



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DAVI COELHO DE CARVALHO

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE NANOTUBOS DE TITANATOS APLICADOS
NA REFORMA SECA DO METANO

FORTALEZA

2016

DAVI COELHO DE CARVALHO

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE NANOTUBOS DE TITANATOS APLICADOS NA
REFORMA SECA DO METANO

Dissertação submetida à Coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

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

Co-orientador: Prof. Dr. Josué Mendes Filho

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- C322p Carvalho, Davi Coelho de.
Propriedades catalíticas de nanotubos de titanatos aplicados na reforma seca do metano / Davi Coelho de Carvalho. – 2016.
110 f. : il. color. enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2016.
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.
Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.
Coorientação: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.

1. Engenharia química. 2. Nanopartículas. I. Título.

DAVI COELHO DE CARVALHO

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE NANOTUBOS DE TITANATOS APLICADOS NA
REFORMA SECA DO METANO

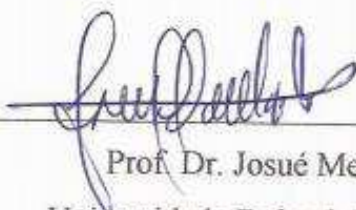
Dissertação submetida à Coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 02/03/2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dra. Alcineia Conceição Oliveira (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof^a. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Océlio e Lúcia.

Ao meu irmão e cunhada, Alexandre e
Mayara.

Ao meu sobrinho, Yan.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa concedida.

À Pós-graduação da Física pelo apoio e incentivo financeiro

À Universidade Federal do Ceará e Pós-graduação da Engenharia Química pela minha formação profissional.

Aos laboratórios PCL, LAMFA, Central Analítica (UFC), SCAI (Universidade de Málaga) e IQSC/USP pela infraestrutura oferecida para a realização do trabalho.

À oficina da Física por ter solucionado diversos problemas técnicos.

Aos meus orientadores Alcineia e Josué pelos bons momentos de discussão de resultados e conselhos pessoais. Obrigado por acreditarem em mim mesmo quando me encontro desmotivado com meus problemas.

Agradeço à minha família abençoada e namorada, os meus melhores amigos. Mãe (Lucinha), pai (Océlio), irmão (Alexandre), cunhada (Mayara), sobrinho (Yan), vó (Mundinha), Preta, Tica e Amanda, obrigado por tudo que me ensinaram e por todo o amor e força que me transmitiram. Agradeço também aos meus primos Cauê e Bruna.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação.

Aos meus amigos Allyson, Ana Alice, Klayton, Rodolfo, Santiago e Marcelo, adquiridos durante a graduação.

Aos meus amigos do laboratório, obrigado por cada segundo de trabalho e distração. Obrigado pela amizade, Tiê, Nury, Santiago, Bruno e Gaby.

Aos meus amigos e colegas que ganhei durante as viagens para congressos e missões científicas. Em especial, Karine, Juan, Cristina, Guilherme, Vivian e Tatiana

“O conceito de felicidade para muitos é que ela é algo a ser atingida, quando de fato ela não é uma meta, mas sim um caminho.”
(Contra-Cultura, Pense HC)

RESUMO

A reação da reforma seca do metano foi conduzida na presença de nanotubos de titanatos (TNTs) modificados com Co, Ni e Pt. Os TNTs foram sintetizados via tratamento hidrotérmico e, posteriormente, foram submetidos à troca iônica por Ni e Co, utilizando soluções de nitrato hexahidratado, ou foram submetidos à impregnação via-úmida com solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1% m/m de Pt). Os catalisadores foram caracterizados antes e após reação de reforma seca do metano por análise química (CHN), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, redução termoprogramada (TPR), dessorção termoprogramada de CO_2 (TPD- CO_2), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Os resultados de Raman e DRX evidenciaram a presença da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para os nanotubos sódicos, enquanto que para os nanotubos modificados foram identificados picos e modos vibracionais referentes às fases CoTi_3O_7 , NiTi_3O_7 e $\text{PtO}_x/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. As imagens de TEM exibiram morfologia tubular composta por multiparedes, corroborando com os resultados de DRX e Raman. Os resultados de MEV-EDS mostraram a composição dos nanotubos com razão M/Ti menor que o teórico (0,33), devido à presença de água estrutural. Os resultados de XPS confirmaram a existência da fase $\text{M}(\text{OH})_2$ (M=Co, Ni ou Pt) presentes na superfície dos nanotubos. As curvas de TPR sugeriram a formação da fase M^0/MTiO_3 (M = Co, Ni e Pt), após a redução dos nanotubos a 650 °C. As isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos TNTs sódicos e modificados apresentaram isothermas do tipo IV com estrutura essencialmente formada por mesoporos. Os perfis de TPD- CO_2 sugeriram a presença de sítios básicos fracos e moderados em todos os catalisadores, indicando mudança de fase devido à decomposição *in situ* dos nanotubos como sintetizados. O catalisador NiTNT apresentou os melhores resultados de conversão de CO_2 e metano a 600 °C, com aproximadamente 43 e 25%, respectivamente, e razão H_2/CO igual a 0,5, sem desativação ao longo do tempo. PtTNT foi menos susceptível à formação de coque, embora o fenômeno de sinterização tenha desfavorecido o desempenho do sólido. Por outro lado, os sólidos PtTNT e CoTNT apresentaram formação de coque sobre as fases ativas $\text{PtO}_x/\text{PtTiO}_3$ e $\text{Co}^0/\text{CoTiO}_3$, respectivamente, de modo que este último sólido desativou durante a reação da reforma seca do metano.

Palavras-chave: reforma seca do metano, nanotubos de titanatos, caracterização, coque.

ABSTRACT

Dry reforming of methane reaction was conducted in the presence of titanate nanotubes (TNTs) modified with Co, Ni and Pt. TNTs were synthesized by hydrothermal treatment and then these solids were either submitted to ion exchange for Ni and Co using hexahydrate nitrate solutions, or they were submitted to wet impregnation with $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1% w/w of Pt) solution. The solids were characterized before and after the dry reforming of methane by elemental chemical analysis (CHN), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption isotherms, thermoprogrammed reduction (TPR), CO_2 thermoprogrammed desorption (CO_2 -TPD), transmission electronic microscopy (TEM), scanning electronic microscopy (SEM-EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Raman and XRD results showed the presence of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ phase to all sodic nanotubes, while that the nanotubes modified displayed peaks and vibrational modes relative to CoTi_3O_7 , NiTi_3O_7 and $\text{PtO}_x/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ phases. TEM images exhibited tubular morphology composed by multi-walls, as observed by XRD and Raman. SEM-EDS results showed the nanotubes composition with M/Ti ratio lower than the theoretical (value of 0,33), due to the presence of structural water. The XPS results confirmed the presence of $\text{M}(\text{OH})_2$ phase (M=Co, Ni or Pt) present on nanotubes surface. TPR patterns suggested the formation of M^0/MTiO_3 (M = Co, Ni and Pt) after the reduction of the nanotubes at 650 °C. The nitrogen adsorption-desorption isotherms of sodic and modified TNTs showed isotherms type IV with an essentially mesoporous structure. CO_2 -TPD patterns suggested the presence of weak and moderate basic sites in all catalysts, indicating phase transformation due to the decomposition, *in situ*, of as-prepared nanotubes. The catalyst NiTNT exhibited the highest CO_2 and methane conversion at 600 °C, with about 43 and 25%, respectively, and H_2/CO ratio equal 1, without deactivation over time. PtTNT was lesser susceptible to coking, although sintering remarkably decreased the performance of this solid. On the other hand, PtTNT and CoTNT showed formation of coke over the $\text{PtO}_x/\text{PtTiO}_3$ and $\text{Co}^0/\text{CoTiO}_3$ active phase, respectively, so that the latter solid deactivated during the dry reforming of methane.

