas por sequência ou convoluções, aproveita exclusivamente mecanismos de atenção, um mecanismo que imita a atenção cognitiva que calcula pesos "suaves" para cada palavra, mais precisamente para sua incorporação, para estabelecer dependências globais entre entrada e saída. O potencial inato dos transformadores para paralelização e sua capacidade de alcançar qualidade de tradução de última geração em apenas doze horas de treinamento em uma configuração modesta de oito GPUs P100 estão entre seus atributos notáveis (VASWANI et al., 2017). Esta arquitetura é agora usada não apenas no processamento de linguagem natural e visão computacional, mas também no processamento de áudio e multimodal. Também levou ao desenvolvimento de sistemas pré-treinados, como transformadores generativos pré-treinados (GPTs, *Generative pre-trained transformers*).

GPT, desenvolvido pela OpenAI, é um modelo versátil de aprendizado de máquina que emprega métodos de aprendizado não supervisionados e supervisionados para compreender e gerar linguagem semelhante à humana. Esta tecnologia é apresentada no API (*application programming interface*, Interface de Programação de Aplicação) text-davinci-003 e ChatGPT, que são construídos sobre a arquitetura GPT-3. Um API é uma interface que permite a comunicação entre diferentes softwares, enviando solicitações para um servidor ou serviço externo e recebendo respostas. Esses modelos possuem a notável capacidade de produzir texto que se assemelha muito à linguagem humana natural. Consequentemente, eles encontram aplicação prática em uma série de tarefas de processamento de linguagem natural, incluindo tradução de idiomas, resumo e resposta a perguntas (LUND; WANG, 2023).

2 OBJETIVOS

2.1- Objetivos gerais

Desenvolver uma ferramenta computacional baseada em Python para a coleta de dados oriundos de artigos científicos, com a finalidade de prever tendências para a reação de reforma seca do metano.

2.2- Objetivos específicos

Realizar uma pesquisa utilizando as ferramentas avançadas de busca, identificando os melhores resultados e organizando-os em uma planilha.

Analisar os artigos encontrados em busca de informações úteis ao estudo da aplicação de aprendizagem de máquina para a reforma seca de metano.

Criar um código capaz de ler os documentos em formato PDF desses artigos, extrair informações pré-definidas e organizar os resultados em uma planilha.

Planejar e desenvolver novas propostas para a reforma seca do metano.

3 METODOLOGIA

3.1- Pesquisa em acervos científicos

A partir do dia 23 de abril de 2022, foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre reforma seca, com aplicação de machine learning, usando a linguagem de programação Python e de catalisador de níquel, em plataformas de acervos de pesquisa. Primeiramente na plataforma periódicos capes, onde pesquisou-se o termo, em inglês, *dry reforming*, combinando-o com os termos *machine learning*, *python* e *nickel*, utilizando-se da busca avançada para refinar os resultados através de ferramentas como os operadores booleanos, por exemplo: *dry reforming AND machine learning*; *dry reforming AND python*; *dry reforming AND (machine learning OR python)*; a busca em campos específicos do texto, título, assunto ou qualquer campo, e aspas para busca exata de termos compostos, nos casos de “*dry reforming*” e “*machine learning*”. Combinando essas ferramentas entre si, para chegar em resultados de busca em torno de 250. Cada resultado foi catalogado em uma planilha registrando a data em que foi feita, o acervo de pesquisa, a combinação de palavras-chave e operadores booleanos, o campo do texto, e o número de resultados, em anexo.

Uma vez organizados, foi selecionado o conjunto de palavras-chave que resultava em resultados próximos de 250 artigos, sendo este, *dry reforming AND (machine learning OR python) AND (nickel OR Ni)*. Repetiu-se a pesquisa, utilizando a combinação encontrada, em outros acervos, Scopus, Web Of Science, ScienceDirect, APS physics, ACS Publications, ASP – EBSCO, OECD iLibrary, Direct CABI, OXFORD Journals, Nature, IEEE Xplore, PNAS, SpringerLink, Wiley Online Library, Google Scholar. As pesquisas que retornaram um número manejável de artigos foram salvas no Endnote, um gerenciador de bibliografias, para posteriormente ser feita a leitura e compartilhamento dos resumos para saber se os artigos contêm informações úteis à pesquisa.

Os artigos analisados que continham informações úteis foram organizados em outra planilha com registro de informações como o DOI; autor(es); objetivo; reação; se usa ML ou python, e para que; o catalisador; a pressão aplicada e a razão de saída CO₂/H₂.

3.2- Desenvolvimento de uma aplicação em Python

Primeiramente, foi desenvolvido um código teste em Python, na aplicação Spyder da distribuição Anaconda, composto por dois outros códigos disponibilizados na internet. O

primeiro tratava-se de uma aplicação capaz de abrir e extrair informações de um documento PDF. O segundo, um código capaz de criar uma planilha Excel a partir de dados estocados em uma estrutura de dados, mais precisamente um dicionário onde as chaves são os títulos das colunas da planilha, e listas, associadas às chaves, referentes às colunas da planilha.

Esses códigos foram unidos em um único programa, fazendo-se as alterações necessárias para o propósito deste trabalho, implementando-se uma combinação de um laço “*for*” e uma estrutura condicional “*if*” para adicionar às listas associadas às chaves do dicionário referentes à página, contagem de metano e contagem de CH₄, o número da página, a quantidade de vezes que a palavra “*methane*” e a quantidade de vezes que a palavra “CH₄” apareciam naquela página, respectivamente.

A partir desse código inicial foi desenvolvido um segundo código para a extração de alguns dados de vários artigos em formato PDF para uma planilha Excel. Implementou-se novamente um laço “*for*”, dessa vez para a leitura de um grupo de 10 artigos sobre reforma seca e níquel em formato PDF armazenados em uma determinada pasta.

Dentro do laço “*for*”, o texto de cada arquivo é dividido em seções, usando a função “*search*” da biblioteca *re*, capaz de realizar reconhecimento de padrões para identificar o início das seções de interesse do texto, metodologia, resultados e discussões, conclusão e referências, e adicionar o texto entre o início de uma seção e o final da seguinte a uma variável a ser analisada novamente com outras funções “*search*”. Além disso, dos metadados do arquivo, são extraídas informações sobre o título, o nome do autor e as palavras chaves.

No texto da metodologia é realizada a busca por padrões que correspondam à alguns tipos de reatores, como as palavras “*fixed bed*”, “*batch*”, “*flow*”, e outras podendo haver uma separação de até três outras palavras de “*reactor*”. A sequência de caracteres que corresponde ao padrão, retornada pela função, é adicionada a uma lista.

Em seguida o texto da metodologia é dividido em sentenças através da função “*split*” nas sequências de caracteres “. ” ou “.\\n” para que cada sentença possa ser analisada individualmente dentro de outro laço “*for*” onde são testadas cinco condicionais através de estruturas “*if*”.

Se existem sequências de caracteres que correspondam ao padrão de catalisadores, uma letra maiúscula seguida ou não por uma letra minúscula, um símbolo atômico, esse grupo podendo ou não ser seguido por um ou mais grupos iguais, outros símbolos atômicos, ou números, separados ou não por uma barra ou hífen, no caso de catalisadores suportados ou bimetálicos, e com uma proximidade de até nove outras palavras de “*catalyst*” ou “*catalysts*”. A sequência, ou sequências, de caracteres que corresponde ao padrão, retornada pela função, é adicionada a uma lista.

Se existem padrões que correspondam a temperatura, uma sequência de um a três números seguidos de unidades de temperatura, podendo ser “ K “, kelvins, ou “ °C “, graus celsius. Ou pressão, se a sequência de números é seguida de unidades de pressão, “ atm “, atmosferas, ou “ Pa “, pascal, ou ainda “*atmospheric pressure*”, caso a reação seja realizada em pressão atmosférica.

Se há padrões que correspondem a massa de catalisador empregada, uma sequência de um a três números seguidos de unidades de massa, “ mg ” ou “ g ” com uma proximidade de até nove outras palavras de “*catalyst*”.

E se há padrões que correspondem ao fluxo de gases, a palavra “*flow*” podendo haver uma separação de até duas outras palavras de “*rate*”, com uma proximidade de até quatro outras palavras de uma sequência de até três números seguida de unidades, “cm³” ou “mL”, podendo ou não haver uma barra ou espaço e “min”, podendo ser seguido por “-1”.

Cada sentença que possui sequências de caracteres que corresponde aos padrões acima são adicionadas a uma lista a ser compilada como uma coluna da planilha.

Similarmente o texto dos resultados e discussões é dividido em sentenças que são analisadas através de estruturas “*if*” em busca de padrões que correspondam a informações sobre a conversão e rendimento.

No caso da conversão é realizada a busca por um produto ou reagente da reforma seca, “*methane*”, “*carbon dioxide*”, “CO 2”, “CH 4” ou “H 2”, até seis palavras antes de “*conversion*”, por sua vez até dez palavras antes de um ou mais valores percentuais, nessa ordem ou nas ordens conversão, produto ou reagente, percentual e conversão, percentual, produto ou reagente.

Similarmente é feita a busca por valores de rendimento, um produto ou reagente da reforma seca, até seis palavras antes de “*yield*”, “*yields*” ou “*yielded*”, por sua vez até dez palavras antes de um ou mais valores percentuais, podendo ocorrer, também, em ordens diferentes.

Novamente, cada sentença que possui sequências de caracteres que corresponde aos padrões acima são adicionadas a uma lista a ser compilada como uma coluna da planilha.

Por uma questão de completude e para garantir a recuperação de ao menos uma instância da informação desejada apresentada de uma forma concisa, as buscas por temperatura, conversão e rendimento também são realizadas na conclusão.

Com as informações recuperadas do texto estocadas em listas, o arquivo excel é criado utilizando-se a biblioteca pandas. Fora do laço “*for*”, a função “*ExcelWriter*” cria o arquivo e dentro do laço, a função “*concat*” cria um *dataframe*, um quadro de dados, associando cada lista a uma coluna, e a função “*to_excel*” cria uma planilha com os dados do *dataframe* para cada um dos artigos analisados.

Esse código foi aplicado nos dez artigos mais recentes contendo “*dry reforming*” e “*nickel*” no título, retornados pela busca na plataforma periódicos capes realizada no dia 28 de novembro de 2022.

3.3- Aplicação de um modelo de linguagem amplo

Alterou-se novamente esse código para analisar os artigos usando o modelo de linguagem GPT-3.5, aproveitando a estrutura do código que extrai informações dos metadados e identifica secções de interesse do texto, metodologia, resultados e discussões e conclusão, e as guarda em variáveis. Implementando neste código o API text-davinci, foi possível enviar um prompt, uma solicitação, para ser analisado pelo modelo GPT-3.5. um grupo de 30 artigos sobre reforma seca e níquel foi analisado.

"What are the informations on reactor, reactor material, catalyst performance temperature, catalyst, catalyst mass, catalyst performance time, pressure of the drm reaction on this text:" + metodologia[-10000:] + *"return as answer ONLY a Python dictionary"* foi o prompt para que o modelo analisasse a metodologia, e *"What are the informations on products obtained, H2/CO ratio, conversion of CH4 and CO2 and the yield of the DRM reaction on this text:"* +

`rstd_disc[-10000:] + "return as answer ONLY a Python dictionary"` foi o prompt para que o modelo analisasse os resultados e discussões.

Devido à limitação do API de 4000 tokens, uma unidade de texto equivalente a, aproximadamente, 4 caracteres, é passado como prompt apenas os últimos 1000 caracteres da secção de texto em questão.

Também é solicitado ao modelo, que retorne a resposta formatada como um dicionário da linguagem Python, de forma que a informação seja retornada de forma concisa e estruturada, pronta para gerar uma planilha. O modelo retorna uma “*string*” contendo o dicionário como resposta, então, antes de gerar a planilha, os dois textos retornados, são convertidos à estrutura dicionário e unidos através das funções “*eval()*” e “*update()*”, respectivamente, para serem convertidos a um “*dataframe*” para que enfim seja gerada a planilha.

Ao final do código, a planilha criada é convertida a um arquivo do tipo CSV, um arquivo de texto simples que armazena informações de planilhas e tabelas, que pode ser enviado como prompt, solicitando ao modelo que analise os dados obtidos.

3.4- Análise dos resultados por regressão linear

Dos dados obtidos foram selecionados os numéricos: temperatura de desempenho do catalisador, tempo de desempenho do catalisador e razão H_2/CO , para serem analisados a partir da regressão linear múltipla.

Foi desenvolvido um código em Python, utilizando bibliotecas com aplicações matemáticas, `statsmodels.api` e `sklearn.linear_model`, que abre o arquivo CSV, com apenas os dados numéricos obtidos pelo modelo de linguagem amplo, realiza a análise da variável dependente, razão H_2/CO , com relação às variáveis independentes, temperatura de desempenho do catalisador e tempo de desempenho do catalisador. Do resultado obtido, foi escolhida a variável com o menor valor de p , para ser analisada novamente.

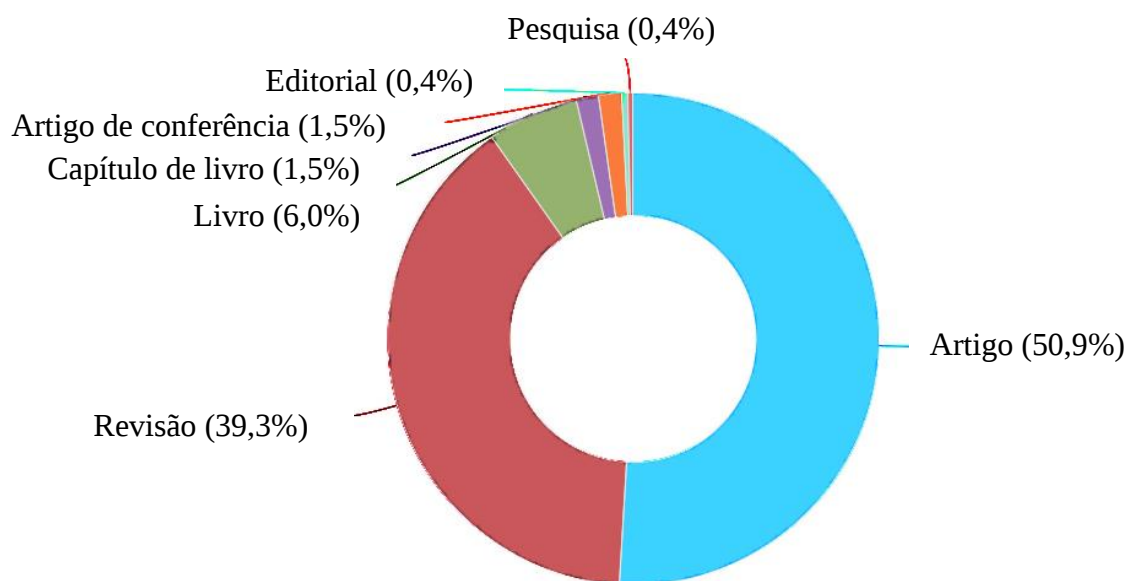
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Análise da pesquisa

A partir do número de artigos retornados nas pesquisas, pode-se observar que as melhores combinações de palavras-chave e operadores booleanos foram: “*dry reforming and machine learning and Python or nickel*” e “*dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)*”, que retornaram um número manejável de artigos na maioria dos acervos utilizados.

A pesquisa pela combinação de palavras-chave: “*dry reforming and machine learning and python or nickel*”, todas elas podendo estar em qualquer lugar do arquivo, retornou, na base de dados SCOPUS, 237 resultados, os quais estão divididos principalmente entre artigos, 49,4%, e revisões bibliográficas, 40,1%, respectivamente, como pode ser observado no gráfico 1. O que demonstra que essa é uma área com intensa produção científica.

Gráfico 1 - Tipos de documentos retornados pela pesquisa.

