



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JOSÉ VITOR COSTA DO CARMO

**NANOTUBOS DE TITANATOS MODIFICADOS COM METAIS: DESEMPENHO
CATALÍTICO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE NO_x POR
CO**

FORTALEZA

2023

JOSÉ VITOR COSTA DO CARMO

**NANOTUBOS DE TITANATOS MODIFICADOS COM METAIS: DESEMPENHO
CATALÍTICO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE NO_x
POR CO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Alcineia Conceição
Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Rossano Lang
Carvalho

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

C285n Carmo, José Vitor Costa do.
Nanotubos de titanatos modificados com metais de transição: Desempenho catalítico na reação de redução catalítica seletiva de NOx por CO / José Vitor Costa do Carmo. – 2023.
82 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2023.

Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.

Coorientação: Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho.

1. Nanotubos de titanatos. 2. Caracterizações. 3. Catálise. 4. CO-SCR. I. Título.

CDD 660

JOSÉ VITOR COSTA DO CARMO

**NANOTUBOS DE TITANATOS MODIFICADOS COM METAIS: DESEMPENHO
CATALÍTICO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE NO_x POR
CO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Aprovado em: __/__/____

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dr.^a. Alcineia Conceição Oliveira

Universidade Federal do Ceará – UFC

Departamento de Química Analítica e Físico-Química

Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia

Universidade Federal do Ceará - UFC

Departamento de Engenharia Química

Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho (Coorientador)

Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP

Instituto de Ciência e Tecnologia – ICT

A minha mãe, Regilane.

Aos meus irmãos, Robson, Paulo e
Rocheliane.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela pelo apoio financeiro, bolsa de mestrado concedida, para desenvolvimento do trabalho.

À Universidade Federal do Ceará pela minha formação acadêmica e profissional.

Ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química e laboratório PCL pela infraestrutura fornecida para realização do trabalho.

Ao Departamento de Física da UFC pelas medidas de Difração de Raios-X, espectroscopia Raman e FTIR.

À Central Analítica da UFC pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Laboratório Central de Microscopia do Instituto de Física da Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelas isotermas de adsorção e dessorção de N₂.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFC e ao corpo docente que colaboraram com a minha formação acadêmica.

À Professora Alcineia Conceição Oliveira por sua disposição, paciência e dedicação em contribuir com a minha formação como estudante e profissional.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia e Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho pelo seu tempo e contribuições valiosas para a finalização deste trabalho.

À minha família, meus amigos e meu namorado por todo o suporte e incentivo que sempre me deram, sobretudo minha mãe, Regilane, que sempre batalhou pela minha educação.

RESUMO

Nanotubos de titanatos foram modificados com metais (Cr, Co, Ni, Al, e Ag) através de troca iônica e impregnação úmida (Pt). Os sólidos foram avaliados por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR), Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) e isotermas de adsorção-dessorção de N₂. A avaliação dos catalisadores na reação de redução catalítica seletiva de NO_x em presença de CO (CO-SCR) foi conduzida na faixa de temperatura de 50 a 550 °C, utilizando-se uma mistura de gases contendo 500 ppm de NO_x e 1000 ppm de CO. A fase Na₂Ti₃O₇, cuja estrutura é monoclinica, foi obtida em todos os sólidos, independentemente da inserção de metais nas regiões interlamelares ou deposição na superfície. Os sólidos contendo Pt e Ag entretanto, apresentaram as fases dos óxidos correspondentes, de acordo com os resultados de DRX, espectroscopia Raman e FTIR. As técnicas de SEM e TEM evidenciaram que os sólidos apresentaram partículas com morfologia de nanobastões após a impregnação por Pt e Ni, enquanto os nanotubos de titanatos encontravam-se emaranhados após a inserção de Cr, Co, Ag e Al. A inserção de Al, Ni e Co na região interlamelar dos nanotubos conduziu a um aumento nas propriedades texturais como resultado do aumento da distância entre as paredes dos nanotubos. Em contraposição, Pt, Cr e Ag tiveram propriedades texturais diminuídas, em razão da formação de nanopartículas e deposição de espécies extra-rede na superfície dos sólidos. Os ensaios catalíticos na reação CO-SCR mostraram que todos os catalisadores apresentaram conversão inferior a 20% para temperaturas menores que 100 °C enquanto os sólidos contendo Pt e Ni atingiram 92% de conversão a 200 e 300 °C, respectivamente. A amostra contendo Co apresentou conversão em torno de 55% a 350 °C enquanto os demais sólidos contendo Cr, Ag e Al mantiveram conversão abaixo de 20%, independente da temperatura. A elevada conversão do sólido contendo Pt (NTiPt) a 200 °C foi relacionada a presença de espécies de platina extra rede, por exemplo PtO_x, PtO_xCl_y ou Pt(OH)_xCl_y, as quais contribuíram para o aumento da acidez do sólido.

Palavras-chave: Nanotubos de titanatos; caracterizações; catálise; CO-SCR.

ABSTRACT

Titanate nanotubes were modified with metals (Cr, Co, Ni, Al and Ag) through ion exchange and wet impregnation (Pt). The solids were evaluated by X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Electron Paramagnetic Resonance (EPR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and N₂ adsorption-desorption isotherms. The evaluation of catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x in the presence of CO was carried out in a temperature range from 50 to 550 °C, using a mixture of gases containing 500 ppm of NO_x and 1000 ppm of CO. The Na₂Ti₃O₇ phase, whose structure is monoclinic, was obtained in all solids, regardless on the insertion of metals in the interlamellar regions or deposition on the surface. The solids containing Pt and Ag, however showed the corresponding oxide phases, according to the results of XRD, Raman spectroscopy and FTIR. SEM and TEM techniques showed that the solids have particles with nanorod morphology after impregnation by Pt and Ni, while the titanate nanotubes were entangled after the insertion of Cr, Co Ag, and Al. The insertion of Al, Ni and Co in the interlamellar region of the nanotubes led to an increase in textural properties as a result of the increase in the distance between the walls of the nanotubes. In contrast, Pt, Cr and Ag had reduced textural properties, due to the formation of the nanoparticles and deposition of extra-lattice species on the surface of the solids. The catalytic tests in the CO-SCR reaction showed that all catalyst presented a conversion of less than 20% at temperatures below 100 °C, while the solids containing Pt and Ni reached 92% conversion at 200 and 300 °C, respectively. The sample containing Co presented conversion around 55% at 350 °C while the other solids containing Cr, Ag and Al maintained conversion below 20%, regardless of temperature. The high conversion of the Pt-containing solid (NTiPt) at 200 °C was related to the presence of extra-lattice platinum species, for example PtO_x, PtO_xCl_y or Pt(OH)_xCl_y, which contributed to the increase in the acidity of the solid.

Keywords: Titanate nanotubes; characterizations; catalysis; CO-SCR.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-MF	2-metilfurano
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
DRX	Difração de Raios-X
EPR	Ressonância Paramagnética de Elétrons (do inglês <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GHSV	Velocidade espacial horária do gás (do inglês <i>Gas Hourly Space Velocity</i>)
H ₂ -SCR	Redução Catalítica Seletiva de NO _x utilizando H ₂ como agente redutor
HAA	Hidroxialquilação/alquilação
HC-SCR	Redução Catalítica Seletiva de NO _x utilizando hidrocarbonetos como agente redutor
HMF	5-hidroximetilfurfural
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
KBr	Brometo de potássio
Me	Metal
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva
NH ₃ -SCR	Redução Catalítica Seletiva de NO _x utilizando NH ₃ como agente redutor
CO-SCR	Redução Catalítica Seletiva de NO _x utilizando Co como agente redutor
NO _x -SCR	Redução Catalítica Seletiva de NO _x (do inglês <i>NO_x Selective Catalytic Reduction</i>)
NTiAg	Nanotubos de Titanatos contendo Prata
NTiAl	Nanotubos de Titanatos contendo Alumínio
NTiCo	Nanotubos de Titanatos contendo Cobalto
NTiCr	Nanotubos de Titanatos contendo Cromo

NTiNa	Nanotubos de Titanatos Sódico
NTiNi	Nanotubos de Titanatos contendo Níquel
NTiPt	Nanotubos de Titanatos contendo Platina
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TOF	Frequência de <i>turnover</i> (do inglês <i>Turnover Frequency</i>)
TON	Número de <i>turnover</i> (do inglês <i>Turnover Number</i>)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (do inglês <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Ag ₂ O	Óxido de prata
AgNO ₃	Nitrato de Prata
Al	Alumínio
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Nitrato de alumínio nonahidratado
AlOOH	Oxihidróxido de alumínio
C ₃ H ₆	Propano
C ₄ H ₁₀	Butano
CaO	Óxido de cálcio
Ce	Cério
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
Co(NO ₃) ₃	Nitrato de cobalto
CO ₂	Dióxido de Carbono
CoOOH	Oxihidróxido de cobalto
Cr	Cromo
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Nitrato de Cromo nonahidratado
CrOOH	Oxihidróxido de cromo
Fe	Ferro
H ₂	Hidrogênio gasoso
H ₂ O	Água
H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	Ácido hexacloroplatínico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
He	Hélio
KOH	Hidróxido de potássio
Mn	Manganês
MoO ₃	Óxido de molibdênio
N ₂	Nitrogênio gasoso
Na	Sódio
Na ₂ Ti ₃ O ₇	Trititanato de sódio

NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₃	Amônia
Ni	Níquel
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato de níquel hexahidratado
NiOOH	Oxihidróxido de níquel
NO	Monóxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
O ₂	Oxigênio gasoso
Pt	Platina
Pt(OH) _x Cl _y	Platina hidroxiclorada
PtO _x	Óxidos de platina
PtO _x Cl _y	Platina oxiclorada
SO ₂	Dióxido de Enxofre
SO ₃	Trióxido de Enxofre
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
TiO ₆	Óxido de titânio na estrutura octaédrica
V ₂ O ₅	Pentóxido de vanádio
V ₂ O ₅ /TiO ₂	Pentóxido de vanádio suportado em dióxido de titânio
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂	Óxidos de vanádio e molibdênio suportados em dióxido de titânio
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	Óxidos de vanádio e tungstênio suportados em dióxido de titânio
WO ₃	Óxido de tungstênio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da reação catalisada de hidrogenação do etileno na superfície do catalisador	20
Figura 2 – Catalisador mássico de óxido de cobre II (CuO) em um vidro relógio	23
Figura 3 – Imagem de HRTEM de partículas de platina suportadas em titanossilicatos zeolíticos.....	23
Figura 4 – Mecanismo geral da reação catalítica sobre sólidos suportados porosos.....	24
Figura 5 – Estruturas cristalinas dos polimorfos de TiO ₂ anatase (tetragonal, <i>I41/amd</i>), rutilo (tetragonal, <i>P42/mmm</i>) e brookita (ortorrômbica, <i>Pbca</i>)	25
Figura 6 – Imagem ilustrativa da estrutura dos nanotubos de titanatos sódicos obtida a partir de micrografias TEM.....	27
Figura 7 – Esquema de síntese de nanotubo de titanatos, a partir das nanofolhas presentes na região lamelar do Na ₂ Ti ₃ O ₇	28
Figura 8 – Fluxograma de síntese dos nanotubos de titanatos	33
Figura 9 – Fluxograma de impregnação dos metais Cr, Co, Ni e Al através de troca iônica...34	
Figura 10 – Ilustração do reator de quartzo utilizado nos testes de avaliação catalítica	37
Figura 11– Sistema de reator e analisador eletroquímico utilizado na avaliação dos catalisadores na reação de CO-SCR	38
Figura 12 – Difrátogramas de DRX dos catalisadores estudados	40
Figura 13 – Estrutura cristalina do Na ₂ Ti ₃ O ₇ . Os átomos de Ti estão em azul, os átomos de Na em amarelo e os átomos de O em vermelho.....	41
Figura 14 – Representação das espécies metálicas inseridas na estrutura dos nanotubos por troca-iônica.....	43
Figura 15 – Representação das espécies depositadas na cavidade interna e superfície externa do nanotubo decorado.....	44
Figura 16 – Espectros Raman dos catalisadores estudados.....	45
Figura 17 – Espectros de FTIR dos catalisadores estudados.....	46
Figura 18 – MEV e TEM dos sólidos estudados: a,b) NTiNa, c,d) NTiAg, e,f) NTiNi e g,h) NTiPt	48
Figura 19 – MEV e TEM dos sólidos estudados: a,b) NTiCo, c,d) NTiCr e e,f) NTiAl	50
Figura 20 – Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores estudados.....	51
Figura 21 – Curvas de distribuição de tamanhos de poro dos sólidos estudados.....	52

Figura 22 – Espectros de EPR dos catalisadores estudados	54
Figura 23 – Espectro de XPS do núcleo Co 2 <i>p</i> para a amostra NTiCo.....	56
Figura 24 – Espectro de XPS do núcleo Ni 2 <i>p</i> para a amostra NTiNi	57
Figura 25 – Espectro de XPS do núcleo Pt 4 <i>f</i> para a amostra NTiPt	58
Figura 26 – Conversão de NO _x dos nanotubos de titanatos como função da temperatura durante a reação CO-SCR	59
Figura 27 – Conversão de NO _x dos catalisadores NTiCo, NTiNi e NTiPt, sob efeito do envenenamento por: a) vapor d'água, b) SO ₂ e c) SO ₂ e vapor d'água. Os testes foram conduzidos utilizando 0,15 g de catalisador, 500 ppm de NO, 1000 ppm de CO, 10 %(v/v) de vapor d'água (quando usado), 50 ppm de SO ₂ (quando usado) e Hélio, a temperatura de 250 °C durante 600 min. A taxa de fluxo de gás foi de 80 mL min ⁻¹ e velocidade espacial de 48000 h ⁻¹	62
Figura 28 – Taxa de conversão (r) e frequência de Turnover (TOF) determinados em 6 h, após a exposição dos sólidos à SO ₂ e vapor d'água.....	64
Figura 29 – Difractogramas de DRX dos catalisadores usados. Condições reacionais: 0,15 g de catalisador, 500 ppm de NO, 1000 ppm de CO e Hélio, à temperatura de 250 °C durante 600 min. A taxa de fluxo de gás foi de 80 mL min ⁻¹ e com velocidade espacial de 48000 h ⁻¹	65
Figura 30 – Espectros Raman dos catalisadores usados. Condições reacionais: 0,15 g de catalisador, 500 ppm de NO, 1000 ppm de CO e Hélio, à temperatura de 250 °C durante 600 min. A taxa de fluxo de gás foi de 80 mL min ⁻¹ e com velocidade espacial de 48000 h ⁻¹	66
Figura 31 – Espectros FTIR dos catalisadores usados. Condições reacionais: 0,15 g de catalisador, 500 ppm de NO, 1000 ppm de CO e Hélio, à temperatura de 250 °C durante 600 min. A taxa de fluxo de gás foi de 80 mL min ⁻¹ e com velocidade espacial de 48000 h ⁻¹	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razão molar Na/Ti obtida por análise de EDS e distância entre paredes obtidas através de medidas de DRX.....	42
Tabela 2 – Propriedades texturais dos catalisadores estudados.....	53
Tabela 3 – Energias de ligação obtidas para os núcleos C <i>1s</i> , O <i>1s</i> , Ti <i>2p_{3/2}</i> , Na <i>1s</i> , Co <i>2p_{3/2}</i> , Ni <i>2p_{3/2}</i> , Pt <i>4f_{7/2}</i> e Cl <i>2p_{3/2}</i> das amostras NTiCo, NTiNi e NTiPt.....	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1.	Geral	19
2.2.	Específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1.	Aspectos Fundamentais de Catálise	20
3.2.	Nanotubos de titanatos	26
3.3.	Reação de redução catalítica seletiva do NO _x	29
3.4.	Redução catalítica seletiva do NO _x na presença de CO (CO-SCR)	30
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.1.	Síntese dos sólidos	33
4.2.	Caracterização dos catalisadores	34
4.3.	Avaliação catalítica na reação de redução catalítica seletiva do NO _x utilizando CO como agente redutor	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1.	Propriedades estruturais	40
5.2.	Propriedades morfológicas	47
5.3.	Propriedades texturais	51
5.4.	Propriedades eletrônicas	53
5.5.	Avaliação catalítica	58
5.6.	Caracterização dos catalisadores após a reação	64
6	CONCLUSÃO	68
7	PERSPECTIVAS	69
	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são poluentes que contribuem com a formação de chuva ácida, materiais particulados e *smog* fotoquímico. Esses compostos nitrogenados, em adição aos compostos sulfurosos SO_x , e óxidos de carbono tais como CO, e CO_2 , originam-se de processos industriais de combustão bem como em escapamentos de veículos automotores. Dessa forma, tecnologias que possam diminuir as emissões ou converter os poluentes em derivados ambientalmente benignos tem se intensificado nos últimos anos. O NO_x (constituído de 95% de NO e 5% de NO_2) é formado a partir da reação entre nitrogênio e oxigênio moleculares, em elevadas temperaturas, a partir da queima de combustíveis fósseis.

O processo catalítico de redução de NO_x é uma das alternativas mais viáveis para eliminação desses gases. A reação de redução catalítica seletiva de NO_x (NO_x -SCR) é conduzida na presença de agentes redutores, tais como NH_3 , hidrocarbonetos (CH_4 , C_3H_6 e C_4H_{10}), H_2 e CO. Tanto o uso de NH_3 quanto os hidrocarbonetos supracitados como agente redutores na reação de SCR possui limitações sendo realizada em elevadas temperaturas, a qual facilita a formação de coque e, conseqüentemente, desativando os catalisadores. O uso de H_2 na reação de SCR é limitado pela dificuldade de obtenção e armazenamento. Portanto, a redução catalítica seletiva de NO_x utilizando CO (CO-SCR) como agente redutor mostra-se promissora, uma vez que ambos os gases poluentes são consumidos para formar N_2 e CO_2 , sem a geração de subprodutos. Além disso, a reação pode ser conduzida em uma ampla faixa de temperatura, devido à ação redutora da molécula de CO.

Os catalisadores avaliados na reação de CO-SCR desativam em baixas temperaturas, devido às espécies estáveis adsorvidas na superfície dos sólidos, quando na presença de SO_2 e vapor d'água.

As propriedades estruturais, eletrônicas e morfológicas únicas dos nanotubos de titanatos tornam-nos interessantes para aplicações na reação de CO-SCR. Neste trabalho, nanotubos de titanatos contendo metais de transição incluídos na estrutura tais como Co, Cr, Ni, Al, Ag ou impregnados com Pt foram sintetizados e caracterizados, com vistas a aplicá-los na reação de CO-SCR.

Na primeira parte deste trabalho, os aspectos teóricos relativos aos conceitos da catálise, bem como catalisadores empregados na reação de CO-SCR serão abordados na fundamentação teórica.

As metodologias utilizadas na síntese, caracterização e avaliação catalítica dos nanotubos de titanatos, contendo variados metais de transição como promotores, serão explanados na parte experimental.

Posteriormente, os resultados e discussão sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e morfológicas dos nanotubos de titanatos modificados serão apresentados e correlacionados à avaliação catalítica na reação de CO-SCR. As conclusões obtidas serão apresentadas ao final do trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1. Geral

- Avaliar cataliticamente os nanotubos de titanatos, modificados com metais Cr, Ni, Co, Ag, Al e Pt, na reação de Redução Catalítica Seletiva de NO_x na presença de CO (CO-SCR).

2.2. Específicos

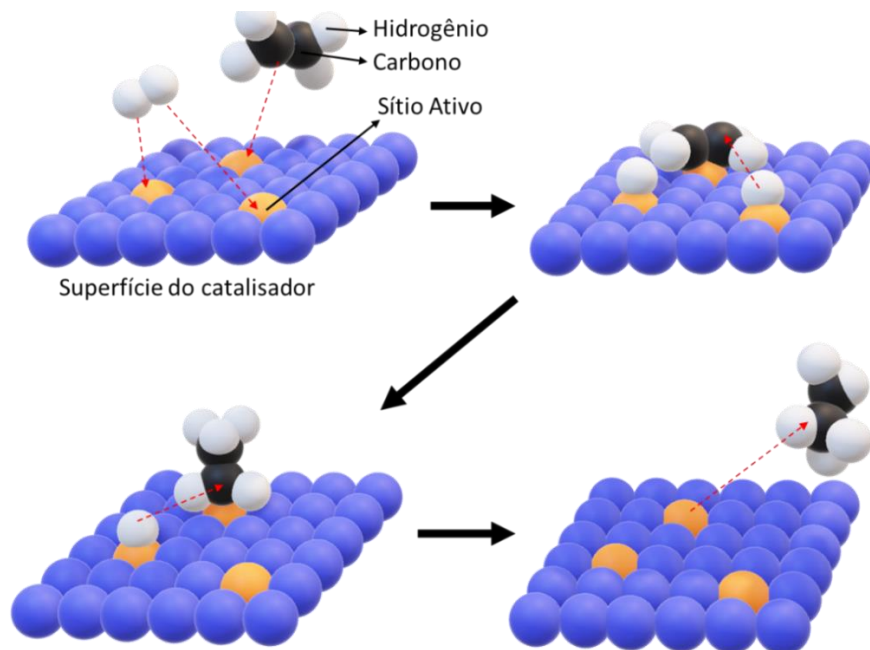
- Sintetizar nanotubos de titanatos a partir do método de tratamento hidrotérmico e, modificá-los, utilizando os métodos de troca-iônica com os metais Cr, Ni, Co, Ag e Al; e impregnação húmida com Pt;
- Caracterizar as propriedades morfológicas, texturais, eletrônicas e estruturais dos nanotubos de titanatos impregnados com metais de transição, por técnicas de caracterização apropriadas;
- Avaliar o desempenho catalítico dos sólidos sintetizados na reação de redução catalítica seletiva do NO_x;
- Verificar o efeito das condições reacionais nas propriedades físico-químicas dos catalisadores após os testes catalíticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aspectos Fundamentais de Catálise

A obtenção de produtos de elevado valor comercial, a partir de processos industriais, limita-se tanto pelas condições reacionais quanto ao uso de catalisadores estáveis em tais processos. Desta forma, há uma busca incessante, por parte da academia e da indústria, pela melhoria dos processos reacionais. Isso se deve a necessidade de obtenção de catalisadores com vida útil prolongada, ativos e seletivos aos produtos desejados (NORSKOV et al., 2014). Os catalisadores são compostos químicos capazes de acelerar a velocidade das reações químicas sem serem alterados ao fim da reação. Nesse sentido, os catalisadores geram um mecanismo de reação alternativo, de modo que a termodinâmica dos produtos e reagentes não sejam alteradas (LE PAGE et al., 1987). Uma reação catalisada (Figura 1) envolve um processo cíclico, através do qual os reagentes (etileno e hidrogênio) são convertidos pelo sítio ativo presente na superfície de um catalisador suportado, de modo a formar complexos intermediários. Posteriormente, os intermediários presentes na superfície do catalisador, reagem entre si para formar os produtos; estes últimos são desorvidos da superfície do catalisador regenerando os sítios ativos e reiniciando o ciclo catalítico (SATTERFIELD, 1991).

Figura 1 – Representação esquemática da reação catalisada de hidrogenação do etileno na superfície do catalisador



Fonte: adaptado de BROWN et al., 2005

As características mais desejadas de um catalisador incluem a elevada atividade na reação de interesse, seletividade aos produtos desejados, tempo de vida e capacidade de regeneração. A atividade do catalisador é definida como a taxa com que um catalisador aumenta a velocidade reacional. Portanto, a atividade catalítica tem dependência dos parâmetros tais como pressão, temperatura e concentração dos reagentes e produtos. A atividade pode ser medida pelo quociente r/r_0 , em que r é a velocidade reacional obtida nas condições atuais do catalisador, e r_0 é a velocidade reacional obtida para um catalisador novo, nas mesmas condições reacionais (FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., 1987)

A atividade também pode ser expressa pelo número de moléculas que reagem, por cada centro ativo, o Número de *Turnover* (TON) ou por unidade de tempo, a Frequência de *Turnover* (TOF). Desta forma, o TON de determinada reação pode ser obtido a partir do número de mols de produto (n_{produto}) obtido por mols de catalisador ($n_{\text{catalisador}}$), conforme representado na equação I. O TOF é denominado como a atividade específica do catalisador, para uma específica reação, por meio do número de ciclos catalíticos em que ocorrem nesse catalisador, por unidade de tempo. Em outras palavras, o TOF corresponde ao TON por unidade de tempo, conforme expresso pela equação II (SATTERFIELD, 1991; SIGNORI, A. M., 2015).

$$TON = \frac{n_{\text{produto}}}{n_{\text{catalisador}}} \quad (\text{I})$$

$$TOF = \frac{n_{\text{produto}}}{n_{\text{catalisador}} \times \text{tempo}} \times 100\% \quad (\text{II})$$

A seletividade pode ser medida a partir da porcentagem de produto desejado formado ao final da reação, como mostra a equação III. Além disso, o tempo de vida determina quantos ciclos reacionais podem ser aplicados antes do catalisador ser desativado podendo então, se possível, ser regenerado (SATTERFIELD, 1991).

$$Seletividade = \frac{n_{\text{produto desejado}}}{n_{\text{produtos formados}}} \times 100\% \quad (\text{III})$$

Os parâmetros acima definem a atividade de um catalisador em uma reação específica para uma reação em fase líquida ou de vapor, utilizando-se distintos catalisadores. Nesse sentido, o processo catalítico pode ser classificado, de acordo com a fase na qual catalisador e reagentes estão inseridos. Portanto, o processo catalítico é classificado como homogêneo se o catalisador estiver em uma única fase com os reagentes e produtos; caso a espécie ativa esteja em uma fase diferente daquela dos reagentes, o processo é heterogêneo; quando as enzimas atuam como catalisadores biológicos a catálise é denominada de enzimática (FOGLER, H. S., 2009). Exemplos das classificações mencionadas acima são as reações de produção de biodiesel, que podem ser catalisadas por KOH ou H₂SO₄ evidenciando a catálise homogênea. Se o catalisador empregado na reação mencionada é CaO, classifica-se a reação catalítica como heterogênea. O uso de lipases de *Thermomyces Lanuginosus* na referida reação classifica-a como um processo Enzimático (TACIAS-PASCACIO et al., 2019).

Os catalisadores homogêneos são seletivos para formação dos produtos desejados e, por estarem na mesma fase, todas as moléculas do catalisador estão disponíveis para interagir com os reagentes. Apesar dessas vantagens, a catálise homogênea necessita de operações unitárias adicionais de separação e purificação dos produtos, o que torna o processo dispendioso, em escala industrial (SILVA et al., 2016). Por outro lado, os catalisadores heterogêneos são amplamente utilizados tanto acadêmica como industrialmente pela facilidade de separação dos produtos e menor impacto ambiental, tornando o processo mais rentável (NORSKOV et al., 2014).