Key-words: dry reforming of methane, titanate nanotubes, characterization, coke.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de TNTs: (a) nanofolhas de monocamadas e (b) nanofolhas de multicamadas.....	3
Figura 2 – Algumas reações catalíticas utilizando TNTs como catalisadores	5
Figura 3 – Representação esquemática de uma reação catalisada por enzima.....	9
Figura 4 – Ciclo reacional e diagrama de energia potencial para a oxidação catalítica de CO por O ₂	10
Figura 5 – Rotas de produção de gás de síntese	12
Figura 6 – Sistema reacional da reforma seca do metano . (1) Entrada de gases, (2) reator, (3) forno, (4) saída de gases, (5) trap e (6) controladores de temperatura.....	28
Figura 7 – Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido CoTNT	29
Figura 8 – Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido NiTNT	31
Figura 9 – Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido PtTNT.....	32
Figura 10 – Micrografias eletrônicas de varredura: (a) CoTNT, (c) NiTNT e (e) PtTNT. Espectros EDS: (b) CoTNT, (d) NiTNT e (f) PtTNT	33
Figura 11 – Espectros EDS dos sólidos usados: (a) CoTNT, (b) NiTNT e (c) PtTNT	35
Figura 12 – Difratoogramas de raios-X dos nanotubos sódicos e modificados com Co, Ni e Pt.....	37
Figura 13 – Difratoogramas de raios-X dos nanotubos de titanatos usados na reação da reforma seca do metano.....	38
Figura 14 – Estrutura cristalina das fases (a) TiO ₂ anatase e (b) TiO ₂ rutilo	39
Figura 15 – Espectros Raman dos nanotubos sódicos e modificados frescos, contendo Co, Ni e Pt	41
Figura 16 – Espectros Raman dos nanotubos contendo Co, Ni e Pt usados na reação da reforma seca do metano.....	43
Figura 17 – Espectros de XPS (a) O 1s, (b) Ti 2p, (c) Na 1s e (d) Co 2p.....	47
Figura 18 – Espectros de XPS (a) O 1s, (b) Ti 2p, (c) Na 1s e (d) Ni 2p.	49
Figura 19 – Espectros de XPS (a) O 1s, (b) Ti 2p, (c) Na 1s, (d) Cl 2p (e) Pt 4f.....	52
Figura 20 – Espectros de XPS (a) Ti 2p, (b) O 1s, (c) Co 2p, (d) Na 1s e (e) C 1s da amostra CoTNT usada na reação da reforma seca do metano	57

Figura 21 – Espectros de XPS (a) Ti <i>2p</i> , (b) O <i>1s</i> , (c) Ni <i>2p</i> , (d) Na <i>1s</i> e (e) C <i>1s</i> da amostra NiTNT usada na reação da reforma seca do metano	60
Figura 22 – Espectros de XPS (a) Ti <i>2p</i> , (b) O <i>1s</i> , (c) C <i>1s</i> , (d) Pt <i>4f</i> , (e) Na <i>1s</i> e (f) Cl <i>2p</i> da amostra CoTNT usada na reação da reforma seca do metano ...	64
Figura 23 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos nanotubos sódicos e modificados com Co, Ni e Pt.....	66
Figura 24 – Distribuição de poros BJH dos nanotubos sódicos e modificados com Co, Ni e Pt.....	66
Figura 25 – Perfis TPR dos nanotubos de titanatos modificados com metais	69
Figura 26 – Perfis de TPD-CO ₂ dos nanotubos de titanatos modificados com metais	71
Figura 27 – Avaliação catalítica na reforma seca do metano: conversão de CO ₂ e CH ₄	73
Figura 21 – Avaliação catalítica na reforma seca do metano: seletividade H ₂ /CO.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos industriais utilizando catalisadores heterogêneos.....	11
Tabela 2 – Razões Na/Ti e M/Ti (M = Co, Ni) obtidos por EDS para os nanotubos de titanatos modificados.....	34
Tabela 3 – Concentração atômica obtida por XPS para as amostras frescas CoTNT, NiTNT e PtTNT.....	53
Tabela 4 – Concentração atômica obtida por XPS para as amostras CoTNT, NiTNT e PtTNT usadas na reforma seca do metano	53
Tabela 5 – Teores de carbono e hidrogênio das amostras frescas e usadas através de análise química (CHN)	65
Tabela 6 – Propriedades texturais dos nanotubos de titanatos puros e modificados com Co, Ni e Pt	67
Tabela 7 – Propriedades texturais dos nanotubos de titanatos usados na reforma seca do metano	68

LISTA DE ABREVIATURAS

DRM	Reforma seca do metano
RWGS	Reação da reversa de <i>shift</i>
M	Superfície do sítio ativo
S	Suporte catalítico
P	Promotor
M	Metal
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
TNT	Nanotubos de titanatos ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)
TNTCo	Nanotubos de titanatos com cobalto (CoTiO_3O_7)
TNTNi	Nanotubos de titanatos com níquel (NiTiO_3O_7)
TNTPt	Nanotubos de titanatos com platina ($\text{PtO}_x\text{Cl}_y/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)
DRX	Difração de raios-X
TPR	Redução termoprogramada
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
TPD-CO ₂	Dessorção termoprogramada com CO ₂
WDXRF	Fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TCD	Detector de condutividade térmica
STP	Standard Temperature and Pressure

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Distância interplanar
n	Ordem de difração
λ	Comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente
θ	Ângulo de difração
*	Sítio ativo
d_p	Diâmetro do poro
V_p	Volume do poro
S_{BET}	Área superficial BET
D	Diâmetro da partícula
k	Fator de forma
β	Largura à meia altura

SUMÁRIO

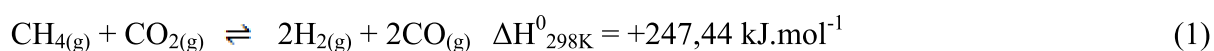
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Nanotubos de titanatos	3
2.2 Catálise	6
2.3 Reações catalíticas de reforma do metano	11
2.4 Reações secundárias para formação de coque	13
2.5 Catalisadores para a reforma seca do metano	15
2.6 Mecanismos de reação	17
3 OBJETIVOS	21
3.1 Gerais	21
3.2 Específicos	21
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
4.1 Síntese dos sólidos	22
4.1.1 Preparação dos nanotubos de titanatos sódicos	22
4.1.2 Troca iônica por Co e Ni	22
4.1.3 Impregnação de Pt sobre os TNTs por via-úmida	22
4.2 Caracterização dos sólidos	23
4.2.1. Análise química (CHN)	23
4.2.2 Difração de raios-X (DRX)	23
4.2.3 Espectroscopia Raman	24
4.2.4 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio	25
4.2.5 Redução termoprogramada (TPR)	25
4.2.6 Dessorção termoprogramada de CO ₂ (TPD-CO ₂)	25
4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	26

4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (MEV-EDS)	26
4.2.9 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	26
4.3 Avaliação catalítica na reforma seca do metano	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Caracterização dos catalisadores frescos e usados na reação da reforma seca do metano	29
5.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	29
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	32
5.1.3 Difração de raios-X (DRX)	36
5.1.4 Espectroscopia Raman	41
5.1.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	44
5.1.6 Análise química (CHN)	65
5.1.7 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio	65
5.1.8 Redução termoprogramada (TPR)	69
5.1.9 Dessorção termoprogramada de CO ₂ (TPD-CO ₂)	70
5.2 Resultados catalíticos na reforma seca do metano	72
6 CONCLUSÕES	75
7 REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