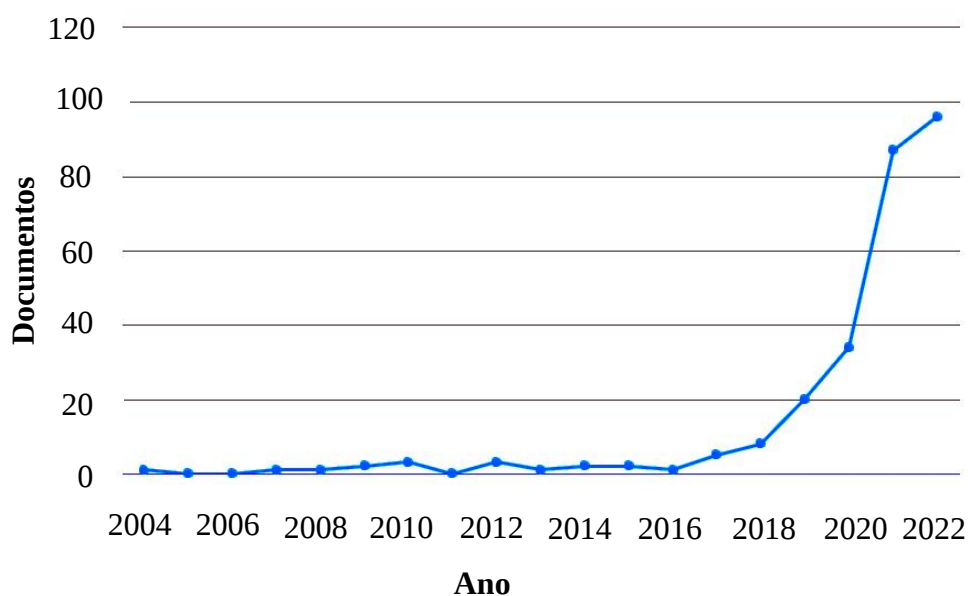


Fonte: Scopus, 2022

A análise em relação aos anos de publicação desses documentos, gráfico 2, demonstra um interesse crescente na reforma seca de metano e na aplicação de aprendizado de máquina para a mesma, principalmente nas áreas relacionadas à química, 24,0%, engenharia, 28,5% (engenharia e engenharia química somados), e produção de energia, 13,8%, como demonstra o gráfico 3. Interesse esse, esperado, visto que é uma área de grande importância, com um

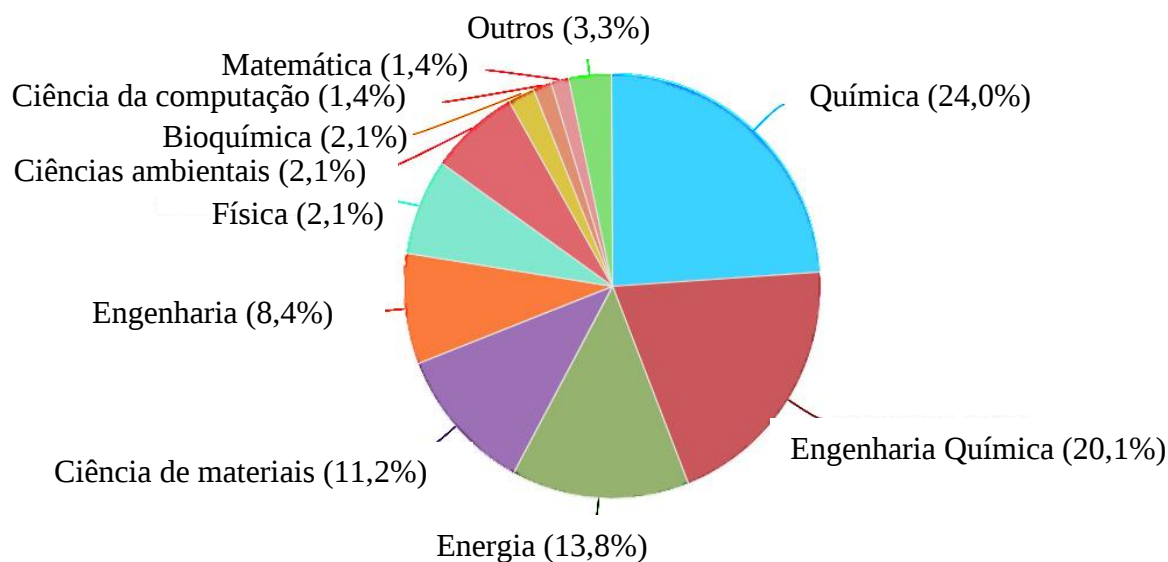
potencial de gerar energia limpa a partir de um poluente, o metano. Principalmente se aliado a uma ferramenta poderosa como o aprendizado de máquina.

Gráfico 2 - Número de artigos publicados por ano de publicação.



Fonte: Scopus, 2022

Gráfico 3 - Número de artigos publicados por área de publicação.

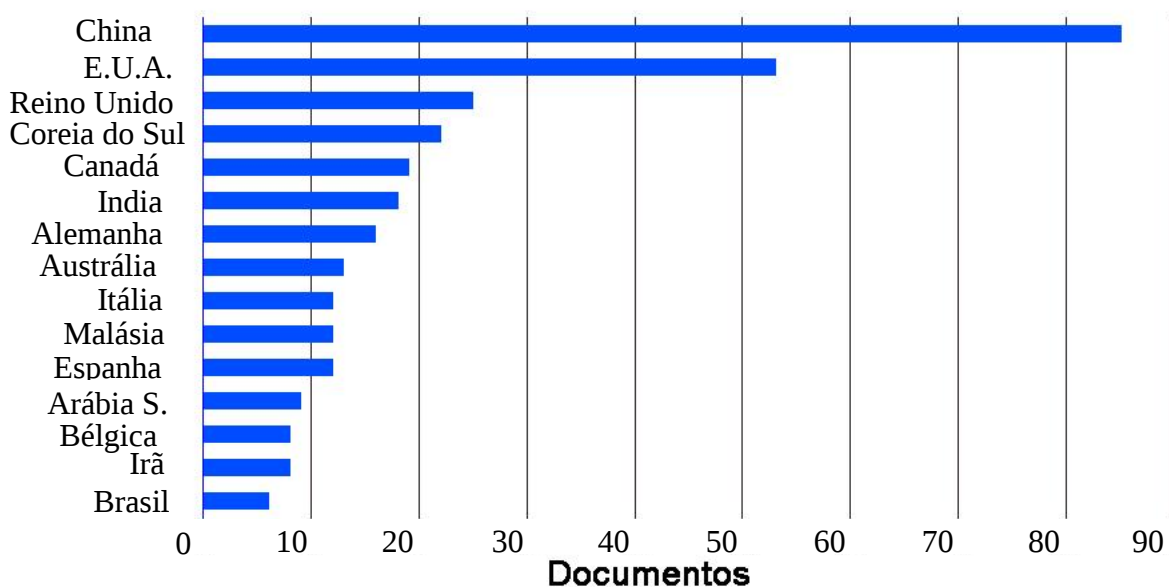


Fonte: Scopus, 2022

Os principais países responsáveis pela publicação desses trabalhos são as grandes potências tecnológicas e científicas atuais, principalmente a China com 81 publicações, seguida

pelos Estados Unidos, com 49. O Brasil é responsável por apenas 4 dessas 237 publicações, é o 23º país nessa lista, como observado no gráfico 4. A reforma seca de metano é uma área de pesquisa que ainda pode crescer muito no país.

Gráfico 4 - Número de artigos publicados por país.



Fonte: Scopus, 2022

Um dos artigos retornados na pesquisa por LIM, Juin Yau et al., se propõe a determinar as configurações de reação ideais e vias de reação para a reforma seca de hidrocarbonetos leves, contendo de 1 a 4 carbonos, através de uma ferramenta de aprendizagem de máquina estabelecida em Python, um gerador de mecanismo de reação, RMG-Py (version 3.0), capaz de determinar as vias mais dominantes e também fornece insights sobre a termodinâmica de todo o sistema. Os autores buscam reduzir o trabalho experimental demorado de teste de novos materiais, reduzir o tempo e o custo associados à otimização prática da reação e fornecer informações microcinéticas termodinâmicas.

Os autores utilizam a Técnica de Ordem de Preferência por Semelhança à Solução Ideal (TOPSIS) é um método algorítmico de análise de decisão multicritério, desenvolvido por Ching-Lai Hwang and Yoon, capaz de selecionar a alternativa mais próxima da solução ideal e mais distante da solução não ideal através de uma matriz de decisão, composta de alternativas e critérios ponderados de acordo com o tomador de decisão em questão.

A aplicação de TOPSIS para escolher a combinação de hidrocarbonetos leves, permitiu aos autores identificar as condições operacionais ideais que geram a maior conversão de CO₂ e rendimento de H₂ em um tempo de retenção específico. Concluindo que as condições ótimas para a reforma seca de hidrocarbonetos com 1 ou 2 carbonos, foram 800 °C e 3 atm em Pt(111), enquanto que hidrocarbonetos com 3 ou 4 carbonos foram favorecidos em 800 °C e 2 atm em Ni(111) para obter a maior Rendimento de H₂ e conversão de CO₂.

Ficou demonstrado que, o metano é o hidrocarboneto leve mais eficaz na geração de H₂, utilizando CO₂ em maior medida devido à menor energia necessária para se decompor em moléculas simples, e a aplicação de aprendizado de máquina possui um grande potencial para ser uma simulação eficaz e precisa para selecionar um conjunto de opções de configuração operacional para possíveis reações.

Outro artigo, por LE, Van Thuan et al., aplica redes neurais artificiais executada em Python combinado com algoritmo de evolução diferencial para fazer uma revisão de artigos determinando modelos ideais de reforma seca para três objetivos, são eles, conversão de hidrocarbonetos, rendimento de hidrogênio e tempo de teste de estabilidade.

Os autores utilizaram diferentes bibliotecas e Python como Numpy, Pandas e Keras usadas para criar, carregar e treinar as topologias identificadas pelo algoritmo de evolução diferencial.

Através da metodologia aplicada, os autores chegaram a modelos com erro relativo médio menor que 5%, indicando que os modelos obtidos possuem uma boa capacidade de generalização e podem ser usados eficientemente para determinar o comportamento potencial de outras combinações para os parâmetros independentes considerados.

4.2- Aplicação em Python

O código da aplicação em Python elaborado neste trabalho, em anexo, foi capaz de criar uma planilha excel, Apêndice B; quadro 5, com dados extraídos do artigo '*Machine learning-assisted CO₂ utilization in the catalytic dry reforming of hydrocarbons: Reaction pathways and multicriteria optimization analyses*' por LIM, Juin Yau et al., em formato PDF, contendo o número de vezes que as palavras "*methane*" e "*CH₄*" aparecem em uma página e o número

desta página no arquivo. Também foi realizada uma contagem manual para comparação do resultado obtido pelo código, Apêndice B; quadro 6.

O código foi capaz de identificar 26 ocorrências da palavra ‘methane’ no texto. A contagem manual, identifica 27 ocorrências. O código falhou em identificar a penúltima ocorrência da palavra onde está se encontra hifenada. Calculando-se o erro relativo temos:

$$\text{Erro relativo} = \frac{27-26}{27} = \frac{1}{27} = 0,03703$$

$$0,03703 \times 100\% = 3,703\%$$

Um valor de erro aceitável dentro da margem de 5%.

Relativo à palavra ‘CH4’, o código foi capaz de identificar 68 ocorrências do termo no texto, a contagem manual identifica 80 ocorrências. O código falhou em identificar quando o termo apareceu seguido diretamente de um símbolo, por exemplo ‘CH4/CO2’, assim como todas as ocorrências na tabela da página 7 do artigo. Calculando-se o erro relativo temos:

$$\text{Erro relativo} = \frac{80-68}{80} = \frac{12}{80} = 0,15$$

$$0,15 \times 100\% = 15\%$$

Um valor de erro muito maior que margem de 5%, a aplicação obteve maior sucesso analisando o texto do que um elemento visual, no caso a tabela.

A segunda aplicação obteve sucesso em analisar o texto dos 10 artigos, criando um arquivo excel com uma planilha para cada arquivo, Apêndice B; quadro 7, onde a maioria das colunas, e até todas, em alguns casos, foi preenchida com informações relevantes, definidas previamente, sobre os dados presentes no texto do artigo.

Por exemplo, para o artigo “*Effect of base promoter on activity of MCM-41-supported nickel catalyst for hydrogen production via dry reforming of methane*” o código é capaz de identificar as seguintes informações:

Quadro 1 - Excerto da planilha criada pelo código Python, com as informações extraídas do arquivo através de regex.

Reator	Catalisador	Tipo de catalisador	Massa de catalisador
<i>fixed-bed reactor</i>	<i>MCM-41-supported nickel catalyst</i>	Suportado	<i>First, 60 mg of the catalyst was loaded into the reactor, and the system was purged with ni-trogen at 400/C14C for 1h</i>
	<i>Ni-1 wt% Mg/MCM-41 catalyst</i>		

Temperatura
<i>After impreg-nation, the catalysts were dried at room temperature and calcined in air at 700 °C (heating rate 5 °C/min) for 4 h</i>
<i>Before the measurement, the samples were degassed at 250 °C for 3 h</i>
<i>For TPD measurements, 150 mg of the sample was heated to 200 °C and then flushed with helium for 1 h</i>
<i>CO 2 adsorption was conducted at 50 °C for 30 min using a 40 mL/min mixture gas of 5% CO 2/95% He</i>
<i>Prior to the measurement, the samples were heated to 150 °C for 1 h using helium at a flow rate of 40 mL/min</i>
<i>The line sys-tem purging was performed for 30 min, and then the samples were reduced at 800 °C (heating rate 10 °C/min) with 40 mL/min of 5% H 2/95% Ar</i>
<i>For this measurement, 15 mg of the sample was heated to 900 °C at a heating rate of 20 °C/min</i>
<i>Activity test The activity test was conducted in a fixed-bed reactor at at-mospheric pressure and 700 °C</i>
<i>First, 60 mg of the catalyst was loaded into the reactor, and the system was purged with ni-trogen at 400 °C for 1 h</i>
<i>Afterward, the catalyst was reduced insitu at 700 °C and at atmospheric pressure for 1 h, and then, the system was flushed with nitrogen</i>

Temperatura
<i>The catalyst ac-tivity and stability were investigated at 700 °C, atmospheric pressure, and time on stream (TOS) of 240 min</i>

Fonte: Autor, 2022

O algoritmo conseguiu identificar o reator, o catalisador, tipo de catalisador e massa de catalisador. Entretanto, não identificou precisamente a temperatura de reação, visto que no texto são citadas várias temperaturas de diferentes processos.

Ou seja, a aplicação obteve maior sucesso em identificar informações com pouca variância entre os artigos, como o DOI, e o fluxo de entrada, e foi menos bem sucedido em identificar, com precisão, informações que estão, muitas vezes, dispersas no texto como temperatura e pressão. Em alguns casos identificou, erroneamente, algumas siglas e certas palavras como o catalisador devido à identificação de uma sequência de letras maiúsculas como símbolos de elementos químicos.

Não obstante, a aplicação foi capaz de identificar ao menos uma instância de cada informação descrita acima, o que significa que o resultado pode ser melhorado iterando o código para que seja refinado, ou até expandido.

4.2- Aplicação de um modelo de linguagem amplo

A aplicação integrada com um modelo de linguagem amplo, obteve sucesso em analisar o texto de 17 artigos sobre reforma seca e níquel, criando um arquivo excel com uma planilha, Apêndice B; quadro 8. contendo todas as informações de todos os artigos em uma única planilha.

A aplicação do modelo permitiu a criação de planilhas Excel concisas e altamente organizadas, que resumiam as informações essenciais coletadas dos textos processados. Por exemplo, para o mesmo artigo analisado anteriormente, “*Effect of base promoter on activity of MCM-41-supported nickel catalyst for hydrogen production via dry reforming of methane*” o código é capaz de identificar as seguintes informações:

Quadro 2 - Excerto da planilha criada pelo código Python, com as informações extraídas do arquivo através de um modelo de linguagem amplo.