Uma outra classificação dos catalisadores reside no fato que o sítio ativo pode estar ligado a uma superfície (suportados) ou o próprio catalisador atuar na reação (mássico). Nesta última classificação, toda a massa do sólido é ativa na reação de interesse e raramente são constituídos de substâncias puras, e podem ser combinados com outros constituintes, os quais conferem propriedades adicionais como seletividade, estabilidade térmica ou atividade. Destaca-se o óxido de cobre (Figura 2) e a alumina, utilizados em reações de desidrogenação e desidratação, respectivamente, constituindo-se de exemplos de catalisadores mássicos (BERROCAL, G. J. P., 2005; CIOLA, 1981; TRONCOSO, F. D.; TONETTO, G. M., 2022).

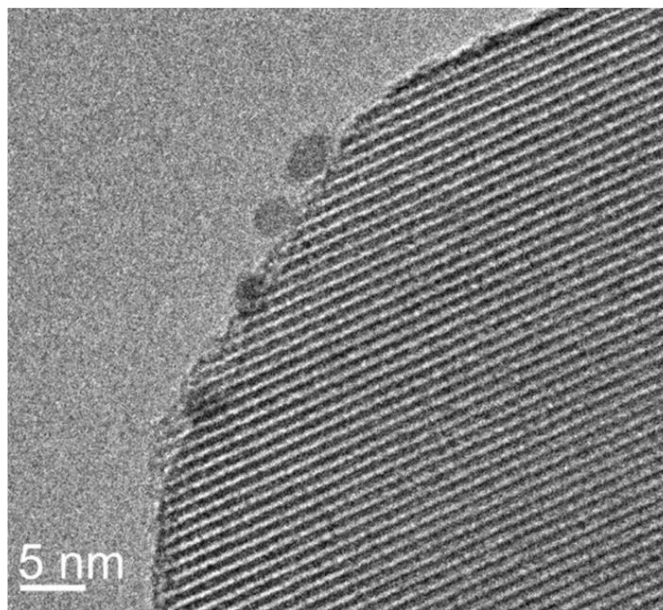
Figura 2 – Catalisador mássico óxido de cobre II (CuO) em um vidro relógio



Fonte: sciencephoto.com

Os catalisadores suportados (Figura 3) são aqueles em que a fase ativa é dispersa sobre um suporte ativo ou inativo, com elevada porosidade e resistência mecânica, fato que confere ao catalisador propriedades que afetam sua atividade e seletividade (BERROCAL, G. J. P., 2005). Nanopartículas de platina suportadas em titanossilicatos zeolíticos são utilizados como catalisadores suportados para aplicação na reforma a vapor do metano (WANG et al., 2021).

Figura 3 – Imagem de HRTEM de partículas de platina suportadas em titanossilicatos zeolíticos

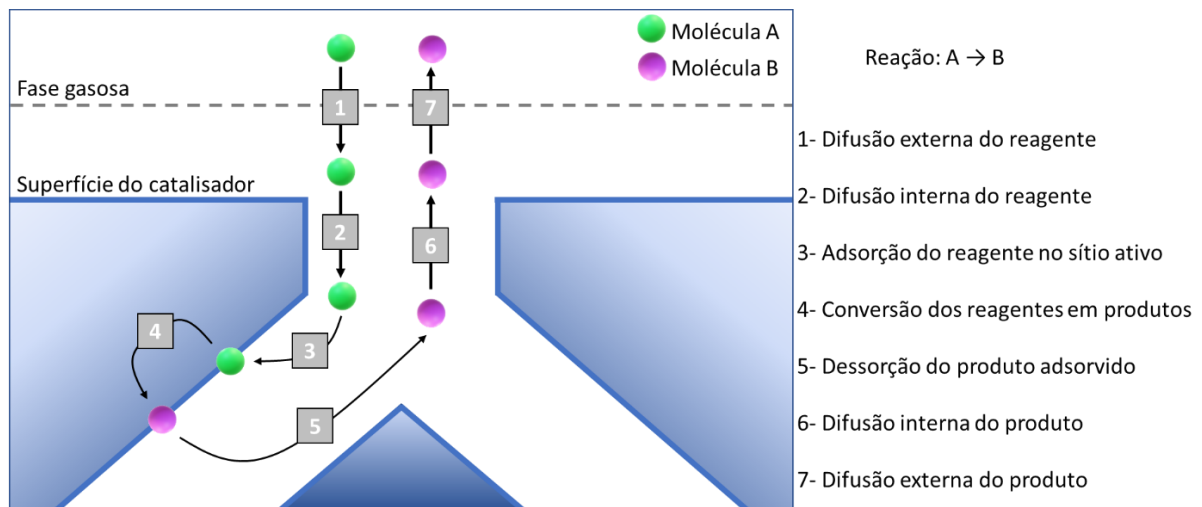


Fonte: WANG et al., 2021

Os catalisadores suportados são os mais usados industrialmente, os quais apresentam elevadas propriedades texturais, morfológicas e estruturais. Genericamente, a fase ativa encontra-se dispersa, fato que permite que as reações ocorram de forma controlada minimizando a sinterização das partículas da fase ativa (SHANMUGARAJ et al., 2021).

Diferentemente dos catalisadores mássicos, os catalisadores suportados porosos seguem um mecanismo reacional alternativo (Figura 4) em que alguns processos adicionais ocorrem. Para um reagente gasoso, por exemplo, é necessário que tal reagente migre da fase gasosa para a superfície do catalisador; posteriormente, o reagente se difunde para o interior dos poros do suporte onde é adsorvido pelos centros ativos; por fim, os reagentes formam os produtos após ou concomitantemente as etapas mencionadas previamente. Os produtos são então dessorvidos, difundem-se até a superfície do catalisador e, por fim, migram para a fase gasosa.

Figura 4 – Mecanismo geral de uma reação catalítica sobre sólidos suportados porosos.



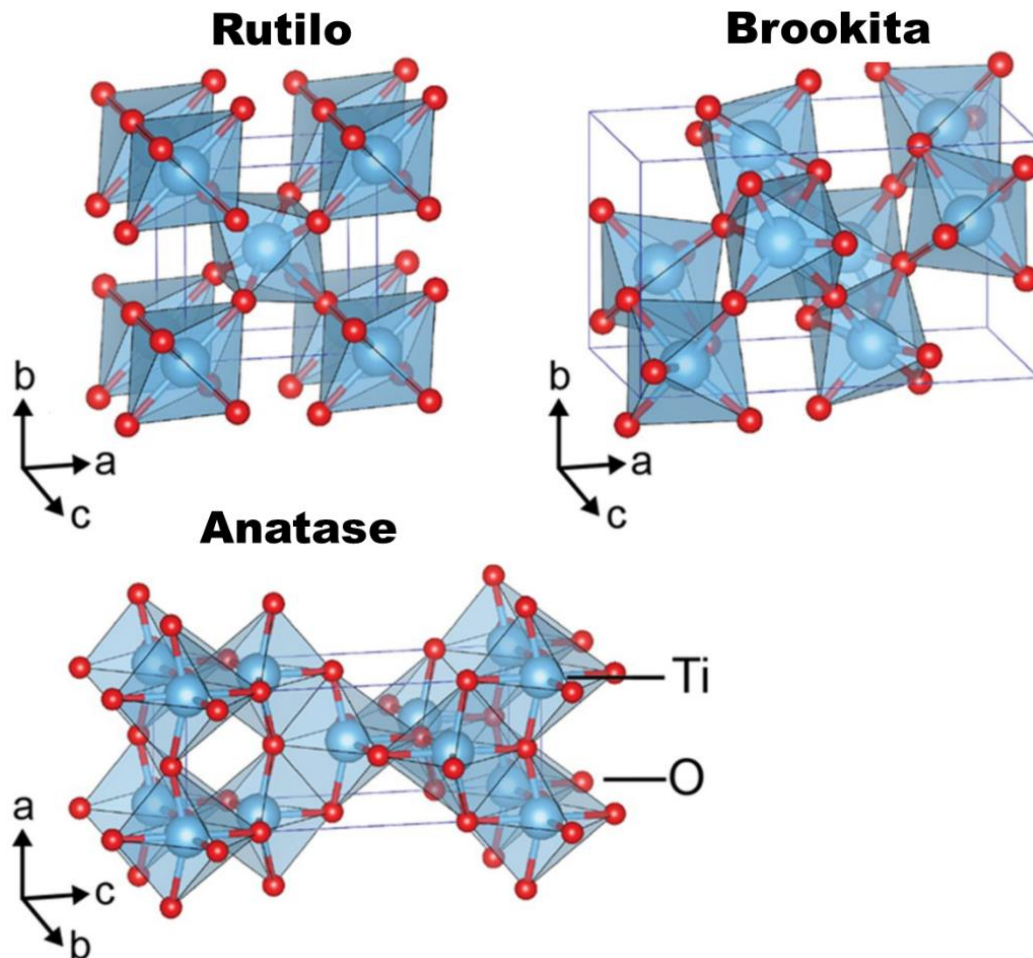
Fonte: adaptado de FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., 1987

Dependendo da aplicação à qual o catalisador será submetido, há uma série de propriedades desejáveis, tais como elevada área superficial ou área específica, tamanho de partícula, tamanho de grão, resistência mecânica, estabilidade térmica e porosidade. Tais propriedades podem ser ajustadas dependendo do método de síntese utilizado. Desta forma, os principais métodos de síntese de catalisadores são sol-gel, precipitação, coprecipitação e tratamento hidrotérmico associados (ou não) às técnicas de troca iônica e impregnação. Destacam-se também os processos pós-síntese designados como operações unitárias como

filtração, lavagem, secagem, agitação, redução, transformação térmica e calcinação (SCHMAL, M., 2016). Catalisadores mássicos podem ser sintetizados a partir de precipitação ou coprecipitação, enquanto nos catalisadores suportados a fase ativa é inserida no suporte através das técnicas de troca iônica ou impregnação (SATTERFIELD, C. N., 1991; LE PAGE et al., 1987; SCHMAL, M., 2016).

Os métodos de síntese ou preparação podem também influenciar na formação da fase cristalina, geralmente a fase ativa do sólido. Por exemplo, o óxido de titânio (TiO_2) pode ser obtido em diferentes estruturas cristalinas, sendo as principais anatase, rutilo e brookita (Figura 5). A fase anatase (grupo pontual $I4_1/amd$) e rutilo (grupo pontual $P4_2/mmm$) apresentam estrutura tetragonal, diferindo somente nos ângulos entre arestas e vértices. A brookita (grupo pontual $Pbca$) exibe sistema cristalino ortorrômbico (HAGGERTY et al., 2017; LAZAU et al., 2021).

Figura 5 – Estruturas cristalinas dos polimorfos de TiO_2 anatase (tetragonal, $I4_1/amd$), rutilo (tetragonal, $P4_2/mmm$) e brookita (ortorrômbica, $Pbca$).



Fonte: HAGGERTY et al., 2017

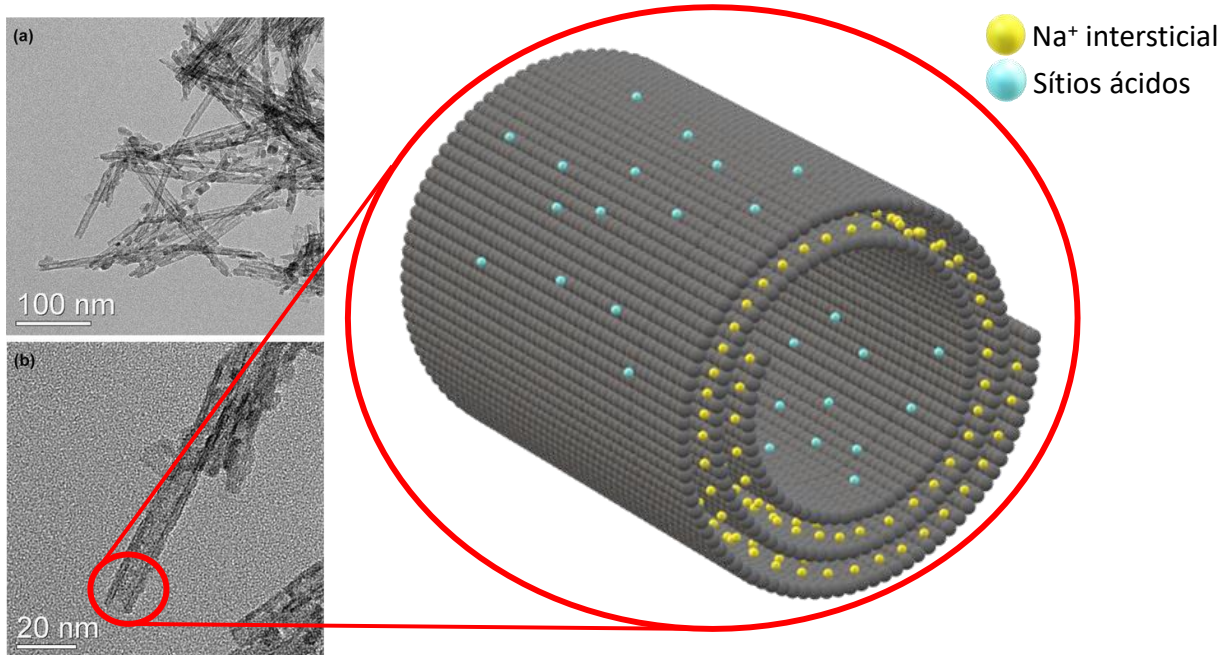
3.2. Nanotubos de titanatos

Os nanotubos inorgânicos têm atraído interesse da comunidade científica, nos últimos anos, devido as suas propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas únicas (ADELEYE et al., 2021; COELHO et al., 2016). Em catálise, os nanotubos de titanatos (Figura 6) mostram-se promissores como suportes, em virtude da elevada área superficial, estrutura lamelar com formação de multicamadas, excelente capacidade de troca iônica, grupos hidroxila superficiais acessíveis, sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brønsted superficiais, baixa toxicidade e baixo custo (LI et al., 2021).

Particularmente, os sítios ácidos de Brønsted e Lewis bem como a elevada área superficial dos nanotubos de titanatos são fatores determinantes para aplicações na reação de alquilação de Friedel-Crafts para produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF), a partir de glicose e frutose (KITANO et al., 2010). Nota-se também que a obtenção de nanotubos de titanatos via tratamento hidrotérmico com solução de NaOH e subsequente acidificação resultam em um aumento significativo da área superficial e da quantidade de sítios ácidos superficiais nos nanotubos. Isto acarreta numa superior atividade catalítica, quando comparado com os outros catalisadores sólidos ácidos comumente utilizados na reação de hidroxialquilação/alquilação (HAA) do 2-metilfurano (2-MF) e n-butanal, para obtenção de diesel renovável (LI et al., 2015).

Os nanotubos de titanatos (Figura 6) são formados por uma seção transversal em espiral oca e abertos nas extremidades. As dimensões típicas de comprimento, diâmetro interno, diâmetro externo e distância entre as folhas são de 50 a 200 nm, 3 a 8 nm, 8 a 15 nm e 1 nm, respectivamente (KHAWAJI, M.; CHADWICK, D., 2019).

Figura 6 – Imagem ilustrativa da estrutura dos nanotubos de titanatos sódicos obtida a partir de micrografias TEM



Fonte: elaborado pelo autor

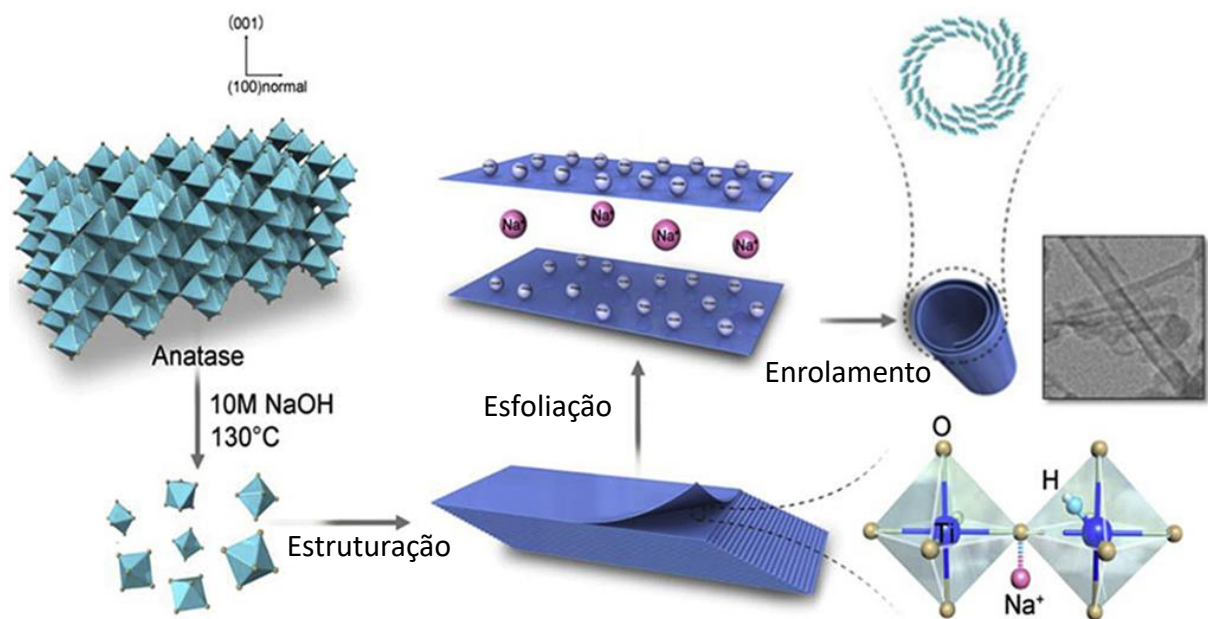
Essas estruturas tubulares são formadas a partir de blocos octaédricos de TiO_6 que compartilham arestas em formato de *zigzag*. A formação da multicamada gera uma densidade de carga negativa, a qual encontra-se contrabalanceada por cátions, posicionados entre as folhas da multicamada (KUKOVECZ et al., 2016). A distância de 1 nm entre as paredes dos nanotubos permite a livre movimentação dos cátions, facilitando a substituição desses cátions via processos de troca iônica (KUKOVECZ et al., 2016).

De acordo com a literatura (SALES et al., 2020), várias rotas de síntese como método sol-gel (CERNEA et al., 2018), oxidação anódica (PISAREK et al., 2020) e tratamento hidrotérmico (KUKOVECZ et al., 2016) tem sido utilizados para obtenção de nanotubos de titanatos. Destaca-se o método de tratamento hidrotérmico, o qual é empregado para cristalizar materiais diretamente de uma solução aquosa possibilitando a obtenção de materiais com elevada porosidade e morfologias únicas.

O método de tratamento hidrotérmico permite modificar, de maneira controlada, a morfologia dos sólidos alterando a composição dos precursores, as fontes de TiO_2 , tempos de reação, temperatura, pressão e tratamentos pós-síntese (ADELEYE et al., 2021; COELHO et al., 2016; KUKOVECZ et al., 2016). A rota de síntese mais comum de obtenção dos nanotubos de titanatos (Figura 7) consiste na dissolução de TiO_2 com NaOH em altas concentrações, produzindo o trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, grupo espacial $P21/m$) com

estrutura de nanofolhas em multicamadas. Posteriormente, a separação das nanofolhas da estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é realizada através da esfoliação, processo no qual realiza-se a remoção dos íons Na^+ entre as camadas das nanofolhas, resultando em nanofolhas isoladas; estas últimas possuem tensão mecânica, a qual induz a sua curvatura e enrolamento formando nanotubos (ADELEYE et al., 2021; KUKOVECZ et al., 2005).

Figura 7 – Esquema de síntese de nanotubos de titanatos, a partir das nanofolhas presentes na região lamelar do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



Fonte: adaptado de ZHAO et al., 2019

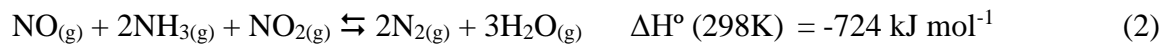
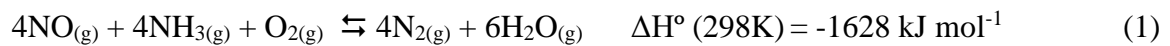
Nanotubos de titanatos encontram aplicação em reações catalíticas, em razão das propriedades físico-químicas discutidas anteriormente. Estudos demonstram a aplicabilidade dos nanotubos de titanatos como suportes de catalisadores em reações de captura de CO_2 (UEMATSU et al., 2020), oxidação do CO , formaldeído e glicose (CAMPOSECO et al., 2019; CAMPOSECO, R.; ZANELLA, R., 2021; KHAWAJI et al., 2019), hidrogenação catalítica do nitrobenzeno (SHANMUGARAJ et al., 2021), condensação aldólica (SLUBAN et al., 2017), produção de hidrogênio (CAMPOSECO et al., 2018), reforma seca do metano (COELHO et al., 2016), dentre outros.

Portanto, este trabalho se insere na proposta de gerar catalisadores baseados em nanotubos de titanatos, de baixo custo, através do método tratamento hidrotérmico. A proposta visa converter cataliticamente óxidos de nitrogênio em compostos menos poluentes, através de reações de redução seletiva de óxidos nitrosos, na presença de CO como agente redutor. Em um sentido mais amplo, a proposta poderá diminuir as emissões de NO_x

utilizando nanotubos de titanatos para redução dos impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, processo de grande interesse para a indústria petroquímica.

3.3. Reação de redução catalítica seletiva do NO_x

A redução catalítica seletiva do NO_x (NO_x-SCR) tem como meta a conversão de óxidos de nitrogênio para produção seletiva de N₂ e H₂O, com o auxílio de um agente redutor (Equação 1-4). A referida reação vem sendo utilizada em processos de tratamento de gases oriundos de caldeiras industriais, incineradores de resíduos, usinas de energia que utilizam biomassa como combustível e escapamentos de carros (ANDANA et al., 2021). A reação é conduzida na presença de um agente redutor, sendo NH₃, hidrocarbonetos (CH₄, C₃H₆ e C₄H₁₀), H₂ e CO os mais promissores tendo em vistas as concentrações emitidas pelas fontes poluidoras (LE et al., 2021).



A redução catalítica seletiva do NO_x utilizando NH₃ como agente redutor (NH₃-SCR, Equação 1) é o principal processo aplicado industrialmente. Através desta reação, a amônia é alimentada ao sistema antes que o vapor contendo NO_x interaja com o catalisador (SHANG et al., 2012; HUANG et al., 2021). Comercialmente a reação de NH₃-SCR é conduzida sobre os catalisadores V₂O₅/TiO₂, V₂O₅-WO₃/TiO₂ e V₂O₅-MoO₃/TiO₂ devido à alta atividade, estabilidade térmica e resistência dos sólidos ao envenenamento por SO₂ (AGUILAR-ROMERO et al., 2017). O V₂O₅ atua diretamente na redução do NO; entretanto, a elevada concentração desse óxido favorece a oxidação do SO₂ a SO₃, fato que não é desejável tendo em vista a toxicidade desse composto. Portanto, para evitar a oxidação do SO₂ são utilizadas concentrações de V₂O₅ de até 2 % (m/m) (AGUILAR-ROMERO et al., 2017). A adição dos promotores estruturais tais como WO₃ e de MoO₃ promovem a atividade catalítica desses sólidos aumentando a acidez e a estabilidade da fase anatase do suporte TiO₂ (HAO et al., 2022). A literatura relata taxa de redução de NO_x maior que 80%, em uma ampla faixa de temperatura (150 a 475 °C) reduzindo os custos energéticos, fatos que constituem as vantagens da reação (ZHANG, W.; CHEN, J., et al., 2021).

A reação na qual o NO reage com NH_3 na razão molar de 1:1 (Equação 1), ocorre em maior proporção no sistema, tendo em vista a elevada concentração das espécies NO no vapor de NO_x (SHANG et al., 2012). As reações envolvendo NO_2 ocorrem, de modo secundário, em virtude da baixa concentração da espécie, em torno de 5 % (v/v), no vapor de NO_x (Equações 2 e 3). Além disso, embora a reação de NH_3 -SCR seja empregada industrialmente, é limitada por diversos fatores, tais como a baixa resistência do catalisador ao envenenamento por vapor d'água, reações paralelas associadas a oxidação da amônia (Equação 4) e a formação de NO e N_2O como subprodutos indesejados (CARMO et al., 2021).

Alternativamente à NH_3 -SCR, a redução catalítica seletiva de NO_x na presença de hidrocarbonetos (HC-SCR), utiliza o próprio combustível dos veículos como fonte de hidrocarbonetos redutores (LEE, K.; CHOI, B., 2021). Contudo, a HC-SCR apresenta problemas relacionados ao envenenamento do catalisador, principalmente causados por deposição de hidrocarbonetos conduzindo à desativação. Outros problemas estão relacionados com a geração de subprodutos oriundos da utilização de hidrocarbonetos, bem como, a pequena faixa de temperatura, em torno de 350 °C, em que ocorre a máxima conversão de NO_x (LEE, K.; CHOI, B., 2021; ZHANG, W.; CHEN, J., et al., 2021).

Uma alternativa à NH_3 -SCR é a utilização de H_2 como agente redutor (DUAN et al., 2019). A H_2 -SCR pode ser conduzida a baixas temperaturas e gera somente água como subproduto, eliminando as emissões de CO/ CO_2 durante a redução do NO_x (SAVVA et al., 2021). No entanto, as dificuldades relacionadas à produção, manuseio e armazenamento do H_2 limitam a sua utilização na reação de SCR.

3.4. Redução catalítica seletiva do NO_x na presença de CO (CO-SCR)

A redução catalítica do NO_x utilizando CO como agente redutor (CO-SCR) torna-se uma alternativa viável à NH_3 -SCR, tendo em vista que a oxidação do CO para CO_2 ocorre paralelamente à redução do NO_x . A reação é conduzida na presença de um catalisador em uma faixa de temperatura de 260 a 400 °C (OTON et al., 2020; ZHANG, Y.; ZHAO, L., et al., 2021). O monóxido de carbono mostra-se um excelente agente redutor quando reage com NO, sendo um dos produtos diretos da queima de combustíveis fósseis. Tal fato diminui os gastos com a compra, armazenamento e transporte de outro agente redutor. A reação CO-SCR (Equações 5 e 6) é uma reação de oxido-redução, na qual o CO age como agente redutor enquanto o NO_x atua como agente oxidante.



Catalisadores que possuem diferentes metais de transição, em substituição aos tradicionais sólidos contendo vanádio, têm sido estudados. Desta forma, os sólidos que possuem TiO_2 como suporte mostram-se estáveis termicamente além de apresentarem resistência ao envenenamento por SO_2 durante a reação de CO-SCR (HAO et al., 2022). Dentre esses catalisadores, Mn/TiO_2 , Cu/TiO_2 , Fe/TiO_2 e Ce/TiO_2 mostraram-se ativos na reação de SCR, devido às transferências eletrônicas geradas pelos cátions de distintas valências contidos nos sólidos durante o processo redox (HAO et al., 2022; JUNG et al., 2017; ZHUANG et al., 2017, YAN et al., 2021).