Nanotubos de titanatos (TNTs) são materiais com estrutura lamelar, compostos por octaedros de $[\text{TiO}_6]$, os quais são denominados do tipo *scroll*, pelo fato das suas lamelas passarem por um processo de enrolamento, durante a síntese. Os TNTs são utilizados principalmente em reações fotocatalíticas por causa da forte adsorção de luz na região do visível ou ultravioleta. Outras reações catalíticas que usam os TNTs são as reações de hidroformilação do acetato de vinila para a produção de 3-acetóxi propanal e 2-acetóxi propanal. Em analogia aos TNTs, alguns nanotubos orgânicos, como nanotubos de carbono (CNTs) foram aplicados em reações de reforma, tais quais reforma a vapor do etanol, reforma a vapor do propano e reforma seca do metano, alcançando excelentes resultados para conversão de CO_2 e metano.

Em um outro contexto, por volta de 1920, iniciaram-se as primeiras pesquisas relacionadas à reforma seca do metano (DRM) utilizando catalisadores heterogêneos. A DRM envolve o uso de CO_2 e CH_4 (Reação 1) para a formação de gás de síntese (CO e H_2).



Os catalisadores mais adequados para a DRM são categorizados como metais não nobres (Ni, Co e Fe) e nobres (Rh, Ru, Pt e Pd). Outros catalisadores baseados em metais nobres apresentam características peculiares, devido à sua elevada resistência à formação de coque na superfície do material, elevada estabilidade e atividade catalítica em temperaturas elevadas (>500 °C), apesar da desativação ainda ser o principal entrave ao processo.

Neste trabalho, nanotubos de titanatos contendo metais (Co, Ni e Pt) foram avaliados na reforma seca do metano. A modificação dos nanotubos sódicos foi realizada por troca iônica (Co e Ni) ou impregnação (Pt) a fim de se manter a estabilidade e melhorar as propriedades físico-químicas dos materiais. A vantagem de se usar os nanotubos modificados com metais é que estes podem sofrer mudança de fase *in situ*, na DRM, para formação da fase ativa M^0/MTiO_3 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ou Pt) com elevada área superficial. Algumas técnicas físico-químicas são fundamentais para caracterização dos sólidos na DRM, tais como DRX, espectroscopia Raman, análise química elementar (CHN), XPS, TPD- CO_2 , TPR, MEV-EDS, TEM e isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, os quais são utilizadas para contribuir na investigação do desempenho catalítico dos sólidos. Tais técnicas foram utilizadas durante

esse trabalho para determinar as fases cristalinas, propriedades texturais, composição química dos sólidos, propriedades ácido-base, estabilidade, capacidade de redução das fases e morfologia dos nanotubos frescos e usados na DRM. Alguns fenômenos como sinterização e coque, os quais são capazes de diminuir a eficiência dos catalisadores, também foram estudados. No presente momento, não há relatos na literatura de aplicação de TNTs (modificados), na reação da reforma seca do metano.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanotubos de titanatos

Nanotubos de titanatos (TNTs) são nanoestruturas 1D consistindo de lamelas capazes de formar tubos com paredes compostas por octaedros $[\text{TiO}_6]$, possuindo cavidade oca (Figura 1). Os TNTs têm sido estudados desde o final do século XX por Kasuga e colaboradores (KASUGA, 1998; KASUGA 1999). O enrolamento das camadas de nanofolhas conduz à formação da estrutura tubular, quando a síntese é conduzida via método de tratamento hidrotérmico, devido ao estresse mecânico originado durante o processo de dissolução-cristalização (BAVYKIN, 2010). Acredita-se que o tratamento hidrotérmico induz o rompimento de ligações químicas da estrutura tridimensional de TiO_2 , devido à alta concentração de NaOH , seguindo da formação intermediária de folhas de titanatos. Estas folhas são, posteriormente, capazes de formar tubos pelo processo de enrolamento (BAVYKIN, 2010; FERREIRA, 2006).

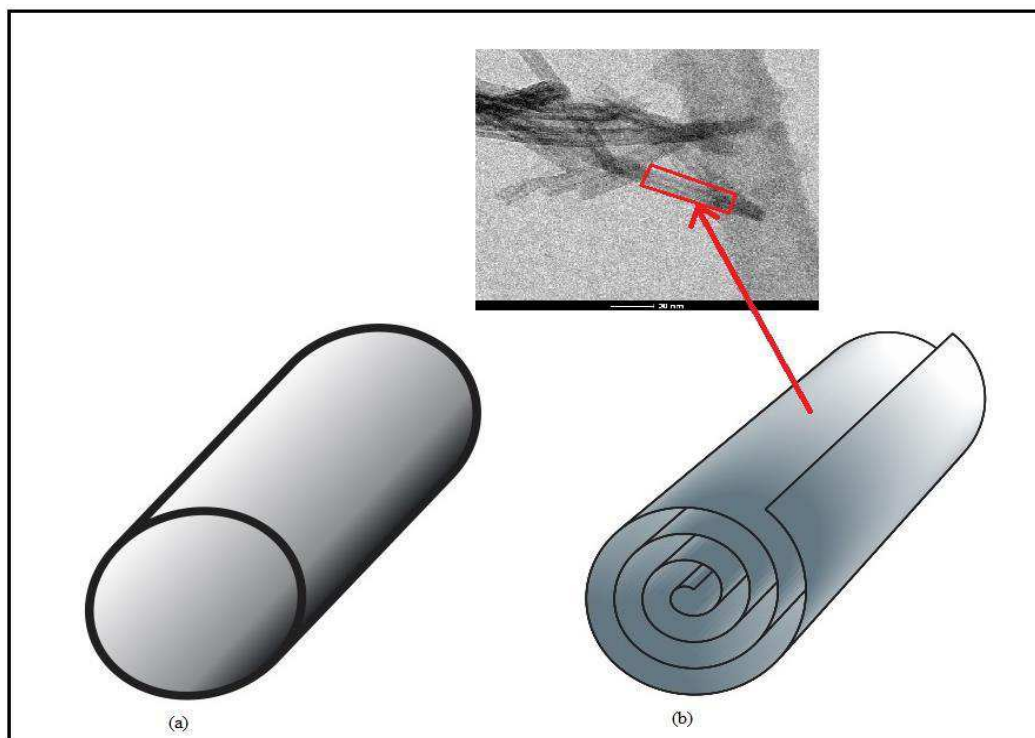


Figura 1. Tipos de TNTs: (a) nanofolhas de monocamadas e (b) nanofolhas de multicamadas.

De acordo com a Figura 1, há dois tipos de nanofolhas: nanofolhas de monocamadas (Figura 1a), as quais são identificadas por planos (100) isolados de titanatos, e

as nanofolhas compostas por multicamadas (Figura 1b); estas últimas são classificadas por diversos planos (100) conjugados. Além disso, os dois tipos de nanofolhas são muito finas e poderiam ser encontradas em ambas as formas planares ou curvadas.