Reator	Catalisador	Massa de catalisador	temperatura de desempenho do catalisador	tempo de desempenho do catalisador	Pressão da reação de DRM
<i>fixed-bed reactor</i>	<i>Ni-1 wt% Mg/MCM-41 catalyst</i>	60 mg	700C	240 min	<i>Atmospheric Pressure</i>

Material do reator	<i>CH₄ conversion</i>	<i>CO₂ conversion</i>	<i>H₂ yield</i>	<i>CO yield</i>	WHSV
<i>N/A</i>	<i>72% and 69%</i>	<i>55%, 54%, 52%, 44%, and 35%</i>	<i>45% and 40%</i>	<i>High and Stable</i>	<i>60,000 mL/g-hour and 72,000 mL/g-hour</i>

Fonte: Autor, 2022

O modelo identificou precisamente todas as informações solicitadas, e também adicionou a velocidade especial horária mássica, que não havia sido incluída no prompt.

É relevante destacar que o custo associado à utilização do modelo, U\$ 0.02 a cada 1000 tokens, aproximadamente 750 palavras, processados.

Quando o modelo é alimentado com os dados extraídos e solicitado o seguinte prompt, em inglês: “A partir desse conjunto de dados sobre a reforma seca do metano, o que pode ser tentado para potencializar a conversão do CO₂”, é obtido como resposta:

“Com base nos dados fornecidos sobre a reforma seca do metano, aqui estão algumas abordagens possíveis para aumentar a conversão de CO₂:

Aumentar a temperatura da reação: Em vários casos, o aumento da temperatura levou a maiores taxas de conversão de CO₂ e CH₄. Por exemplo, no reator de leito fixo usando catalisadores Pr_{0.85}Ce_{0.05}Cr_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (PCeCN) e Pr_{0.9}Cr_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (PCN), as taxas iniciais de conversão de CO₂ e CH₄ aumentaram significativamente em função da temperatura até 800°C.

Otimizar a composição do catalisador: Diferentes composições de catalisadores foram usadas nos experimentos e algumas mostraram resultados promissores. Por exemplo, no reator de leito fixo com catalisador Ni-1% em peso Mg/MCM-41, foram alcançadas conversões relativamente altas de CO₂ e CH₄. Explorar diferentes composições de catalisadores, como modificar o catalisador de níquel com outros elementos ou suportes, pode aumentar a conversão de CO₂.

Ajustar as proporções dos reagentes: No reator tubular com catalisadores Ni/WGSG-1, Ni/WGSG-2 e Ni/WGSG-3, foi utilizado um fluxo de 10% de H₂-Ar com uma relação CO₂/CH₄ de 1/1. A manipulação das proporções dos reagentes, como aumentar a concentração de CO₂ ou ajustar a proporção de H₂/CO₂, pode melhorar potencialmente a conversão de CO₂.

[...]"

O modelo analisou os dados fornecidos sobre a reforma seca do metano e identificou os principais parâmetros e condições mencionados em cada configuração experimental. Identificou, por exemplo, a combinação de um tipo de reator com um catalisador como um possível fator para o aumento da conversão de CO₂.

Também identificou padrões e tendências em diferentes experimentos para entender os fatores que influenciaram a conversão de CO₂ e compilou uma lista de possíveis abordagens que poderiam melhorar a conversão e forneceu um resumo dessas abordagens como sugestões

Outras solicitações foram feitas ao modelo, para “A partir deste conjunto de dados sobre a reforma a seco do metano, quais são os melhores catalisadores”, foi obtido como resposta:

“Com base nos dados fornecidos, os seguintes catalisadores podem ser considerados os melhores catalisadores para a reforma seca do metano:

$\text{Pr}_{0.85}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (PCeCN) e $\text{Pr}_{0.9}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (PCN) em um reator de leito fixo: Esses catalisadores apresentaram altas taxas iniciais de conversão de CO_2 e CH_4 , com conversões acima de 50% a 650°C , e aumentando em função da temperatura até 800°C . As taxas de conversão mais altas de CO_2 e CH_4 indicam inibição de BR (reação de Boudouard) e MD (reação de metanação) de acordo com o equilíbrio termodinâmico para a reforma seca do metano.

Ni/WGSG-1, Ni/WGSG-2 e Ni/WGSG-3 em um reator tubular: Esses catalisadores exibiram conversões de CO_2 e CH_4 relativamente satisfatórias com flutuações de pequeno alcance e uma pequena rampa na conversão de CO_2 . As condições específicas e o desempenho não foram especificados, mas podem ser considerados como potenciais catalisadores.

Alumina Nanofibra (NFA) e Alumina Nanogranulada (NGA) em um reator contínuo de leito fixo: Esses catalisadores apresentaram altas conversões de CH_4 e CO_2 a 750°C , atingindo valores de 95% e 87%, respectivamente. A razão molar H_2/CO aumentou com a temperatura da reação, indicando conversão completa de CO_2 . O desempenho em outras temperaturas e condições de reação não foi especificado.

Ni ou Co/Ni60/40 p/p em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Ce/Zr3) na forma de pó de catalisador fresco: Esses catalisadores exibiram altas conversões de CH_4 e CO_2 , variando de 75% a 90% sob as condições especificadas. A composição do catalisador com Ni ou Co/Ni60/40 em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ não foi especificada, mas mostraram desempenho promissor.

Ni-1% em peso Mg/MCM-41 em um reator de leito fixo: Este catalisador alcançou 72% e 69% de conversões de CH_4 e CO_2 , respectivamente, a 700°C sob pressão atmosférica. As conversões foram altas e estáveis durante um período de 240 minutos.

Catalisadores à base de Ni em um reator de forno tubular: Os dados fornecidos mostraram uma conversão de 76%, mas detalhes específicos sobre a composição e as condições do catalisador não foram especificados.

$\text{Ni}_5/\text{MCF-IWI}$, $\text{Ni}_5/\text{MCF(N)-IWI}$, $\text{Ni}_5/\text{MCF-TS}$, $\text{Ni}_5/\text{MCF(N)-TS}$, $\text{Ni}_{0.9}\text{-MCF-DS}$, $\text{Ni}_{1.9}\text{MCF-DS}$ em uma microatividade PID ENG & TECH Reator E: Esses catalisadores demonstraram alta atividade e estabilidade sob pressão atmosférica. Os valores de conversão

exatos não foram fornecidos, mas não mostraram diferença significativa em comparação com os catalisadores Ni-SBA-15 com teor de Ni semelhante.

LZ, LNZ2, LNZ5 e LNZ10 em um reator de quartzo de leito fixo: As conversões não foram especificadas, mas os catalisadores apresentaram alta energia de adsorção de CO₂ em Ni₁₅/ZrO₂ e foram capazes de reformar CH₄ e CO₂. Detalhes adicionais sobre seu desempenho não foram fornecidos.

Catalisadores de níquel suportados por zircônia estabilizados por ródio em um reator tubular vertical de leito fixo de aço inoxidável: Esses catalisadores alcançaram altas conversões de CO₂ e CH₄, com valores ligeiramente inferiores a 1 e superiores a 80%. As condições específicas e o desempenho não foram fornecidos.”

E para: “A partir deste conjunto de dados sobre a reforma a seco do metano, quais são os melhores reatores”, foi obtido como resposta:

“Com base nos dados fornecidos sobre a reforma a seco do metano, os melhores reatores podem ser determinados com base em vários critérios, tais como taxas de conversão, estabilidade e seletividade. Aqui estão alguns reatores que apresentam desempenho favorável:

Reator de leito fixo com catalisadores Pr_{0.85}Ce_{0.05}Cr_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (PCeCN) e Pr_{0.9}Cr_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (PCN):

- Condições de operação: 750°C, 200 mg de catalisador, 1 hora, pressão atmosférica
- As taxas de conversão iniciais de CO₂ e CH₄ são superiores a 50% a 650°C e aumentam com a temperatura.
- São alcançadas taxas de conversão mais altas de CO₂ e CH₄ (~1:1) em comparação com o equilíbrio termodinâmico para a reforma a seco do metano (DRM).
- Apresenta inibição da reação reversa de Boudouard (BR) e da decomposição do metano (MD).

Reator tubular com catalisadores Ni/WGSG-1, Ni/WGSG-2 e Ni/WGSG-3:

- Condições de operação: 450°C, 50 mL de catalisador, 3 horas, 10% N₂, 45% CH₄, 45% CO₂, CO₂/CH₄ 1/1

- Conversão de CO₂ e CH₄ relativamente satisfatória com pequena flutuação e pequena rampa na conversão de CO₂.

Reator de leito fixo contínuo com catalisadores de alumina nanofibra (NFA) e alumina nanograined (NGA):

- Condições de operação: 600-900°C, 200 mg de catalisador, 2 horas, pressão atmosférica
- A razão molar H₂/CO aumenta com a temperatura, atingindo 1 em altas temperaturas de reação.
- Alcança altas conversões de CH₄ e CO₂, atingindo 95% e 87%, respectivamente, a 750°C.

Catalisador fresco em pó (Ni ou Co/Ni60/40 w/w) com suporte CeO₂-ZrO₂ (Ce/Zr3):

- Condições de operação: 750°C, 50 mg de catalisador, 1 hora, 1 bar
- Atinge taxas de conversão de 75-90% para CO₂ e CH₄.

Reator de leito fixo com catalisador Ni-1% em peso Mg/MCM-41:

- Condições de operação: 700°C, 60 mg de catalisador, 240 minutos, pressão atmosférica
- Atinge conversões de 72% e 69% de CO₂ e CH₄, respectivamente, com desempenho alto e estável.

Esses reatores demonstram desempenho promissor em termos de taxas de conversão, estabilidade e seletividade para o processo de reforma a seco do metano. No entanto, é importante notar que a seleção do “melhor” reator depende dos requisitos e objetivos específicos do processo.”

4.3- Análise dos resultados por regressão linear múltipla

Para encontrar a linha de melhor ajuste para cada variável independente, a regressão linear múltipla calcula três coisas: Os coeficientes de regressão que resultam no menor erro geral do modelo, a estatística t do modelo geral e o valor p associado, o quão provável é que a estatística t ocorreria ao acaso se a hipótese nula de nenhuma relação entre as variáveis independentes e dependentes fosse verdadeira.

Fazendo-se a regressão para as variáveis temperatura de desempenho do catalisador e tempo de desempenho do catalisador obtém-se como resultado:

Quadro 3 - Resultado da regressão linear múltipla para duas variáveis independentes.

	coef	std err	t	P> t	[0.025]	[0.975]
X1	0.0004	0.001	0.558	0.584	-0.001	0.002
X1	-0.0016	0.002	-0.650	0.525	-0.007	0.004

Fonte: Autor, 2022

A variável que apresentou o menor valor de p, foi a variável X1, tempo de desempenho do catalisador. Fazendo-se, novamente, a regressão para essa variável com o menor valor P, obtém-se como resultado:

Quadro 4 - Resultado da regressão linear múltipla para uma variável independentes.

	coef	std err	t	P> t	[0.025]	[0.975]
X1	0.0178	0.004	4.053	0.001	0.009	0.027

Fonte: Autor, 2022

Um valor P baixo, o que indica que a variável tempo de desempenho do catalisador é a que mais afeta o resultado da razão H₂/CO.

5 CONCLUSÃO

A pesquisa em acervos científicos por reforma seca elucida a importância e o potencial que esta área adquiriu nos últimos tempos, como uma alternativa na captura e utilização de gases nocivos ao meio ambiente. A análise dos resultados demonstra que a principal preocupação dos pesquisadores na área é contornar os desafios que impedem a implementação plena da técnica em grande escala, integrando processos e tecnologias que levam a realizações experimentais capazes de viabilizar a produção, em larga escala, do gás de síntese, syngas, a partir do metano.

A linguagem de programação Python pode ser um desses recursos a serem integrados à reforma seca de metano devido à sua performance e alta aplicabilidade em diversas áreas, como ficou demonstrado nos artigos aqui discutidos e pelo resultado obtido neste mesmo trabalho. Python oferece soluções eficazes para a análise de dados, modelagem estatística e desenvolvimento de algoritmos de aprendizado de máquina, tornando-se uma escolha natural para cientistas e engenheiros que trabalham na área de reforma seca de metano.

Modelos de linguagem amplos, como os modelos baseados em redes neurais profundas, têm a capacidade de processar e gerar texto de maneira coerente e contextual, permitindo a extração de informações valiosas a partir de uma vasta quantidade de dados textuais. Além disso, esses modelos podem ser empregados para automatizar tarefas de análise de literatura científica, identificação de tendências e descoberta de informações relevantes.

A aplicação da regressão linear múltipla para estabelecer relações quantitativas entre variáveis numéricas relacionadas à reforma seca de metano, permite a modelagem e previsão de resultados com base em dados experimentais, auxiliando na compreensão das complexas interações envolvidas no processo de produção de syngas a partir do metano. Através de análises estatísticas como essa, os pesquisadores podem identificar fatores críticos que afetam o desempenho da reforma seca e otimizar as condições operacionais para aumentar a eficiência e a viabilidade econômica desse processo.

Em resumo, esta pesquisa enfatiza a importância da integração de tecnologias avançadas, como modelos de linguagem, análise estatística e linguagem de programação Python, na pesquisa e desenvolvimento da reforma seca de metano. Essas ferramentas e abordagens oferecem um caminho promissor para superar os desafios existentes e acelerar os avanços nessa

área crítica para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa e a promoção de uma produção mais limpa de energia a partir do metano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Chemical principles: The quest for insight**. Macmillan, 2007.
- SHRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter William; LANGFORD, Cooper H. **Química inorgânica. II**. Reverté, 1998.
- HAGEN, Jens. **Industrial catalysis: a practical approach**. John Wiley & Sons, 2015.
- BOWKER, Michael. The role of precursor states in adsorption, surface reactions and catalysis. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 8, p. 663-670, 2016.
- ROTHENBERG, Gadi. **Catalysis: concepts and green applications**. John Wiley & Sons, 2017.
- BANOTH, Pravallika; KANDULA, Chinna; KOLLU, Pratap. Introduction to Electrocatalysts. In: *Noble Metal-Free Electrocatalysts: New Trends in Electrocatalysts for Energy Applications. Volume 2*. American Chemical Society, 2022. p. 1-37.
- BRETT, CHRISTOPHER MA; BRETT, Oliveira; ELECTROCHEMISTRY, A. M. Principles, methods, and applications. *Electrochemistry*, 1993, 67.2: 444
- AMETA, Rakshit et al. Photocatalysis. In: **Advanced oxidation processes for waste water treatment**. Academic Press, 2018. p. 135-175.
- MOURA, Leonardo; PICÃO, Renata C. Removal of antimicrobial resistance determinants from wastewater: a risk perspective on conventional and emerging technologies. **Emerging Contaminants in the Environment**, p. 603-642, 2022.
- ESCOBEDO, Salvador; DE LASA, Hugo. Synthesis and Performance of Photocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Production: Future Perspectives. **Catalysts**, v. 11, n. 12, p. 1505, 2021.
- ATKINS, Peter; ATKINS, Peter William; DE PAULA, Julio. **Atkins' physical chemistry**. Oxford university press, 2014.
- KOSHY, David M., et al. Bridging thermal catalysis and electrocatalysis: catalyzing CO₂ conversion with carbon-based materials. *Angewandte Chemie*, 2021, 133.32: 17613-17621.
- WITTICH, Knut et al. Catalytic dry reforming of methane: Insights from model systems. **ChemCatChem**, v. 12, n. 8, p. 2130-2147, 2020.
- FAN, Mun-Sing; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; BHATIA, Subhash. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. **ChemCatChem**, v. 1, n. 2, p. 192-208, 2009.

ZI-FENG, Yan, et al. Mechanistic study of methane reforming with carbon dioxide on a supported nickel catalyst. *Journal of Chemical Research*, 2005, 2005.6: 394-400.

SIMONOV, Mikhail N., et al. Pulse microcalorimetry study of methane dry reforming reaction on Ni/Ceria-Zirconia catalyst. *Catalysts*, 2017, 7.9: 268.

KATHIRASER, Yasotha, et al. Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278: 62-78.

HUSSIEN, Aseel GS; POLYCHRONOPOULOU, Kyriaki. A review on the different aspects and challenges of the dry reforming of methane (DRM) reaction. *Nanomaterials*, 2022, 12.19: 3400.