Os nanotubos de titanatos contendo os metais de transição Cr, Co, Ni, Mn, Pt e Fe foram investigados na reação de NH_3 -SCR (CAMPOSECO, R.; ZANELLA, R., 2021; BONINGARI et al., 2018). O uso dos sítios metálicos, tais como Cr, Co, Ni, Ag, Al e Pt, intercalados na estrutura do nanotubos de titanatos confere ao catalisador uma propriedade bifuncional, fato que pode torná-los reativos frente às espécies de CO e NO_x . Adicionalmente, nanotubos podem agir como nanoreatores facilitando a quimissorção dos reagentes aos sítios ativos.

Gao e colaboradores (2019), estudaram a atividade de catalisadores à base de Cr e Mn na NO_x -SCR. Os autores observaram que a formação de sulfatos de cromo (III) pode desempenhar um papel importante na proteção de sítios ácidos de Mn, frente ao envenenamento por SO_2 . Gao e colaboradores (2017), verificaram que catalisadores à base de MnO_x - CeO_2 dopados com Co ou Ni apresentaram melhores resultados catalíticos na reação NO_x -SCR e resistência a SO_2 , a presença dessas espécies facilitou a adsorção química das espécies de NO_x levando a formação de nitratos bidentados.

Xu e colaboradores (2021), investigaram a atividade de catalisadores contendo sítios de Ag suportados em Al_2O_3 na redução catalítica seletiva do NO_x , utilizando NH_3 como agente redutor, assistida por H_2 . Os autores constataram que diversas espécies de Ag foram formadas na superfície do catalisador, as quais facilitaram a adsorção de NO_x na forma de nitratos e, além disso, as espécies de Ag também contribuíram na dissociação de H_2 .

Wang e colaboradores (2019), verificaram que quando as partículas de Pt eram dispersas na zeólita HZSM-5, grande parte das partículas depositavam-se na superfície externa, as quais eram mais propensas a ativação do H_2 na reação de H_2 -SCR; uma pequena

porção de Pt encontrava-se localizada nos poros da zeólita e promoviam a adsorção das espécies de NO_x .

Dessa forma, o uso de nanotubos de titanatos pode constituir uma alternativa viável a reação de CO-SCR, visto que os nanotubos de titanatos podem apresentar estabilidade estrutural durante a reação, conduzida em temperaturas moderadas. Adicionalmente, a adição de metais de transição, tais como Cr, Co, Ni, Al, Ag e Pt, na estrutura tubular dos nanotubos de titanatos poderá elevar a atividade e seletividade dos catalisadores aos produtos CO_2 e N_2 , devido ao fato de que podem proporcionar transições eletrônicas durante a reação de CO-SCR.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Síntese dos sólidos

Os nanotubos de titanatos foram sintetizados através do método de tratamento hidrotérmico, de acordo com as metodologias descritas na literatura (SANTOS et al., 2013; GOMES et al., 2018).

A síntese dos nanotubos consistiu na utilização de 60 mL uma solução 10 M de hidróxido de sódio (Vetec) e 2 gramas de TiO_2 anatase (25 mmol), sob agitação constante (Figura 8). A mistura resultante foi, então, transferida para uma autoclave de Teflon, para tratamento hidrotérmico, aquecendo até $160\text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 h. Em seguida, o sólido obtido foi removido da autoclave, separado da solução, por filtração a vácuo, lavado, repetidamente, com água deionizada, com vistas a remover o excesso de íons hidroxila; em seguida o sólido foi transferido para a estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$, com vistas a secagem durante 24 h. A amostra obtida foi nomeada de NTiNa.

Figura 8 – Fluxograma de síntese dos nanotubos de titanatos

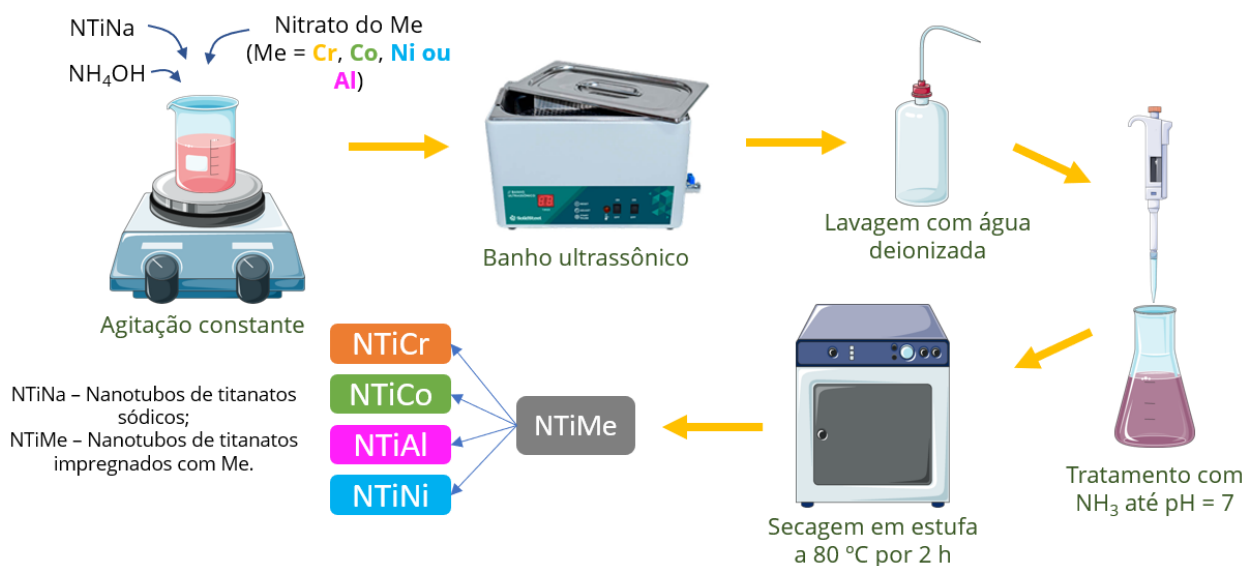


Fonte: elaborado pelo autor

A inclusão dos metais Cr, Co, Ni, Ag e Al foi realizada através de troca iônica (SANTOS et al., 2013; GOMES et al., 2018), de acordo com a Figura 9. Cerca de 1g do suporte NTiNa foi agitado com 50 mL uma solução aquosa 0,05 M de hidróxido de amônio contendo nitrato de cromo (III) nonahidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Posteriormente, a solução foi transferida para um banho ultrassônico (Pretvch), a fim de aumentar a difusão dos íons e a dispersão dos nitratos metálicos sobre os nanotubos de titanatos. A mistura resultante foi lavada com água deionizada e tratada com solução diluída de amônia até atingir $\text{pH} = 7,0$ para remoção dos íons adsorvidos fisicamente na superfície dos sólidos (SANTOS et al., 2013).

Por fim, as amostras foram secas a 80 °C no período de 2 h obtendo-se os sólidos de denominação geral NTiMe, no qual “Me” corresponde ao metal que foi impregnado nos nanotubos. Na síntese descrita anteriormente o sólido foi designado de NTiCr.

Figura 9 – Fluxograma de impregnação dos metais Cr, Co, Ni e Al através de troca iônica



Fonte: elaborado pelo autor

O procedimento experimental acima de impregnação foi repetido utilizando-se soluções contendo nitrato de cobalto (III) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3$), nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou nitrato de alumínio (III) nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). As amostras foram designadas de NTiCo, NTiCr, NTiNi, NTiAl e NTiAg, respectivamente. O método de impregnação por via úmida foi utilizado para obter os sólidos NTiPt e NTiAg, a partir de soluções aquosas 1 % (m/m) de ácido hexacloroplátinico ou nitrato de prata (AgNO_3), respectivamente (GOMES et al., 2018). O método de impregnação por via úmida foi utilizado devido ao tamanho das partículas de Pt^{2+} (0,96 Å) e Ag^+ (1,15 Å) em comparação com Na^+ (1,02 Å) que dificultam o processo de troca iônica.

4.2. Caracterização dos catalisadores

Os padrões de difração de raios-X (DRX) dos sólidos foram obtidos a partir de um difratômetro Shimadzu XRD6000, pelo método do pó. Utilizou-se radiação Cu K α a 40 kV e 30 mA, em uma faixa de 2θ variando de 5 a 60°. Os padrões de difração obtidos foram

comparados àqueles do banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos sólidos foram obtidos em um espectrômetro Bruker, na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram adicionadas a KBr em concentração de aproximadamente 1 % (m/m) e compactadas a uma fina pastilha cilíndrica.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Bruker Senterra equipado com um microscópio Olympus BX5 a temperatura e pressão ambientes. Utilizou-se um laser de diodo com comprimento de onda de 532 nm focado na superfície da amostra através de uma lente de 100 vezes, de intensidade de 10 μW . A calibragem do equipamento foi realizada usando Si a 521 cm^{-1} com 16 aquisições em 100 s. Algumas análises foram realizadas em um espectrômetro de Raman LabRam usando um laser de comprimento de onda 532 nm com uma intensidade de 10 μW .

As características morfológicas dos sólidos foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) em um microscópio eletrônico Quanta-FEG FEI equipado com um sistema EDX Link Analytical QX20,000 a 2 kV. Os sólidos foram, previamente, dispersos em um suporte de alumínio, com o auxílio de uma fita de carbono e revestidos, por pulverização, com uma camada de ouro. Tal procedimento permite conferir condutividade elétrica à superfície. A partir dos mapas de EDS foram obtidas estimativas da composição superficial em condições padronizadas para todas as amostras.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram obtidas em um microscópio JEOL JEM 2010 microscope operando a 200 kV. As amostras foram previamente preparadas dispersando uma certa quantidade de sólido em etanol, com o auxílio de um equipamento de ultrassom. A suspensão obtida foi depositada sobre uma grade revestida de carbono para realização das análises.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram analisadas utilizando o equipamento ASAP 2000 Micromeritics. As amostras foram previamente tratadas a 150 $^{\circ}\text{C}$ para remoção de gases adsorvidos na superfície por 12 h. A área superficial específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET). As curvas de distribuição de tamanho de poros foram calculadas pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH), a partir das curvas de dessorção das isotermas. O volume total dos poros foi estimado a partir da captação total de nitrogênio à pressão relativa (P/P_0) de 0,9.

As medidas de acidez foram obtidas a partir de Dessorção Termoprogramada de Piridina (TPD-Piridina) no equipamento TGA/DSC1 Mettler Toledo. As amostras foram previamente tratadas a 300 °C por 1 h para remoção das impurezas adsorvidas nos sólidos e, após esse período, resfriou-se as amostras até 150 °C. As amostras foram saturadas com piridina durante 1 h e uma corrente de nitrogênio foi utilizada para remover o excesso do gás. A medida foi realizada utilizando fluxo de gás nitrogênio em uma faixa de temperatura de 25-900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Um detector de condutividade térmica foi utilizado para monitorar o gás dessorvido.

Os espectros de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) das amostras foram medidos por um espectrômetro BRUKER. As medidas foram realizadas nas frequências de micro-ondas de banda X próxima a 9,5 GHz. O aparelho possui cavidade dupla com modulação em alta frequência de 100 kHz. Antes das medições, as amostras foram colocadas em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro interno à temperatura ambiente.

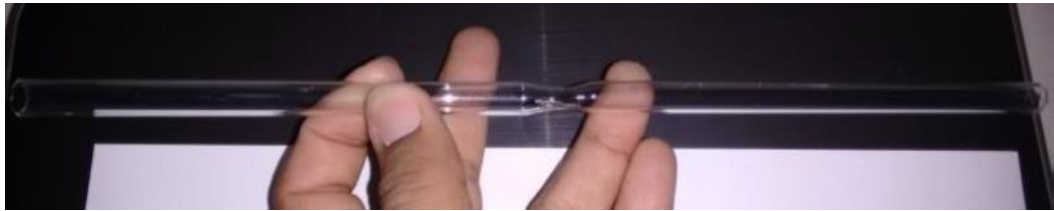
Os experimentos de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) foram realizados no aparelho Microprobe PHI VersaProbe II Scanning XPS. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento de oxidação, com vistas a obter composição superficial similar à dos sólidos durante o teste catalítico. As análises de XPS foram utilizadas para determinar o estado de oxidação dos elementos e a detecção de grupos funcionais de superfície dos sólidos selecionados. A radiação incidente foi a radiação monocromática de raios-X Al K α (200 μ m, 52,8 W, 15 kV, 1486,6 eV) com um neutralizador de carga. A linha C 1s de carbono adventício foi usada como referência em 284,8 eV. Os espectros de alta resolução foram registrados em um ângulo de 45°, usando um analisador de elétrons hemisférico multicanal, que opera no modo de energia de passagem constante a 29,35 eV. A escala de energia foi calibrada usando as linhas de fotoelétrons Cu 2p_{3/2}, Ag 3d_{5/3} e Au 4f_{7/2}, em 932,7, 368,2 e 83,95 eV, respectivamente. O software Multipack versão 9.6.0.15 foi usado para analisar detalhadamente os espectros registrados. Os espectros obtidos foram ajustados usando curvas Gaussianas-Lorentzianas para obter energias de ligação mais precisas dos diferentes níveis do núcleo do elemento.

4.3. Avaliação catalítica na reação de redução catalítica seletiva do NO_x utilizando CO como agente redutor

Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de redução catalítica seletiva do NO_x, na presença de CO (CO-SCR). Cerca de 150 mg de catalisador foi

introduzido em um reator de quartzo, de leito fixo com diâmetro interno de 0,7 cm à pressão atmosférica (Figura 10). Os sólidos foram inseridos no reator e, previamente tratados com um fluxo de $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de uma mistura de gases constituída de 10 % (v/v) de O_2/He a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ para remoção de impurezas adsorvidas na superfície dos mesmos. O tratamento anterior foi utilizado durante 1 h a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ iniciando-se a temperatura ambiente. Em seguida, os sólidos foram purgados com hélio e resfriados a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, a avaliação catalítica foi realizada introduzindo uma mistura gasosa constituída de 500 ppm de NO, 1000 ppm de CO, 10% de vapor d'água (quando usado), 50 ppm SO_2 (quando usado) e hélio ao reator.

Figura 10 – Ilustração do reator de quartzo utilizado nos testes de avaliação catalítica.



Fonte: ALCANTARA, 2016

Os testes catalíticos foram realizados utilizando um valor de velocidade espacial horária do gás (GHSV) de 48600 h^{-1} . As conversões de NO_x e CO foram medidas por um analisador eletroquímico NO/ NO_2 / NO_x da marca Seitron Mold Chemistry 400 (Figura 11) em intervalos de temperatura entre 50 e $550 \text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com a equação III.

$$\%X_{\text{NO}_x} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{entrada}} - [\text{NO}_x]_{\text{saída}}}{[\text{NO}_x]_{\text{entrada}}} \times 100\% \quad (\text{IV})$$

Em que:

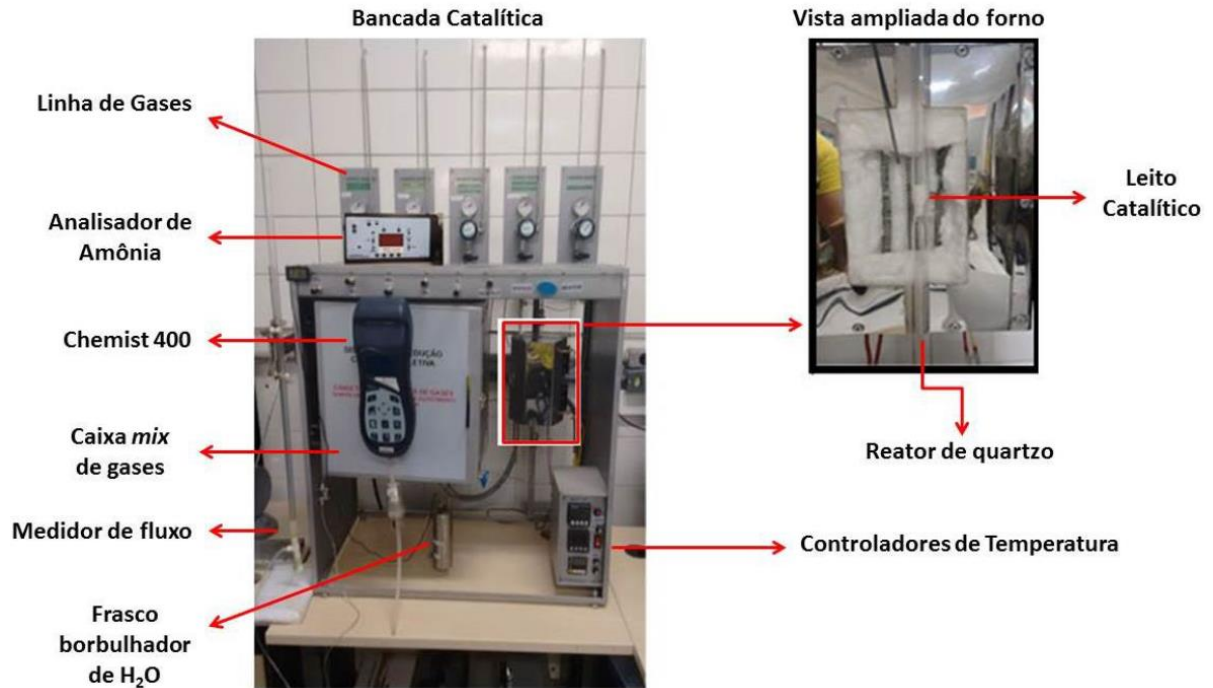
$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2]$$

$\%X_{\text{NO}_x}$: conversão de NO_x em porcentagem

$[\text{NO}_x]_{\text{entrada}}$: concentração de NO_x que é alimentada ao reator no estado estacionário

$[\text{NO}_x]_{\text{saída}}$: concentração de NO_x durante a saída do reator no estado estacionário

Figura 11 – Sistema de reator e analisador eletroquímico utilizado na avaliação dos catalisadores na reação de CO-SCR.



Fonte: ALCANTARA, 2016

A frequência de turnover (TOF) foi calculada com base em uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem a partir da quantidade de mols de NO_x convertidos, por mol de átomo de metal por segundo, como mostra a equação V (OTON et al., 2020).

$$TOF = \frac{([\text{NO}_x]_{\text{entrada}} - [\text{NO}_x]_{\text{saída}}) \times F_{\text{gás}} \times M_{\text{Me}}}{m_{\text{cat}} \times W_{\text{Me}} \times D} \times 100\% \quad (\text{V})$$

Em que:

$[\text{NO}_x]_{\text{entrada}} - [\text{NO}_x]_{\text{saída}}$: quantidade de NO_x convertido em mol

$F_{\text{gás}}$: taxa de fluxo de gás

M_{Me} : massa molar do metal

m_{cat} : massa do catalisador

W_{me} : fração de massa de Me medida por ICP-OES

D : número de sítios expostos, estimado a partir da concentração atômica dos metais na superfície dos sólidos obtido por EDS e área superficial BET

Os cálculos de taxa de reação (r_{NO_x}) foram calculados pela equação VI (OTON et al., 2020), em um tempo de reação de 6 h.

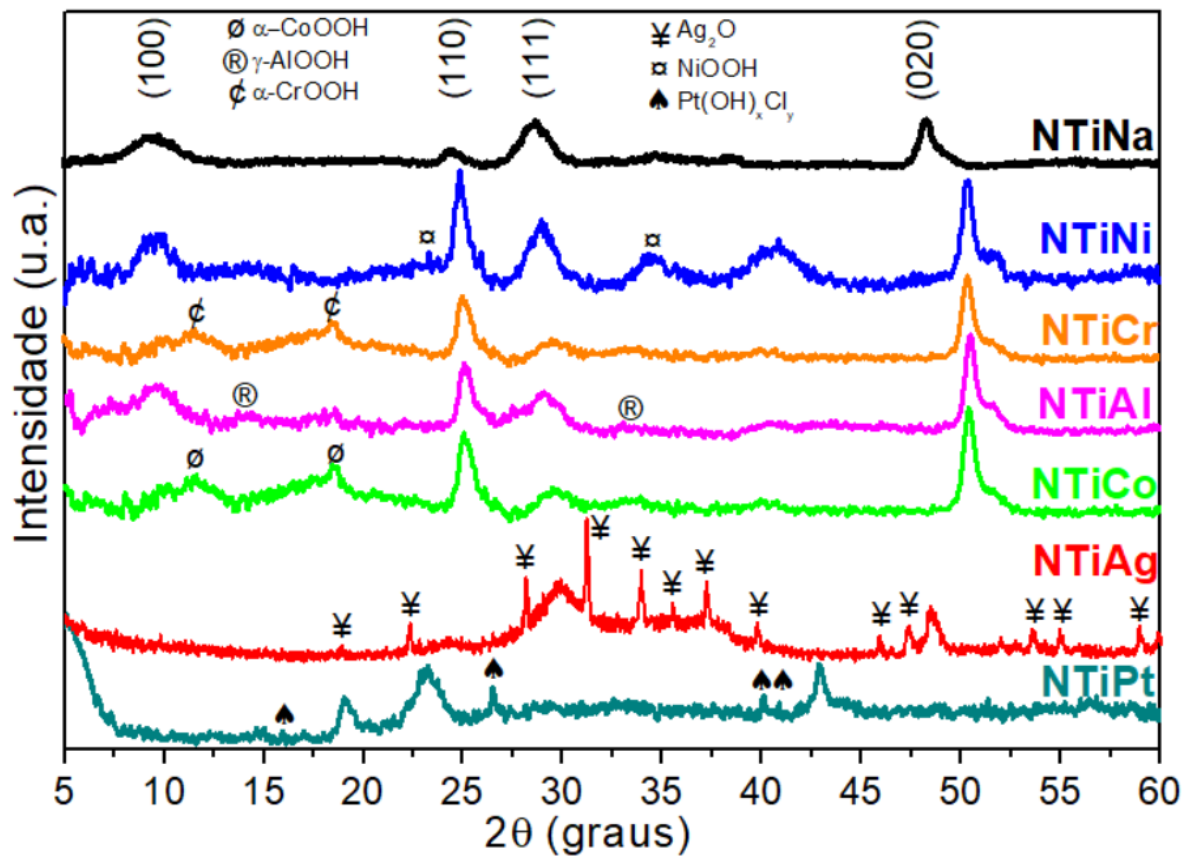
$$r_{NO_x} = \frac{[NO_x]_{entrada} - [NO_x]_{saida}}{m_{cat} \times tempo \ de \ reação} \quad (VI)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades estruturais

Os padrões de Difração de Raios-X (DRX) dos catalisadores estão ilustrados na Figura 12.

Figura 12 – Difratoogramas de DRX dos catalisadores estudados.

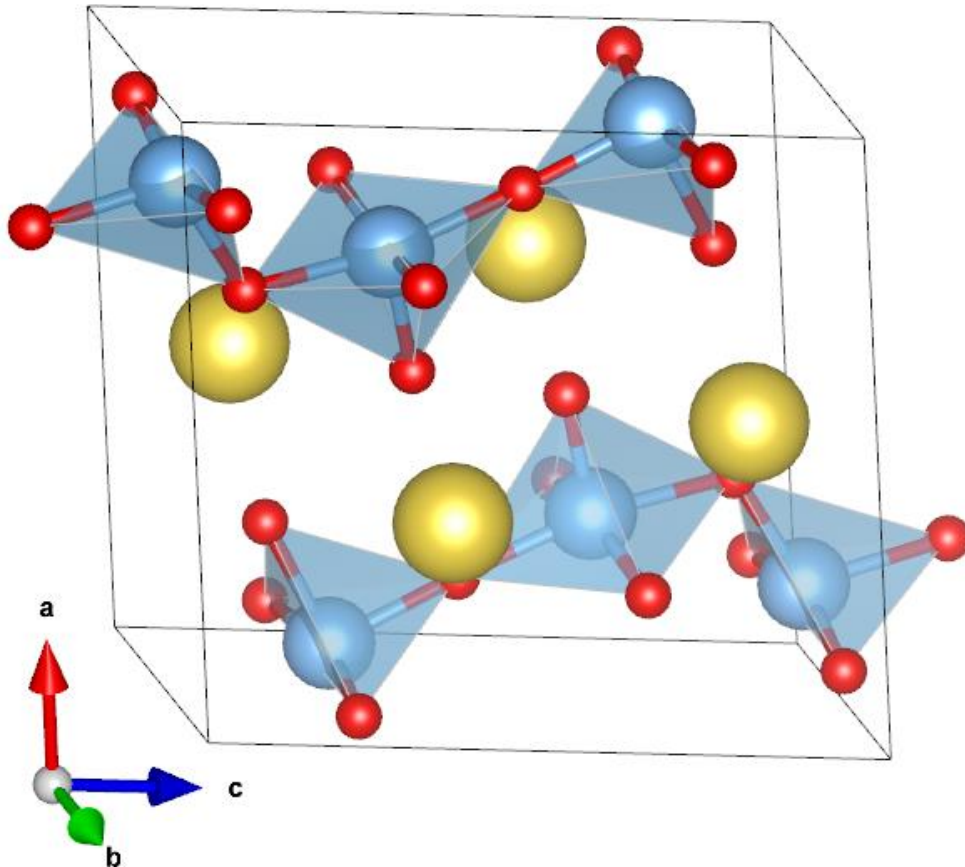


Fonte: elaborado pelo autor

A amostra NTiNa (Figura 12) exibe padrões de difração com picos típicos da estrutura monoclinica do trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (Figura 13). Adicionalmente, tal estrutura pertence ao grupo pontual $P121/m1$ (ICSD 187821) e é composta de octaedros TiO_6 , os quais compartilham as arestas formando um arranjo em padrão de *zigzag* (CARVALHO et al., 2017; ZAKI et al., 2019). A conformação em multicamadas dos octaedros TiO_6 gera uma densidade de carga negativa que é contrabalanceada pelos íons Na^+ , os quais ocupam os interstícios vazios entre as camadas (CARVALHO et al., 2017;

KUKOVECZ et al., 2016; ZAKI et al., 2019). Este tipo de arranjo facilita a difusão iônica de Na^+ e conseqüentemente, a troca por cátions Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , dentre outros.

Figura 13 – Estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Os átomos de Ti estão em azul, os átomos de Na em amarelo e os átomos de O em vermelho.



Fonte: adaptado de MOMMA, K.; IZUMI, F., 2011

Os quatro picos de difração observados em valores de $2\theta = 10, 24, 28$ e 48° correspondem aos planos de reflexão (100), (110), (111) e (020), respectivamente (GOMES, et al., 2018; CARVALHO et al., 2017; ZAKI et al., 2019; SUN et al., 2003; PENG et al., 2015). O pico em $2\theta = 10^\circ$ indica a presença da estrutura lamelar periódica, característica dos nanotubos.

Todos os sólidos contendo metais impregnados ou intercalados na estrutura dos nanotubos apresentaram padrões de difração semelhantes ao da amostra pura NTiNa, com exceção da amostra NTiAg (Figura 12). Nota-se que há uma diminuição da razão molar Na/Ti da amostra NTiNa em comparação com as demais (Tabela 1), indicando que houve a substituição dos íons Na^+ na estrutura da fase trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) após os processos de inclusão dos metais na estrutura dos titanatos.