Os nanotubos de titanatos podem ser sintetizados pelos métodos de sol-gel, tratamento hidrotérmico, anodização, deposição de camada atômica, meios supercríticos, os quais proporcionam diferentes características morfológicas, durante a formação dos tubos (NAKAHIRA, 2010; AKHTER, 2015; MYHKOSTUPOV, 2011; WANG, 2015). O tratamento hidrotérmico é o método mais simples e de baixo custo para a síntese dos TNTs, a partir de TiO_2 anatase, pelo fato de não depender de reagentes e aparatos dispendiosos, em termos de custo. A técnica de síntese hidrotérmica propicia morfologia e propriedades físico-químicas únicas aos TNTs, as quais podem ser facilmente controladas. As nanofolhas são, geralmente, observadas no estágio inicial de preparação dos TNTs ou como uma pequena impureza, no final dos produtos, devido à falta de ocorrência do processo *scroll* que depende do tempo de síntese em meio alcalino (BAVYKIN, 2010). Além disso, as dimensões e a morfologia dos TNTs podem ser controladas por ajuste dos parâmetros de pressão, temperatura, alcalinidade da solução e pelo próprio tempo de síntese (ELSANOUSI, 2007; MORGADO, 2007; LAN, 2005).

Dentre as funcionalidades do elemento titânio contido na estrutura de sólidos, as propriedades ácido-base e redox tornam as interações entre a superfície do sólido, que contém o referido elemento, e moléculas de hidrocarbonetos mais eficientes. As estruturas derivadas das funcionalidades do titânio são TiO_2 (na fase anatase ou rutilo) e nanotubos de titanatos. As aplicações para os nanotubos foram estudadas em fotocatalise, sensores de gás, fotoluminescência, células solares sensibilizadas, capacitores eletroquímicos, tratamento de água, condução e transporte protônico, inserção de lítio, estocagem de hidrogênio, catalise, na área médica e de adsorventes (KASUGA, 1998; BAVYKIN, 2010; NAKAHIRA, 2010; AKHTER, 2015; MYAHKOSTUPOV, 2011; VIANA, 2011; ZHU, 2013; SANTOS, 2013).

Especificamente, o uso de nanotubos protonados em reações tais como alquilação de Friedel-Crafts de tolueno com clorobenzil, fotocatalise, alquilação de 2-metilfurano e n-butanal de lignocelulose, esterificação, oxidação de corante e hidrólise de sulfeto de 2-cloroetila (LI, 2015; BAVYKIN, 2010; KITANO, 2010; KLEINHAMMES, 2005; LI, 2015) tem sido evidenciado através das propriedades ácido-base dos TNTs. Apesar de haver um grande número de sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes na superfície dos TNTs protonados, a principal desvantagem tem sido a limitada reutilização destes sólidos, por vários, ciclos devido à perda progressiva dos sítios por lixiviação. Além disso, os TNTs

protonados possuem uma baixa atividade catalítica nas reações supracitadas, em comparação aos catalisadores tradicionais.

O uso de TNTs como portadores de sítios ativos metálicos tem sido investigado na reação da reversa de *shift* (RWGS) (Reação 2), redução de alaranjado de metila, reação de Knoevenagel, isomerização do alilbenzeno, polimerização de metil metacrilato, reação de Canizzaro, oxidação de CO, hidrofomilação de acetato de vinila, oxidação do fenol, redução de NO_x, hidrotratamento para abertura do anel de tetralina, dentre outras (BAVYKIN, 2010; NAKAHIRA, 2010; AKHTER, 2015; MYAHKOSTUPOV, 2011; VIANA, 2011; ZHU, 2013; ELSANOUSI, 2007; MORGADO, 2007; LAN, 2005; LI, 2015; WANG, 2015; TENNE, 2014). Algumas dessas reações estão descritas na Figura 2. Outra característica interessante é que os nanotubos sintetizados bem como aqueles modificados, contendo sítios ativos, podem ser transformados *in situ*, para a formação de catalisadores suportados.

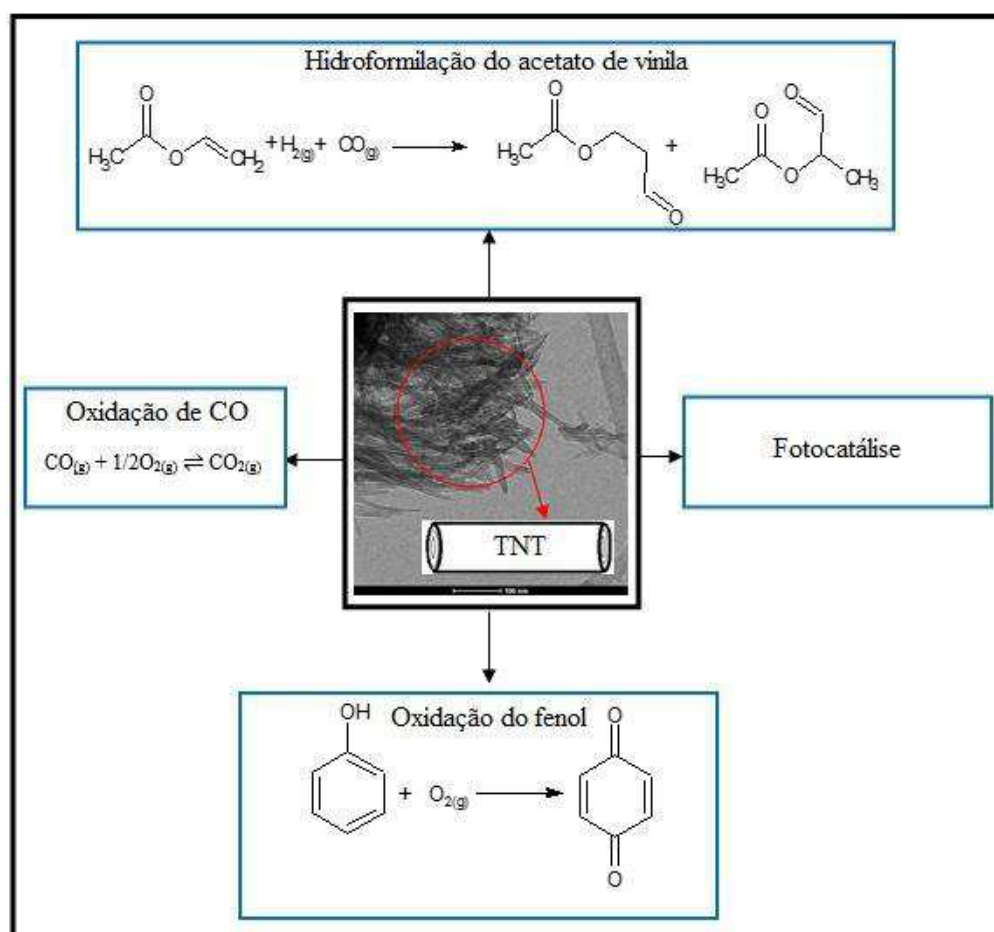
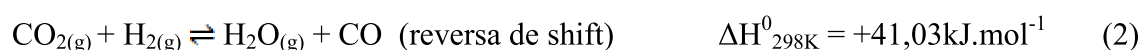


Figura 2. Algumas reações catalíticas utilizando TNTs como catalisadores.