XU, Yan, et al. A facile fabrication of supported Ni/SiO₂ catalysts for dry reforming of methane with remarkably enhanced catalytic performance. *Catalysts*, 2019, 9.2: 183.

ABDULRASHEED, Abdulrahman, et al. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 108: 175-193.

ABOUT PYTHON. Python Programming Language, 2022. Disponível em: <<https://web.archive.org/web/20120420010049/http://www.Python.org/about/>>. Acesso em: 20 de junho de 2022.

ANACONDA DOCUMENTATION. Anaconda Documentation, 2004. Disponível em: <<https://docs.anaconda.com/>>. Acesso em: 17 de julho de 2022.

OVERVIEW. Home - Spyder IDE, 2022. Disponível em: <<https://www.spyder-ide.org/>>. Acesso em: 17 de julho de 2022.

PROJECT DESCRIPTION. PyPDF2, 2022. Disponível em: <<https://pypi.org/project/PyPDF2/>>. Acesso em: 17 de julho de 2022.

ABOUT PANDAS. pandas - Python Data Analysis Library, 2022. Disponível em: <<https://pandas.pydata.org/about/index.html>>. Acesso em: 17 de julho de 2022.

HUNT, John. Regular expressions in Python. In: **Advanced Guide to Python 3 Programming**. Springer, Cham, 2019. p. 257-271.

JURAFSKY, Dan; MARTIN, James H. Speech and Language Processing (3rd (draft) ed.). 2019.

FRAKES, William B.; BAEZA-YATES, Ricardo (Ed.). **Information retrieval: data structures and algorithms**. Prentice-Hall, Inc., 1992.

KURFESS, Franz J. Artificial Intelligence. In: MEYERS, Robert A. (Ed.). *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 3rd ed. Academic Press, 2003. p. 609-629.

RUSSELL, Stuart; NORVIG, Peter. Artificial Intelligence: a modern approach, 4th US ed. University of California, Berkeley, 2021.

BOWMAN, Samuel R. Eight things to know about large language models. arXiv preprint arXiv:2304.00612, 2023.

VASWANI, Ashish et al. Attention is all you need. *Advances in neural information processing systems*, v. 30, 2017.

LUND, Brady D.; WANG, Ting. Chatting about ChatGPT: how may AI and GPT impact academia and libraries?. *Library Hi Tech News*, v. 40, n. 3, p. 26-29, 2023.

MILWARD, David; THOMAS, James. From information retrieval to information extraction. In: **ACL-2000 Workshop on Recent Advances in Natural Language Processing and Information Retrieval**. 2000. p. 85-97.

LIM, Juin Yau et al. Machine learning-assisted CO₂ utilization in the catalytic dry reforming of hydrocarbons: Reaction pathways and multicriteria optimization analyses. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 5, p. 6277-6291, 2022.

LE, Van Thuan et al. Artificial neural networks for predicting hydrogen production in catalytic dry reforming: A systematic review. **Energies**, v. 14, n. 10, p. 2894, 2021.

APÊNDICE A – Códigos.

1- Código capaz de realizar a contagem de palavras “methane” e “CH4”:

```
# Importing required modules
import PyPDF2
import pandas as pd
dic = {'Página': [], 'Contagem de metano': [], 'Contagem de CH4': []} #dictionary
# Creating a pdf file object
pdfFileObj = open('Intl J of Energy Research - 2021 - Lim - Machine learning assisted CO2
utilization in the catalytic dry reforming of.pdf','rb')
# Creating a pdf reader object
pdfReader = PyPDF2.PdfFileReader(pdfFileObj)
# Getting number of pages in pdf file
pages = pdfReader.numPages
# Loop for reading all the Pages
for i in range(pages):
    # Creating a page object
    pageObj = pdfReader.getPage(i)
    # Getting Page Number
    pgno = i + 1 # Page number
    # Extracting text from page
    # And splitting it into chunks of lines
    text = pageObj.extractText().split(" ")
    # Finally the lines are stored into list
    # For iterating over list a loop is used
    for i in range(len(text)):
        if "methane" in text[i] or "Methane" in text[i] or 'CH\n' in text[i] or 'CH4' in text[i]:
            #add lines to data frame
            dic['Página'].append(pgno) # Adds the page number to the 'Página' column
            nmethane = text[i].count("methane") + text[i].count("Methane") #counts the
number of words methane
            dic['Contagem de metano'].append(nmethane) # Adds the number of words methane
to the 'Contagem de metano' column
            nch4 = text[i].count(" CH\n") + text[i].count(" CH4") + text[i].count(" CH ")
#counts the number of words ch4
            dic['Contagem de CH4'].append(nch4) # Adds the number of words CH4 to the
'Contagem de CH4' column
print(sum(dic['Contagem de CH4']))
# create a new Metano em artigos.xlsx file with a default sheet named Sheet1
writer = pd.ExcelWriter('Metano em artigos.xlsx', engine='xlsxwriter')
# new dataframe with same columns
df = pd.DataFrame(dic)
# Convert the dataframe to an XlsxWriter Excel object.
df.to_excel(writer, sheet_name='Sheet1', index=False)
# Close the Pandas Excel writer and output the Excel file.
writer.save()
```

```
# closing the pdf file object  
pdfFileObj.close()
```

2- Código para extração de dados de artigos:

```

import glob
import PyPDF2
import pandas as pd
import re

print(glob.glob('C:/Users/teste/Desktop/Artigos/*.pdf'))
writer = pd.ExcelWriter('Artigos.xlsx', engine='xlsxwriter')

s = 1
reatores = { 'FR ': 'Flow reactor', ' BR ': ' Batch reactor ', ' MR ': 'Membrane reactor', ' CR ':
'Continuous reactor', ' FB ': 'Fixed bed', ' PB ': 'packed bed', ' SB ': 'Semi bed reactor', ' FBR ':
'Fixed bed', ' PBR ': 'packed bed', ' SBR ': 'Semi bed reactor', ' DBD ': ' Dielectric Barrier
Discharge reactor' }

for file in glob.glob('C:/Users/teste/Desktop/Artigos/*.pdf'):
    autr = []
    tit = []
    k_wrd = []
    reator = []
    DOI = []
    cta = []
    cat_tp = []
    mss = []
    tmp = []
    pr = []
    fr = []
    slt = []
    cnvrs = []
    yd = []

    #dic = {'Página': [1,2,3], 'Contagem de metano': [1,2,3], 'Contagem de CH4': [1,2,3],
'Reator': []} #dictionary
    # Creating a pdf file object
    pdfFileObj = open(file,'rb')
    # Creating a pdf reader object
    pdfReader = PyPDF2.PdfFileReader(pdfFileObj)

    pdf_info = pdfReader.metadata
    autr.append(pdf_info.get('/Author'))
    tit.append(pdf_info.get('/Title'))
    k_wrd.append(pdf_info.get('/Keywords'))

    # Getting number of pages in pdf file
    pages = pdfReader.numPages
    output = "

```

```

#Loop for reading all the Pages
for i in range(pages):
    # Creating a page object
    pageObj = pdfReader.getPage(i)
    # Printing Page Number
    pgno = i + 1
    print("Page No: ",pgno)
    # Extracting text from page
    # And splitting it into chunks of lines
    output += pageObj.extractText()
doi = re.search(r"https://doi.org/.*\nD[Oo][iI]: .*\n", output)
DOI.append(doi.group(0))
print(DOI)
m1 = re.search(r"(?i)(?:[1-9]\.)*Experimental ?\n(?:[1-9]\.)*Methods ?\n(?:[1-9]\.)*Materials?
and [mM]ethode?s ?\n(?:[1-9]\.)*Methodology ?\n(?:[1-9]\.)*Experimental
[pP]rocedure ?\nCOMPUTATIONAL METHOD\n", output)
m2 = re.search(r"(?:[1-9]\.)*Results? and [dD]iscussions* ?\n(?:[1-9]\.)*Discussions ?\n(?:[1-
9]\.)*Results ?\n", output)
m3 = re.search(r"(?i)(?:[1-9]\.)*Conclusions? ?\n", output)
m4 = re.search(r"(?i)(?:[1-9]\.)*References? ?\n", output)
metodologia = output[m1.start(): m2.start()]
rstd_disc = output[m2.start(): m3.start()]
conclusao = output[m3.start(): m4.start()]
print(file)

match = re.search(r"(?i)(?:batch[ -]?|semi[ -]?|batch|continuous[ -]?|quartz
glass|fluidized[ -]?|bed(?:fi|fi)xed[ -]?|bed|packed[ -]?|bed|membrane[ -]?|flow[ -]?|tubular[ -]?)
(?: | ?\n)(?:\w+[, -/ \n]*){,3}[Rr]eactors?[Rr]eactors?(?: | ?\n)(?:\w+[, -/
\n]*){,3}?(?:batch ?-?|semi ?-?|batch|continuous ?-?|fluidized ?-?|bed|fixed ?-?|bed|packed ?-?|b
ed|membrane ?-?|flow ?-?)|(?: MR | BR | CR | PBR? (reactor)?| FBR? (reactor)?| SBR?
(reactor)?| DBD (reactor)?)", metodologia)
if match is not None:
    if match.group(0) in reatores.keys():
        reator.append(reatores.get(match.group(0)))
    else:
        reator.append(match.group(0))
cat_match = re.findall(r"(?:[A-Z][a-z]?(?: ?[1-9])?[-/](?:[A-Z][a-z]?(?: ?[1-9])?)?(?:/?[A-
Z][a-z]?(?: ?[1-9])?-[A-Z][a-z]?(?: ?[1-9])?/?)*(?![a-
z]{1,})[ -]*[(?:[Nn]ickel))\W+(?:\w+\W+){,9}[Cc]atalysts?", tit[0])
cta = cta + cat_match

metodologia_split0 = re.split('\. \\.\\n', metodologia)
metodologia_split = []
for i in metodologia_split0:
    metodologia_split.append(i.replace('\n', ' '))
for i in metodologia_split:

```

```

cat_match = re.findall(r"(?:[A-Z][a-z]?(?: ?[1-9])?[-/](?:[A-Z][a-z]?(?: ?[1-9])?)?(?:/[A-Z][a-z]?(?: ?[1-9])?[-/](?:[A-Z][a-z]?(?: ?[1-9])?)?)*(?:[a-z]{1,})[-]*(?:[Nn]ickel))\W+(?:\w+\W+){,9}[Cc]atalysts?", i)
cta = cta + cat_match
if re.search(r"(?i)[0-9]{1,3} atm |[0-9]{1,3} pa |atmospheric pressure", i):
    pr.append(i)
if re.search(r"[0-9]{1,3} K|[0-9]{1,5}/C14C|[0-9]{1,5} \.C|[0-9]{1,5} \bullet|[0-9]{1,3}C", i):
    tmp.append(i.replace('/C14C', ' °C'))
    if re.search(r"\b(?:[0-9]{1,5}(?:,?\.\.?[0-9]{1,5})?m?g|[-]*(?:\w+[-/]*){,6}[Cc]atalyst|[Cc]atalyst[-]*(?:\w+[-/]*){,6}[0-9]{1,5}(?:,?\.\.?[0-9]{1,5})?m?g)\b", i):
        mss.append(i)
    fr_match = re.findall(r"(?i)(?:feed flow|(?:fl|fl)ow\W+(?:\w+\W+){,2}?rate)\W+(?:\w+\W+){,4}?[0-9]{1,3} ?(?:cm ?3|ml|ml)? ?(?:)?/?\n? ?/?min(?:/C01|[-]1)?", i)
    fr = fr + fr_match

for i in cta:
    if ('/' in i or 'support' in tit[0]) and len(cat_tp) == 0:
        cat_tp.append('Suportado')
        print(i)
    if len(cta) > 0 and len(cat_tp) == 0:
        cat_tp.append('Não suportado')

rstd_disc_split0 = re.split('\. |\.\n', rstd_disc)
rstd_disc_split = []
for i in rstd_disc_split0:
    rstd_disc_split.append(i.replace('\n', ''))
for i in rstd_disc_split:
    if re.search(r"(?:methane|carbon dioxide|CO ?2?|CH ?4?|H ?2?)\W+(?:\w+\W+){,6}?[1-9]?conversions?\W+(?:\w+\W+){,10}?[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){,5}?[0-9]{1,2} ?%)*|conversions?\W+(?:\w+\W+){,6}?(?:methane|carbon dioxide|CO ?2?|CH ?4?|H ?2?)\W+(?:\w+\W+){,8}?[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){,10}?[0-9]{1,2} ?%)?|conversions?\W+(?:\w+\W+){,1,6}?[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){,6}?[0-9]{1,2} ?%)\W+(?:\w+\W+){,1,6}?(?:methane|carbon dioxide|CO ?2?|CH ?4?|H ?2?)", i):
        cnvrs.append(i)
    if re.search(r"(?:ethanol|methane|carbon dioxide|CO(?: ?2)?|CH ?4?|H ?2?)\W+(?:\w+\W+){,6}?[1-9]?yield(?:ed|s)?(?:\W+(?:\w+\W+){,10}?[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){,5}?[0-9]{1,2} ?%)*)?|yield(?:ed|s)?\W+(?:\w+\W+){,6}?(?:[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){,10}?[0-9]{1,2} ?%)*\W+(?:\w+\W+){,6}?(?:ethanol|methane|carbon dioxide|CO(?: ?2)?|CH ?4?|H ?2?)(?:\W+(?:\w+\W+){,6}?(?:ethanol|methane|carbon dioxide|CO(?: ?2)?|CH ?4?|H ?2?))*(?:\W+(?:\w+\W+){,8}?[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){,10}?[0-9]{1,2} ?%)*)", i):
        yd.append(i)

```

```

conclusao_split0 = re.split('\. \\.\\n', conclusao)
conclusao_split = []
for i in conclusao_split0:
    conclusao_split.append(i.replace('\\n', ''))
for i in conclusao_split:
    if re.search(r"[0-9]{1,3} K|[0-9]{1,5}/C14C|[0-9]{1,5} \.C|[0-9]{1,5} •C|[0-9]{1,3}C",
i):
        tmp.append(i.replace('/C14C', ' °C'))
        if re.search(r"(?:methane|carbon
dioxide|CO ?2?|CH ?4?|H ?2?)\W+(?:\w+\W+){6}?[1-
9]?conversions?\W+(?:\w+\W+){10}?[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){5}?[0-
9]{1,2} ?%)*|conversions?\W+(?:\w+\W+){6}?(?:methane|carbon
dioxide|CO ?2?|CH ?4?|H ?2?)\W+(?:\w+\W+){8}?[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){10}?[0-
9]{1,2} ?%)?|conversions?\W+(?:\w+\W+){1,6}?[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){6}?[0-
9]{1,2} ?%)\W+(?:\w+\W+){1,6}?(?:methane|carbon dioxide|CO ?2?|CH ?4?|H ?2))", i):
            cnvrs.append(i)
            if re.search(r"(?:ethanol|methane|carbon
dioxide|CO(?: ?2)?|CH ?4?|H ?2?)\W+(?:\w+\W+){6}?[1-
9]?yield(?:ed|s)?(?:\W+(?:\w+\W+){10}?[0-9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){5}?[0-
9]{1,2} ?%)*)?|yield(?:ed|s)?\W+(?:\w+\W+){6}?(?:[0-
9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){10}?[0-
9]{1,2} ?%)*\W+(?:\w+\W+){6}?(?:ethanol|methane|carbon
dioxide|CO(?: ?2)?|CH ?4?|H ?2?)(?:\W+(?:\w+\W+){6}?(?:ethanol|methane|carbon
dioxide|CO(?: ?2)?|CH ?4?|H ?2?))*(?:\W+(?:\w+\W+){8}?[0-
9]{1,2} ?%(?:\W+(?:\w+\W+){10}?[0-9]{1,2} ?%)*)?)", i):
                yd.append(i)

# new dataframe with same columns
s1 = pd.Series(DOI, name='DOI')
s2 = pd.Series(tit, name='Título')
s3 = pd.Series(k_wrd, name='Palavras chave')
s4 = pd.Series(autr, name='Autor')
s5 = pd.Series(reator, name='Reator')
s7 = pd.Series(cta, name='Catalisador')
s8 = pd.Series(cat_tp, name='Tipo de catalisador')
s14 = pd.Series(mss, name='Massa de catalisador')
s9 = pd.Series(tmp, name='Temperatura')
s10 = pd.Series(fr, name='Fluxo')
s11 = pd.Series(pr, name='Pressão')
s12 = pd.Series(cnvrs, name='Conversão')
s13 = pd.Series(yd, name='Rendimento')
# s6 = pd.Series(slt, name='Seletividade')
df = pd.concat([s1,s2,s3,s4,s5,s7,s8,s14,s9,s11,s10,s12,s13], axis=1)
# Convert the dataframe to an XlsxWriter Excel object.
df.to_excel(writer, sheet_name='artigo ' + str(s), index=False)

s = s + 1