Tabela 1 – Razão molar Na/Ti obtida por análise de EDS e distância entre paredes obtidas através de medidas de DRX.

Catalisador	Raio iônico (Å)	Razão molar Na/Ti	D (Å)
NTiNa	1,02 (Na ⁺)	0,57	8,4
NTiCo	0,75 (Co ²⁺)	0,02	9,1
NTiCr	0,62 (Cr ³⁺)	0,03	8,9
NTiAl	0,54 (Al ³⁺)	0,06	9,0
NTiNi	0,69 (Ni ²⁺)	0,03	8,9
NTiPt	0,96 (Pt ²⁺)	0,03	9,0
NTiAg	1,15 (Ag ⁺)	-	-

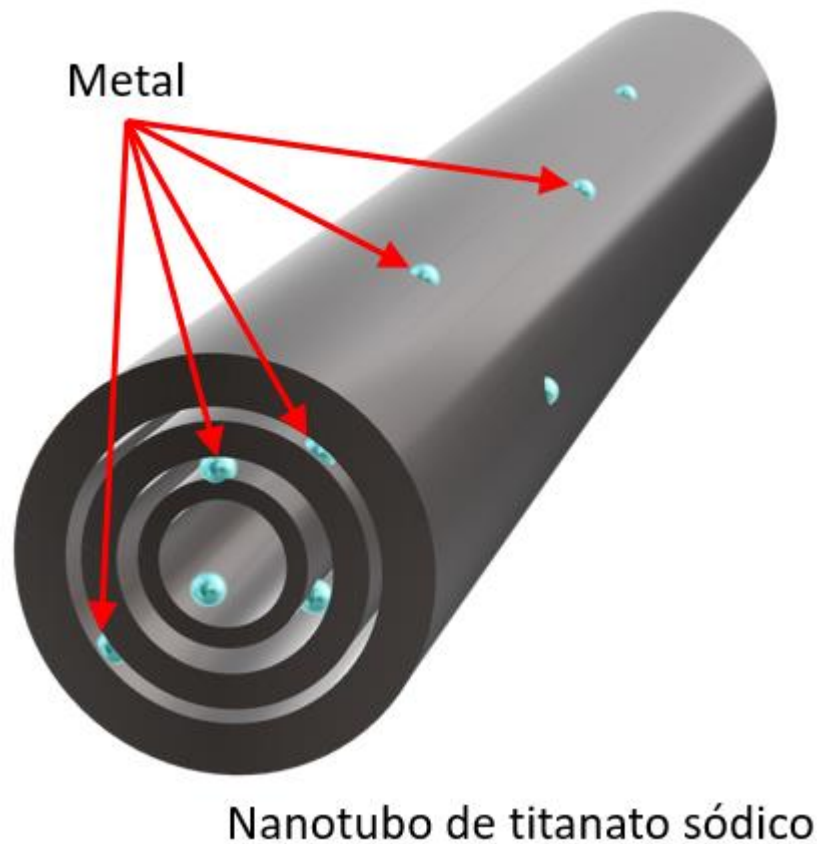
Fonte: elaborado pelo autor

A distância de 8,4 Å entre as paredes da amostra NTiNa (Tabela 1), indica que a formação dos nanotubos de titanatos foi bem-sucedida (COELHO et al., 2016; ZAKI et al., 2019). Além disso, o aumento nas distâncias entre as camadas do nanotubo ocorreu devido à distorção na estrutura oriunda da troca-iônica de Na⁺ por metais de menor raio iônico (Tabela 1), sugerindo que os íons Na⁺ foram substituídos pelos íons metálicos na região interlamelar (Figura 14), com exceção da amostra NTiAg e NTiPt, esta última em razão do método de impregnação.

O difratograma da amostra NTiAl (Figura 12), apresentou picos de baixa intensidade, em valores de $2\theta = 14,2$ e 33° , os quais podem ser atribuídos aos planos (020) e (120), respectivamente, da estrutura ortorrômbica do oxihidróxido de alumínio (γ -AlOOH), de grupo pontual *Cmcm* (MARIOTTO et al., 1990). Por outro lado, a amostra NTiCr apresentou um pico amplo em $2\theta = 18,4^\circ$, referente ao plano (003) da estrutura romboédrica de cromo (α -CrOOH) com grupo espacial *R-3m* (RATNASAMY et al., 1971; YANG et al., 2010).

A amostra NTiCo (Figura 12) apresentou picos de difração para valores de $2\theta = 10,6$, $19,6$, $33,5$ e $39,0^\circ$ associados aos planos (003), (006), (102) e (015), respectivamente, indicando a presença de espécies de oxihidróxido de cobalto (CoOOH), de grupo pontual *R3m* (SANTOS et al., 2013; MOSHAW et al., 2016).

Figura 14 – Representação das espécies metálicas inseridas na estrutura dos nanotubos por troca-iônica.



Fonte: elaborado pelo autor

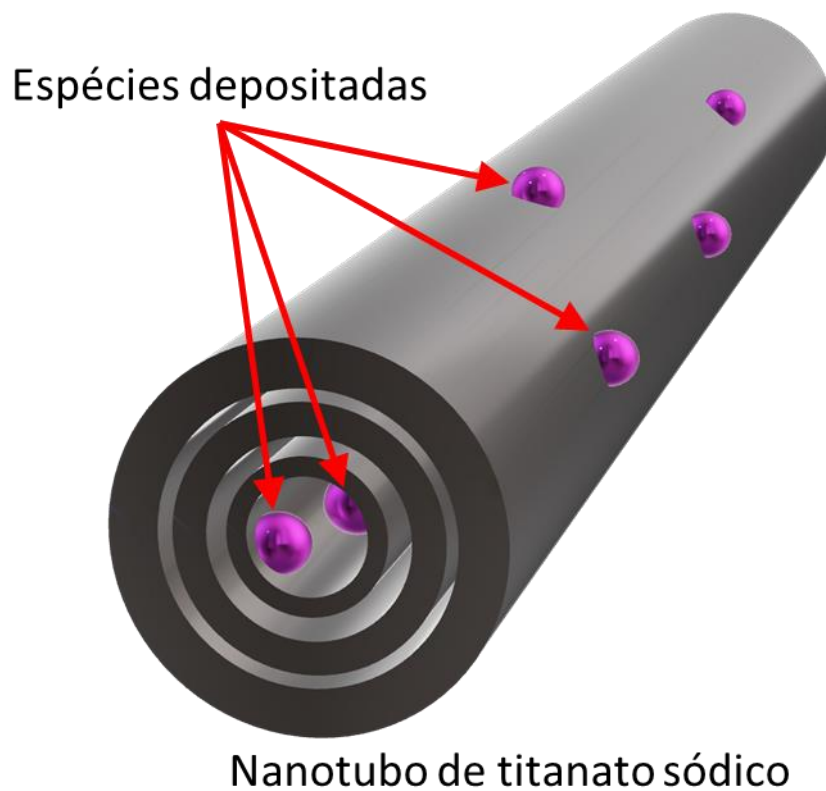
A impregnação de Pt na amostra NTiNa não afetou significativamente a estrutura dos nanotubos de titanatos como será confirmado por espectroscopia Raman e TEM, provavelmente, em razão da dispersão das partículas de Pt, as quais encontram-se depositadas sobre a superfície dos nanotubos (Figura 15). Além disso, observa-se que os picos referentes aos planos da estrutura do trititanato são sobrepostos pelos sinais referentes às espécies de platina extra-rede PtO_x , PtO_xCl_y ou $Pt(OH)_xCl_y$ (GOMES et al., 2018; CARVALHO et al., 2017).

A impregnação de Ag nos nanotubos resultou no sólido com elevada cristalinidade NTiAg, o qual apresentou picos intensos em valores de $2\theta = 32,4, 38,1$ e $55,4^\circ$ referentes aos planos de reflexão (110), (200) e (220), respectivamente, da estrutura cúbica do Ag_2O (grupo pontual $Pn-3m$). O difratograma desta amostra indica que as espécies de Ag se depositaram sobre a superfície externa e cavidade interna dos nanotubos, a qual foi facilitada pela densidade eletrônica nestas regiões do nanotubo, resultando em um sólido com elevada cristalinidade (SUN et al., 2003; KANAZAWA et al., 2019; VRANJESA et al., 2019). As

bandas referentes à estrutura dos nanotubos de titanatos na amostra NTiAg, são sobrepostas pelos sinais mais intensos do Ag_2O .

Todas as espécies extra-rede observadas nas amostras provavelmente estão depositadas na superfície externa (decorados) ou cavidade interna dos nanotubos de titanatos (Figura 15). Tal fato é devido ao elevado tamanho das partículas que dificulta a difusão dessas espécies na região entre as camadas.

Figura 15 – Representação das espécies depositadas na cavidade interna e superfície externa do nanotubo decorado.

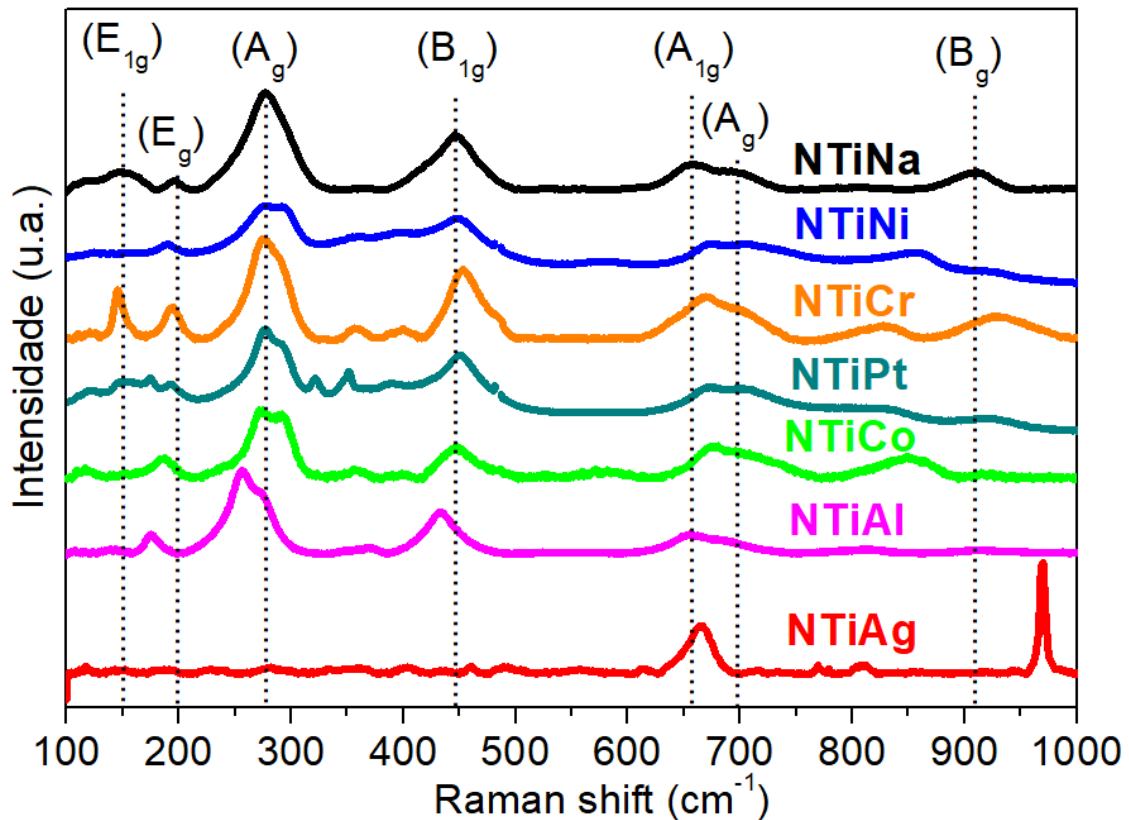


Fonte: elaborado pelo autor

As medidas de espectroscopia Raman dos catalisadores estão ilustradas na Figura 16. A amostra pura NTiNa apresentou modos vibracionais em torno de 150 (E_{1g}), 195 (E_g), 275 (A_g), 445 (B_{1g}), 655 (A_{1g}), 695 (A_g) e 910 (B_g) cm^{-1} (GOMES et al., 2018). As bandas de baixa intensidade em 150 e 195 cm^{-1} podem ser atribuídas à estrutura anatase do TiO_2 , enquanto os modos em 275 e 655 cm^{-1} estão relacionados à ligação Ti-O-Na (GOMES et al., 2018; VRANJESA et al., 2019). Adicionalmente, as bandas em 445 e 910 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações Ti-O-Ti e estiramento simétrico Ti-O, respectivamente, da

estrutura em multicamadas do trititanato de sódio (GOMES et al., 2018; VRANJESA et al., 2019; KANAZAWA et al., 2019).

Figura 16 – Espectros Raman dos catalisadores estudados.



Fonte: elaborado pelo autor

Os espectros das amostras NTiAl, NTiCo, NTiCr, NTiNi e NTiPt (Figura 16) tiveram perfil similar ao da amostra NTiNa, sugerindo que a inserção de Al, Co, Cr, Ni e Pt na estrutura do nanotubo não promoveu uma desordem estrutural. A espécie extra-rede α -AlOOH também é observada como uma banda de absorção em torno de 360 cm^{-1} (MARIOTTO et al., 1990). Essas observações corroboram com os resultados de DRX, os quais evidenciaram a presença de espécies extra-rede.

Os modos vibracionais observados no espectro da amostra NTiCo (Figura 16) são mais intensos, o que sugere um relaxamento da ligação Ti-O após a inserção de Co na estrutura dos nanotubos. Além disso, as bandas em torno de 357, 406 e 582 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de α -CoOOH (MOSHAW et al., 2016).

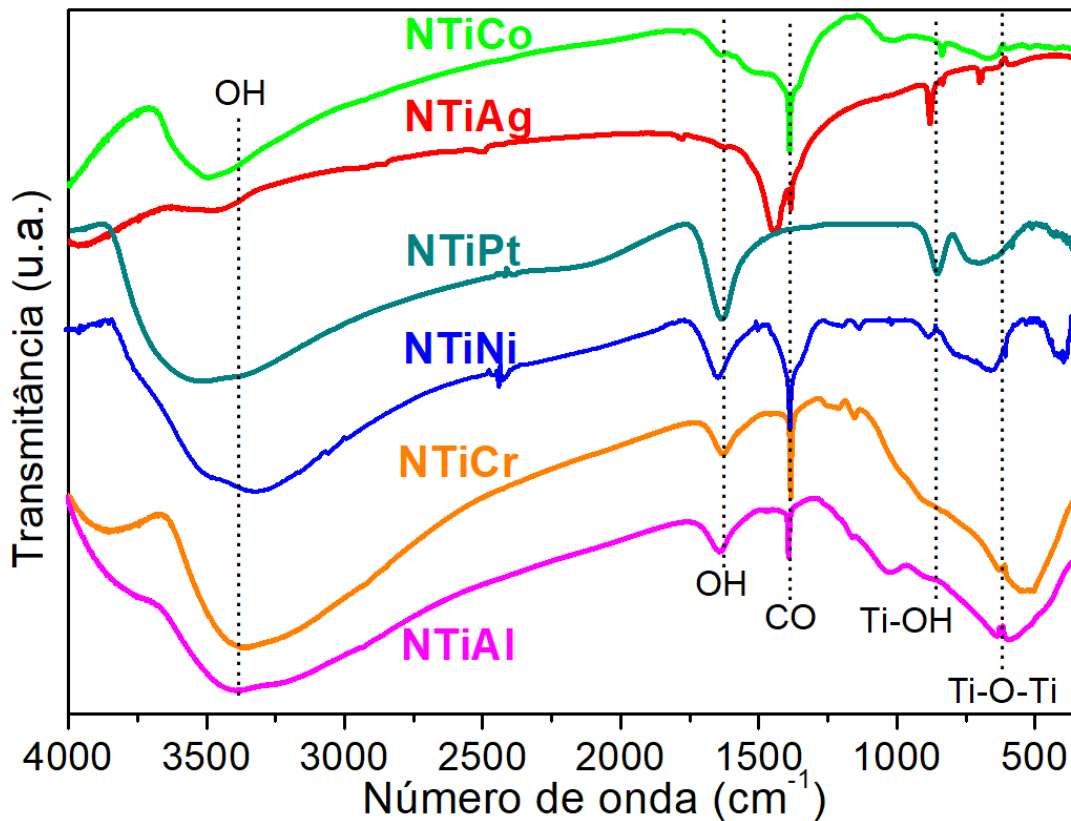
O aumento na intensidade das bandas Raman na amostra NTiCr (Figura 16) e os modos vibracionais em 361, 397 e 827 cm^{-1} estão relacionados com a vibração de alongamento simétrico $\nu_{\text{Cr-O}}$ na estrutura do α -CrOOH, em concordância com os resultados

de DRX (YANG et al., 2010). Já para a amostra NTiPt é observado duas bandas em torno de 350 a 400 cm^{-1} que podem ser atribuídas às espécies de platina extra-rede PtO_x , PtO_xCl_y e $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ (CARVALHO et al., 2017).

O espectro Raman da amostra NTiAg (Figura 16) demonstra o desaparecimento dos modos referentes à estrutura dos nanotubos de titanatos, os quais podem estar sobrepostos. Por outro lado, o aparecimento de modos intensos em 561, 710 e 1010 cm^{-1} sugere a vibração $\nu_{\text{Ag-O}}$ e confirmam a presença da espécie extra-rede Ag_2O , de acordo com os resultados DRX. Isto sugere que a Ag não substitui os íons Na^+ na estrutura dos nanotubos, entretanto, deposita-se em sua superfície como Ag_2O (WATERHOUSE et al., 2001).

Os espectros de FTIR (Figura 17) dos catalisadores apresentam uma banda intensa em 3350 cm^{-1} associada às vibrações de estiramento dos grupos O-H das ligações Ti-OH na estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, bem como das espécies extra-rede $\gamma\text{-AlOOH}$, $\alpha\text{-CoOOH}$, $\alpha\text{-CrOOH}$, NiOOH , $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ e água adsorvida (CONNOR et al., 1999). Esta banda não foi observada no espectro da amostra NTiAg devido à ausência de oxihidróxidos, como observado por DRX e Raman.

Figura 17 – Espectros de FTIR dos catalisadores estudados.



Fonte: elaborado pelo autor

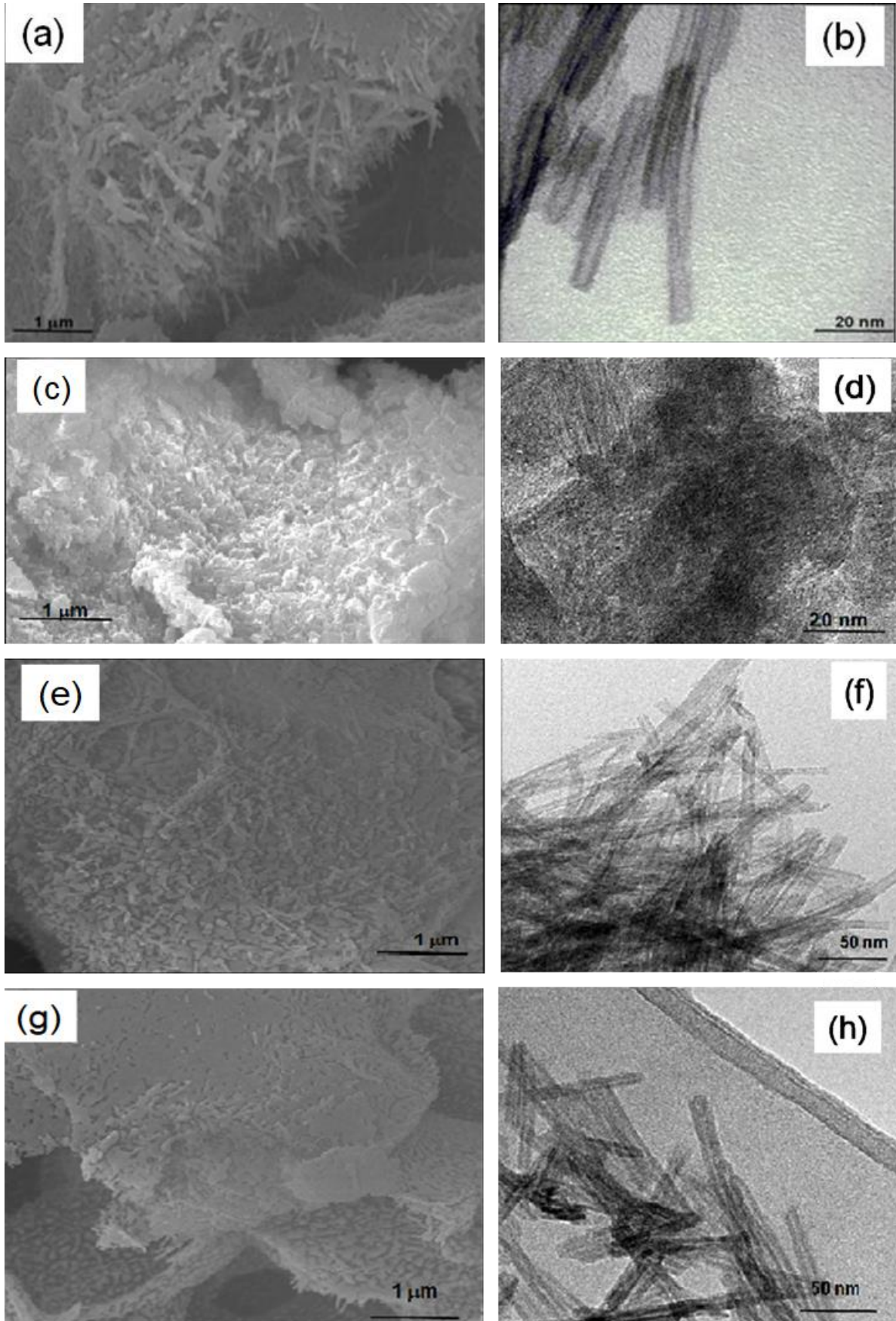
As vibrações de flexão dos grupos OH são observadas em 1620 cm^{-1} (CONNOR et al., 1999). A banda que se estende de 1360 a 1400 cm^{-1} foi atribuída à vibração C-O das espécies de carbonato superficiais oriundas do processo de síntese dos nanotubos. As vibrações de rede Ti-OH e Ti-O-Ti aparecem nos espectros, em regiões de baixo comprimento de onda, em torno de 850 , 750 e 625 cm^{-1} (JIANG et al., 2020). As bandas observadas em comprimento de onda abaixo de 500 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações Me-O, referentes aos metais incorporados.

5.2. Propriedades morfológicas

As micrografias de MEV dos catalisadores estudados são ilustradas na Figura 18. Os dados de EDS determinam a composição semiquantitativa dos átomos na superfície dos sólidos. A amostra NTiNa apresentou morfologia similar a nanobastões aglomerados (Figura 18a). Os resultados de EDS mostram que a porcentagem de átomos de sódio, oxigênio e titânio na superfície são $0,45$, $46,7$ e $28,7\%$, respectivamente. Tal fato corrobora que o método de tratamento hidrotérmico promoveu a formação da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, assim como foi observado para os resultados de DRX e Raman. A micrografia de TEM (Figura 18b) confirma a existência dos nanotubos distribuídos aleatoriamente, com diâmetro variando de 3 a 10 nm e comprimentos de várias centenas de nanômetros. Esses resultados corroboram com aqueles observados para nanotubos de titanatos sódicos sintetizados pelo método de tratamento hidrotérmico (CHEN et al., 2012; VRANJESA et al., 2019).

A micrografia da amostra NTiAg (Figura 18c) difere da amostra NTiNa, devido à presença de partículas agregadas em uma superfície rugosa. Os pequenos espaços vazios entre as partículas indicam que houve oclusão dos poros pelas espécies extra-rede, conforme será visto através das análises de propriedades texturais. O mapa de EDS da amostra NTiAg apresentou composição superficial de $0,57\%$ de titânio, 12% de sódio, $54,6\%$ de prata e $24,0\%$ de oxigênio, confirmando que as espécies de prata estão depositadas sobre a superfície dos nanotubos, em conformidade com dados de DRX e Raman. A imagem de TEM (Figura 18d) do sólido NTiAg evidencia a estrutura cristalina da espécie Ag_2O , a qual é constituída de grandes partículas, com espaçamento de rede de $0,23\text{ }\mu\text{m}$ referente ao plano (200) e $0,24\text{ }\mu\text{m}$ do plano (111).

Figura 18 – MEV e TEM dos sólidos estudados: a,b) NTiNa, c,d) NTiAg, e,f) NTiNi e g,h) NTiPt.



Fonte: elaborado pelo autor

As micrografias das amostras NTiNi (Figura 18e) e NTiPt (Figura 18g) apresentaram morfologia de nanobastões semelhantes àqueles da amostra NTiNa (Figura 18a); entretanto, nota-se uma maior aglomeração de partículas resultando na formação de placas; isso sugere que a substituição de Na por Ni e a impregnação de Pt promove a agregação das partículas dos nanotubos. A micrografia de TEM da amostra NTiNi (Figura 18f) sugere que a morfologia tubular foi preservada mesmo com a aglomeração após a inserção de Ni. De maneira análoga, a micrografia de TEM da amostra NTiPt (Figura 18h) confirma que a morfologia tubular com multicamadas foi preservada, embora aglomerada, após a incorporação de Pt. Não foi possível observar as partículas de Ni ou Pt, a partir das micrografias de TEM, devido à sua elevada dispersão nas superfícies externa e interna dos nanotubos.