As propriedades físico-químicas características dos TNTs são indispensáveis para promover as reações tais como aquelas descritas na Figura 2. Nesse sentido, materiais baseados em TNTs com notável desempenho catalítico foram obtidos por meio de intercalação de cátions metálicos em suas estruturas e/ou dispersão de nanopartículas de óxidos metálicos (BAVYKIN, 2010). A maioria dos estudos realizados sobre essas reações demonstraram que os TNTs com a presença de óxidos dispersos (CuO, La₂O₃, RuO₂, NiO, ZnO, CeO₂, MnO_x, MoO_x, Cs₂O ou SnO₂), ou ainda dopados com nanopartículas de boro ou nitrogênio, apresentaram excelente desempenho como catalisadores ácido-base (LI, 2015; LEE, 1985; KITANO, 2010; KLEINHAMMES, 2005; LI, 2015; SHI, 2014; VLIEGER, 2014; ZHU, 2006; PARAYIL, 2015; HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, 2015; NEPAK, 2015; CAMPOS, 2015; WANG, 2015). Destaca-se, por exemplo, a degradação fotocatalítica de contaminantes por TNTs (BAVYKIN, 2010; AKHTER, 2015; SUN, 2012). Uma vantagem notável dos TNTs comparado ao TiO₂ *bulk* é a elevada atividade fotocatalítica devido aos sítios Ti⁴⁺ presentes nas paredes formadas de TiO₂ dos nanotubos. Tal fato está associado à estrutura dos nanotubos as quais contém alta razão superfície-volume e propriedades físico-químicas apreciáveis (XIAO, 2012). Porém, o uso de TNTs em aplicações fotocatalíticas sofre as desvantagens intrínsecas de corrosão, a qual decresce gradativamente a fotoatividade e fotoestabilidade.

Há a necessidade de se estudar as características físico-químicas dos TNTs e seus efeitos no mecanismo reacional. Algumas hipóteses para a desativação dos TNTs em meios reacionais líquidos estão relacionadas ao bloqueio dos poros por coqueamento, sinterização ou transformação de fase.

Neste sentido, os métodos de síntese dos nanotubos de titanatos precisam ser aperfeiçoados, a fim de se desenvolver tecnologias para a formação de um catalisador ativo, seletivo e estável, de modo a torná-lo economicamente viável para a comercialização.

2.2 Catálise

O termo catalisador foi definido por J. J. Berzelius em 1836 como uma entidade capaz de elevar a velocidade de reação, apesar de não ser consumido durante a mesma. Além

disso, o catalisador não afeta a termodinâmica da reação e a composição no equilíbrio; considera-se, somente a interferência do sólido na velocidade de reação (GATES, 1992).

O catalisador é capaz de diminuir a barreira de ativação do processo, a fim de se promover a transformação química dos reagentes em produtos. Essa interação proporciona a formação de um produto intermediário instável o qual, posteriormente, é transformado no produto principal; conseqüentemente, há a diminuição da interação com os sítios ativos do catalisador (AUGUSTINE, 1996). Um catalisador pode interagir com o reagente, de modo a formar uma fase, geralmente líquida, ou duas fases; nesta última, a reação é catalisada em meio heterogêneo, geralmente formado por um catalisador sólido e uma solução de reagentes líquida ou gasosa (AUGUSTINE, 1996).

Sabe-se que um catalisador pode elevar a velocidade de reação de modo a proporcionar excelentes resultados de conversão, apesar de que o mesmo não pode ser usado para iniciar uma reação que seja termodinamicamente desfavorável (AUGUSTINE, 1996; GATES 1992). A termodinâmica, frequentemente, limita a concentração de um produto desejado. Como um catalisador não afeta a termodinâmica de uma reação, considera-se inviável seu uso nessas condições (FOGLER, 2009). Por outro lado, algumas condições de reação como temperatura, pressão e composição dos reagentes podem ser estudadas e aplicadas para aperfeiçoar a concentração de equilíbrio de um dado produto que seja desejado, via reação.

O fenômeno da catálise pode ocorrer em uma mistura de líquidos, de gases ou em uma superfície sólida. A catálise pode ser dividida em três classes: (a) homogênea, (b) biocatálise e (c) heterogênea, de acordo com a descrição a seguir (CHORKENDORFF, 2007).

(a) Catálise Homogênea

Em catálise homogênea, tanto o catalisador quanto os reagentes presentes em solução estão na mesma fase. Por exemplo, o ozônio (encontrado na atmosfera) disponível é capaz de se decompor na presença de átomos de cloro (catalisador) para formar oxigênio (Reações 3-6).



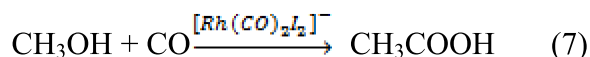


ou a reação global



As moléculas de ozônio podem se decompor, espontaneamente, ou também sofrer influência da luz; entretanto, a presença de átomos de Cl pode elevar ainda mais a velocidade de reação desse processo. Esta reação foi de fundamental importância na predição do fenômeno do buraco na camada de ozônio (NABITY, 2015).

Na indústria, o mais comum é a ocorrência de processos catalíticos, em meio líquido ou líquido-gás. Dentre muitos outros, destaca-se a reação da carbonilação do metanol para formação de ácido acético (Reação 7) na presença do complexo $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, em solução (WANG, 1997).



A catálise homogênea é frequentemente utilizada na produção de agentes farmacêuticos, sob presença de catalisadores complexos organometálicos ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ar})(\text{I})]$, $[\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ e $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$) (VIKSE, 2014; BOTTARELLI, 2008), os quais proporcionam rotas favoráveis para a formação dos produtos desejados.

(b) Biocatálise (Catálise enzimática)

Em processos biocatalíticos, as enzimas são consideradas catalisadores naturais e desempenham atividades similares àqueles catalisadores em meios homogêneo e heterogêneo. A enzima é definida como uma substância orgânica proteica, cuja estrutura possui sítios ativos muito específicos (Figura 3). Desta forma, o catalisador apresenta uma estrutura que é perfeitamente adequada para guiar alguns tipos de moléculas de reagentes, as quais se denominam, geralmente, de substratos (CHORKENDORFF, 2007). Por exemplo, algumas enzimas são capazes de catalisar a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio para formação de água e oxigênio (Reação 8).

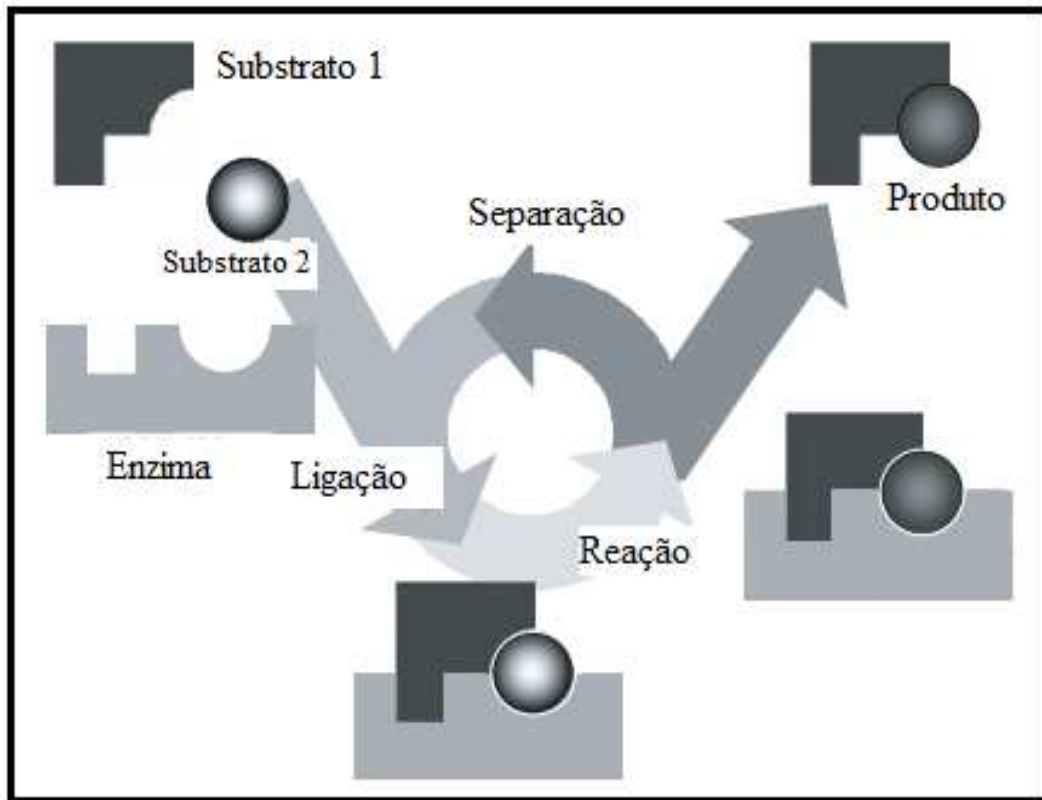
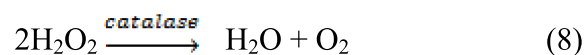