```

```
# closing the pdf file object
pdfFileObj.close()
# Close the Pandas Excel writer and output the Excel file.
writer.save()
```

3- Código para a extração de dados de artigos com a implementação de um modelo de linguagem amplo:

```

import glob
import PyPDF2
import pandas as pd
import re
import os
import openai
import yaml
from string import printable

def fix_percentage_syntax(dictionary):
    corrected_dict = {}
    for key, value in dictionary.items():
        if isinstance(value, int) or isinstance(value, float):
            corrected_dict[key] = value
        elif isinstance(value, str) and value.endswith('%'):
            corrected_dict[key] = value
        else:
            corrected_dict[key] = f'{{value}}'
    return corrected_dict

def convert_values(dictionary, delimiter=','):
    for key in dictionary:
        value = dictionary[key]
        if isinstance(value, str):
            # Split string values based on the delimiter
            dictionary[key] = value.split(delimiter)
        elif isinstance(value, float):
            # Convert float values to a single-item list
            dictionary[key] = [value]
        # Add more conditions here for handling other data types if needed

```

```
return dictionary
```

```
openai.api_key = “ ”
```

```
writer = pd.ExcelWriter('Artigo.xlsx', engine='xlsxwriter')
```

```
combined_df = pd.DataFrame()
```

```
list_of_df = []
```

```
for file in glob.glob('C:/Users/teste/Desktop/Artigos/*.pdf'):
```

```
    # Creating a pdf file object
```

```
    pdfFileObj = open(file,'rb')
```

```
    # Creating a pdf reader object
```

```
    pdfReader = PyPDF2.PdfFileReader(pdfFileObj)
```

```
    dic1 = {'Author': [], 'Title': [], 'Key words': [], 'DOI': []}
```

```
    pdf_info = pdfReader.metadata
```

```
    dic1['Author'].append(pdf_info.get('/Author'))
```

```
    dic1['Title'].append(pdf_info.get('/Title'))
```

```
    dic1['Key words'].append(pdf_info.get('/Keywords'))
```

```
    # Getting number of pages in pdf file
```

```
    pages = pdfReader.numPages
```

```
    output = "
```

```
    #Loop for reading all the Pages
```

```
    for i in range(pages):
```

```
        # Creating a page object
```

```
        pageObj = pdfReader.getPage(i)
```

```
        # Printing Page Number
```

```
        pgno = i + 1
```

```

    print("Page No: ",pgno)
    # Extracting text from page
    # And splitting it into chunks of lines
    output += pageObj.extractText()
doi = re.search(r"https://doi.org/.*\nD[Oo][iI]: .*\n", output)
if doi is not None:
    dic1['DOI'].append(doi.group(0))
try:
    m1 = re.search(r"(?i)(?:[1-9]\.)*Experimental ?\n(?:[1-9]\.)*Methods ?\n(?:[1-9]\.)*Materials? and [mM]ethode?s ?\n(?:[1-9]\.)*Methodology ?\n(?:[1-9]\.)*Experimental [pP]rocedure ?\nCOMPUTATIONAL METHOD\n", output)
    m2 = re.search(r"(?:[1-9]\.)*Results? and [dD]iscussions* ?\n(?:[1-9]\.)*Discussions ?\n(?:[1-9]\.)*Results ?\n", output)
    m3 = re.search(r"(?i)(?:[1-9]\.)*Conclusions? ?\n", output)
    m4 = re.search(r"(?i)(?:[1-9]\.)*References? ?\n", output)
    metodologia = output[m1.start(): m2.start()]
    rstd_disc = output[m2.start(): m3.start()]
    conclusao = output[m3.start(): m4.start()]
except:
    continue

dictionary_list0 = []

try:
    gpt_prompt = "What are the informations on reactor, reactor material, catalyst performance temperature, catalyst, catalyst mass, catalyst performance time, pressure of the drm reaction on this text:" + metodologia + "return as answer ONLY a Python dictionary"

    response = openai.Completion.create(
        engine="text-davinci-003",
        prompt=gpt_prompt,
        temperature=0.2,

```

```

max_tokens=256,
top_p=1.0,
frequency_penalty=0.0,
presence_penalty=0.0
)

```

```

ans = response['choices'][0]['text']
print(ans)
dic2 = ans[ans.index('{'):ans.index('}')+1].replace('[', '').replace(']', '')
dic2 = ".join(char for char in dic2 if char in printable)
yaml.full_load(dic2)
print(dic2)
dictionary_list0.append(dic2)

```

```

except:
    continue

```

```

try:

```

```

    gpt_prompt = "What are the informations on products obtained, H2/CO ratio, conversion
of CH4 and CO2 and the yield of the DRM reaction on this text:" + rstd_disc[-10000:] +
"return as answer ONLY a Python dictionary"

```

```

response = openai.Completion.create(
    engine="text-davinci-003",
    prompt=gpt_prompt,
    temperature=0.2,
    max_tokens=256,
    top_p=1.0,
    frequency_penalty=0.0,
    presence_penalty=0.0
)

```

```

ans = response['choices'][0]['text']
print(ans)
dic3 = ans[ans.index('{'):ans.index('}')+1].replace('[', '').replace(']', '')
dic3 = "".join(char for char in dic3 if char in printable)
yaml.full_load(dic3)
dictionary_list0.append(dic3)
print(dic3)
except:
    continue

print(dictionary_list0)
dictionary_list = []

list_of_dictionary = []
try:
    for string in dictionary_list0:
        string = string.replace(':', ' ': ["")
        string = re.sub(r'\[ (?![\|"])', "[\"", string)
        string = string.replace(',\n', "],\n")
        string = string.replace('\n}', "]\n}")
        string = re.sub(r'(?<!\|")(?!<!)\\', "\"", string)

        dictionary_list.append(string)

    print(dictionary_list)
    for d in dictionary_list:
        d = eval(d)
        list_of_dictionary.append(d)
except:
    continue
try:
    list_of_dictionary.insert(0, dic1)

```

```

dictionary = {}
for d in list_of_dictionary:
    dictionary.update(d)

print(dictionary)
df = pd.DataFrame.from_dict(dictionary)
list_of_df.append(df)

print(list_of_df)
except:
    continue

combined_df = pd.concat(list_of_df)

combined_df.to_excel(writer, sheet_name='test', index=False)
csv = combined_df.to_csv('output_file', index=False)

response = openai.Completion.create(
    engine="text-davinci-003",
    prompt=f"From this set of data on the dry reforming of methane, what can be tried to
enhance the conversion of CO2:" {len(csv)} rows and {len(csv.columns)}
columns:\n{csv.head()}",
    temperature=0.2,
    max_tokens=256,
    top_p=1.0,
    frequency_penalty=0.0,
    presence_penalty=0.0
)

print(response['choices'][0]['text'])
writer.close()

```

4- Código para a análise dos dados por regressão linear múltipla:

```
# Importando os módulos das bibliotecas
import pandas as pd
import statsmodels.api as sm
from sklearn.linear_model import LinearRegression

# Carregando o dataset
dataset = pd.read_csv('tabela ML.csv')

# Separando as variáveis independentes da dependente
X = dataset.iloc[:, :-1].values
y = dataset.iloc[:, 3].values

# Dividindo o dataset em treino e teste
from sklearn.model_selection import train_test_split
X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y, test_size = 0.2, random_state = 0)

# Ajustando o modelo de Regressão Linear para o dataset de treino
regressor = LinearRegression()
regressor.fit(X_train, y_train)

# Prevendo os resultados de teste
y_pred = regressor.predict(X_test)

for k in range(len(y_test)):
    y_teste = y_test[k]
    y_previsto = y_pred[k]
    erro = abs((y_test[k] - y_pred[k]) / y_pred[k] * 100)
    print(f'y_teste: {y_teste:.2f} y_previsto: {y_previsto:.2f} erro: {erro:.2f}')

X_opt = X[:, [0, 1, 2]]
regressor_OLS = sm.OLS(y, X_opt).fit()
regressor_OLS.summary()
```

APÊNDICE B – Planilhas.

1- Planilha criada por Python

Quadro 5 - Planilha criada pelo código Python, relacionando o número de vezes que as palavras “methane” e “CH4” aparecem em uma página.

Página	Contagem de metano	Contagem de CH4
1	0	3
2	1	3
3	3	0
4	0	1
5	1	2
6	0	3
7	0	6
9	1	2
10	2	18
11	1	11
12	0	11
13	1	4
14	10	1
15	6	3
	Soma: 26	Soma: 68

Fonte: Autor, 2022

2- Planilha verificação humana

Quadro 6 - Planilha relacionando o número de vezes que as palavras “methane” e “CH4” aparecem em uma página, contados manualmente.

Página	Contagem de metano	Contagem de CH4
1	0	4
2	1	2
3	3	0
4	0	1
5	1	1
6	0	3
7	0	16
9	1	4
10	2	20
11	1	8
12	0	10
13	1	6
14	10	1
15	7	4
Soma: 27		Soma: 80

Fonte: Autor, 2022

3- Planilha de pesquisas

Quadro 7 - Planilha excel organizando os resultados das pesquisas em acervos científicos.

Nº	Data	Acervo	Combinação de palavras chaves	Lugar das palavras chaves	Artigos retornados
1	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming	qualquer campo	9.829
2	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and nickel	qualquer campo/assunto	1.181
3	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and nickel and Python	qualquer campo/assunto/assunto	0
4	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and Python	qualquer campo/assunto	1
5	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and Python	título/título	0
6	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and Python	título/qualquer campo	2
7	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and Python or machine learning	qualquer campo/qualquer campo/qualquer campo	9.829
8	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and machine learning or Python	título/título/qualquer campo	1906
9	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and machine learning and Python	título/título/qualquer campo	1
10	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and machine learning and Python and nickel	título/título/qualquer campo/qualquer campo	1
11	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and machine learning and Python and nickel or Ni	título/título/qualquer campo/qualquer campo/qualquer campo	1
12	4/23/2022	periodicos capes	dry reforming and machine learning and Python or nickel	qualquer campo/qualquer campo/qualquer campo/qualquer campo	186
13	4/27/2022	periodicos capes	dry reforming and machine learning	título/qualquer campo	3
14	4/27/2022	periodicos capes	"dry reforming" and "machine learning"	título/qualquer campo	2
15	4/27/2022	periodicos capes	"dry reforming" and "machine learning" and "Python" and "nickel" or "Ni"	título/título/qualquer campo/qualquer campo/qualquer campo	1
16	4/27/2022	periodicos capes	"dry reforming" and "machine learning"	título/título	2
17	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning"	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords	1
18	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning"	Article title/Article title	1
19	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning"	Article title/Article title, Abstract, Keywords	1
20	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning"	Article title/All fields	10
21	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and nickel	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords	1436
22	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and nickel	Article title/Article title	201
23	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and nickel	Article title/Article title, Abstract, Keywords	938
24	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and nickel	Article title/All fields	1.429
25	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning" and nickel or Ni	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords	0
26	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning" and nickel or Ni	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/All fields	1
27	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning" and nickel or Ni	Article title/Article title/All fields	1
28	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning" and "Python" and "nickel" or "Ni"	Article title/All fields/All fields/All fields/All fields/All fields	0
29	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning" or "Python" and "nickel" or "Ni"	Article title/All fields/All fields/All fields/All fields/All fields	0
30	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning" or "Python" and "nickel" or "Ni"	All fields/All fields/All fields	0

Nº	Data	Acervo	Combinação de palavras chaves	Lugar das palavras chaves	Artigos retornados
31	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning" and "Python"	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords	0
32	5/1/2022	scopus	"dry reforming" and "machine learning" or "Python"	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/All fields	5
33	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming"	qualquer campo	4253
34	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and nickel	qualquer campo/assunto	932
35	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and nickel and Python	qualquer campo/assunto/assunto	0
36	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and Python	qualquer campo/assunto	1
37	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and Python	titulo/titulo	0
38	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and Python	titulo/qualquer campo	2
39	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and Python or "machine learning"	qualquer campo/qualquer campo/qualquer campo	4253
40	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and "machine learning" or Python	titulo/titulo/qualquer campo	1772
41	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and "machine learning" and Python	titulo/titulo/qualquer campo	1
42	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and "machine learning" and Python and nickel	titulo/titulo/qualquer campo/qualquer campo	1
43	5/1/2022	periodicos capes	"dry reforming" and "machine learning" and Python or nickel	qualquer campo/qualquer campo/qualquer campo/qualquer campo	20
44	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords	3
45	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning	Article title/Article title	1
46	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning	Article title/Article title, Abstract, Keywords	2
47	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning	Article title/All fields	11
48	5/9/2022	scopus	dry reforming and nickel	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords	1.561
49	5/9/2022	scopus	dry reforming and nickel	Article title/Article title	217
50	5/9/2022	scopus	dry reforming and nickel	Article title/Article title, Abstract, Keywords	1.004
51	5/9/2022	scopus	dry reforming and nickel	Article title/All fields	1556
52	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning and nickel or Ni	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords	2
53	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning and nickel or Ni	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/All fields	2
54	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning and nickel or Ni	Article title/Article title/All fields	1
55	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning and Python and nickel or Ni	Article title/All fields/All fields/All fields/All fields/All fields	0
56	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning or Python and nickel or Ni	Article title/All fields/All fields/All fields/All fields/All fields	12
57	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning or Python and nickel or Ni	All fields/All fields/All fields/All fields	209
58	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning and Python	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords	0
59	5/9/2022	scopus	dry reforming and machine learning or Python	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/All fields	3
60	5/10/2022	Web Of Science	dry reforming and machine learning and Python or nickel	todos os campos/todos os campos/todos os campos/todos os campos	267.845
61	5/11/2022	Web Of Science	dry reforming and machine learning and Python and nickel	todos os campos/todos os campos/todos os campos/todos os campos	0
62	5/10/2022	Web Of Science	dry reforming and machine learning or Python and nickel or Ni	todos os campos/todos os campos/todos os campos/todos os campos	9950
63	5/10/2022	Web Of Science	"dry reforming" and "machine learning" and "Python" or "nickel"	tópico/tópico/tópico/tópico	1204