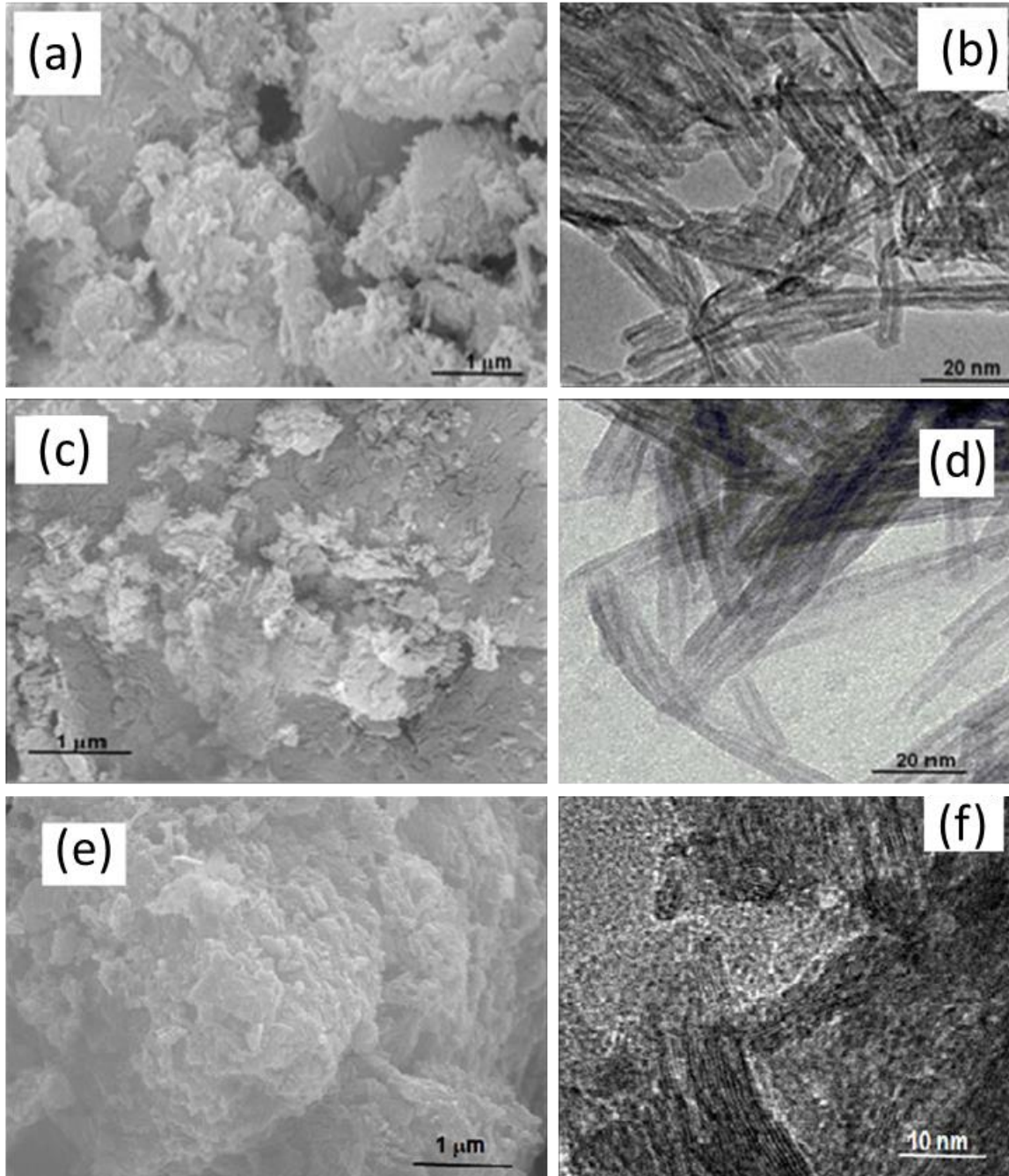
A substituição de Na^+ por Co^{3+} na amostra NTiCo (Figura 19a) formou aglomerados desordenados de partículas, na forma de placas onde alguns nanotubos estão aderidos. Os resultados de EDS da amostra NTiCo sugerem que a superfície é composta por somente 0,7% de Co, disperso homogeneamente na superfície do sólido. Isso sugere que a maior parte do Co está inserido na estrutura dos nanotubos, indício da substituição de íons Na^+ por Co^{3+} . Isso é consistente com os resultados de espectroscopia Raman que mostraram o deslocamento da banda como resultado da inserção do Co na estrutura dos nanotubos. A micrografia TEM da amostra NTiCo (Figura 19b) apresentou morfologia, na forma de nanotubos emaranhados, com nanopartículas de Co identificadas pelos pontos pretos na imagem.

A morfologia da amostra NTiCr (Figura 19c) é composta de partículas aglomeradas de forma irregular, apesar de alguns bastões permanecerem visíveis. Os resultados de EDS sugerem que a superfície é composta por 1,7% de Cr, a qual é superior à concentração de Na na superfície da amostra NTiNa. A micrografia de TEM da amostra NTiCr não sofreu alteração em sua morfologia, após o processo de troca iônica, embora seja observado um encurtamento no comprimento dos nanotubos (Figura 19d).

A amostra NTiAl (Figura 19e) apresentou morfologia com formato irregular em comparação com a NTiNa. A alteração da morfologia é decorrente da deposição das espécies $\alpha\text{-AlOOH}$ (pontos pretos dispersos na micrografia de TEM), na superfície dos nanotubos (Figura 19f). Os resultados de EDS corroboram com aqueles de TEM, os quais indicam que a superfície da amostra é constituída 1,8% de Al. É importante evidenciar que parte das espécies de Al esteja substituindo Na nos nanotubos, causando a desordem estrutural observada pelos resultados de espectroscopia Raman. Além disso, a morfologia da amostra

NTiAl é caracterizada por um elevado volume de poros, o que resulta em um sólido com propriedades texturais superiores às demais amostras. Tal fato será confirmado posteriormente a partir dos resultados de propriedades texturais.

Figura 19 – MEV e TEM dos sólidos estudados: a,b) NTiCo, c,d) NTiCr e e,f) NTiAl.

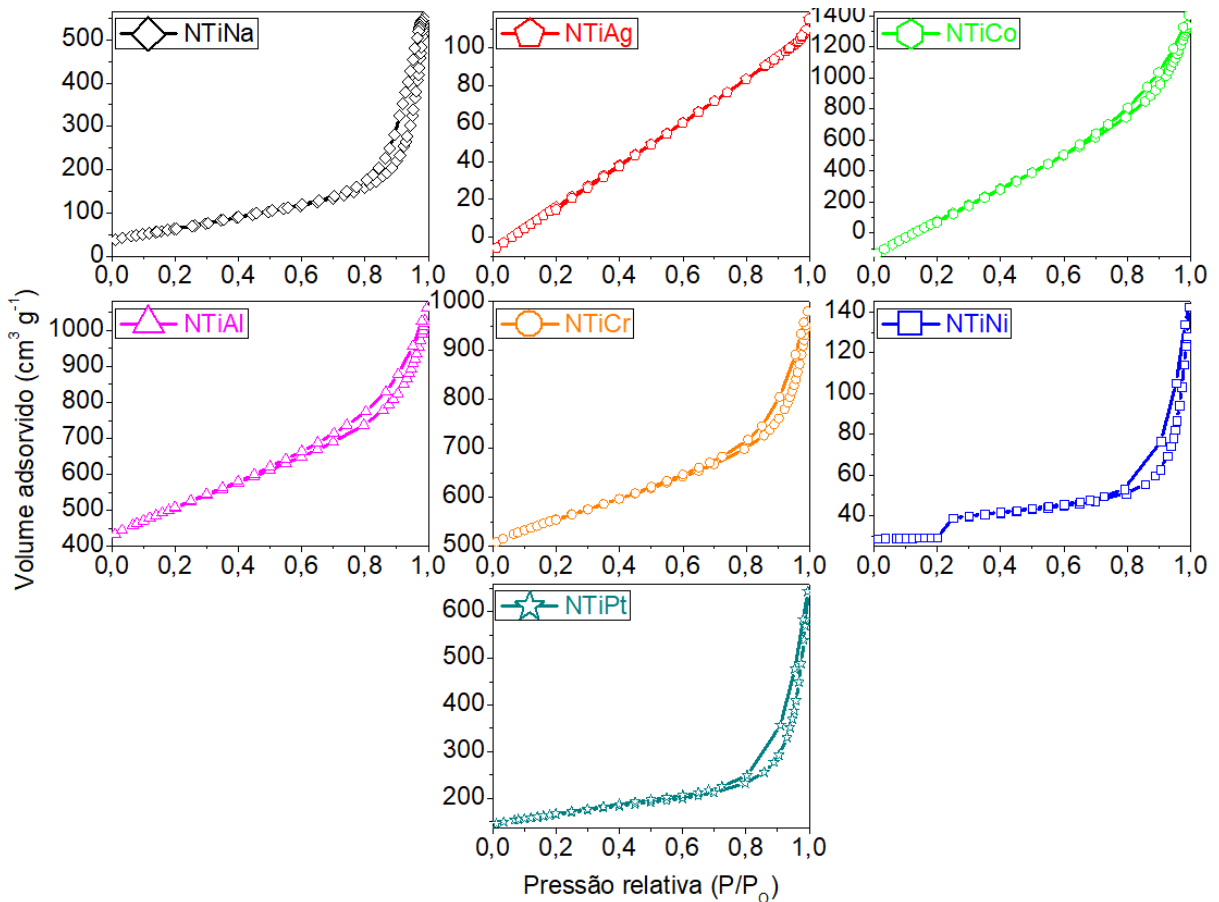


Fonte: elaborado pelo autor

5.3. Propriedades texturais

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores são ilustrados na Figura 20. Todos os sólidos apresentaram isotermas entre os tipos II e IV, as quais são características de sólidos meso-macroporosos, com poros em forma de fenda (THOMMES et al., 2015). Além disso, as amostras NTiNa, NTiCr, NTiAl, NTiNi, NTiPt e NTiCo apresentaram isotermas com *loop* de histerese do tipo H₃ iniciando-se em altas pressões relativas, os quais são característicos de sólidos que possuem elevada porosidade com poros grandes e interconectados (THOMMES et al., 2015). Isso indica que as propriedades texturais dos nanotubos de titanatos contendo metais são semelhantes àquelas dos nanotubos de titanatos sódicos (SANTOS et al., 2013; WANG et al., 2015). Adicionalmente, a amostra NTiAg evidencia o *loop* de histerese do tipo H₄ sugerindo que o sólido possui partículas maiores que as demais (THOMMES et al., 2015). A presença da espécie extra-rede Ag₂O observada por DRX, TEM, Raman e MEV-EDS corrobora com a observação anterior.

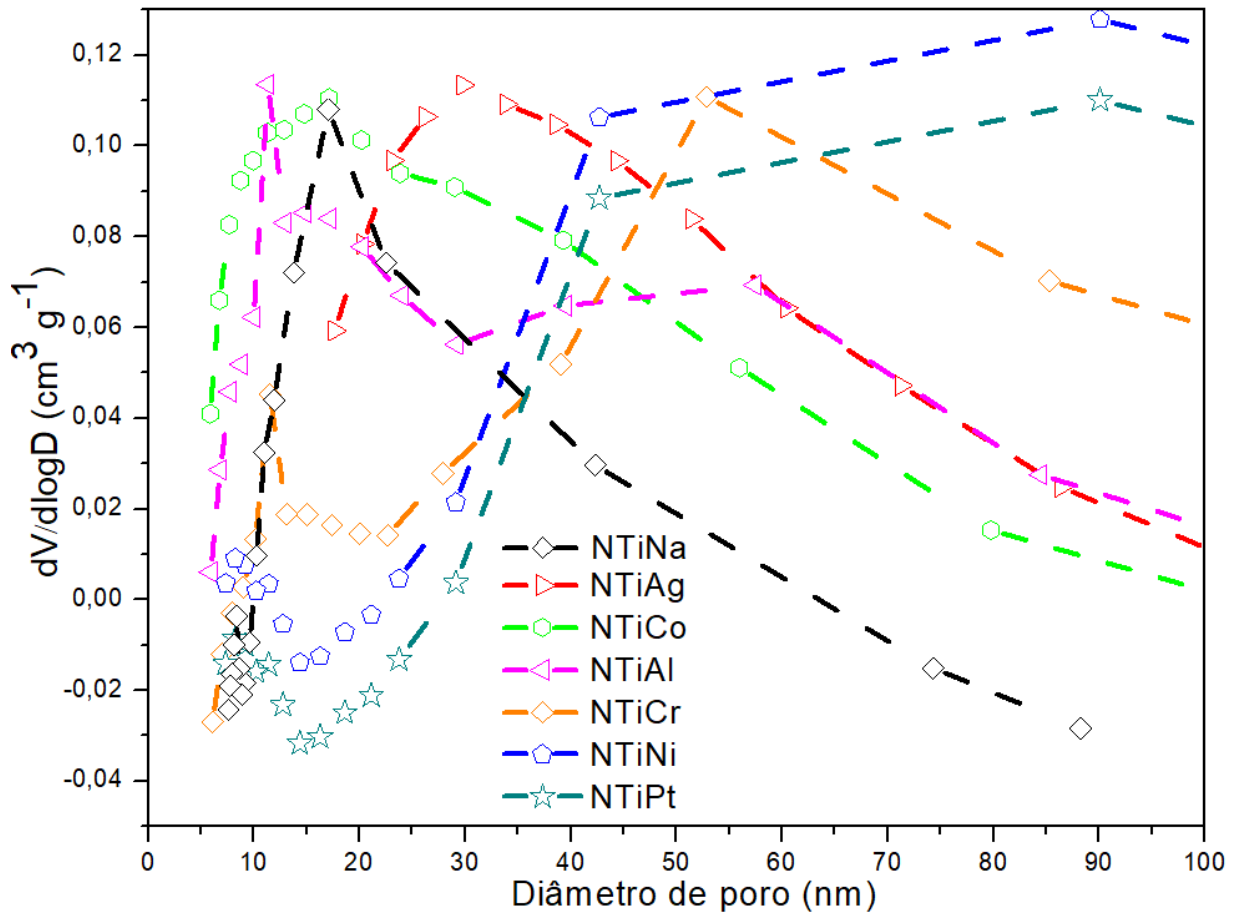
Figura 20 – Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores estudados.



Fonte: elaborado pelo autor

Todas as amostras apresentaram distribuição de tamanhos de poros larga (Figura 21) estendendo-se da região de mesoporos (2 a 50 nm) à de macroporos (>50 nm) (THOMMES et al., 2015).

Figura 21 – Curvas de distribuição de tamanhos de poro dos sólidos estudados.



A amostra pura NTiNa apresentou área superficial de $189 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, como pode ser observado na Tabela 2. A inserção dos metais na estrutura dos nanotubos provocou alterações distintas nas propriedades texturais desses sólidos. O processo de troca iônica nas amostras NTiCo, NTiNi e NTiAl resultou no aumento na área superficial e volume de poros, como resultado do aumento das distâncias entre as paredes do nanotubos, após a inserção dos metais. Em contrapartida, houve uma atenuação das propriedades texturais para as amostras NTiPt, NTiCr e NTiAg, provavelmente, em razão da formação de nanopartículas extra-rede depositadas na superfície desses sólidos, conforme constatado por MEV-EDS e TEM. A diminuição do diâmetro de poro após a impregnação dos

metais deve-se à deposição de espécies extra-rede na cavidade interna dos nanotubos. Como esperado, o aumento na acidez dos nanotubos após os referidos processos de troca iônica ou impregnação, é devido à remoção de íons Na da estrutura dos nanotubos e à presença de espécies extra-rede.

Tabela 2 – Propriedades texturais dos catalisadores estudados

Catalisador	Área Superficial BET (m² g⁻¹)	Volume de poro (cm³ g⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)	TPD-Piridina (μmol Pi gcat⁻¹)
NTiNa	189	0,62	15	7
NTiCo	468	0,77	5,9	93
NTiCr	293	0,65	7,8	-
NTiAl	482	0,89	6,3	-
NTiNi	217	0,71	6,3	103
NTiPt	180	0,59	5,9	261
NTiAg	206	0,18	4,3	-

Fonte: elaborado pelo autor

5.4. Propriedades eletrônicas

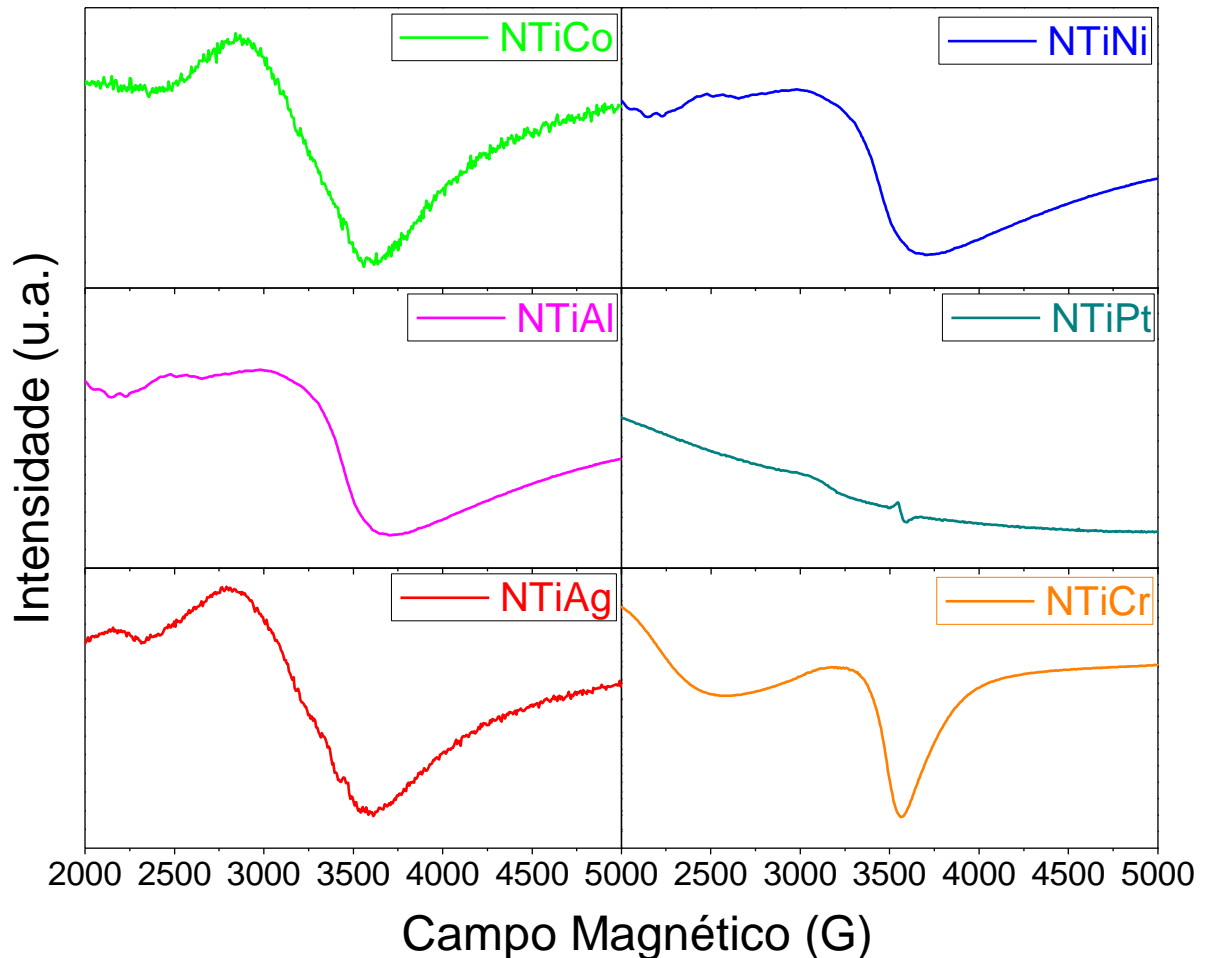
Os resultados de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) são ilustrados na Figura 22. Todas as amostras apresentaram espectros com perfis semelhantes, com algumas exceções. Destacam-se, dois sinais assimétricos em torno de 2000 e 3600 G, os quais são característicos de espécies paramagnéticas de óxidos metálicos. As espécies de Ti³⁺ são observadas em sinais de ressonância com valores de g próximos a 2,0 (MARC et al., 2020; ZHENG et al., 2020). Além disso, o efeito da adição dos metais na estrutura dos nanotubos é observado como um defeito paramagnético provocando linhas de EPR menos simétricas (SOUZA et al., 2014).

A inserção de Cr nos nanotubos causou uma leve distorção na estrutura cristalina, a qual pode ser observada como um estreitamento no sinal do espectro de EPR da amostra NTiCr (Figura 22).

Esse estreitamento de sinal pode ser causado pela presença das espécies de Cr³⁺, de raio iônico igual a 0,62 Å, que substituem, parcialmente, os sítios ocupados anteriormente por Ti⁴⁺, de raio iônico igual a 0,61 Å, na rede cristalina dos nanotubos (EGERTON et al.,

2000). O sinal assimétrico observado no espectro da amostra NTiCr apresenta fator g igual a 5, o qual pode ser atribuído às espécies de Cr^{3+} (EGERTON et al., 2000).

Figura 22 – Espectros de EPR dos catalisadores estudados.



Fonte: elaborado pelo autor

A amostra NTiCo apresentou valor de g de 4,9-5,4, o que sugere a presença das espécies Co^{2+} e Co^{3+} . De acordo com a literatura (WU et al., 2005; PINHEIRO et al., 2018), essas espécies também podem substituir os íons Ti^{4+} nos sítios octaédricos na estrutura do trititanato de sódio. O raio iônico da espécie Co^{2+} ($r = 0,75 \text{ \AA}$) é maior que aquele do íon Ti^{4+} ($r = 0,61 \text{ \AA}$), fato que dificulta a substituição dos íons Ti^{4+} por Co^{2+} na estrutura do nanotubo. Por outro lado, a espécie Co^{3+} ($r = 0,61 \text{ \AA}$) possui raio atômico com tamanho similar ao do íon Ti^{4+} , podendo facilmente ocupar os sítios octaédricos de Ti^{4+} . Portanto, as espécies Co^{2+} depositam-se sobre a superfície do sólido ou na região interlamelar enquanto as espécies Co^{3+} podem estar inseridas nas vacâncias de Ti^{4+} .

Os resultados de EPR da amostra NTiAl e NTiNi são similares aqueles da amostra NTiCo, apresentando sinais assimétricos associados a íons do metal isolados. Além disso, observa-se sinais anisotrópicos estreitos na amostra NTiPt que podem ser atribuídos às espécies de Pt extra-rede, assim como foi observado para amostras de platina suportadas em TiO₂ (MA et al., 2020). A amostra NTiAg apresentou dois sinais de duplete de bandas isotrópicas em 2500 e 3200 G atribuídas aos íons Ag⁺ isolados ou coordenados ao oxigênio estrutural dos nanotubos. Esses resultados corroboram com os obtidos através de DRX e espectroscopia Raman.

Os resultados de Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) das amostras NTiNi, NTiPt e NTiCo, mais ativas na reação, são exibidos na Tabela 3. O sinal em 458,7 eV associa-se ao núcleo Ti 2*p*, atribuído ao íon Ti⁴⁺ do trititanato de sódio (Na₂Ti₃O₇). Isto corrobora com a hipótese que a estrutura de nanotubos permaneceu mesmo após a inclusão dos metais Ni, Pt e Co, conforme observado por DRX (COELHO et al., 2016; CARVALHO et al., 2017). Além disso, o sinal em torno de 1072 eV pode ser atribuído ao sódio residual (Na 1*s*) que permaneceu mesmo após os processos de troca-iônica, de acordo com os resultados de EDS.

Tabela 3 – Energias de ligação obtidas para os núcleos C 1*s*, O 1*s*, Ti 2*p*_{3/2}, Na 1*s*, Co 2*p*_{3/2}, Ni 2*p*_{3/2}, Pt 4*f*_{7/2} e Cl 2*p*_{3/2} das amostras NTiCo, NTiNi e NTiPt.

Catalisador	C 1 <i>s</i>	O 1 <i>s</i>	Ti 2 <i>p</i> _{3/2}	Na 1 <i>s</i>	Co 2 <i>p</i> _{3/2}	Ni 2 <i>p</i> _{3/2}	Pt 4 <i>f</i> _{7/2}	Cl 2 <i>p</i> _{3/2}
NTiCo	284,8 (76%)	530,3 (91%) 532,2 (9%)	458,7	1071,4	781,0	-	-	-
	286,6 (18%)							
	289,1 (6%)							
NTiNi	284,8 (73%)	530,3 (91%) 532,1 (9%)	458,6	1071,6	-	855,9	-	-
	286,3 (18%)							
	289,1 (9%)							
NTiPt	284,8 (70%)	530,3 (91%) 531,9 (9%)	458,7	1072,0	-	-	72,5 (88%)	199,0
	286,6 (12%)						75,3 (12%)	
	289,1 (18%)							

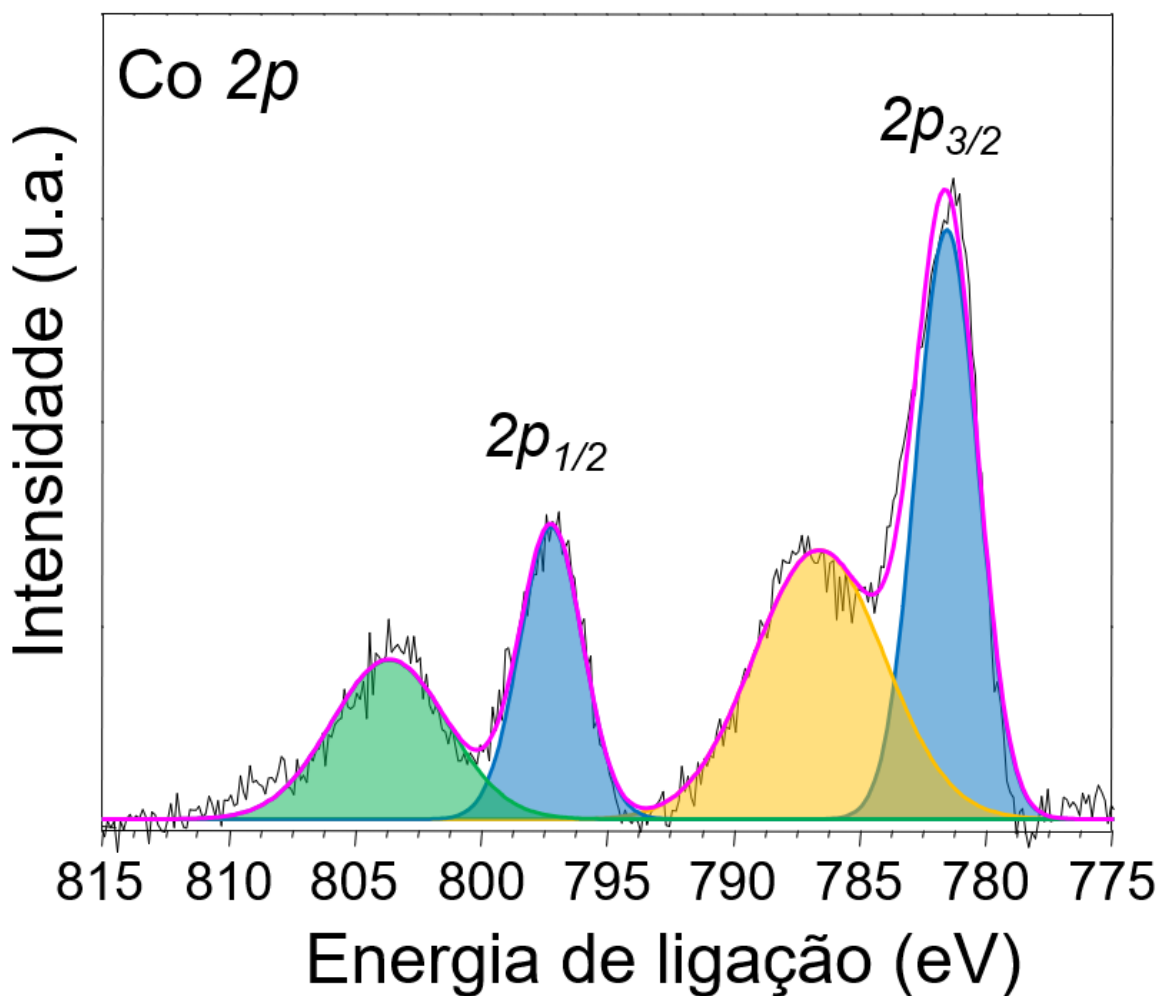
Fonte: elaborado pelo autor

Duas espécies contendo oxigênio contribuem para o sinal assimétrico do núcleo O 1*s* em 530,3 e 532,2 eV. O sinal em 530,3 eV (91%) é atribuído ao oxigênio da rede cristalina dos nanotubos de titanatos presente no trititanato de sódio (Na₂Ti₃O₇) (GOMES et al., 2018; CARVALHO et al., 2017). O outro sinal em 532,2 eV (9%) refere-se aos grupos OH da

estrutura dos nanotubos e das espécies extra-rede NiOOH, CoOOH e Pt(OH)_xCl_y, de acordo com dados de discutidos de DRX, Raman e FTIR.