Figura 3. Representação esquemática de uma reação catalisada por enzima (adaptado por CHORKENDORFF, 2007).



(c) Catálise Heterogênea

Em catálise heterogênea, os sólidos catalisam reações moleculares em solução gasosa ou líquida. Para alguns sólidos não porosos, a reação é desenvolvida na superfície externa, enquanto que para os demais, a reação ocorre tanto na superfície externa quanto na região interna dos poros. A existência de poros pode dificultar o processo de difusão do fluido, de modo a alcançar toda a área de contato útil de um sólido; esse fenômeno pode ser amenizado ou anulado, com a diminuição do diâmetro do pó de catalisador ou com o aumento do fluxo de reagentes no reator; isto pode propiciar o rompimento da camada limite e facilitar o processo de difusão interna (FOGLER, 2009).

Como exemplo de aplicação industrial de catálise heterogênea, para a limpeza de gases de exaustão em automóveis, destaca-se a oxidação de CO na superfície de um metal nobre, como platina (MORGADE, 2015). No primeiro momento (Figura 4), as moléculas de CO e O₂ são adsorvidas nos sítios ativos da superfície metálica, de modo que a molécula de O₂ se dissocia para a formação de dois átomos de oxigênio. Logo após, o átomo de O adsorvido reage com a molécula de CO para a formação de CO₂ na superfície.

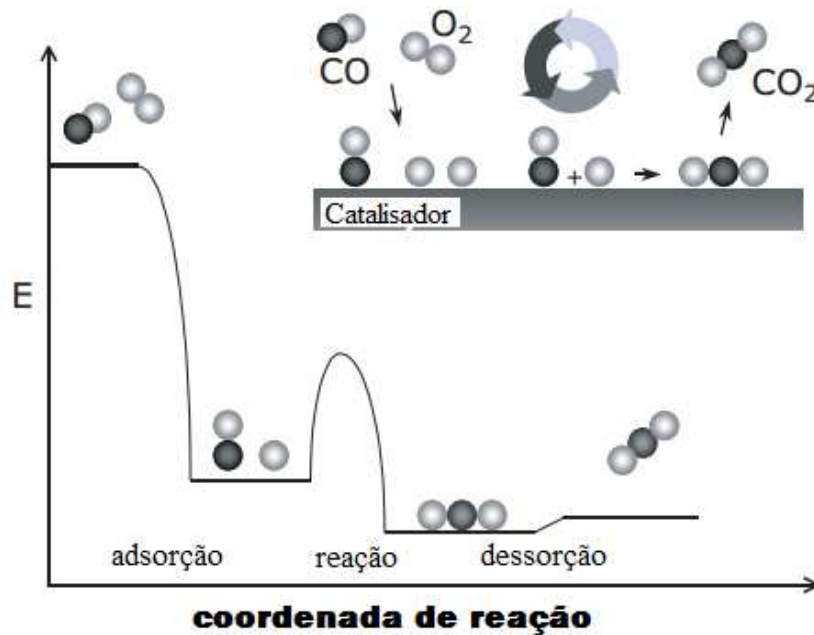


Figura 4. Ciclo reacional e diagrama de energia potencial para a oxidação catalítica de CO por O₂ (adaptado de CHORKENDORFF, 2007).

O catalisador, em meio homogêneo ou heterogêneo, é capaz de acelerar a reação, o que o torna interessante para aplicação industrial. Entretanto, as condições reacionais (temperatura, pressão e composição) devem ser estudadas cuidadosamente, visto que uma pequena variação em seus gradientes, durante o processo, pode torná-lo economicamente inviável (GATES, 1979). Os principais tipos de catalisadores utilizados em diversos processos químicos catalíticos na indústria são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Processos industriais utilizando catalisadores heterogêneos (adaptado de CHORKENDORFF, 2007).

Reação	Catalisador
Craqueamento catalítico de óleo bruto	Zeólitas
Hidrotratamento de óleo bruto	Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W
Reforma do nafteno	Pt, Pt-Re, Pt-Ir
Polimerização do etileno	Cr, $TiCl_x/MgCl_2$
Epoxidação do etileno a óxido de etileno	Ag
Reforma a vapor do metano	Ni
Reação de <i>shift</i>	Fe (óxido), Cu-ZnO
Metanação	Ni
Síntese de amônia	Fe
Oxidação de amônia	Pt-Rh
Hidrogenação de óleos vegetais	Ni
Oxidação de CO e hidrocarbonetos	Pt, Pd
Redução de NO_x	Rh, V_2O_5

Ainda não existem catalisadores com 100% de eficiência para os processos mencionados acima e os demais processos catalíticos existentes.

2.3 Reações catalíticas de reforma do metano

Os processos catalíticos de reforma do metano (Figura 5, reproduzido de Carvalho (2014)) podem ser exemplificados em quatro diferentes rotas: reforma seca, reforma a vapor, reforma de oxidação parcial e reforma autotérmica (IYER, 2003). As quatro rotas são conduzidas na presença de catalisadores heterogêneos a fim de produzir gás de síntese (CO e H_2).

Aproximadamente 80% do gás natural é composto pelo gás metano, o qual possui diversas aplicações em processos químicos industriais. O referido hidrocarboneto pode ser aplicado diretamente como fonte primária para a produção de gás de síntese, através de

catálise heterogênea, em processos tais como síntese de amônia, síntese de metanol, hidroformilação e síntese de Fischer-Tropsch (STELMACHOWSKI, 2003; ZAHEDI, 2009).