Nº	Data	Acervo	Combinação de palavras chaves	Lugar das palavras chaves	Artigos retornados
64	5/10/2022	Web Of Science	"dry reforming" and "machine learning" or "Python" and "nickel" or "Ni"	tópico/tópico/tópico/tópico/tópico	9950
65	5/10/2022	Web Of Science	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	todos os campos/todos os campos/todos os campos/todos os campos/todos os campos	3
66	5/10/2022	Web Of Science	"dry reforming" and ("machine learning" or "Python") and ("nickel" or "Ni")	todos os campos/todos os campos/todos os campos/todos os campos/todos os campos	1
67	5/10/2022	ScienceDirect	dry reforming and machine learning and Python or nickel	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/All fields	74244
68	5/10/2022	ScienceDirect	dry reforming AND (machine learning OR Python) AND nickel	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/All fields	0
69	5/10/2022	ScienceDirect	dry reforming and machine learning or Python and nickel OR Ni	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/All fields	155773
70	5/10/2022	ScienceDirect	dry reforming AND (machine learning OR Python) AND (nickel OR Ni)	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords/All fields	0
71	5/14/2022	ACS Publications	dry reforming and machine learning and Python or nickel	anywhere/anywhere/anywhere/anywhere	76
72	5/14/2022	ACS Publications	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	anywhere/anywhere/anywhere/anywhere	73
73	5/14/2022	OECD iLibrary	dry reforming and machine learning and Python or nickel	All fields/All fields/All fields/All fields	2649
74	5/14/2022	OECD iLibrary	"dry reforming" and ("machine learning" or Python) and (nickel or Ni)	All fields/All fields/All fields/All fields	0
75	5/14/2022	Direct CABI	dry reforming and machine learning and Python or nickel	All fields/All fields/All fields/All fields	38,415
76	5/14/2022	Direct CABI	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	All fields/All fields/All fields/All fields	0
77	5/14/2022	OXFORD Journals	dry reforming and machine learning and Python or nickel	All fields/All fields/All fields/All fields	1
78	5/14/2022	OXFORD Journals	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	All fields/All fields/All fields/All fields	1
79	5/14/2022	Nature	dry reforming and machine learning and Python or nickel	All fields/All fields/All fields/All fields	2
80	5/14/2022	Nature	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	All fields/All fields/All fields/All fields	0
81	5/15/2022	IEEE Xplore	dry reforming and machine learning and Python or nickel	full text only/full text only/full text only/full text only	14618
82	5/15/2022	IEEE Xplore	dry reforming and machine learning and Python and nickel	full text only/full text only/full text only/full text only	2
83	5/15/2022	IEEE Xplore	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	full text only/full text only/full text only/full text only	16
84	5/15/2022	PNAS	dry reforming and machine learning and Python and nickel	all content/all content/all content/all content	0
85	5/15/2022	PNAS	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	all content/all content/all content/all content	0
86	5/15/2022	SpringerLink	dry reforming and machine learning and Python or nickel	All fields/All fields/All fields/All fields	37
87	5/15/2022	SpringerLink	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	All fields/All fields/All fields/All fields	244
88	5/15/2022	Wiley Online Library	dry reforming and machine learning and Python and nickel	anywhere/anywhere/anywhere/anywhere	27
89	5/15/2022	Wiley Online Library	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	anywhere/anywhere/anywhere/anywhere	590
90	5/15/2022	Google Scholar	dry reforming and machine learning and Python or nickel	anywhere/anywhere/anywhere/anywhere	11700

Nº	Data	Acervo	Combinação de palavras chaves	Lugar das palavras chaves	Artigos retornados
91	5/15/2022	Google Scholar	dry reforming and machine learning and Python and nickel	anywhere/anywhere/anywhere/anywhere	862
92	5/15/2022	Google Scholar	dry reforming and (machine learning or Python) and (nickel or Ni)	anywhere/anywhere/anywhere/anywhere	19100
93	26/05/2022	scopus	dry reforming and Python	Article title, Abstract, Keywords/Article title, Abstract, Keywords	0
94	26/05/2022	scopus	dry reforming and Python	All fields/All fields	62
95	26/05/2022	scopus	"dry reforming" and Python	All fields/All fields	54
96	26/05/2022	scopus	dry reforming and Python	Article title/All fields	2
97	6/7/2022	periodicos capes	dry reforming and Python	qualquer campo/qualquer campo	50

Fonte: Autor, 2022

4- Planilha criada pelo código Python Com aplicação de Regex

Quadro 8 - Planilha criada pelo código Python, com as informações extraídas do arquivo através de Regex.

Nº	DOI	Título	Palavras chave	Autor	Reator
1	https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2022.05.081	Effect of base promoter on activity of MCM-41-supported nickel catalyst for hydrogen production via dry reforming of methane		K.S. Nisa	fixed-bed reactor
2	https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2022.05.211	Nickel‒cobalt bimetallic catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds for dry reforming of methane		Xiaoxuan Duan	fixed-bed quartz-tube reactor
3	https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2022.09.131	A comparative study of the catalytic performance of nickel supported on a hibonite-type La-hexaaluminate synthesized from aluminum saline slags in the dry reforming of methane		J.J. Torrez-Herrera	reactor was a tubular, fixed-bed
4	https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.12.012	Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H ₂ S: Effect of manganese incorporation	Biogas,Dry reforming,Hydrogen sulfide,Nickel,Manganese, Syngas	Hale Akansu	tubular reactor
5	https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118706	Sintering- and coking-resistant nickel catalysts embedded in boron nitride supported nickel aluminate spinels for dry reforming of methane	Dry reforming of methane,CO ₂ conversion,Ni-based catalysts,Greenhouse gases	Jiang Deng	fixed-bed tubular reactor
6	https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122245	Enhanced activity and stability of Ce-doped PrCrO ₃ -supported nickel catalyst for dry reforming of methane	Dry reforming of methane,PrCrO ₃ ,In-situ exsolution,Coke resistance	Wen Peng	fixed-bed reactor
7	https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108428	One-pot fabrication of waste granular silica gel (WGS) supported nickel catalysts for dry reforming of methane	Waste silica gel,Nickel catalyst,Methane reforming,Impregnation,In-situ DRIFTS	Xinxin Dong	tubular reactor
8	https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112766	Morphology effect of ceria support with hierarchical structure on the catalytic performance for nickel-based catalysts in dry reforming of methane	Ceria supports,Ni/CeO ₂ catalysts,Dry reforming of methane,Surface oxygen vacancies,Strong metal-support interaction	Shuqin Gao	tubular reactor
9	DOI: 10.1002/cite.202200072	Structure-Property Relations of Nickel and Cobalt Substituted Yttrium Aluminum Garnets as Catalyst Materials for Dry Reforming of Methane			quartz glass reactor
10	https://doi.org/10.3390/ma15093044	Improving Anti-Coking Properties of Ni/Al ₂ O ₃ Catalysts via Synergistic Effect of Metallic Nickel and Nickel Phosphides in Dry Methane Reforming	dry methane reforming; nickel catalysts; phosphides; coke-resistance; synergistic effect	Yu Shi, Shiwei Wang, Yiming Li, Fan Yang, Hongbo Yu, Yuting Chu, Tong Li and Hongfeng Yin	fixed-bed vertical quartz reactor

Nº	Catalisador	Tipo de catalisador	Massa de catalisador
1	MCM-41-supported nickel catalyst	Suportado	First, 60 mg of the catalyst was loaded into the reactor, and the system was purged with ni-trogen at 400/C14C for 1 h
	Ni-1 wt% Mg/MCM-41 catalyst		
2	Nickel‒cobalt bimetallic catalysts	Suportado	The amount of carbon on the used catalyst was measured by thermogravimetric analysis (TGA) on PerkinElmer TG – 7 analyzer, where about 5 mg of the used catalyst powder was heated in air flow (20 mL min/C01) from ambient to 900/C14C b y 10/C14C m i n/C01
	O 2(30 mL min/C01) was flowed to the catalyst		
3	NiO, then the catalyst	Suportado	Catalyst samples (25 mg) were mixed with an inert material (SiC, VWV Chemicals-Prolabo) to dilute the catalyst bed and avoid hot-spot formation
	Ni/LHA catalyst		
	SiC, VWV Chemicals-Prolabo) to dilute the catalyst		
4	Nickel-based alumina supported catalysts	Suportado	The reactor was loaded with 0.1 g of catalyst
	In order to prepare monometallic catalysts		
	In the preparation of bimetallic Ni and Mn containing catalysts		
	To specify the crystalline structure of the support and the catalysts		
5	nickel catalysts	Suportado	For a typical test, 120 mg of catalysts were diluted by 0.6 g of 20–40 mesh quartz and the reaction temperature were set at 750 °C
	Ni-AlO x/BN catalysts		
	Ni-AlO x/BN catalysts		
	CO ₂ -TPSR-MS, the CH ₄ was preabsorbed over the catalysts		
	DRIFTS DRM reaction, the catalyst		
	CO ₂ (10 mL·min ⁻¹) were pre-adsorbed over catalysts		
	CH ₄ (10 mL·min ⁻¹) were pre-adsorbed over catalysts		
	W _{Ni} is the mass fraction of Ni in catalysts		
6	Ce-doped PrCrO ₃ -supported nickel catalyst	Suportado	200 mg of the catalyst sample was placed in a U-shaped quartz tube and pretreated at 300 °C for 1 h under an argon flow
	In addition, the surface chemistry of the catalysts		Herein, the synthesized powders of the catalysts (10 mg) were dried at 80 °C for 24 h in a baking oven to release the possible adsorbed ox-ygen species, and then adhered on copper tape for this testing
	F3) were used to future study the coking of the catalysts		Reforming test The DRM reaction of the catalyst was carried out in a fixed-bed reactor at 750 °C, and the amount of catalyst was 200 mg
	DRM reaction of the catalyst		
	C, and the amount of catalyst		
7	WGSG) supported nickel catalysts	Suportado	
	To reflect the microporous characteristic of WGSG and catalysts		
	Co content in the WGSG support and as-prepared catalysts		
	nickel size of reduced and spent catalysts		
	II 2920 to measure the reducibility of the as-prepared catalysts		
	L catalysts		
8	GHSV) of 1000 h ⁻¹ was introduced for catalyst	Suportado	The prepared catalyst of 0.25 g (20–40 mesh) was diluted with 0.25 g quartz sand (40–60 mesh) placed on quartz wool
	nickel-based catalysts		
	Ni/CeO ₂ catalysts		
	Ni/CeO ₂ catalysts		
	Ni/CeO ₂ catalysts		
	X-ray diffraction (XRD) of the calcined catalysts		
9	H ₂ flow at 30 ml/min was passed through the catalyst	Não suportado	100 mg catalyst sam-ples of the sieve fraction 100 to 300 mm were placed inside the quartz glass reactor
	Nickel and Cobalt Substituted Yttrium Aluminum Garnets as Catalyst		

Nº	Catalisador	Tipo de catalisador	Massa de catalisador
	Ni- and Co-substitutedyttrium aluminum garnets (YAG) as candidate catalysts		100 mg catalyst sam-ples of the sieve fraction 100 to 300 mm were placed insidethe quartz glass reactor
	L of catalyst		
	H ₂ -TPR) analysis was performed on a BELCAT II catalyst		
10	Ni/Al ₂ O ₃ Catalysts	Suportado	
	Ni-based catalysts		
	P was introduced in the catalysts		
	Ni was fixed at 10 wt.%(mNi/m catalyst		
	P-free catalyst		
	Ni/Al ₂ O ₃ while P-containing catalysts		
	HAADF) images in the STEM mode of the reduced catalysts		
	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses of the reduced catalysts		
	H ₂ -TPR) measurements of calcined catalysts		
	USA) in order to investigate the acidity of the catalysts		
	DMR reaction tests, the catalysts		

Nº	Temperatura	Pressão
1	After impreg-nation, the catalysts were dried at room temperature and calcined in air at 700 °C (heating rate 5 °C/min) for 4 h Before the measurement, the samples were degassed at 250 °C for 3 h For TPD measurements, 150 mg of the sample was heated to 200 °C and then flushed with helium for 1 h CO 2 adsorption was conducted at 50 °C for 30 min using a 40 mL/min mixture gas of 5% CO 2/95% He Prior to the measurement, the samples were heated to 150 °C for 1 h using helium at a flow rate of 40 mL/min The line sys-tem purging was performed for 30 min, and then the samples were reduced at 800 °C (heating rate 10 °C/min) with 40 mL/min of 5% H 2/95% Ar For this measurement, 15 mg of the sample was heated to 900 °C at a heating rate of 20 °C/min Activity test The activity test was conducted in a fixed-bed reactor at atmospheric pressure and 700 °C First, 60 mg of the catalyst was loaded into the reactor, and the system was purged with ni-trogen at 400 °C for 1 h Afterward, the catalyst was reduced insitu at 700 °C and at atmospheric pressure for 1 h, and then, the system was flushed with nitrogen The catalyst ac-tivity and stability were investigated at 700 °C, atmospheric pressure, and time on stream (TOS) of 240 min	Afterward, the catalyst was reduced insitu at 700/C14C and at atmospheric pressure for 1 h, and then, the system was flushed with nitrogen
2	The precipitate was filtered, washed with de-ionized water, and dried at 100 °C overnight The dry sample was calcined in a muffle furnace in air atmosphere at 800 °C for 5 h to get mixed metal oxides Finally, the calcined sample was reduced with H 2 at 800 °C to generate Ni eCo alloy particles The BET specific surface area of the calcined samples was measured by N2 physical adsorption at 196 °C on Micromeritics ASAP 2020 instrument The reduction behaviors of nickel and cobalt species in the calcined samples were examined by temperature-programmed reduction (H2-TPR) on Micrometric AutoChem 2920 equipped with a thermal conductivity detector (TCD), where about 100 mg sample was heated in 10% H 2/Ar mixed gas (30 mL min/C01) from ambient to 950 °C by 10 °C min/C01 and kept at 950 °C for 0.5 h After reduction at 800 °C and cooling to 50 °C, N 2, CO 2 (30 mL min/C01) was flowed to the catalyst for adsorption The CO 2-TPD profiles were recorded in He flow (30 mL min/C01) by raising the temperature to 900 °C (10 °C min/C01) In CO 2-TPSR, 50 mg calcined sample was reduced at 800 °C and then subjected to a 25% CH 4/He flow (50 mL min/C01) at 600 °C for 5 min After cooling to room temperature in He, a 25% CO 2/He gas (50 mL min/C01) was flowed to the coked catalyst and the temperature was raised to 800 °C (10 °C min/C01) The amount of carbon on the used catalyst was measured by thermogravimetric analysis (TGA) on PerkinElmer TG-7 analyzer, where about 5 mg of the used catalyst powder was heated in air flow (20 mL min/C01) from ambient to 900 °C by 10 °C min/C01 Typically, 50 mg of calcined sample (30 e60 mesh) was loaded, and the reduction treatment was done in H 2 flow (30 mL min/C01) by raising the temperature from ambient to 800 °C (10 °C min/C01) and kept at 800 °C for 0.5 h After reduction, the temperature was decreased to 600 °C, N 2 flow, and then the feed gas was introduced into the reactor The catalyst performance was evaluated at 600 °C for 25 h To further examine the high-temperature performance of the catalyst, additional tests were carried out at 750 °C and SV of 60000 e120000 mL g/C01h/C01 In dry reforming of methane at 600 °C, Ni/Mg(Al)O catalyzes methane decomposition and produces much coke; on the other hand, the Ni eCo/Mg(Al)O alloy catalysts show relatively stable activity, suggesting that Ni eCo alloying effectively inhibits methane decomposition and enhances the catalytic stability 13 eCH4eCO2 reforming at 750 °C over the Ni 3Co9/Mg(Al)O catalyst	¼6 mm) at atmospheric pressure
3	The slurry was heated to 373 K and kept at that temperature for 2 h The lanthanum chloride was mixed with the aluminum solution at 353 K, with vigorous stirring	