A amostra NTiCo apresentou Co 2p_{3/2} (Figura 23) em torno de 781,0 eV, respectivamente, característicos das espécies Co²⁺ no estado de coordenação tetraédrico (NASCIMENTO et al., 2020; GOMES et al., 2018). O pico satélite observado para essa amostra sugere que as espécies de Co²⁺ estão interagindo fortemente com os grupos OH da fase CoOOH, em concordância com DRX, Raman, FTIR e EPR.

Figura 23 – Espectro de XPS do núcleo Co 2p para a amostra NTiCo.

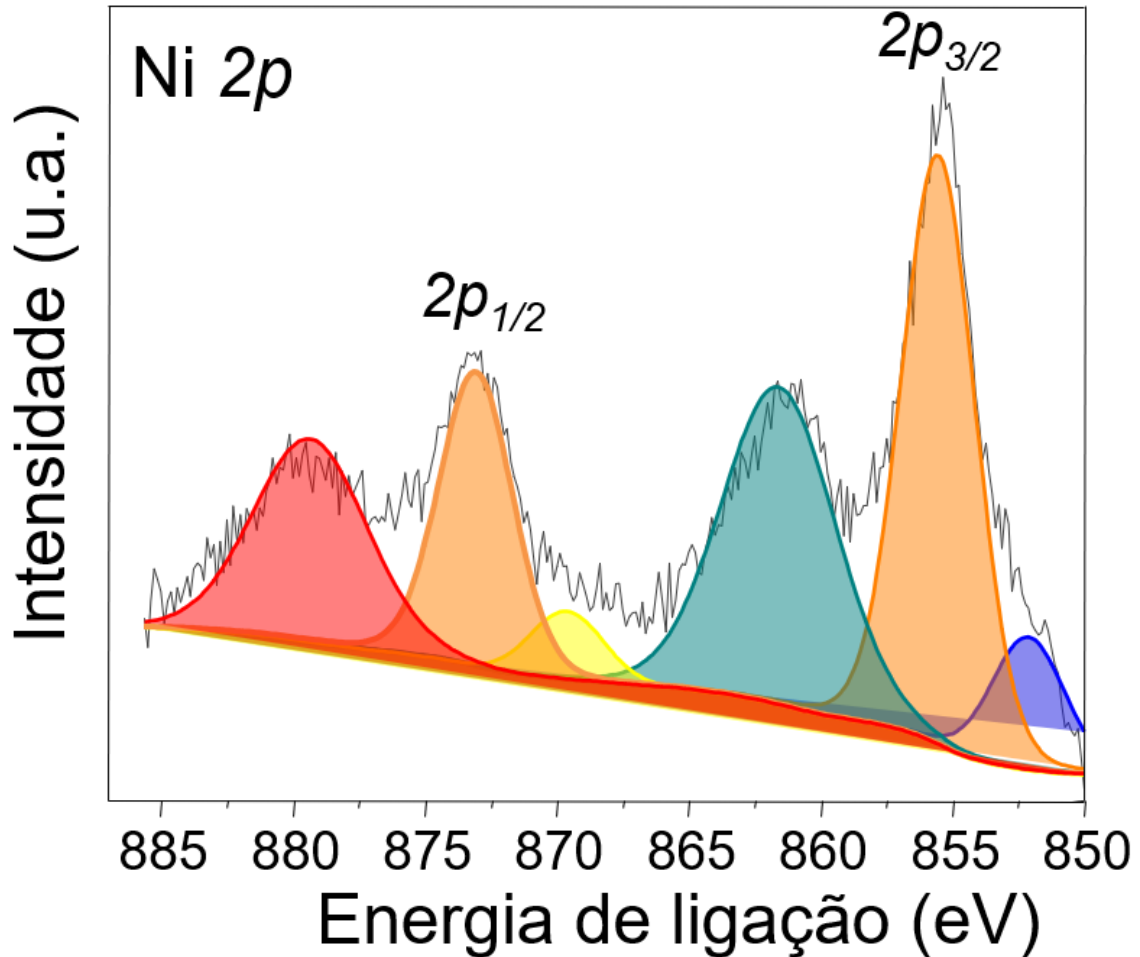


Fonte: elaborado pelo autor

O espectro do núcleo Ni 2p (Figura 24) da amostra NTiNi apresentou o sinal do subnível Ni 2p_{3/2} em 855,9 eV, o qual corresponde ao íon Ni²⁺. Além disso, o pico satélite em 861,2 eV indica a presença de Ni²⁺ interagindo com grupos OH da fase NiOOH. Isso sugere que o Ni está intercalado nas camadas do nanotubo ou adsorvido na superfície e não promove

alterações na estrutura do trititanato. As evidências para tal fato foram observadas através de DRX, Raman, FTIR e EPR.

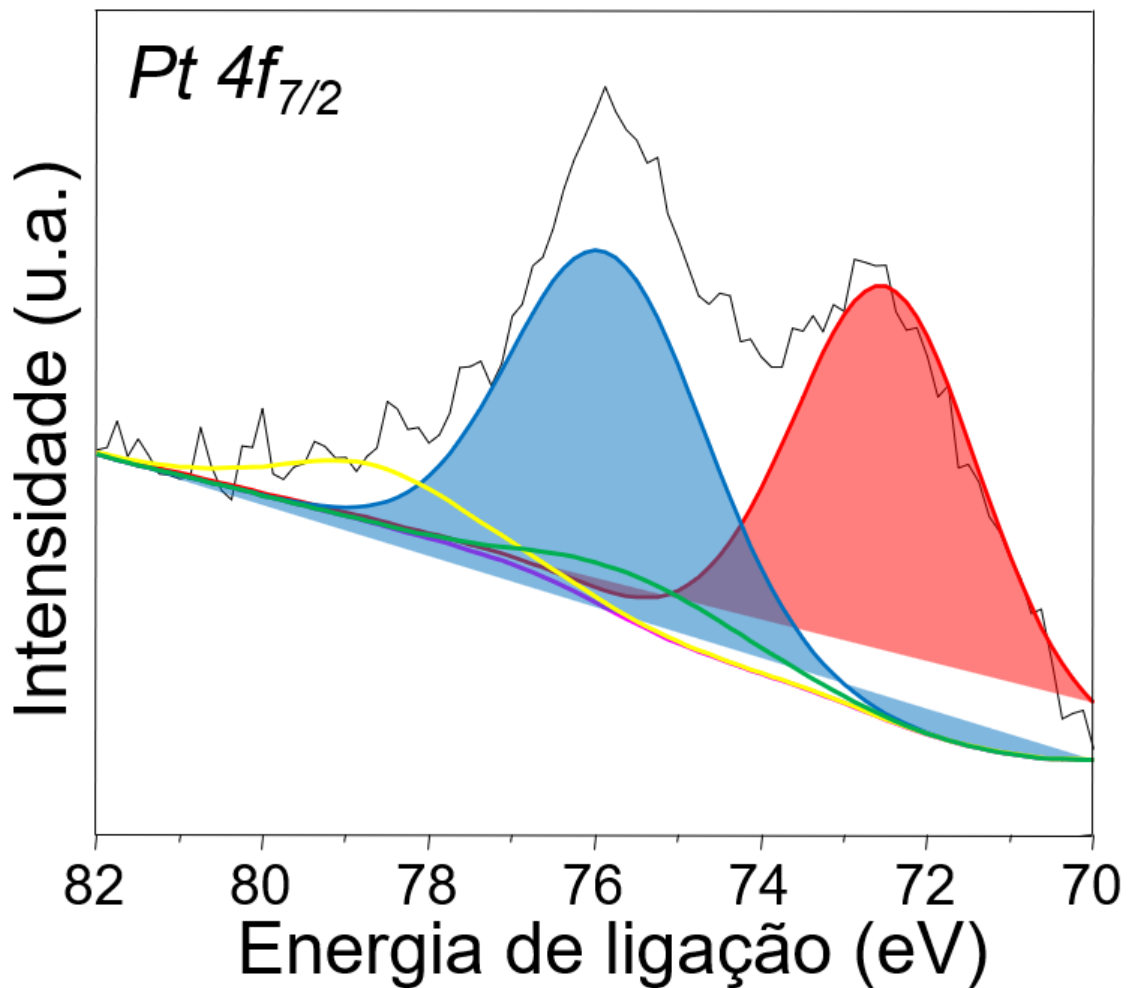
Figura 24 – Espectro de XPS do núcleo Ni 2p para a amostra NTiNi.



Fonte: elaborado pelo autor

Outro pico assimétrico que se estende de 70 a 78 eV no espectro de XPS da amostra NTiPt, referente ao sinal do nível Pt $4f_{7/2}$ (Figura 25) pode ser decomposto em duas contribuições em 72,5 eV (88%) e 75,3 eV, as quais correspondem as espécies Pt²⁺ e Pt⁴⁺, respectivamente. Essas espécies podem ser associadas à presença de óxidos de Pt ou Pt(OH)_xCl_y, confirmadas pela presença do nível Cl $2p_{3/2}$ em 199,0 eV (NASCIMENTO et al., 2020; GOMES et al., 2018; LIU et al., 2020).

Figura 25 – Espectro de XPS do núcleo Pt 4f para a amostra NTiPt.

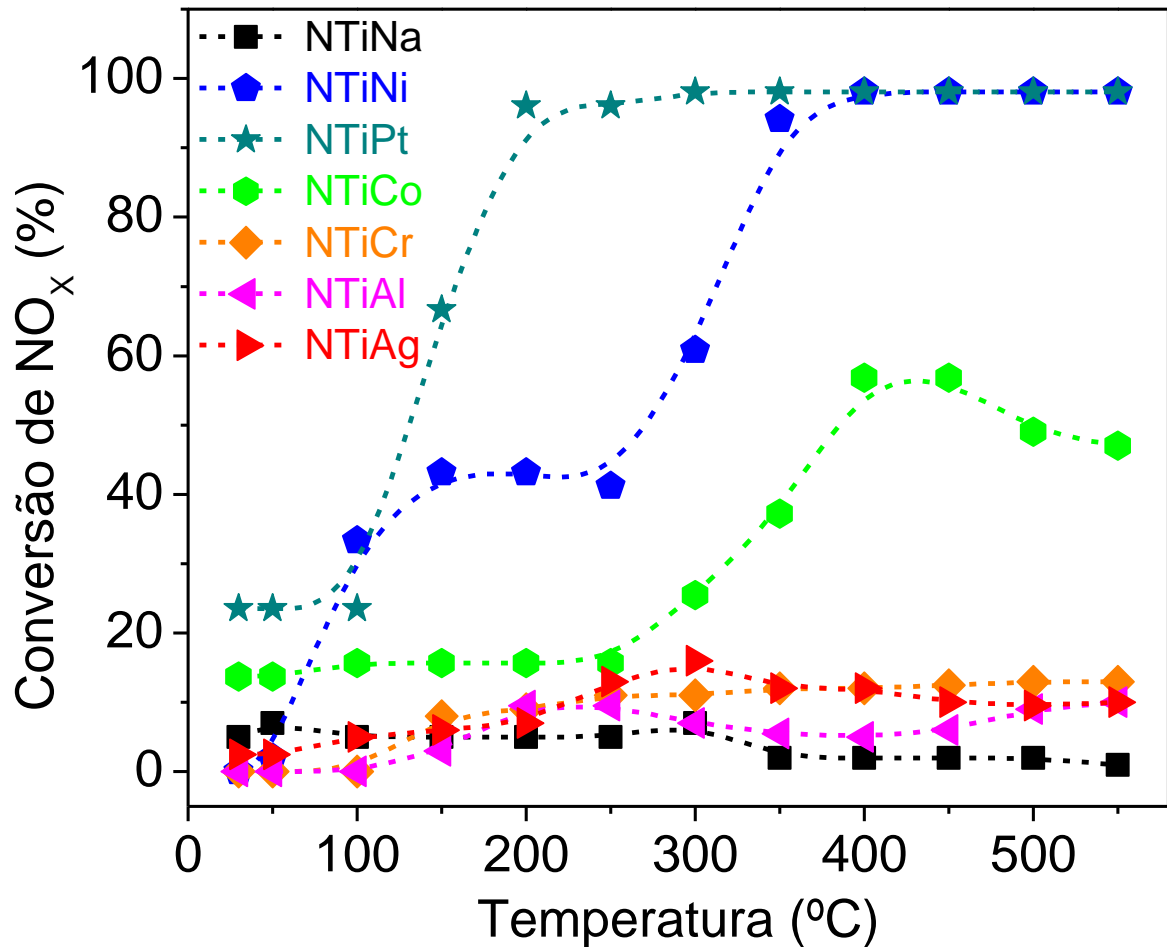


Fonte: elaborado pelo autor

5.5. Avaliação catalítica

Os sólidos foram avaliados na reação de redução catalítica seletiva de NO_x na presença de CO (CO-SCR), em uma faixa de temperatura de 50 a 550 °C (Figura 26). A amostra NTiNa apresenta conversões baixas em toda faixa de temperatura estudada, o que sugere que os sítios Ti^{4+} pertencentes à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ são ineficazes na reação. Em temperaturas abaixo de 100 °C são observadas conversões inferiores a 37% para todos os catalisadores NTiMe. Nessa faixa de temperatura, as espécies NO_x são adsorvidas na superfície dos catalisadores e, aumentando-se a temperatura, a elevada concentração dessas espécies na superfície do sólido provoca um aumento na taxa de conversão (OTON et al., 2020; MA et al., 2020).

Figura 26 – Conversão de NO_x dos nanotubos de titanatos como função da temperatura durante a reação CO-SCR.



Fonte: elaborado pelo autor

A reação CO-SCR inicia-se com a oxidação do NO aos correspondentes nitratos superficiais como fortes agentes oxidantes (CHEN et al., 2016); concomitantemente ocorre a oxidação do CO nos sítios catalíticos (WANG et al., 2016). Em seguida, as espécies intermediárias de superfície reagem formando as espécies NCO e CN, as quais são posteriormente convertidas a N_2 . O CO pode ser oxidado a CO_2 em temperaturas relativamente moderadas (ZHENG et al., 2014; MRAD et al., 2015).

O sódio residual presente em pequenas concentrações nas amostras NTiMe não afetou o desempenho dos catalisadores na reação CO-SCR. Por outro lado, a inserção do metal na estrutura dos nanotubos de titanatos promoveu a atividade desses sólidos na reação de CO-SCR, em comparação com a amostra sódica NTiNa, sugerindo que os metais atuam como sítios ativos para reações redox ou ácido-base.

Os catalisadores NTiAg, NTiAl e NTiCr apresentaram conversões de 7,9 e 15%, respectivamente, para a faixa de temperatura de 50 a 550 $^{\circ}\text{C}$. A amostra NTiAl possui sítios

de Al^{3+} incorporados aos nanotubos, os quais conferem certa atividade frente a CO-SCR, em comparação com a NTiNa. Contudo, a fase extra-rede AlOOH parece não afetar a atividade catalítica dessa amostra. O aumento na conversão da amostra NTiAg, em comparação com NTiNa, deve-se as espécies Ag^+ oriundas das nanopartículas de Ag_2O na superfície do sólido, que auxiliam na adsorção das espécies NO_x e CO. No entanto, os íons Ag^+ não são capazes de manter a atividade desse sólido. O maior desempenho catalítico, dentre essas amostras, é observado para NTiCr, provavelmente, em razão da elevada dispersão das espécies Cr^{3+} que estão localizadas, em maior parte, dispersas na forma de nanopartículas de CrOOH . Os resultados de DRX, MEV-EDS, Raman, EPR e FTIR corroboram a hipótese apresentada

O aumento da temperatura de reação revela comportamentos distintos para os catalisadores NTiCo, NTiPt e NTiNi. Os sítios Co^{3+} incorporados na estrutura dos nanotubos são acessíveis aos reagentes e desempenham um papel importante na atividade do catalisador NTiCo. A literatura relata que Co suportado em catalisadores zeolíticos avaliados na reação de redução catalítica do NO_x na presença de metano como agente redutor (CH_4 -SCR) provocam a oxidação de NO a NO_2 utilizando O_2 em temperaturas abaixo de $400\text{ }^\circ\text{C}$ (DORADO et al., 2005). Este fato justifica o comportamento catalítico da amostra NTiCo, no qual em temperaturas maiores que $400\text{ }^\circ\text{C}$, exibe uma diminuição na taxa de conversão.

A amostra NTiNi apresentou atividade catalítica superior àquela da amostra NTiNa, a qual pode estar associada às espécies de Ni^{2+} na estrutura dos nanotubos de titanatos. O aumento na taxa de conversão da amostra NTiNi para temperaturas próximas de $300\text{ }^\circ\text{C}$ deve-se à redução dos sítios de Ni^{2+} , aumentando a força dos sítios ácidos de Lewis e facilitando a coordenação com as espécies de NO_x e CO (LACZ et al., 2022). A baixa conversão da amostra NTiNi em temperaturas inferiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$, deve-se à baixa acidez dos sítios de Ni incorporados à estrutura dos nanotubos ou à espécie NiOOH .

A conversão de NO_x para a amostra NTiPt aumenta linearmente a partir de 25% a $100\text{ }^\circ\text{C}$ atingindo 92% a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Esse comportamento decorre da alta capacidade de adsorção das espécies NO_x e CO pelos sítios de Pt, mesmo em baixas temperaturas. O aumento na conversão da amostra NTiPt deve-se à presença de espécies de Pt extra-rede (PtO_x , PtO_xCl_y ou $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$) bastante dispersas na superfície dos nanotubos, que aumentam a acidez do sólido.

Os testes de envenenamento por SO_2 e vapor d'água (Figura 27) foram realizados a temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$, com os catalisadores NTiCo, NTiNi e NTiPt, os quais apresentaram maior estabilidade estrutural e atividade catalítica. As amostras apresentaram comportamentos distintos frente ao envenenamento por SO_2 e vapor d'água.

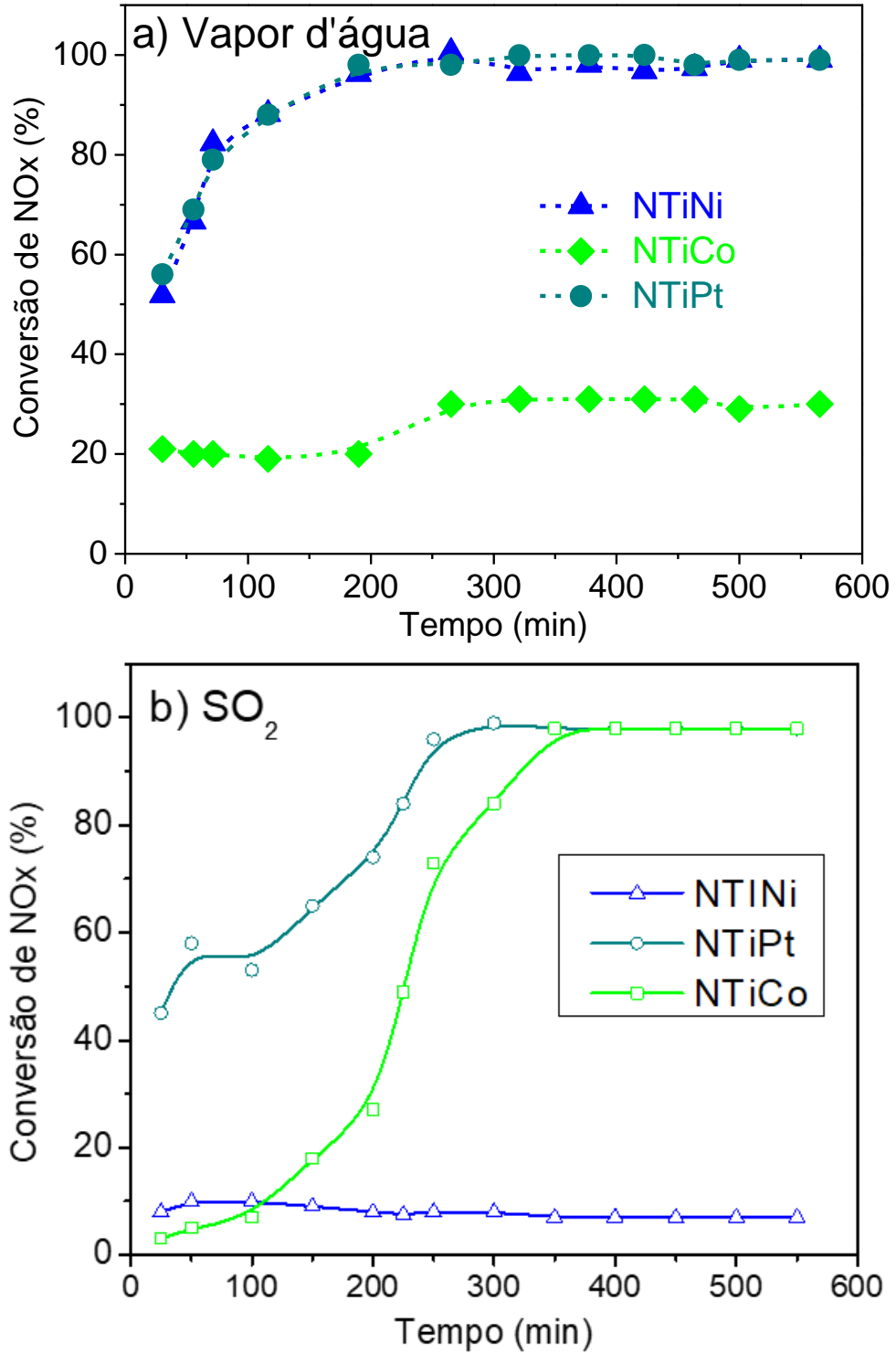
Em concentrações relativamente baixas o vapor d'água pode causar envenenamento dos sítios ativos dos catalisadores impedindo a reação de CO-SCR. O envenenamento ocorre devido à adsorção do vapor d'água nos sítios ativos, impedindo a interação dos sítios com as espécies NO_x e CO (JIANG et al., 2020; LIU et al., 2019; LAI, J. K.; WACHS, I. E., 2018). Por outro lado, há relatos na literatura em que a água participa da reação CO-SCR, promovendo a formação de sítios ácidos de Brønsted, a partir da hidroxila da água adsorvida (LIU et al., 2019). Portanto, o vapor d'água pode ser adsorvido pelos sítios ativos do metal, convertendo os sítios ácidos de Lewis em sítios ácidos de Brønsted (ZHANG et al., 2017). O teste de envenenamento por vapor d'água (Figura 27a), mostra que o catalisador NTiCo é susceptível ao envenenamento, atingindo conversão em torno de 30% aos 600 min de reação. Os catalisadores NTiNi e NTiPt parecem não ser afetados pelo vapor d'água, atingindo 90% de conversão após 200 min de reação.

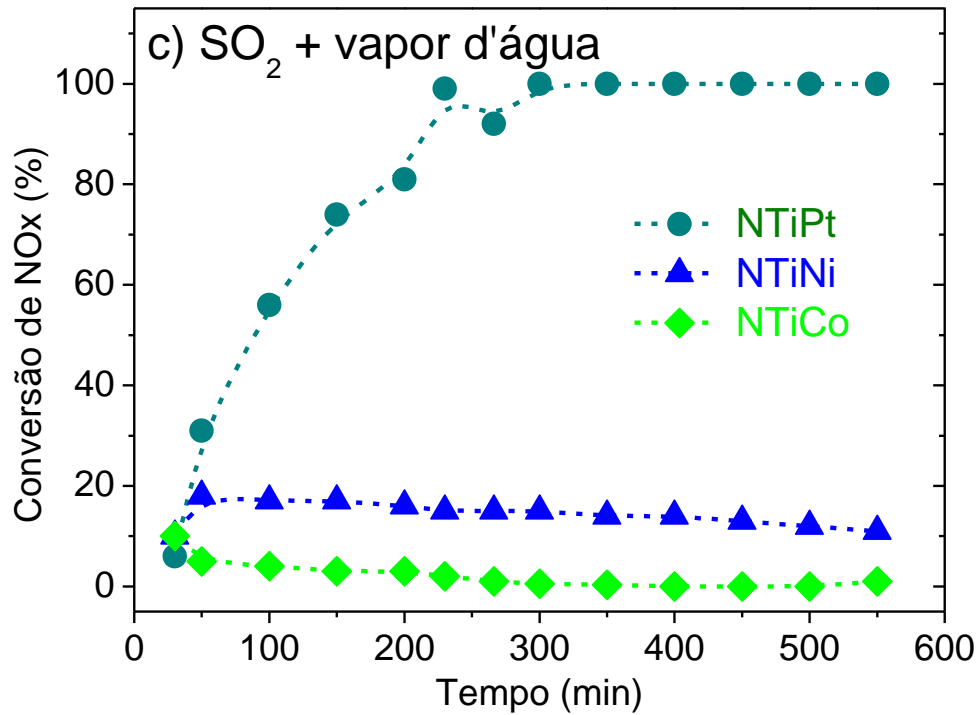
A adição de SO_2 (Figura 27b) ao sistema é prejudicial à reação de CO-SCR, uma vez que os óxidos de enxofre são fortemente adsorvidos nos sítios metálicos, em comparação com as moléculas de NO_x e CO (MRADA et al., 2015; JIANG et al., 2020). Além disso, espécies de enxofre elementar formadas a partir de SO_2 , podem se depositar na superfície e nos poros do catalisador, impedindo o acesso de NO_x e CO aos sítios ativos (PAPPAS et al., 2016; SOUZA et al., 2020).

Os catalisadores NTiNi e NTiPt mostraram-se resistentes ao envenenamento por vapor d'água na reação de CO-SCR, confirmando que a inserção de sítios ativos Ni^{2+} e a dispersão de Pt na superfície dos nanotubos fornecem sítios redox ativos na reação. Além disso, a adsorção de vapor d'água nos sítios metálicos formam sítios ácidos de Brønsted e Lewis que aumentam a taxa de conversão para esses sólidos.