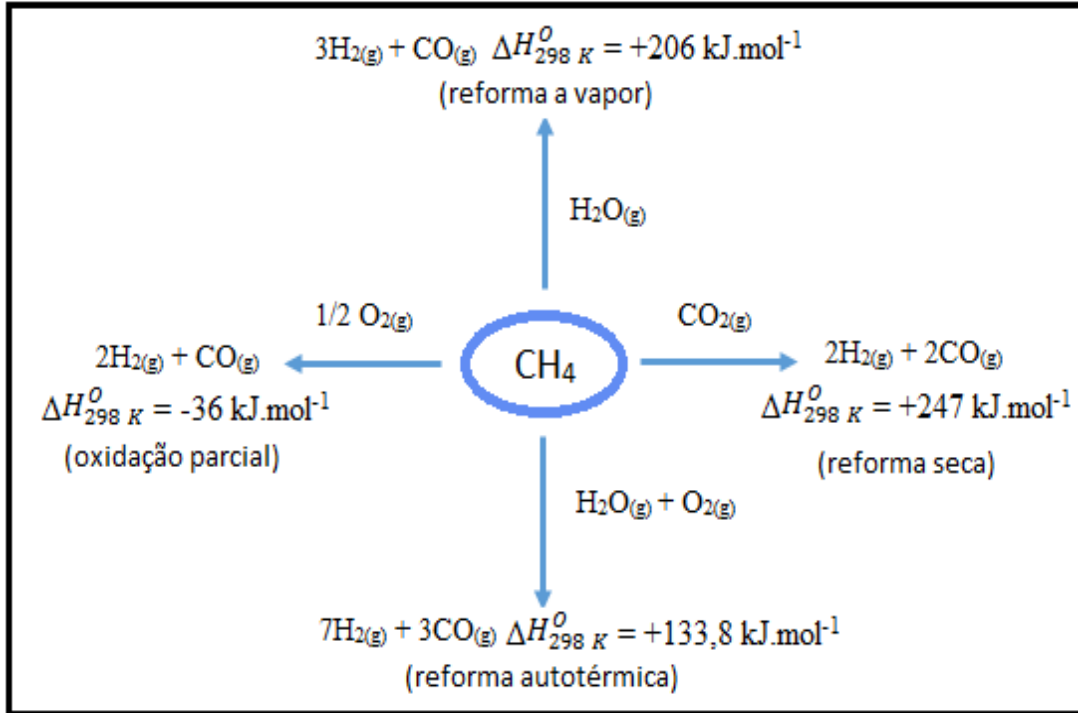


Figura 5. Rotas de produção de gás de síntese (reproduzido de CARVALHO, 2014).

A presença de oxigênio nas reações de oxidação parcial e autotérmica torna as duas reações um pouco similares, entretanto a presença de água na reforma autotérmica é capaz de produzir mais mols de H_2 e CO , por mol de CH_4 reagido. Quando ambos os processos são comparados com a reação da reforma seca, os primeiros são considerados mais vantajosos economicamente devido à menor quantidade de calor necessária para favorecer a formação do gás de síntese (CORBO, 2007). O oxigênio presente no processo de oxidação deve ser controlado, visto que o acréscimo além da quantidade permitida pode favorecer a oxidação total tornando o sistema perigoso para ser operado em grande escala. A reação de reforma autotérmica é endotérmica, necessitando de grande quantidade de energia para elevar a conversão, enquanto que a reação de oxidação parcial é conduzida em baixas temperaturas para o melhor desempenho catalítico.

Os principais gases causadores do efeito estufa (CH_4 e CO_2) são utilizados na reação da reforma seca do metano (Reação 1) para a geração do gás de síntese (PAPADOPOULOU, 2012; VOURLIOTAKIS, 2012; CACUA, 2012). Em 1928 a reação foi relatada a primeira vez por Fischer e Tropsch (FISCHER, 1928). A busca por melhorias nessa

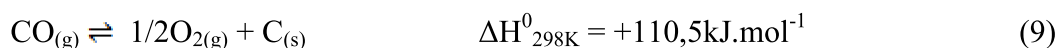
rota está relacionada com o grande potencial que esta reação possui para uma possível redução da emissão de CO₂ da atmosfera (EDWARDS, 1995). Quando comparada com o processo de oxidação parcial do metano, a reforma seca não depende de oxigênio para a produção de gás de síntese, entretanto, o excesso de dióxido de carbono pode favorecer a ocorrência de diversas reações paralelas, como reversa de shift (RWGS) e decomposição do metano e CO₂ (AL-FATESH, 2014; CAVANI, 1991; MÚNERA, 2007; HOU, 2006).

O vapor d'água utilizado na reforma a vapor do metano tem grande potencial na oxidação de espécies carbonáceas, as quais podem se depositar na superfície dos catalisadores, apresentando grande capacidade de transformar coque em CO₂ e CO. Conseqüentemente, o coque que não reagiu pode bloquear os poros e sítios ativos dos catalisadores, proporcionando a desativação do sólido (ROY, 2014). A utilização de vapor d'água, como agente oxidante, bem como o ajuste das condições de operação, são capazes de prolongar a vida útil do catalisador, reduzindo a formação de coque e de custos para a produção de H₂ e CO. Por esse motivo, essa rota possui vantagens para a aplicação na indústria.

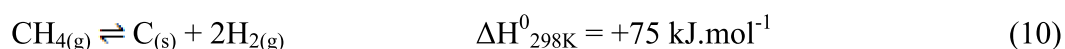
2.4 Reações secundárias para a formação de coque

As quatro principais reações secundárias responsáveis pela formação de coque na superfície do catalisador, na reação de reforma seca do metano, são: decomposição do metano, decomposição de CO, reação de Boudouard e hidrogenação de CO (FAN, 2015).

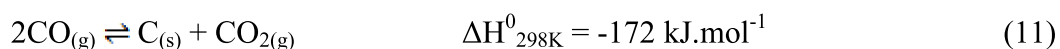
- Decomposição de CO



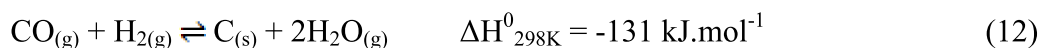
- Decomposição do metano



- Reação de Boudouard



- Hidrogenação de CO



Através do cálculo da energia livre de Gibbs sugere-se que a decomposição do metano é conduzida em temperaturas próximas a 553 °C, enquanto que a reação de Boudouard ocorre abaixo de 700 °C (WANG, 1996). Elevadas temperaturas são necessárias para alcançar uma conversão substancial de metano e CO₂ devido à natureza endotérmica da reação (GAUR, 2011).

Iglesia e Wei (2004) sugeriram que as fragmentações de metano em CH₃* e H* na superfície de catalisadores contendo Ni configuraram-se como etapas determinantes para a ocorrência da reforma seca do metano e deposição de espécies carbonáceas em temperaturas na faixa de 550-750 °C. Iglesia e Wei (2004) e Zhu e colaboradores (2009), em uma série de estudos experimentais e teóricos, determinaram que o mecanismo e cinética da reforma seca do metano são muito similares à reação da reforma a vapor do metano, indicando que as duas reações compartilham o mesmo mecanismo de formação de coque. A fragmentação de CH₄ em CH₃* e H* é lenta, durante a reforma seca (DRM), porque a ligação C-H é quimicamente menos reativa (FAN, 2015). A decomposição subsequente de CH_x (x = 1-3) é mais rápida que a primeira etapa de fragmentação, conduzindo à formação de C_α monoatômico adsorvido. Estudos teóricos mostraram que o carbono, uma vez que começa a nuclear nos sítios durante a reação, difunde-se para sítios mais distantes, a fim de se formar uma estrutura denominada de “ilhas de carbono” (FAN, 2015). A estabilidade dessas ilhas de carbono depende diretamente de seus tamanhos acumulados durante o processo de difusão. Ilhas menores que 2,5 nm de diâmetro tendem a se dissociarem e desaparecerem, enquanto que as maiores são capazes de se transformarem em um conjunto de fios de carbono (SAADI, 2010; JONES, 2008; HELVEG, 2004). Com o aumento das ilhas de carbono, as nanopartículas de Ni serão expulsas do suporte via fios de carbono; por conseguinte, há a difusão dos átomos de carbono ao longo dos defeitos intersticiais do tipo terraços (HELVEG, 2004).