Nº	Temperatura	Pressão
	After 10 min, the methanol was added slowly, the mixture stirred for a further 10 min, then Peg400 and PegMn400 were added and the temperature increased to 373 K The resulting final mixture was heated in a stainless steel autoclave at 493 K for 16 h, drying in an oven until the liquid matrix had been eliminated, then calcined at 673 K for 1 h and 1473 K for 2 h, in both cases using a heating ramp of 10 K/min (Ni/LHA) Wet impregnation of the La-hexaaluminate support synthesized was carried out using 10 wt% of NiO, then the catalyst with the impregnated metallic phase was calcined at 673 K for 2 h The main textural properties of the solids were determined by nitrogen adsorption at 77 K using two Micromeritics ASAP (2010 and 2020 Plus) adsorption analyzers Prior to the adsorption measurements, 0.3 g of sample was degassed at 473 K for 2 h at pressure lower than 0.133 Pa TPR tests were then performed from room temperature to 1273 K under a total flow of 30 mL/min (5% H₂ in Ar, Praxair) Catalytic performance DRM was carried out at 973 K using an automated bench-scale catalytic unit (Microactivity Reference, PID Eng & Tech) Before the reaction, the catalyst was reduced in situ using 30 cm³/min of H₂ at 973 K for 2 h The catalyst showed excellent stability after 50 h of DRM reaction at 973 K	
4	In this study, aluminum isopropoxide (C₉H₂₁AlO₃, Merck, 98%) as Al source was added to deionized water with continuous stirring at 85 °C Finally, 1 h after adding HNO₃ to the solution, 1,3-Butanediol (C₄H₁₀O₂, Sigma-Aldrich, 99.5%) was added while stirring at 85 °C At the end of the stirring period, the solvent was evaporated while keeping the temperature between 60 and 70 °C, and gel formation was observed The remaining gel was dried at 100 °C for 24 h and calcined in a muffle furnace at 800 °C for 24 h In order to prepare monometallic catalysts, salts of metal precursors were dissolved in deionized water and added drop by drop to support solution which is previously prepared by dissolving calcined sol-gel alumina support in deionized water at 40 °C The slurry mixture that is containing the support and metal salt was stirred at 40 °C until all the water in the mixture vaporizes All catalysts were calcined after the impregnation step under dry air flow at 800 °C for 6 h and before the activity tests, they were reduced under H₂ flow at 750 °C for 1 h Thermogravimetric and differential thermal analyses (TGA/DTA) were used to determine the amount of carbon formed on the surface of the spent catalysts and heat flow on the spent catalysts by using Perkin Elmer Pyris 1 and Setaram Labsys instruments, under dry air flow with a heating rate of 10 °C/min Dry reforming tests of biogas were performed in a quartz tubular reactor at 750 °C and atmospheric pressure	Dry reforming tests of biogas were performed in a quartz tubular reactor at 750 °C and atmospheric pressure Dry reforming tests of biogas were performed in a quartz tubular reactor at 750 °C and atmospheric pressure Reaction tests with different feed mixtures In order to explain the effect of H₂S in the feed stream on catalytic activity, reaction tests were carried out with gases of different compositions, such as 10,000 ppm H₂S, 10,000 ppm H₂S ± 33.3% CO₂, and 10,000 ppm H₂S ± 33.3% CO₂ ± 33.3% CH₄ in an inert (He) at 750 °C and atmospheric pressure
5	Then, the suspension was further stirred for 3 h and was vaporized through rotary evaporation at 45 °C and dried at 80 °C overnight The powder was calcined at 900 °C for 4 h in air at a ramp rate of 5 °C/min and resulted in NiAl₂O₄/BN The NiAl₂O₄/BN was reduced by 10% H₂/N₂ at 30 mL/min at 750 °C for an hour at ramp rate of 10 °C/min and give rise to the Ni-AlO_x/BN catalysts The catalysts were pretreated at 300 °C for 30 min, then cooling down to 50 °C under He For the CO₂-TPSR-MS, the CH₄ was preabsorbed over the catalysts after the pretreatment under the atmosphere of He at 300 °C For the in situ DRIFTS DRM reaction, the catalyst was pretreated with N₂ of 30 mL/min at 300 °C for 30 min Then, the temperature was set at 700 °C and the mixed gases (CH₄/CO₂/N₂ 10/10/30 mL·min⁻¹) was injected For the in situ DRIFTS transient reaction, the reaction temperature was set as 550 °C	

Nº	Temperatura	Pressão
	The CO₂ (10 mL·min⁻¹) were pre-adsorbed over catalysts for 1 h at 550 °C, then CH₄/ N₂ (10/30 mL·min⁻¹) was introduced during the whole test Also, the CH₄ (10 mL·min⁻¹) were pre-adsorbed over catalysts for 1 h at 550 °C, then CO₂/N₂ (10 / 30 mL·min⁻¹) was introduced during the whole test For a typical test, 120 mg of catalysts were diluted by 0.6 g of 20–40 mesh quartz and the reaction temperature were set at 750 °C	
6	200 mg of the catalyst sample was placed in a U-shaped quartz tube and pretreated at 300 °C for 1 h under an argon flow After cooling to room temperature, H₂-TPR was performed in a 10 % H₂-Ar flow (50 mL min⁻¹) with a temperature increase rate of 10 °C min⁻¹ from room temperature to 800 °C Reforming test The DRM reaction of the catalyst was carried out in a fixed-bed reactor at 750 °C, and the amount of catalyst was 200 mg Under the reaction temperature at 750 °C, the catalyst achieved high conversion rates both for CO₂ and CH₄ with negligible degradation of about 0.68 % after 110 h testing	
7	The mixture was placed in a water bath for isothermal impregnation under 50 °C for 6 h to ensure the sufficient loading of nickel species Then the catalyst pre-cursor was transferred to an oven for overnight drying under 100 °C The calcination process was maintained 450 °C for 4 h	
8	Then the filtered samples were dried at 80 °C for 12 h and calcined at 500 °C for 5 h (10 °C/min ramp rate) Next the samples were dried at 110 °C overnight and calcined at 800 °C for 6 h The N₂ adsorption-desorption experiment was conducted on Micro - meritics ASAP 2469 at 77 K For the TPR analysis, 0.1 g of the fresh sample was pretreated in a He flow at 400 °C for 1 h After cooling it to 50 °C, H₂ flow at 30 mL/min was passed through the catalyst bed and the temperature was raised to 900 °C (10 °C/min) Firstly the reduced samples were pretreated in a 40 mL/min He flow at 400 °C for 1 h, and then cooled to 50 °C in the same flow Eventually, the desorption dates were recorded when the samples were heated from 50 to 900 °C (10 °C/min) Prior to the activity test, the catalyst was reduced in a mixed gasses ambience of H₂ (10 mL/min) & N₂ (20 mL/min) at 700 °C for 60 min Next the re-action temperature was controlled at 800 °C (ramp rate 10 °C/min), and the gaseous mixture of CH₄ (35 mL/min), CO₂ (35 mL/min) and N₂ (20 mL/min) was introduced Under the optimal working conditions of 800 °C and 21,600 mL·h⁻¹·gcat⁻¹, both CH₄ and CO₂ conversions for the prepared Ni/CeO₂-D could achieve 92% and 87% in DRM, respectively	Catalytic activity evaluation The catalytic performances of the samples were evaluated under atmospheric pressure in a quartz tubular reactor with 10 mm inner diameter
9	The suspension was allowed to dry and polymerize at 150 °C in a forced convection oven and precalcined at 450 °C (773 K) for 1 h before the final calcination The calcination temperature was varied between 1123 to 1423 K in 100-K steps	The candidate materials were employed in catalytic studies of CH₄/CO₂ = 1 at atmospheric pressure In several publications we have discussed and raised the fact that testing at atmospheric pressure levels does not allow to extrapolate the behavior of materials at pressure levels above 10 bar, nevertheless knowing that Ni- and Co-substituted garnet materials are active and resilient catalysts at elevated pressures allows to interpret and correlate performance data obtained at atmospheric pressure consistently [2] The candidate materials were employed in catalytic studies of CH₄/CO₂ = 1 at atmospheric pressure

Nº	Temperatura	Pressão
	In order to study the influence of the metal content in the reaction of DRM, 0.6 and 3 mol % Ni-substituted YAGs were reduced under 5 % H₂ in N₂ at 873 to 1173 K in 100-K steps for 2 h 2 mL of catalyst powder were heated in quartz reactors using a ramp of 5 K min⁻¹ at a GHSV of 3700 h⁻¹ Prior to the analysis all samples were pre-conditioned at 573 K for 1 h in a nitrogen stream Prior to the sorption, samples were activated at 523 K for 24 h, after which the adsorption and desorption isotherms of nitrogen were recorded at 77 K The sample was oxidized at 573 K for 15 min in a diluted O₂ atmosphere (25 vol % O₂ in Ar) of a total flow rate of 30 cm³ min⁻¹ Then, the flow was switched to pure Ar with a total flow rate of 20 cm³ min⁻¹, before cooling down to 373 K Using a H₂-Ar mixture (10 vol % H₂ in Ar) at a total flow rate of 30 cm³ min⁻¹, the reactor was heated to 1273 K at a heating rate of 10 K min⁻¹ and kept at the final temperature for 20 min Prior to the catalytic experiments, the catalysts were reduced in a stream of 5 vol % H₂ in Ar (flow rate: 100 cm³ min⁻¹) while heating with 10 K min⁻¹ to the reaction temperature of 1123 K, which was then kept for one additional hour For that purpose, synthetic air with a flow rate of 10 cm³ min⁻¹ was led over the reactor at 1123 K for 2 h in order to remove all carbon depositions from the catalyst Methane conversion (X_{CH₄}) as a function of the time on-stream over 15 h for Ni-substituted YAGs prepared by Flocculant route, calcined at 1323 K in DRM (T = 1123 K, GHSV = 6000 h⁻¹, n_{CH₄}/n_{CO₂} = 1/1). 1736 Research Article <i>Chemie Ingenieur Technik</i> 15222640, 2022, 11, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite.202200072 by UFAL - Universidade Federal de Alagoas, Wiley Online Library on [28/11/2022]	In several publications we have discussed and raised the fact that testing at atmospheric pressure levels does not allow to extrapolate the behavior of materials at pressure levels above 10 bar, nevertheless knowing that Ni- and Co-substituted garnet materials are active and resilient catalysts at elevated pressures allows to interpret and correlate performance data obtained at atmospheric pressure consistently [2] The candidate materials were employed in catalytic studies of nCH₄/nCO₂ = 1 at atmospheric pressure In several publications we have discussed and raised the fact that testing at atmospheric pressure levels does not allow to extrapolate the behavior of materials at pressure levels above 10 bar, nevertheless knowing that Ni- and Co-substituted garnet materials are active and resilient catalysts at elevated pressures allows to interpret and correlate performance data obtained at atmospheric pressure consistently [2] See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License reactor made from quartz glass (inner diameter: 0.8 mm) at atmospheric pressure The candidate materials were employed in catalytic studies of nCH₄/nCO₂ = 1 at atmospheric pressure In several publications we have discussed and raised the fact that testing at atmospheric pressure levels does not allow to extrapolate the behavior of materials at pressure levels above 10 bar, nevertheless knowing that Ni- and Co-substituted garnet materials are active and resilient catalysts at elevated pressures allows to interpret and correlate performance data obtained at atmospheric pressure consistently [2]
10	The impregnated samples were dried at 110°C overnight, and then calcined at 800°C in air for 4 h Before dry methane reforming measurement, the catalysts were reduced at 900°C for 2 h with pure H₂ flow Before the measurements, Materials 2022, 15, 3044 4 of 170.2 g catalysts were degassed under a flow of N₂ at 200°C for 12 h Thermogravimetric analyses (TG) were performed on Diamond TG/DTA equipment from 25 to 800°C at a heating rate of 10°C min⁻¹ under air flow in order to quantify the carbon deposition formed on surface of the spent catalysts The 0.05 g powder samples were pretreated at 200°C for 30 min under N₂ flow at a rate of 30 mL min⁻¹ and then cooled down to 50°C The samples were subsequently reduced by increasing the temperature to 1000°C at a ramp rate of 10°C min⁻¹ in a stream of 8% H₂/Ar flow with a rate of 30 mL min⁻¹ Prior to the analyses, ~0.05 g samples were pretreated at 300°C for 60 min under He flow at rate of 30 mL min⁻¹ and cooled down to 50°C Finally, the samples were heated to 900°C at a ramp rate of 10°C min⁻¹ under He flow The catalysts were initially reduced by H₂ and then purged with nitrogen at 300°C for 30 min	Catalyst Performance Tests The dry reforming of methane was carried out in a fixed-bed vertical quartz reactor (inner diameter = 8 mm) at atmospheric pressure

N°	Temperatura	Pressão
	After cooling down to 50C, 10 vol.% CO 2/N 2mixture gaswas introduced to the system	
	The spectral drift spectrum was recorded every 25C from50–440C	
	Before the DMR reaction tests, the catalysts were in-situ reduced at correspondingtemperature at heating rate of 5Cmin1for 2 h under H 2flow at a rate of 100 mL min1	
	Later, the reaction temperature was ramped to 700C and maintained for different hours	

Nº	Fluxo	Conversão	Rendimento
1	flow rate of 40 mL/min	Moreover, steam reforming catalysts yielded CH ₄ and CO ₂ conversions of as much as 85% and 64%, respectively. Although the catalyst generated high reactant conversion, it also yields 30 wt% carbon deposition, and as can be seen from Fig	Moreover, steam reforming catalysts yielded CH ₄ and CO ₂ conversions of as much as 85% and 64%, respectively. Although the catalyst generated high reactant conversion, it also yields 30 wt% carbon deposition, and as can be seen from Fig
		Furthermore, activity tests on Ni/MCM-41, Ni eMg/MCM-41, Ni eCa/MCM-41, Ni eNa/MCM-41, and Ni eK/MCM-41 yielded CH ₄ conversions of 62%, 72%, 69%, 36%, and 46%, respectively, with corresponding CO ₂ conversion rates of 52%, 54%, 55%, 35%, and 44%	The order of the synthesized catalysts that yielded the highest conversion of CO ₂ was 5 wt% Ni eCa/MCM-41 (55%) > 5 wt% Ni eMg/MCM-41 (54%) > 5 wt% Ni/MCM-41 (52%) > 5 wt% Ni eK/MCM-41 (44%) > 5 wt% Ni eNa/MCM-41 (35%)
		Moreover, steam reforming catalysts yielded CH ₄ and CO ₂ conversions of as much as 85% and 64%, respectively. Although the catalyst generated high reactant conversion, it also yields 30 wt% carbon deposition, and as can be seen from Fig	6, both Ni eK/MCM-41 and Ni eNa/MCM-41 has weak and medium base sites, and thus both catalysts yield lower CO ₂ conversion than the other synthesized Fig
			9 displays the product yield and H ₂ /CO ratio
		Furthermore, activity tests on Ni/MCM-41, Ni eMg/MCM-41, Ni eCa/MCM-41, Ni eNa/MCM-41, and Ni eK/MCM-41 yielded CH ₄ conversions of 62%, 72%, 69%, 36%, and 46%, respectively, with corresponding CO ₂ conversion rates of 52%, 54%, 55%, 35%, and 44%	9 a, it can be seen that 5 wt% Ni eMg/MCM-41 and 5 wt% Ni eCa/MCM-41 generated H ₂ yields of 45% and 40%, respectively
	flow rate of 60 mL/min	Moreover, steam reforming catalysts yielded CH ₄ and CO ₂ conversions of as much as 85% and 64%, respectively. Although the catalyst generated high reactant conversion, it also yields 30 wt% carbon deposition, and as can be seen from Fig	9 b it can be concluded that 5 wt% Ni eMg/MCM-41 and 5 wt% Ni eCa/MCM-41 also produced high, stable CO yield
		Furthermore, activity tests on Ni/MCM-41, Ni eMg/MCM-41, Ni eCa/MCM-41, Ni eNa/MCM-41, and Ni eK/MCM-41 yielded CH ₄ conversions of 62%, 72%, 69%, 36%, and 46%, respectively, with corresponding CO ₂ conversion rates of 52%, 54%, 55%, 35%, and 44%	Combination of H ₂ and CO yield resulting in H ₂ /CO ratio, which can be seen in Fig
			The catalyst tested at WHSV ¼ 60.000 mL/g-h yielded high values for both CH ₄ and CO ₂ conversions
		Steam reforming commercial catalysts yield CH ₄ and CO ₂ conversions of as much as 85% and 65%, respectively; however, there was a decrease in the H ₂ yield with time, and the carbon deposition is 31 wt%	Furthermore, activity tests on Ni/MCM-41, Ni eMg/MCM-41, Ni eCa/MCM-41, Ni eNa/MCM-41, and Ni eK/MCM-41 yielded CH ₄ conversions of 62%, 72%, 69%, 36%, and 46%, respectively, with corresponding CO ₂ conversion rates of 52%, 54%, 55%, 35%, and 44%
		Moreover, steam reforming catalysts yielded CH ₄ and CO ₂ conversions of as much as 85% and 64%, respectively. Although the catalyst generated high reactant conversion, it also yields 30 wt% carbon deposition, and as can be seen from Fig	Ni eMg/MCM-41 and Ni eCa/MCM-41 produced the highest H ₂ and CO yield
		Furthermore, activity tests on Ni/MCM-41, Ni eMg/MCM-41, Ni eCa/MCM-41, Ni eNa/MCM-41, and Ni eK/MCM-41 yielded CH ₄ conversions of 62%, 72%, 69%, 36%, and 46%, respectively, with corresponding CO ₂ conversion rates of 52%, 54%, 55%, 35%, and 44%	Steam reforming commercial catalysts yield CH ₄ and CO ₂ conversions of as much as 85% and 65%, respectively; however, there was a decrease in the H ₂ yield with time, and the carbon deposition is 31 wt%
			Moreover, steam reforming catalysts yielded CH ₄ and CO ₂ conversions of as much as 85% and 64%, respectively. Although the catalyst generated high reactant conversion, it also yields 30 wt% carbon deposition, and as can be seen from Fig
2		At the beginning of the reaction, CH ₄ conversion is 36.0%, 33.6%, 33.9%, 33.3%, and 28.6% for Ni 12/Mg(Al)O, Ni 9Co3/Mg(Al)O, Ni 6Co6/Mg(Al)O, Ni 3Co9/Mg(Al)O, and Co12/Mg(Al)O, respectively	
3		The CO ₂ conversion presents mean values of between 73% and 75% (see Fig	The hexaaluminate catalyst (Ni/LHA) exhibited the best catalytic performance in terms of yield and stability, with CO ₂ conversion values of 80% at the beginning of the reaction and 75% at the end (DX¼/CO ₂ %)
		The conversion of CH ₄ is higher than CO ₂ and the H ₂ /CO selectivity is about 99%, thus suggesting the predominance of the Boudouard reaction over the RWGS reaction	