A amostra NTiCo apresentou resistência à desativação por SO_2 devido à maior afinidade de adsorção dos sítios metálicos Co^{2+} com CO. Por outro lado, a amostra NTiNi sofreu envenenamento por SO_2 . Ao alimentar o sistema com ambos SO_2 e vapor d'água (Figura 27c), observa-se que houve envenenamento dos catalisadores NTiNi e NTiCo.

Figura 27 – Conversão de NO_x dos catalisadores NTiCo, NTiNi e NTiPt, sob efeito do envenenamento por: a) vapor d'água, b) SO_2 e c) SO_2 e vapor d'água. Os testes foram conduzidos utilizando 0,15 g de catalisador, 500 ppm de NO, 1000 ppm de CO, 10 % (v/v) de vapor d'água (quando usado), 50 ppm de SO_2 (quando usado) e Hélio, à temperatura de 250 °C durante 600 min. A taxa de fluxo de gás foi de 80 mL min^{-1} e com velocidade espacial de 48000 h^{-1} .

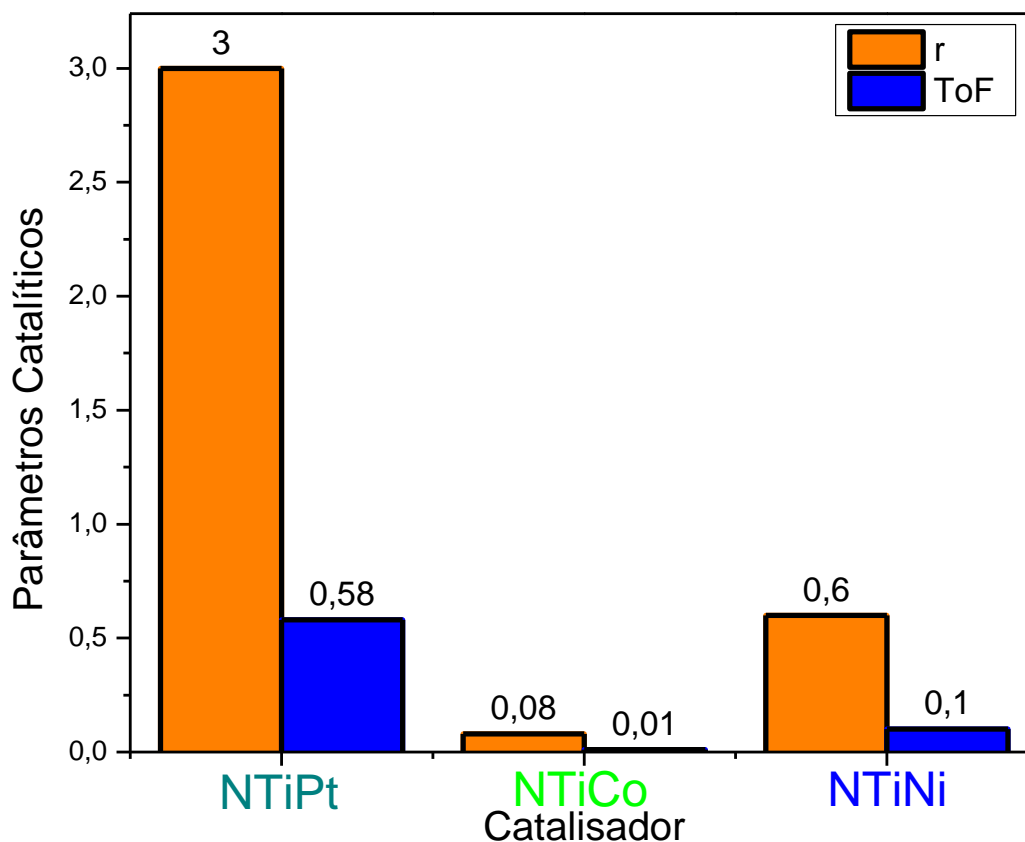




Fonte: elaborado pelo autor

A amostra NTiPt apresentou conversão máxima em torno de 200 min, mesmo com a exposição à SO₂ e H₂O, em razão da elevada estabilidade das espécies de Pt na superfície dos nanotubos. O catalisador NTiPt atingiu parâmetros catalíticos superiores a todas as amostras estudadas. A taxa de reação foi de $3 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, e frequência de turnover (TOF) de $0,58 \text{ h}^{-1}$, após 6 h de exposição a SO₂ e vapor d'água em comparação com os outros sólidos (Figura 28). Esses resultados sugerem que nanotubos de titanatos contendo Pt são promissores na reação de CO-SCR devido à elevada atividade em uma ampla faixa de temperatura e resistência ao envenenamento por SO₂ e vapor d'água.

Figura 28 – Taxa de conversão (r) e frequência de Turnover (TOF) determinados em 6 h, após a exposição dos sólidos à SO₂ e vapor d'água.

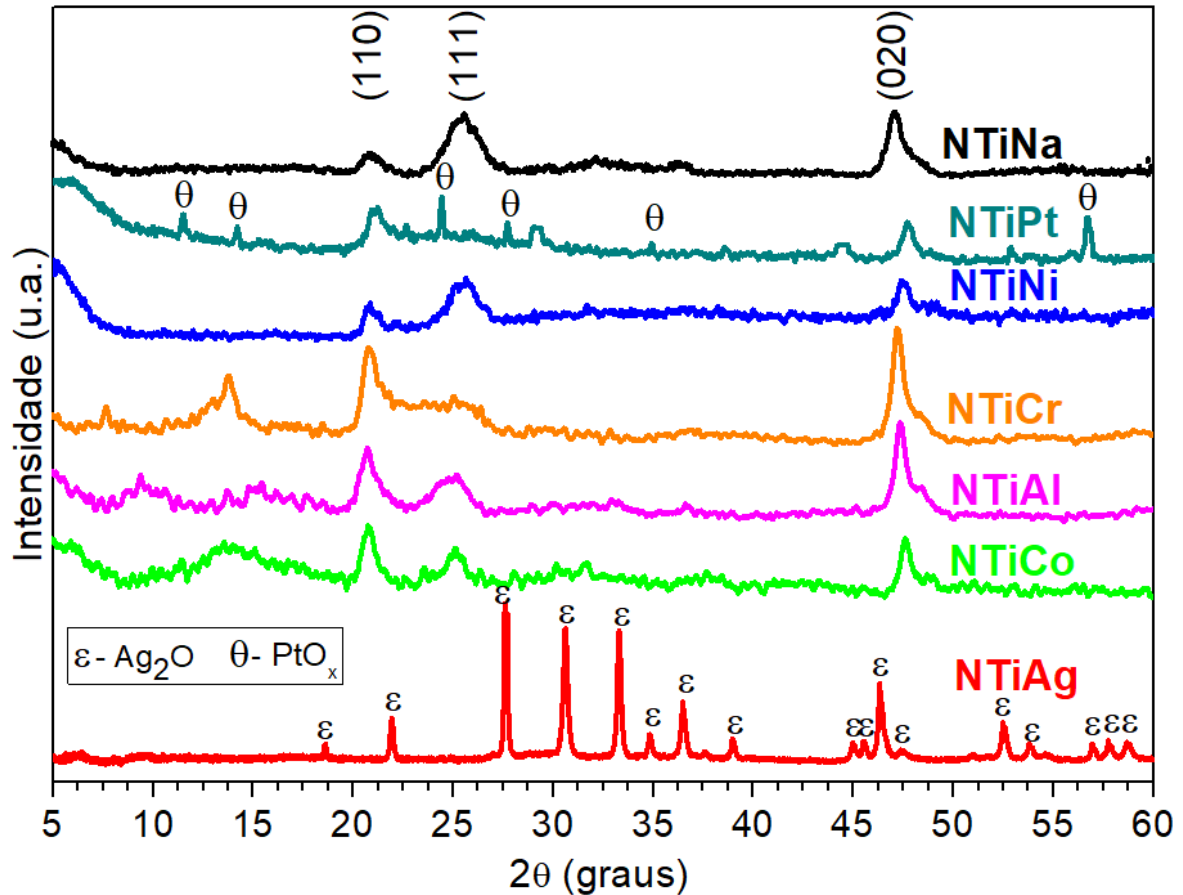


Fonte: elaborado pelo autor

5.6. Caracterização dos catalisadores após a reação

Os catalisadores foram caracterizados após a reação a fim de avaliar o efeito das condições reacionais nas propriedades físico-químicas dos sólidos. A Figura 29 exhibe os padrões de difração de Raios-X dos catalisadores usados. Todos os sólidos apresentaram padrões de difração da estrutura dos nanotubos semelhantes aos dos catalisadores com-sintetizados (catalisadores frescos) com poucas diferenças. Os planos de difração (110), (111) e (020), referentes à estrutura de nanotubo do Na₂Ti₃O₇, ainda estão visíveis para valores de $2\theta = 20, 25,5$ e $46,5^\circ$, respectivamente. Isto sugere que a estrutura dos nanotubos resistiu à mudança de fase nas condições reacionais empregadas. Por outro lado, o desaparecimento do plano (100) dos difratogramas ou, no caso da amostra NTiAl, redução da intensidade pode ter sido causado pela deposição de espécies de carbono ou nitrogênio na superfície dos sólidos, como será confirmado a partir dos resultados de espectroscopia FTIR dos catalisadores usados.

Figura 29 – Difratomogramas de DRX dos catalisadores usados. Condições reacionais: 0,15 g de catalisador, 500 ppm de NO, 1000 ppm de CO e Hélio, à temperatura de 250 °C durante 600 min. A taxa de fluxo de gás foi de 80 mL min⁻¹ e com velocidade espacial de 48000 h⁻¹.



Fonte: elaborado pelo autor

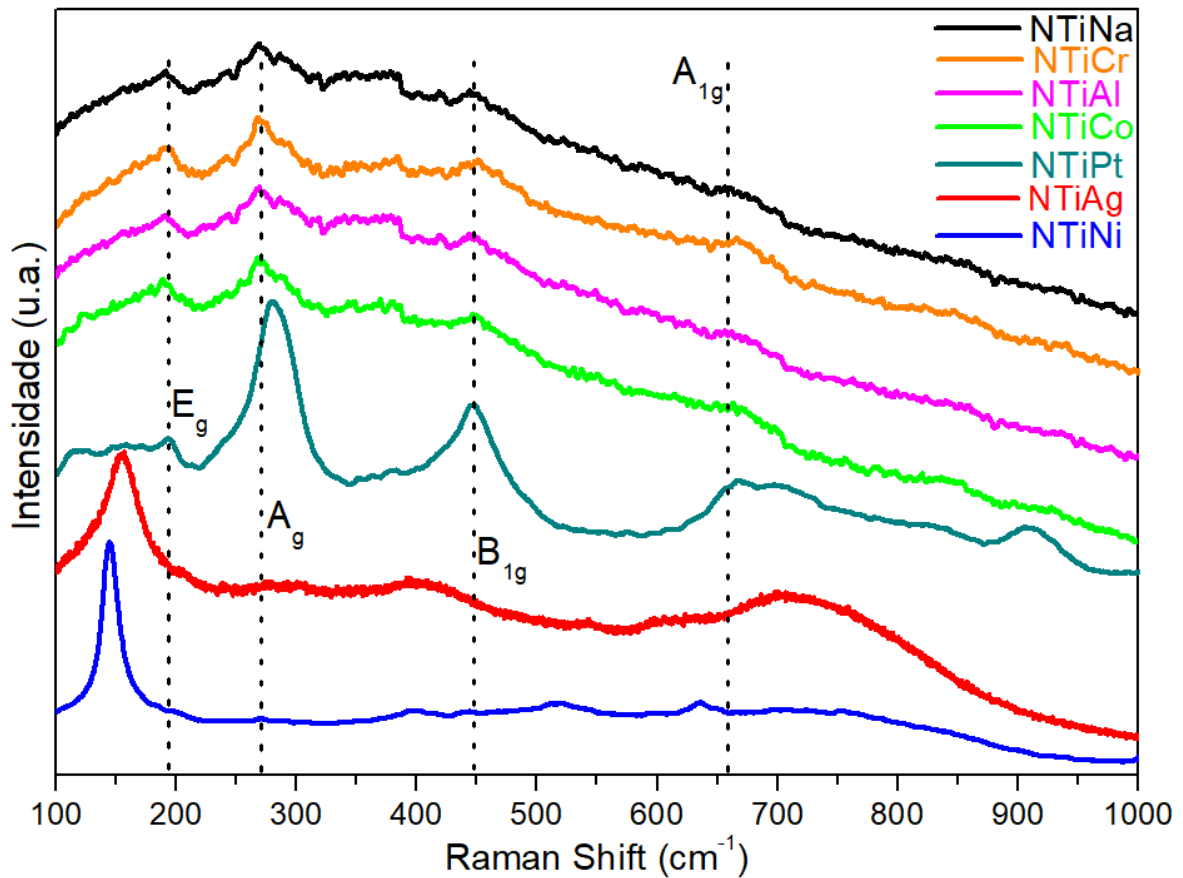
Todos os difratogramas são caracterizados pelo desaparecimento dos sinais das espécies extra-rede, exceto aqueles referentes às amostras contendo Ag e Pt, indicando que houve lixiviação dessas espécies durante a avaliação catalítica. O deslocamento do plano (020) para regiões de menor valor de 2θ , para as amostras NTiCo, NTiNi, NTiCr e NTiAl, também é o resultado da lixiviação das espécies extra-rede α -CoOOH, NiOOH, α -CrOOH e γ -AlOOH.

A atividade catalítica das amostras contendo Ni e Co, deve-se à presença das espécies Ni^{2+} e Co^{2+} intercaladas na estrutura dos nanotubos, indicando que as espécies situadas na região interlamelar são resistentes à lixiviação. Adicionalmente, a amostra NTiPt permanece ativa durante todo o teste catalítico devido à presença de Pt^{2+} nas espécies extra-rede PtO_x , as quais não foram lixiviadas.

O difratograma do sólido NTiAg usado é caracterizado pela presença da fase Ag_2O , indicando a estabilidade da estrutura frente às condições reacionais empregadas. No entanto, a presença dessa espécie extra-rede não é suficiente para aumentar a conversão catalítica, provavelmente devido à baixa atividade das espécies Ag^+ na redução de NO na faixa de temperatura estudada (RICHTER et al., 2004).

Os espectros Raman dos catalisadores usados estão ilustrados na Figura 30. Os catalisadores NTiNa, NTiCr, NTiAl, NTiCo e NTiPt apresentaram espectros similares, com modos vibracionais em torno de 193 (E_g), 270 (A_g), 445 (B_{1g}) e 660 (A_{1g}) cm^{-1} , referentes à estrutura do trititanato (COELHO et al., 2016; GOMES et al., 2018). Estes resultados confirmam os obtidos por DRX para os sólidos usados, indicando que a estrutura desses catalisadores é estável nas condições reacionais empregadas.

Figura 30 – Espectros Raman dos catalisadores usados. Condições reacionais: 0,15 g de catalisador, 500 ppm de NO, 1000 ppm de CO e Hélio, à temperatura de 250 °C durante 600 min. A taxa de fluxo de gás foi de 80 mL min^{-1} e com velocidade espacial de 48000 h^{-1} .

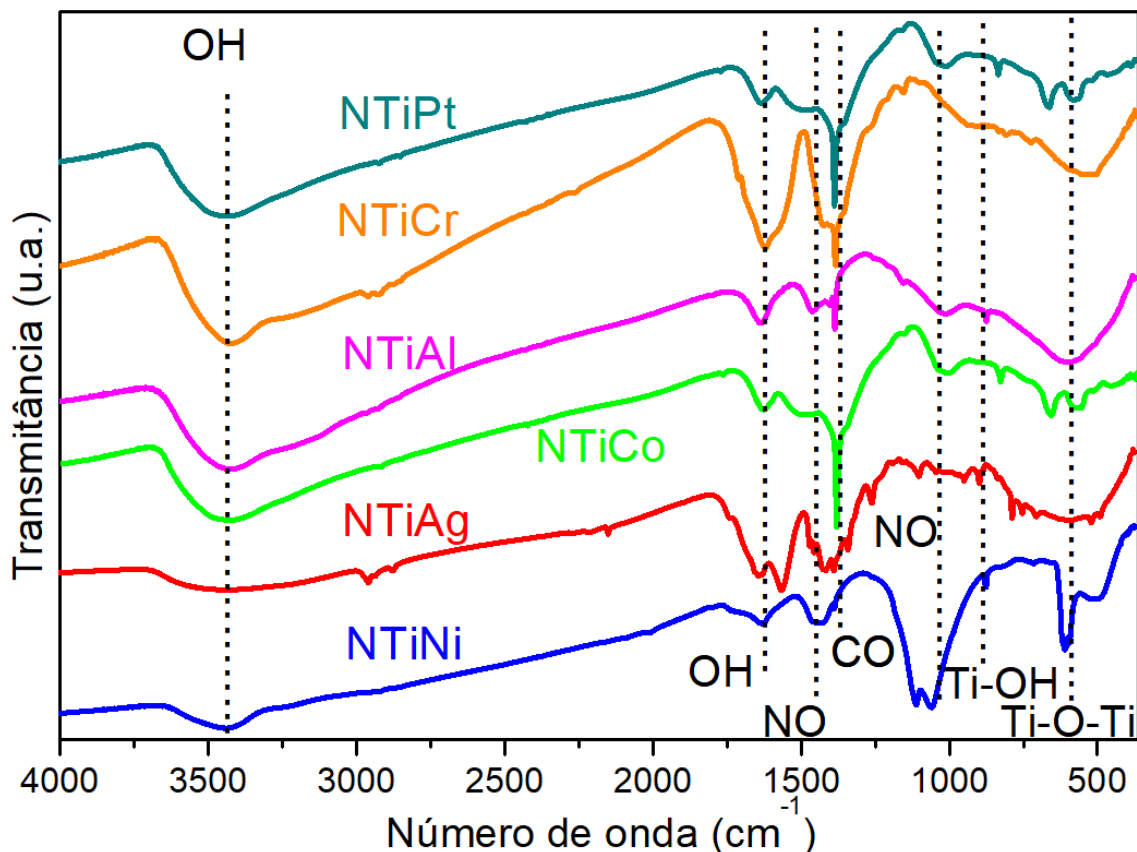


Fonte: elaborado pelo autor

Por outro lado, os espectros Raman das amostras NTiAg e NTiNi são caracterizados pelo desaparecimento dos modos vibracionais da estrutura do trititanato e surgimento de modos em 145, 400 e 635 cm^{-1} , os quais podem ser associados à estrutura do TiO_2 anatase (KIM et al., 2010). Além disso, o espectro da amostra contendo Ag exibe modos em torno de 540 e 710 cm^{-1} pertencente à vibração Ag-O da estrutura do Ag_2O , também detectado por DRX (WEI et al.; 2014).

Os resultados de Espectroscopia FTIR dos catalisadores usados está exibido na Figura 31. Todos os catalisadores, com exceção do NTiAg, apresentaram bandas absorção da ligação OH em torno de 3500 e 1620 cm^{-1} menos intensas que as dos catalisadores com-sintetizados, como resultado da lixiviação das espécies extra-rede $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ e os oxihidróxidos $\alpha\text{-CoOOH}$, NiOOH , $\alpha\text{-CrOOH}$ e $\gamma\text{-AlOOH}$. Conforme foi observado por DRX e espectroscopia Raman. Além disso, nota-se o surgimento de bandas referentes às vibrações de espécies nitrogenadas em torno de 1440 e 1030 cm^{-1} e espécies carbonáceas em 1380 cm^{-1} oriundas da adsorção de NO e CO (COELHO et al., 2016; WAN et al., 2014).

Figura 31 – Espectros FTIR dos catalisadores usados. Condições reacionais: 0,15 g de catalisador, 500 ppm de NO, 1000 ppm de CO e Hélio, à temperatura de 250 °C durante 600 min. A taxa de fluxo de gás foi de 80 mL min^{-1} e com velocidade espacial de 48000 h^{-1} .



Fonte: elaborado pelo autor

6 CONCLUSÃO

Nanotubos de titanatos sódicos foram sintetizados via tratamento hidrotérmico. Metais tais como Al, Co, Cr e Ni foram inseridos na estrutura nanotubos via troca-iônica enquanto Pt e Ag foram inseridas através de impregnação úmida. Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de redução catalítica seletiva do NO_x assistida por CO.

Os resultados de caracterização estrutural e composição superficial confirmaram a presença da fase cristalina dos nanotubos de titanatos sódicos. A inserção dos metais confirmou que as espécies metálicas Co, Cr, Ni e Al substituíram o sódio na região entre as multicamadas da estrutura do trititanato de sódio. Por outro lado, Os resultados de DRX, Raman, FTIR, XPS, HRTEM e MEV-EDS evidenciaram a existência de espécies de Ag e Pt, que se depositaram sobre a superfície dos nanotubos. Além disso, a presença de espécies extra-rede, tais como CoOOH , CrOOH , NiOOH , AlOOH , Ag_2O , PtO_x , PtO_xCl_y e $\text{Pt(OH)}_x\text{Cl}_y$ também foi observada pelas técnicas mencionadas acima.

Os nanotubos de titanatos contendo Ag, Al e Cr apresentaram baixo desempenho catalítico na conversão de NO_x , independente da temperatura avaliada. Por outro lado, os nanotubos impregnados com Co, Ni e Pt mostraram conversões superiores às demais amostras, como consequência do aumento da acidez e da presença das espécies extra-rede.

Os testes de envenenamento revelaram a baixa estabilidade da amostra contendo Ni frente ao envenenamento por SO_2 , enquanto os nanotubos impregnados com Co sofreram desativação na presença de vapor d'água. A amostra contendo Pt mostrou-se como a mais ativa na CO-SCR e estável ao envenenamento por SO_2 e vapor d'água.

Os resultados de caracterização estrutural dos catalisadores após a reação revelaram que a estrutura da amostra contendo Pt permaneceu estável e resistente a lixiviação, o que desempenhou um papel importante na atividade desse catalisador.

7 PERSPECTIVAS

As próximas etapas deste trabalho consistem em:

- 1) Avaliar a atividade dos nanotubos de titanatos impregnados com outros metais ativos em reações de oxirredução, tais como Mn, Fe, Cu, Ce, entre outros;
- 2) Realização de estudos de reciclabilidade dos catalisadores mais ativos na reação para verificar a estabilidade dos sólidos ao longo de etapas consecutivas de uso na reação CO-SCR;

REFERÊNCIAS

- ADELEYE, A. T.; JOHN, K. I.; ADELEYE, P. G.; AKANDE, A. A.; BANJOKO, O. O. One-dimensional titanate nanotube materials: heterogeneous solid catalysts for sustainable synthesis of biofuel precursors/value-added chemicals-a review. **Journal of Materials Science**, v. 56, p. 18391-18416, 2021. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34511639/>. Acesso em: 03 dez. 2021.
- AGUILAR-ROMERO, M.; CAMPOSECO, R.; CASTILLO, S.; MARÍN, J.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; GARCÍA-SERRANO, L. A.; MEJÍA-CENTENO, I. Acidity, surface species and catalytic activity study on V₂O₅-WO₃/TiO₂ nanotube catalysts for selective NO reduction by NH₃. **Fuel**, v. 198, p. 123-133, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/311341302_Acidity_surface_species_and_catalytic_activity_study_on_V2O5-WO3TiO2_nanotube_catalysts_for_selective_NO_reduction_by_NH3. Acesso em: 05 nov. 2021.
- ALCANTARA, Amanda Pontes Maia Pires. **Uso de clinoptilolitas e materiais SBA-15 dopados com Cu e Fe na Redução Catalítica Seletiva de NO_x com NH₃**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas) – Universidade Estadual do Ceará, Ceará, 2016. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UECE-0_a81b1e82fa96f132f1c2a19bc15a59f2. Acesso em: 06 nov. 2021.
- ANDANA, T.; RAPPÉ, K. G.; GAO, F.; SZANYI, J.; PEREIRA-HERNANDEZ, X.; WANG, Y. Recent advances in hybrid metal oxide–zeolite catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 291, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337321001806>. Acesso em: 20 out. 2021.
- BERROCAL, Guillermo José Paternina. **Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportado em óxido de zircônio e alumínio**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/9996>. Acesso em: 21 out. 2021.
- BONINGARI, T.; PAPPAS, D. K.; SMIRNIOTIS, P. G. Metal oxide-confined interweaved titania nanotubes M/TNT (M = Mn, Cu, Ce, Fe, V, Cr, and Co) for the selective catalytic reduction of NO_x in the presence of excess oxygen. **Journal of Catalysis**, v. 365, p. 320-333, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195171830263X>. Acesso em: 21 out. 2021.
- BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. J.; BURSTEN, B. E. **Química, a ciência central**. São Paulo: Editora Pearson, 2005.
- CAMPOSECO, R.; CATILLO, S.; HINOJOSA-REYES, M.; NAVA, N.; ZANELLA, R. Efficient CO (carbon monoxide) oxidation using gold catalysts supported on WO₃/titanate protonated nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v. 115, p. 247-256, 2019. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540818338819>. Acesso em: 02 nov. 2021.

CAMPOSECO, R.; RODRIGUEZ-GONZÁLEZ, V.; HINOJOSA-REYES, M.; MEDINA-ÁLVARES, M. I.; MEJÍA-CENTENO, I. Promotional effect of Rh nanoparticles on WO₃/TiO₂ titanate nanotube photocatalysts for boosted hydrogen production. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 114-121, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603017306706>. Acesso em: 02 nov. 2021.

CAMPOSECO, R.; ZANELLA, R. Multifunctional Pt-Cu/TiO₂ nanostructures and their performance in oxidation of soot, formaldehyde, and carbon monoxide reactions. **Catalysis Today**, v. 392-393, p. 23-30, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586121002972>. Acesso em: 21 out. 2021.

CARMO, J. V. C.; LIMA, C. L.; MOTA, G.; SANTOS, A. M. S.; COSTA, L. N.; GHOSH, A.; VIANA, B. C.; SILVA, M.; SOARES, J. M.; TEHUACANERO-CUAPA, S.; LANG, R.; OLIVEIRA, A. C.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; RODRÍGUEZ-AGUADO, E. Effects of the incorporation of Distinct Cations in Titanate Nanotubes on the Catalytic Activity in NO_x Conversion. **Material**, v. 14, p. 2181, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/9/2181>. Acesso em: 22 out. 2021.

CARVALHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; FERREIRA, O. P.; FILHO, J. M.; TEHUACANERO-CUAPA, S.; OLIVEIRA, A. C. Titanate nanotubes as acid catalysts for acetalization of glycerol with acetone: Influence of the synthesis time and the role of structure on the catalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1454-1467, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716316096>. Acesso em: 05 nov. 2021.

CERNEA, M.; VASILE, B. S.; TRUSCA, S. R.; CRACIUN, F.; GALASSI, S. Synthesis and characterization of CoFe₂O₄/BNT-BT0.08 core-shell nanotubes by a template-based sol-gel method. **Ceramics International**, v. 44, p. 10813-10819, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218306898>. Acesso em: 05. Dez. 2021.