Nº	Fluxo	Conversão	Rendimento
4	flow rate was adjusted to 60 mL/ min	While the CH ₄ /CO ₂ /Ar ratio in the feed stream is 1/1/1, the thermodynamic equilibrium conversions of methane and carbon dioxide at that reaction conditions are determined as 86% and 92%, respectively [56]	
		Among the monometallic catalysts, the highest conversion of methane (79%) and carbon dioxide (87%) was achieved with the 5Ni@SGA catalyst	
5	flow rate kept constant at 50 mL/ min	The initial conversion of CH ₄ and CO ₂ was 86.5% and 88.4% for Ni/BN catalysts which dropped to 62.5% and 69.4% (Fig	
		Compared to Ni/BN catalysts, the CH ₄ conversion of Ni- AlO _x /BN catalysts declined from 86.5% to 79.2% within the first 10h DRM reaction, then, kept constant (Fig	
6	flow rate of 40 mL min	The initial conversion rates of CO ₂ and CH ₄ are above 50 % at 650 °C, and increase obviously as a function of temperature up to 800 °C for both R-PCeCN and R-PCN (Fig	
		R-PCeCN shows negligible conversion ratios loss both for CO ₂ and CH ₄ at high values (89.93 % and 88.08 %) and a long-stabilized time of more than 110 h, which are better than the reported ceria and other metallic oxide catalysts	
		The high initial conversion ratios (87.81 % and 86.20 % for CO ₂ and CH ₄) keep only about 60 h and present a quick decrease of 20.69 % and 19.74 % for CH ₄ and CO ₂ , respectively	
		Under the reaction temperature at 750 °C, the catalyst achieved high conversion rates both for CO ₂ and CH ₄ with negligible degradation of about 0.68 % after 110 h testing	
7	flow rate of 50mL/min	The CO ₂ conversion is gradually enhanced from 61.3% at 600°C to 83.6% at 900°C while the CH ₄ conversion increases steadily as temperature is increased, up to a maximum of 69.5% at 900°C	
	flow rate of 50mL/min	Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 1084286Ni/WGSG-1 is only around 0.5 in the entire temperature range, which can be attributed to the apparent disparity in CO ₂ and CH ₄ conversion, as the CO ₂ conversion is approximately 40% higher than CH ₄ conversion (Fig	
	flow rate of 20mL/min	The CO ₂ and CH ₄ conversion can be achieved over 75% and 55% under the reaction condition of CO ₂ /CH ₄ 1:1 and 750°C, respectively, which is comparable to some of advanced catalysts that use complicated support materials such as zeolite and carbide	
8		Moreover, the CH ₄ & CO ₂ conversions for Ni/CeO ₂ -D could achieve 92% & 87%, surpassing 20% & 17% than that of Ni/CeO ₂ -C, respectively	Similarly, the H ₂ and CO yields for all samples (Supplementary Fig
		Under the optimal working conditions of 800 °C and 21,600 mL·h ⁻¹ ·gcat ⁻¹ , both CH ₄ and CO ₂ conversions for the prepared Ni/CeO ₂ -D could achieve 92% and 87% in DRM, respectively	
9	flow rate of 30 cm ³ min ⁻¹		
	flow rate of 20 cm ³ min ⁻¹		
	flow rate of 30 cm ³ min ⁻¹		
	flow rate: 100 cm ³ min ⁻¹		
10	flow with a rate of 30 mL min	The methane and carbon dioxide conversion are as high as 80% and 87%, which is close to the equilibrium conversion	The formate species, formed by the further evolution of bicarbonate species, are one of the possible reaction intermediates, and could further yield CO

Nº	Fluxo	Conversão	Rendimento
	flow at rate of 30 mL min	The methane and carbon dioxide conversion are as high as 80% and 87%, which is close to the equilibrium conversion	The formate species, created by the further evolution of bicarbonate species, are one of the possible reaction intermediates, and could further yield CO
	flow at rate of 30 mL min	The CH ₄ and CO ₂ conversion dropped from 80% and 87% to 76% and 84%, respectively	The formate species, formed by the further evolution of bicarbonate species, are one of the possible reaction intermediates, and could further yield CO
	flow at a rate of 100 mL min	The CH ₄ and CO ₂ conversion dropped from 80% and 87% to 76% and 84%, respectively	The formate species, created by the further evolution of bicarbonate species, are one of the possible reaction intermediates, and could further yield CO
		The CH ₄ and CO ₂ conversion dropped from 80% and 87% to 76% and 84%, respectively	

Fonte: Autor, 2022

5- Planilha criada por um modelo de linguagem amplo.

Quadro 9 - Planilha criada pelo código Python, com as informações extraídas do arquivo através de um modelo de linguagem amplo.

Nº	Author	Title	Key words
1	Hale Akansu	Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H ₂ S: Effect of manganese incorporation	Biogas, Dry reforming, Hydrogen sulfide, Nickel, Manganese, Syngas
2	Wen Peng	Enhanced activity and stability of Ce-doped PrCrO ₃ -supported nickel catalyst for dry reforming of methane	Dry reforming of methane, PrCrO ₃ , In-situ exsolution, Coke resistance
3	Xinxin Dong	One-pot fabrication of waste granular silica gel (WGSG) supported nickel catalysts for dry reforming of methane	Waste silica gel, Nickel catalyst, Methane reforming, Impregnation, In-situ DRIFTS
4	J.J. González	Biogas dry reforming over Ni-Ce catalyst supported on nanofibered alumina	
5	M.A. Vasiliades	Dry reforming of CH ₄ over NiCo/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ} : The effect of Co on the site activity and carbon pathways studied by transient techniques	DRM, SSITKA, transient method, carbon pathways in DRM, NiCo alloy
6	Nur Azeanni Abd Ghani	Dry reforming of methane for hydrogen production over NiCo catalysts: Effect of NbZr promoters	
7	Nitin Kumar	Dry reforming of methane with isotopic gas mixture over Ni-based pyrochlore catalyst	
8	K.S. Nisa	Effect of base promoter on activity of MCM-41-supported nickel catalyst for hydrogen production via dry reforming of methane	
9	Bruna Rego de Vasconcelos	Highly-efficient hydroxyapatite-supported nickel catalysts for dry reforming of methane	
10	Thanh Son Phan	Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane	Hydroxyapatite; Cobalt; Nickel; Bimetallic catalyst; Dry reforming of methane
11	Yu Shi, Shiwei Wang, Yiming Li, Fan Yang, Hongbo Yu, Yuting Chu, Tong Li and Hongfeng Yin	Improving Anti-Coking Properties of Ni/Al ₂ O ₃ Catalysts via Synergistic Effect of Metallic Nickel and Nickel Phosphides in Dry Methane Reforming	dry methane reforming; nickel catalysts; phosphides; coke-resistance; synergistic effect
12	Oscar Daoura	Mesocellular silica foam-based Ni catalysts for dry reforming of CH ₄ (by CO ₂)	Reforming; Methane; Nickel; Nanoparticles; Mesocellular foams
13	E. le Saché	Ni stabilised on inorganic complex structures_ superior catalysts for chemical CO ₂ recycling via dry reforming of methane	Pyrochlore; CO ₂ conversion; Dry reforming of methane; Nickel catalysts;
14	Jian Dou	Sandwiched SiO ₂ @Ni@ZrO ₂ as a coke resistant nanocatalyst for dry reforming of methane	Methane dry reforming; Density functional theory; Coke resistance; Ni based catalyst;
15	Jehad Saleh, Ahmed Sadeq Al-Fatesh, Ahmed Aidid Ibrahim, Francesco Frusteri, Ahmed Elhag Abasaeed, Anis Hamza Fakeeha, Fahad Albaqi, Khalid Anojaidi, Salwa B. Alreshaidan, Ibrahim Albinali, Abdulrahman A. Al-Rabiah and Abdulaziz Bagabas	Stability and Activity of Rhodium Promoted Nickel-Based Catalysts in Dry Reforming of Methane	methane dry reforming; yttria-stabilized zirconia support; nickel-based catalyst; Rh ₂ O ₃ promoter; TGA results
16	Andrea Cárdenas-Arenas	Stable NiO-CeO ₂ nanoparticles with improved carbon resistance for methane dry reforming	

N°	DOI	Reactor	Reactor material	Catalyst
1	https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.12.012	Quartz tubular reactor	Quartz	Nickel and Manganese
2	https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122245	Fixed-bed reactor	U-shaped quartz tube	Pr _{0.85} Ce _{0.05} Cr _{0.8} Ni _{0.2} O ₃ (PCeCN) and Pr _{0.9} Cr _{0.8} Ni _{0.2} O ₃ (PCN)
3	https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108428	Tubular reactor (length: [1000 mm, inner diameter: [50mm)	Quartz U-tube	Ni/WGSG-1, Ni/WGSG-2 and Ni/WGSG-3
4	https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.042	Continuous Fixed Bed Reactor	Quartz	NanoFibred Alumina (NFA) and NanoGrainy Alumina (NGA)
5	https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106237	A fresh catalyst in powder form (50 mg, dpD150 m)	CeO ₂ -ZrO ₂ (Ce/Zr3)	Ni or Co/Ni60/40 w/w
6	https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.153	Tubular furnace reactor	Quartz wool	Ni-based catalysts
7	https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.145	size made of quartz	Quartz	1% LNZ pyrochlore
8	https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.081	Fixed-bed reactor	N/A	Ni-1 wt% Mg/MCM-41
9	https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.068	Fixed-bed reactor of internal diameter of 8 mm	Inert and non-porous alumina powder	Two hydroxyapatites, Ca-HA1 and Ca-HA2
10	https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.003 . (Available	tubular fixed-bed ceramic reactor (internal diameter of 8 mm, length of 25 cm)	Inconel625	Hydroxyapatite supported bimetallic nickel and cobalt catalysts
11	https://doi.org/10.3390/ma15093044	Fixed-bed vertical quartz reactor	Quartz	Ni-based
12	https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.12.010	PID ENG & TECH Microactivity E Reactor	Mesocellular Silica Foam	Ni ₅ /MCF-IWI, Ni ₅ /MCF(N)-IWI, Ni ₅ /MCF-TS, Ni ₅ /MCF(N)-TS, Ni _{0.9} -MCF-DS, Ni _{1.9} MCF-DS
13	https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.051	Fixed bed quartz reactor	Quartz	LZ, LNZ2, LNZ5 and LNZ10
14	https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.021	None	None	Ni bulk lattice constant and magnetic moment
15	https://doi.org/	Stainless steel vertical fixed-bed tubular reactor	Stainless steel	Rhodium-promoted, yttria-stabilized zirconia-supported nickel catalysts
16	https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.11.020	fixed-bed reactor (12 mm diameter)	not specified	NiO eCeO 2(np)

N°	Catalyst Performance Temperature	Catalyst performance time	Catalyst mass	Pressure of the DRM reaction	H ₂ /CO ratio
1	750C	4 hours	0.1g	Atmospheric pressure	not specified
2	750 C	1 h	200 mg	10 % H ₂ -Ar flow (50 mL min ⁻¹)	Not specified
3	450C	3h	50mL	10%N ₂ 45%CH ₄ 45% CO ₂ , CO ₂ /CH ₄ 1/1	0.7-0.9
4	600-900C	2 h	200 mg	Atmospheric	The H ₂ /CO molar ratio increases with the reaction temperature, achieving values of 1 at high reaction temperatures, when the CO ₂ conversion is completed.
5	750oC	1h	50 mg	1 bar	Not specified
6	1073.15 K	8 h	0.2 g	Atmospheric pressure	76%
7	750 /C14C, 850/C14C and 950/C14C	5 min	50 mg	1 atm	Not provided
8	700C	240 min	60 mg	Atmospheric Pressure	0.83 and 0.78
9	400 to 700/C14C	WHSV of 15.9 L h/C01gcat/C01	300 mg	1 to 25 bar	90%
10	controlled by a thermocouple set at the center of the catalyst bed	2 h	340 mg	1.6 bar	90%
11	700C	Different hours	100 mg	Atmospheric pressure	Not Available
12	200C - 770C	1 h	100 mg	Atmospheric Pressure	close to one which is the theoretical expected value
13	600-700C	30 h	0.100 g	Atmospheric	Not specified
14	None	None	Ni 15cluster	None	The adsorption energy of CO ₂ (1.29 eV) is much higher than that of CH ₄ (0.66 eV) on Ni ₁₅ /ZrO ₂ , leading to catalyst surface enriched with CO ₂
15	600C	60 min	0.1 g	1.0 atm	1:1
16	700C	not specified	300 mg	100 mL/min of 10% CH ₄ 10% CO ₂ with Ar balance	slightly less than 1

N°	yield of the DRM reaction	conversion of CH4 and CO2	Conversion of CH4	Conversion of CO2	WHSV
1	not specified	not specified			
2	The higher conversion ratios (with ~ 1:1) of both CO2 and CH4 exhibit the inhibition of both BR and MD according to the thermodynamic equilibrium for DRM	Initial conversion rates of CO2 and CH4 are above 50 % at 650 C, and increase obviously as a function of temperature up to 800 C for both R-PCeCN and R-PCN			
3	Relatively satisfying CO2 and CH4 conversion		Small-range fluctuation	Small ramp in CO2 conversion	
4	H2 and CO were the only obtained products in the dry reforming reaction.	CH4 and CO2 conversions increase with the reaction temperature, reaching values of 95% and 87%, respectively, at 750C.			
5	Not specified		75-90%	75-90%	
6	76%		86.96%	87.84%	
7	The most important observation from the TPO in Fig. 7 is the presence of only 12CO2 and not 13CO2. This reveals that the source of deposited carbon on the surface of the catalyst is 12CH4 and not 13CO2.				
8	45% and 40% High and Stable	72% and 69%		55%, 54%, 52%, 44%, and 35%	60,000 mL/g-hour and 72,000 mL/g-hour
9	stable CH4 and CO2 conversion at around 80% during the test		80%	90%	
10	12%		73-79%	73-79%	
11	Not Available	Not Available			
12	High activity, with no big difference with that previously obtained on Ni-SBA-15 catalysts containing approximately same Ni content		Rather stable for all the catalysts	Rather stable for all the catalysts	
13	Not specified		88% at 15 L.g1.h1 and 55.5% at 60 L.g1.h1	91% at 15 L.g1.h1 and 74.5% at 60 L.g1.h1	
14	The corresponding potential energies are shown in Fig. 10, and the structures of the reactant, transition state (TS) and product for the elementary step are presented in Fig. 11	The dissociation barriers (Ea) and reaction energies (E) of CH4/CO2 reforming reaction over Ni(111) and Ni15/ZrO2 catalyst, respectively, are listed in Table S3			
15	89%		88%	Higher than CH4 conversion	
16	high conversion values for CO2 and CH4		above 80%	above 80%	

Fonte: Autor, 2022