CHEN, X.; CAO, S.; WENG, X.; WANG, H.; WU, Z. Effects of morphology and structure of titanate supports on the performance of ceria in selective catalytic reduction of NO. **Catalysis Communication**, v. 26, p. 179-182, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736712002051>. Acesso em: 05 nov. 2021.

CHEN, H.; WEI, Z.; KOLLAR, M.; GAO, F.; WANG, Y.; SZANYI, J.; PEDEN, C. H. F. NO oxidation on zeolite supported Cu catalysts: Formation and reactivity of surface nitrates. **Catalysis Today**, v. 267, p. 17-27, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586115007841>. Acesso em: 20 maio 2022.

COELHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; LUCREDIO, A. F.; ASSAF, E. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, R. Effect of the active metal on the catalytic

activity of the titanate nanotubes for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 438-453, 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716300183>. Acesso em: 02 nov. 2021.

CONNOR, P. A.; DOBSON, K. D.; MCQUILLAN, A. J. Infrared Spectroscopy of the TiO₂/Aqueous Solution Interface. **Langmuir**, v. 15, p. 2402-2408, 1999. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la980855d>. Acesso em: 05 nov. 2021.

DORADO, F.; LUCAS, A.; GARCÍA, P. B.; ROMERO, A.; VALVERDE, J. L.; ASECIO, I. SCR of NO by Propene on Monometallic (Co or Ni) and Bimetallic (Co/Ag or Ni/Ag) Mordenite-Based Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 8988-8996, 2005. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/231373020_SCR_of_NO_by_Propene_on_Monometallic_Co_or_Ni_and_Bimetallic_CoAg_or_NiAg_Mordenite-Based_Catalysts. Acesso em: 20 maio 2022.

EGERTON, T. A.; HARRIS, E.; LAWSON, E. J.; MILEBAND, B.; ROWLANDS, C. C. An EPR study of diffusion of chromium into rutile. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 3275-3281, 2000. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2000/cp/b003232h>. Acesso em: 21 maio 2022.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2009.

GAO, F.; TANG, X.; YI, H.; LI, J.; ZHAO, S.; WANG, J.; CHU, C.; LI, C. Promotional mechanisms of activity and SO₂ tolerance of Co- or Ni-doped MnO_x-CeO₂ catalysts for SCR of NO_x with NH₃ at low temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 20-31, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717302061>. Acesso em: 04 dez. 2021.

GAO, F.; TANG, X.; YI, H.; ZHAO, S.; WANG, J.; GU, T. Improvement of activity, selectivity and H₂O&SO₂-tolerance of micro-mesoporous CrMn₂O₄ spinel catalyst for low-temperature NH₃-SCR of NO_x. **Applied Surface Science**, v. 466, p. 411-424, 2019.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321832659X?via%3Dihub>. Acesso em: 04 dez. 2021.

GOMES, I. S.; CARVALHO, D. C.; OLIVEIRA, A. C.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; TEHUACANERO-CUAPA, S.; FREIRE, P. T. C.; FILHO, J. M.; SARAIVA, G. D.; SOUZA, F. F.; LANG, R. On the reasons for deactivation of titanate nanotubes with metals catalysts in the acetalization of glycerol with acetone. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1927-1945, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471732034X>. Acesso em: 20 out. 2021.

HAGGERTY, J. E. S.; SCHELHAS, L. T.; KITCHAEV, D. A. MAGNUM, J. S.; GARTEN, L. M.; SUN, W.; STONE, K. H.; PERKINS, J. D.; TONEY, M. F.; CEDER, G.; GINLEY, D. S.; GORMAN, B. P.; TATE, J. High-fraction brookite films from amorphous precursors. **Scientific Reports**, v. 7, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-15364-y>. Acesso em: 02 nov. 2011.

HAO, C.; ZHANG, C.; ZHANG, J.; WU, J.; YUE, Y.; QUIAN, G. An efficient strategy to screen an effective catalyst for NO_x-SCR by deducing surface species using DRIFTS. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 606, pt. 1, p. 677-687, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979721013023>. Acesso em: 17 nov. 2021.

HUANG, X.; WANG, D.; YANG, Q.; PENG, Y.; LI, J. Multi-pollutant control (MPC) of NO and chlorobenzene from industrial furnaces using a vanadia-based SCR catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 285, p. 119835, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337320312522>. Acesso em: 02 nov. 2021.

JIANG, B.; LIN, B.; LI, Z.; ZHAO, S.; CHEN, Z. Mn/TiO₂ catalysts prepared by ultrasonic spray pyrolysis method for NO_x removal in low-temperature SCR reaction. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, p. 124210, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775719312051>. Acesso em: 05 nov. 2021.

JIANG, J.; ZHENG, R.; JIA, Y.; GUO, L.; HUANG, M.; HU, J.; XI, Y. Investigation of SO₂ and H₂O poisoning over Cu-HPMo/TiO₂ catalyst for Low temperature SCR: An experimental and DFT study. **Molecular Catalysis**, v. 493, p. 111044, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823120303059>. Acesso em: 06 nov. 2021.

JUNG, Y.; SHIN, Y. J.; PYO, Y. D.; CHO, Y. P.; JANG, J.; KIM, G. NO_x and N₂O emissions over a Urea-SCR system containing both V₂O₅-WO₃/TiO₂ and Cu-zeolite catalysts in a diesel engine. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 853-862, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717309701>. Acesso em: 21 out. 2021.

KANAZAWA, Y.; ITADANI, A.; HASHIMOTO, H.; UEMATSU, K.; TODA, K.; SATO, M. Room temperature adsorption of propene and propane on copper ions distributed in titanate nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 483, p. 642-651, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219309651>. Acesso em: 05 nov. 2021.

KHAWAJI, M.; CHADWICK, D.; Selective catalytic oxidation over Au-Pd/titanate nanotubes and the influence of the catalyst preparation method on the activity. **Catalysis Today**, v. 334, p. 122-130, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586118308824>. Acesso em: 02 nov. 2021.

KIM, S. -J.; YUN, Y. -U.; OH, H. -J.; HONG, S. H.; ROBERTS, C. A.; ROUTRAY, K.; WACH, I. E. Characterization of Hydrothermally Prepared Titanate Nanotube Powders by

Ambient and In Situ Raman Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 130-135, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz900025r>. Acesso em: 03 nov. 2021.

KITANO, M.; NAKAJIMA, K.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; HARA, M. Protonated Titanate Nanotubes as Solid Acid Catalyst. **Journal of The American Chemical Society**, v. 132, p. 6622-6623, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja100435w>. Acesso em: 04 dez. 2021.

KUKOVECZ, A.; HODOS, M.; HORVÁTH, E.; RADNÓCZI, G.; KÓNYA, Z.; KIRICSI, I. Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, 2005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp054320m>. Acesso em: 03 dez. 2021.

KUKOVECZ, A.; KORDÁS, K.; KISS, J.; KÓNYA, Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. **Surface Science Reports**, v. 71, p. 473-546, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572916300152>. Acesso em: 17 nov. 2021.

LAI, J. K.; WACHS, I. E. A Perspective on the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with NH₃ by Supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 8, p. 6577-6551, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.8b01357>. Acesso em: 18 nov. 2021.

LAZAU, C.; POIENAR, M.; ORHA, C.; URSU, D.; NICOLAESCU, M.; VAJDA, M.; BANDAS, C. Development of a new “n-p” heterojunction based on TiO₂ and CuMnO₂ synergy materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 272, p. 124999, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058421007823>. Acesso em: 02 nov. 2021.

LE PAGE, J. F.; COSYNS, J.; COURTY, P.; FREUND, E.; FRANCK, J. P.; JACQUIN, Y.; JUGUIN, B.; MARCILLY, C.; MARTINO, G.; MIQUEL, J.; MONTARNAL, R.; SUGIER, A.; LANDEGHEM, H. V. **Applied Heterogeneous Catalysis**. Paris: Editora Technip, 1987.

LE, M. T.; SINGH, S.; NGUYEN-QUANG, M.; NGO, A. B.; BRUCKNER, A.; ARMBRUSTER, U. Insight into the properties of MnO₂-Co₃O₄-CeO₂ catalyst series for the selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₆ and NH₃. **Science of The Total Environment**, v. 784, p. 147394, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721024657>. Acesso em: 02 nov. 2021.

LEE, K.; CHOI, B. HC-SCR system combining Ag/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts with resistance to hydrothermal aging for simultaneous removal of NO, HC, and CO. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 102, p. 51-68, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X21003713>. Acesso em: 05 nov. 2021.

LI, D.; LI, J.; QIN, L.; HU, Y.; GONG, T.; ZHANG, W.; HUI, L.; FENG, L.; H-titanate nanotube supported Fe₂O₃ nanoparticles for enhancing the thermal decomposition of ammonium perchlorate: The superb catalytic activity of interface sites. **Applied Surface**

Science, v. 563, p. 150207, 2021. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433221012836>. Acesso em: 04 nov. 2021.

LI, S.; LI, N.; LI, L.; WANG, A.; CONG, Y.; WANG, X.; XU, G.; ZHANG, T. Protonated titanate nanotubes as a highly active catalyst for the synthesis of renewable diesel and jet fuel range alkanes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170–171, p. 124-134, 2015.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315000272>. Acesso em: 05 nov. 2021.

LIU, G.; ZHANG, W.; HE, P.; GUAN, S.; YUAN, B.; LI, R.; SUN, Y.; SHEN, D. H₂O and/or SO₂ Tolerance of Cu-Mn/SAPO-34 Catalyst for NO Reduction with NH₃ at Low Temperature. **Catalysts**, v. 9, p. 289, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/9/3/289>. Acesso em: 01 nov. 2021.

LIU, L.; ZHOU, Z.; PENG, C. Sonochemical intercalation synthesis of nano-nickel oxyhydroxide: Structure and electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 434-444, 2008. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608009481>. Acesso em: 05 nov. 2021.

LIU, S.; LIU, J.; LIN, Q.; XU, S.; WANG, J.; XU, H.; CHEN, Y. Solvent Effects on the Low-Temperature NH₃-SCR Activity and Hydrothermal Stability of WO₃/SiO₂@CeZrO_x Catalyst.

ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 8, p. 13418-13429, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c04243>. Acesso em: 20 nov. 2021.

LÓNYI, F.; SOLT, H.E.; PÁSZTI, Z.; VALYON, J. Mechanism of NO-SCR by Methane over Co, H-ZSM-5 and Co, H-mordenite Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 218–229, 2014. Disponível em: . Acesso em: .

MA, X.; WU, J.; XU, L.; ZHAO, B.; CHEN, F. Modulation of Pt species on oxygen vacancies enriched TiO₂ via UV illumination for photocatalytic performance optimization. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, p. 124243, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313007698>. Acesso em: 15 nov. 2021.

MARC, M.; NAJDER-KOZDROWSKA, L.; GUSKOS, N.; Z' OŁNIERKIEWICZ, G.; MONTERO, A. M.; DUDEK, M. R. The Use of Ultra-Small Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Hydrothermal Synthesis of Fe³⁺ Doped Titanate Nanotubes. **Materials**, v. 13, p. 4612, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/20/4612>. Acesso em: 13 nov. 2021.

MARIOTTO, G.; CAZZANELLI, E.; CARTURAN, G.; MAGGIO, R. D.; SCARDI, P. Raman and X-ray diffraction study of boehmite gels and their transformation to α - or β -alumina. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 86, p. 263-274, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245969090142K>. Acesso em: 05 nov. 2021.

MITTAL, R.; KUMAR, S.; GUPTA, M. K.; MISHRA, S. K.; MUKHOPADHYAY, S.; LE, M. D.; SHUKLA, R.; ACHARY, S. N.; TYAGI, A. K.; CHAPLOT, L. S. Sodium Diffusion

and Dynamics in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Neutron Scattering and Ab-initio Simulations. **Materials Science**, v. 3, p. 2104-2116, 2021. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/2107.09905>. Acesso em: 06 nov. 2021.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272-1276, 2011. Disponível em: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889811038970>. Acesso em: 21 out. 2021.

MOSHAW, T. M. M.; DAMILOL, J. M.; ABDULHAKEEM, M.; JULIENM, B.; DANGBEGNON, K.; MANYALA, N. High electrochemical performance of hybrid cobalt oxyhydroxide/nickel foam graphene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 484, p. 77-85, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979716306324>. Acesso em: 14 nov. 2021.

MRAD, R.; AISSAT, A.; COUSIN, R.; COURCOT, D.; SIFFERT, S. Catalysts for NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR). **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 542-548, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X14006346>. Acesso em: 05 nov. 2021.

NASCIMENTO, J. P. S.; OLIVEIRA, A. C.; ARAUJO, J. C. S.; SOUSA, F. F.; SARAIVA, G. D.; RODRÍGUEZ-AGUADO, E.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Combined promoting effect of molybdenum on the bimetallic Al_2O_3 - La_2O_3 catalysts for NO_x reduction by CO. **Fuel**, v. 275, p. 117872, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120308681>. Acesso em: 10 nov. 2021.

NORSKOV, J. K.; STUDDT, F.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T. **Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis**. New Jersey: Editora Wiley, 2014.

OTON, L. F.; OLIVEIRA, A. C.; ARAUJO, J. C. S.; ARAUJO, R. S.; SOUSA, F. F.; SARAIVA, G. D.; LANG, R.; OTUBO, L.; DUARTE, G. C. S.; CAMPOS, A. Selective catalytic reduction of NO_x by CO (CO-SCR) over metal-supported nanoparticles dispersed on porous alumina. **Advanced Powder Technology**, v. 31, p. 464-476, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883119304121>. Acesso em: 20 out. 2021.

PAPPAS, D. K.; BONINGARI, T.; BOOLCH, P.; SMIRNIOTIS, P. G. Novel manganese oxide confined interweaved titania nanotubes for the low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by NH_3 . **Journal of Catalysis**, v. 334, p. 1-13, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951715003772>. Acesso em: 05 nov. 2021.

PENG, S.; ZENG, X.; LI, Y. Titanate nanotube modified with different nickel precursors for enhanced Eosin Y-sensitized photocatalytic hydrogen Evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 6038-6049, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915006540>. Acesso em: 05 nov. 2021.

PINHEIRO, A. L. G.; OLIVEIRA, A. P. S.; SOUSA, F. F.; SOARES, J. M.; SARAIVA, G. D.; OLIVEIRA, A. C.; LANG, R. CeFe-Based Bead Nanocomposites as Catalysts for Oxidation of Ethylbenzene Reaction. **Catalysts**, v. 8, p. 495, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/8/11/495>. Acesso em: 07 nov. 2021.

PISAREK, M.; KEDZIERZAWSKI, P.; ANDRZEJCZUK, M.; HOLDYSKI, M.; MIKOLAJCZUK-ZYCHORA, A.; BORODZINSKI, A.; JANIK-CZACHOR, M. TiO₂ Nanotubes with Pt and Pd Nanoparticles as Catalysts for Electro-Oxidation of Formic Acid. **Materials**, v. 13, p. 1195, 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32155943/>. Acesso em: 02 nov. 2021.

RATSANAMY, P.; LÉONARD, A. J. Structural Evolution of Chromia. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 76, p. 1838-1843, 1972. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100657a009>. Acesso em: 11 maio 2022.

RICHTER, M.; BENTRUP, U.; ECKELT, R.; SCHNEIDER, M.; POHL, -M.; FRICKE, R. The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, p. 261-274, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304001171>. Acesso em: 25 out. 2021.

SALES, D. A.; MARQUES, T. M. F.; GHOSH, A.; GUSMÃO, S. B. S.; VASCONCELOS, T. L.; LUZ-LIMA, C.; FERREIRA, O. P.; HOLLANDA, L. M.; LIMA, I. S.; SILVA-FILHO, E. C.; DITZ, D.; LOBO, A. O.; VIANA, B. C. Synthesis of silver-cerium titanate nanotubes and their surface properties and antibacterial applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 115, p. 111051, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493119346363>. Acesso em: 20 out. 2021.

SANTOS, N. M.; ROCHA, J. M.; MATOS, J. M. E.; FERREIRA, O. P.; FILHO, J. M.; VIANA, B. C.; OLIVEIRA, A. C. Metal cations intercalated titanate nanotubes as catalysts for α , β unsaturated esters production. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 74-80, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X12008125>. Acesso em: 20 out. 2021.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice**. 2. Ed. Florida: Editora Krieger Publishing Company, 1991.

SAVVA, Z.; PETALLIDOU, K. C.; DAMASKINOS, C. M.; OLYMPIOU, G. G.; SATHOPOULOS, V. N.; EFSTATHIOU, A. M. H₂-SCR of NO_x on low-SSA CeO₂-supported Pd: The effect of Pd particle size. **Applied Catalysis A: General**, v. 615, p. 118062, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X21000764>. Acesso em: 15 dez. 2021.

SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. Switzerland: Editora Springer International, 2016.

SHANG, X.; LI, J.; YU, X.; CHEN, J.; HE, C. Effective regeneration of thermally deactivated commercial V-W-Ti catalysts. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 6, p. 38-46, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11705-011-1167-z>. Acesso em: 02 nov. 2021.

SHANMUGARAJ, K.; BUSTAMANTE, T. M.; LEÓN, J. N. D.; AEPURU, R.; MANGALAJARA, R. V.; TORRES, C. C.; CAMPOS, C. H. Noble metal nanoparticles supported on titanate nanotubes as catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes. **Catalysis Today**, v. 392-393, p. 93-104, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586121003965>. Acesso em: 02 nov. 2021.

SIGNORI, Aline Maria. **Nanocatalisadores metálicos de paládio e prata estabilizados com novos líquidos iônicos piridínicos para aplicação em reações de Heck e redução**. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/135480>. Acesso em: 02 nov. 2021.

SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A.; LELES, L. C. A.; PEREIRA, U. A. $\text{Fe}^4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 69-83, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138111691630070X>. Acesso em: 07 março 2022.

SLUBAN, M.; COJOCARU, B.; PARVULESCU, V. I.; ISKRA, J.; KOROSSEC, R. C.; UMEK, P. Protonated titanate nanotubes as solid acid catalyst for aldol condensation. **Journal of Catalysis**, v. 346, p. 161-169, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951716303293>. Acesso em: 02 nov. 2021.

SONG, I.; LEE, H.; KIM, D.H. Rotation-Assisted Hydrothermal Synthesis of Thermally Stable Multiwalled Titanate Nanotubes and Their Application to Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 . **ACS Applied Material & Interfaces**, v. 10, p. 42249-42257, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b14589>. Acesso em: 03 dez. 2021.

SOUZA, J. S.; KRAMBROCK, K.; PINHEIRO, M. V. B.; ANDO, R. A.; GUHA, S.; ALVES, W. A. Visible-light photocatalytic activity of NH_4NO_3 ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO_2 nanotubes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.394, p. 48-56, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116914002878>. Acesso em: 08 nov. 2021.

SOUZA, M.S.; ARAÚJO, R.S.; OLIVEIRA, A.C. Optimizing reaction conditions and experimental studies of selective catalytic reduction of NO by CO over supported SBA-15 catalyst. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 30649-30660, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-09391-y>. Acesso em: 16 nov. 2021.

SUN, X. M.; LI, Y. D. Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes. **European Journal of Chemistry**, v. 9, p. 2229-2238, 2003. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200204394>. Acesso em: 01 nov. 2021.

TACIAS-PASCACIO, V. G.; TORRESTIANA-SANCHÉZ, B.; MAGRO, L. D.; VIRGEN-ORTÍZ, J. J.; SUARÉZ-RUÍZ, F. J.; RODRIGUES, R. C.; FERNADEZ-LAFUENTE, R. Comparison of acid, basic and enzymatic catalysis on the production of biodiesel after RSM optimization. **Renewable Energy**, v. 135, p. 1-9, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118314265>. Acesso em: 03 dez. 2021.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>. Acesso em: 03 nov. 2021.

TRONCOSO, F. D.; TONETTO, G. M. Highly stable platinum monolith catalyst for the hydrogenation of vegetable oil. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**, v. 170, p. 108669, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270121003573>. Acesso em: 03 dez. 2021.

UEMATSU, E.; ITADANI, A.; UEMATSU, K.; TODA, K.; SATO, M. IR study on adsorption of carbon dioxide on alkaline earth metal ion-exchanged titanate nanotubes at room temperature. **Vibrational Spectroscopy**, v. 109, p. 103088, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203120300916>. Acesso em: 02 nov. 2021.

VRANJEŠA, M.; JAKOVLJEVIC, J. K.; MILOŠEVIC, M.; CIRIC-MARJANOVIC, G.; STOILJKOVIC, M.; KONSTANTINOVIC, Z.; PAVLOVIC, V.; MILIVOJEVIC, D.; ŠAPONJI, Z. Hydrothermal synthesis of Mn²⁺ doped titanate nanotubes: Investigation of their structure and room temperature ferromagnetic behavior. **Solid State Science**, v. 94, p. 155–161, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255818312226>. Acesso em: 05 nov. 2021.

WAN, Y.; ZHAO, W.; TANG, Y.; LI, L.; WANG, H.; CUI, Y.; GU, J.; LI, Y.; SHI, J. Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 114-122, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313006747>. Acesso em: 13 nov. 2021.

WANG, Y.; YANG, X.; LI, J. Theoretical studies of CO oxidation with lattice oxygen on Co₃O₄ surfaces. **Chinese Journal of Catalysis**, p. 193-198, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187220671560969X>. Acesso em: 20 maio 2022.

- WANG, H.; WANG, L.; LIN, D.; FENG, X.; CHU, X.; LI, L.; XIAO, F. S. Titanosilicate zeolite supported Pt nanoparticles with electronic metal-support interactions for efficient methanol steam reforming. **Catalysis Today**, v. 382, p. 42-47, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058612100225X>. Acesso em: 02 nov. 2021.
- WANG, P.; GAO, S.; WANG, H.; CHEN, S.; CHEN, X.; WU, Z. Enhanced dual resistance to alkali metal and phosphate poisoning: Mo modifying vanadium-titanate nanotubes SCR catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 561, p. 68-77, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X1830245X?via%3Dihub>. Acesso em: 07 nov. 2021.
- WANG, P.; WANG, H.; CHEN, X.; LIU, Y.; WENG, X.; WU, Z. Novel SCR catalyst with superior alkaline resistance performance: Enhanced self-protection originated from modifying protonated titanate nanotubes. **Journal of Material Chemistry A**, v. 3, p. 680-690, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c4ta03519d>. Acesso em: 09 nov. 2021.
- WANG, X.; WANG, X.; YU, H.; WANG, X. The functions of Pt located at different positions of HZSM-5 in H₂-SCR. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 470-477, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718314529>. Acesso em: 04 dez. 2021.
- WATERHOUSE, G. I. N.; BOWMAKER, G. A.; METSON, J. B. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 3838-3845, 2001. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2001/cp/b103226g>. Acesso em: 06 nov. 2021.
- WEI, J.; LEI, Y.; JI, J.; CHENG, J.; HOU, H.; ZHENG, Z. Controlled in situ fabrication of Ag₂O/AgO thin films by a dry chemical route at room temperature for hybrid solar cells. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 11333-11338, 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/dt/c4dt00827h>. Acesso em: 11 nov. 2021.
- WU, D.; CHEN, Y.; LIU, J.; ZHAO, X.; LI, A.; MING, N. Co-Doped Titanate Nanotubes. **Applied Physics Letter**, v. 87, p. 112501, 2005. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/87/11/112501/328524/Co-doped-titanate-nanotubes>. Acesso em: 14 nov. 2021.
- XU, G.; WANG, H.; YU, Y.; HE, H. Role of silver species in H₂-NH₃-SCR of NO_x over Ag/Al₂O₃ catalysts: Operando spectroscopy and DFT calculations. **Journal of Catalysis**, v. 395, p. 1-9, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951720305170>. Acesso em: 04 dez. 2021.
- YAN, D.; GUO, T.; YU, Y.; CHEN, Z. Lead poisoning and regeneration of Mn-Ce/TiO₂ catalysts for NH₃-SCR of NO_x at low temperature. **Journal of Fuel Chemistry Technology**, v. 49, p. 113-120, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872581321600038>. Acesso em: 21 out. 2021.

YAN, S.; WU, Z.; XU, Q.; WANG, J. J.; HONG, J.; LI, J.; WANG, P.; ZOU, Z. Catalytic reduction of NO_x by CO over a Ni–Ga based oxide catalyst. **Journal of Material Chemistry A**, v. 3, p. 15133-15140, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c5ta02179k>. Acesso em: 17 nov. 2021.

YANG, J. J.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. Transition of chromium oxyhydroxide nanomaterials to chromium oxide: a hot-stage Raman spectroscopic study. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 1142-1146, 2010. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.2773>. Acesso em: 16 nov. 2021.

ZAKI, A. H.; HAFIEZ, M. A.; EL ROUBY, W. M. A.; EL-DEK, S. I.; FARGHALI, A. A. Novel magnetic standpoints in Na₂Ti₃O₇ nanotubes. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 476, p. 207-212, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318321978>. Acesso em: 05 nov. 2021.

ZHANG, S.; ZHANG, B.; LIU, B.; SUN, S. A review of Mn-containing oxide catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: Reaction mechanism and catalyst deactivation. **RSC Advances**, v. 7, p. 26226-26242, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra03387g>. Acesso em: 21 out. 2021.

ZHANG, W.; CHEN, J.; GUO, L.; ZHENG, W.; WANG, G.; ZHENG, S.; WU, X. Research progress on NH₃-SCR mechanism of metal-supported zeolite catalysts. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 49, p. 1294-1315, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872581321600804>. Acesso em: 20 out. 2021.

ZHANG, Y.; ZHAO, L.; KANG, M.; CHEN, Z.; GAO, S.; HAO, H. Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H₂O/SO₂ and alkali metal resistance. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, p. 131873, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894721034501>. Acesso em: 20 out. 2021.

ZHAO, Y.; ZHU, Y.; ZHU, T.; LIN, G.; HUO, J. Creviced titanate nanotube modified with strearyl trimethyl ammonium bromide as a support for amine-based CO₂ sorbent. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 275, p. 122-130, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718111830444X>. Acesso em: 15 nov. 2021.

ZHENG, P.; ZHOU, W.; WANG, Y.; REN, D.; ZHAO, J.; GUO, S. N-doped graphene-wrapped TiO₂ nanotubes with stable surface Ti³⁺ for visible-light photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 512, p. 144549, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219333653>. Acesso em: 14 out. 2021.

ZHENG, Y.; LIU, Y.; HAROLD, M. P.; LUSS, D. LNT–SCR dual-layer catalysts optimized for lean NO_x reduction by H₂ and CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 311-321, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313006929>. Acesso em: 05 nov. 2021.

ZHUANG, K.; ZHANG, Y.; HUANG, T.; LU, B.; SHEN, K. Sulfur-poisoning and thermal reduction regeneration of holmium-modified Fe-Mn/TiO₂ catalyst for low temperature SCR. **Journal of Fuel Chemistry Technology**, v. 45, p. 1356-1364, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872581317300609>. Acesso em: 21 out. 2021.