2.4 Catalisadores para a reforma seca do metano

Diversos tipos de catalisadores contendo metais (nobres e não-nobres) ou combinações deles foram utilizados na reforma seca do metano (AL-FATESH, 2011). Os melhores resultados foram obtidos através de catalisadores à base de Ni, Co, Rh, Pt, Pd e Ru devido à elevada atividade, seletividade e estabilidade, conforme descrito por Carvalho (2014). O efeito de diferentes metais nobres (Rh, Ru, Pt, Pd e Ir), com teor de 5%, suportados em alumina é capaz de garantir resistência à formação de coque e consequentemente torna o catalisador mais estável durante a reação (HOU, 2006). Além disso, é possível que o fenômeno de sinterização ocorra em elevadas temperaturas para a formação de partículas maiores (CARVALHO, 2014). Entretanto, alguns parâmetros como acidez do catalisador, pressão, temperatura e composição podem ser modificados de modo a favorecer a estabilidade do sólido e aumentar a conversão dos reagentes.

Por mais que a presença de metais nobres em um catalisador eleve as propriedades físico-químicas, de modo a torná-lo mais resistentes à deposição de coque e mais ativos na DRM, a aplicação desses materiais em escala industrial ainda se encontra economicamente inviável devido ao elevado custo imposto. Desta forma, metais não nobres (Ni, Co, Cu e Mn) tornaram-se adequados para aplicação industrial devido ao baixo custo e atividade na reação (WANG, 2011; AL-FATESH, 2014; AMIN, 2011; ZENG, 2015).

Catalisadores à base de Pd podem ser utilizados em reatores de membrana para a reação da reforma seca do metano, em temperaturas mais baixas que as convencionais, de modo a não romper a membrana seletiva (GARCÍA-GARCÍA, 2013). García-García *et al.* (2013) utilizaram uma camada de paládio metálico envolta de uma fibra oca de Al_2O_3 com temperatura de reação variando entre 350 e 550 °C, com capacidade de separar hidrogênio de CO e demais reagentes não consumidos durante a reação. De acordo com Criscuoli *et al.* (2001), a aplicação industrial de reatores de membrana depende do desenvolvimento de catalisadores com baixo preço, o que seria capaz de competir no mercado com as demais tecnologias disponíveis. Desta forma, a fim de reduzir o custo, muitos estudos conduzem a reação na presença de catalisadores possuindo baixo teor de Pd. Além disso, DRM pode ser também conduzida em reatores de leito fixo. Shi *et al.* (2015) utilizaram catalisadores de Pd/ γ - Al_2O_3 promovidos por MgO e os resultados foram apreciáveis, de tal modo a apresentar resistência à sinterização, à formação de coque na superfície e proporcionar elevada conversão de CO_2 e CH_4 .

Alguns estudos apresentaram resultados excelentes para catalisadores de Ru. Por exemplo, Jabbour *et al.* (2014) sintetizaram sólidos contendo Ru-Co/SBA15, incorporando as espécies de Ru na superfície externa do suporte e os óxidos de cobalto dentro dos poros. A variação do teor rutênio na estrutura foi capaz de promover notavelmente a redução de espécies de cobalto durante a reação. Cerca de 82% de conversão de metano a 790 °C foi observada, entretanto, a desativação por formação de coque e/ou sinterização limitou a estabilidade catalítica durante as 12 horas de reação.

Catalisadores contendo Co também foram utilizados na reforma seca do metano (RUCKENSTEIN, 2000; WANG, 2011). O cobalto disperso em γ -Al₂O₃ apresenta elevada capacidade de oxidar o coque formado na superfície do catalisador, garantindo sua estabilidade em condições brandas de reação (PINHEIRO, 2009). O elevado teor de Co utilizado na estrutura do catalisador (na faixa de 12-20%) pode ocasionar a rápida desativação, enquanto que concentrações baixas propiciam a desativação através da oxidação das espécies de cobalto (RUCKENSTEIN, 2000).

Catalisadores contendo níquel são descritos amplamente na literatura para a reação da reforma seca do metano. No entanto, esses catalisadores são facilmente desativados, devido ao processo de sinterização e/ou formação de coque na superfície do material de modo a ocluir os poros, diminuindo a quantidade de sítios ativos disponíveis (ALIPOUR, 2014). Diversos estudos foram realizados com vistas a melhorar a atividade e estabilidade desses catalisadores contendo níquel. Desta forma, a escolha de diferentes suportes preparados por diversos métodos de sínteses, contendo ou não promotores, apresentou resultados apreciáveis (AL-FATESH, 2011; XU, 2011). Por exemplo, catalisadores à base de Ni/Al₂O₃ ou Ni/SiO₂ foram amplamente estudados (AL-FATESH, 2011; AMIN, 2011). Os metais foram dispersos nos sólidos, por impregnação úmida, os quais desempenharam elevada conversão inicialmente; entretanto, os materiais foram desativados durante a reação devido à ocorrência de sinterização e/ou formação de espécies carbonáceas. Desta forma, inúmeros métodos para melhorar os catalisadores foram empregados em estudos recentes, incluindo o pré-tratamento prévio dos sólidos, bem como a adição de precursores que resultam na variação da acidez ou basicidade, dispersão de Ni e/ou interação metal suporte (AL-FATESH, 2014).

A dispersão de pequenas quantidades de metais nobres como Pt ou Ru sobre catalisadores contendo Ni é capaz de desfavorecer a formação de coque durante a DRM (HOU, 2003; PAWELEC, 2007). Estudos prévios propuseram que, em catalisadores contendo Pt, as moléculas de CH₄ sofrem decomposição quando adsorvem nas nanopartículas de platina para a formação de espécies CH_x e H₂ (STAGG, 1998). Logo após, o CO₂ é dissociado sobre

os sítios ativos para a formação de CO e O. Desta forma, o oxigênio liberado é capaz de oxidar as espécies de CH_x e o balanço entre a razão de decomposição de CH₄ nas partículas e razão de sua oxidação pela dissociação de CO₂ determinam a estabilidade do catalisador.

A utilização de nanotubos orgânicos e inorgânicos na reação da reforma seca do metano vem sendo estudada e aprimorada desde o começo do século XXI. Donphai *et al.* (2014) estudaram o efeito de nanotubos de carbono contendo níquel dispersos em compósitos de sílica na DRM. A conversão de metano e CO₂ foram próximas a 50% durante 24 horas, com razão H₂/CO abaixo de 1, o que explica a ocorrência da reação da reversa de *shift* paralela a reforma.

Até o presente momento, a literatura não relata quaisquer resultados catalíticos de uso de TNTs na reforma seca do metano. A elevada temperatura de ativação (acima de 600 °C) dos TNTs é capaz de provocar a mudança de fase, *in situ*, para a formação de fases metálicas dispersas em ilmenita do tipo MTiO₃, em que M é atribuído ao metal de transição intercalado na região interparedes dos nanotubos de titanatos (YUNG, 2007; ZHANG, 2014; BELLAM, 2015). A fase ilmenita apresenta propriedades eletrônicas básicas, o que a torna excelente suporte catalítico para a reforma seca do metano, de modo a facilitar a adsorção de CO₂ (ZHANG, 2014).

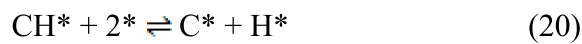
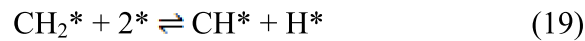
2.5 Mecanismos de reação

Mark e Maier (1994) sugeriram um mecanismo simples para descrição do processo de formação de gás de síntese, em apenas quatro etapas. Ressalta-se, sobretudo, a adsorção associativa de CH₄ seguida de adsorção dissociativa de CO₂ nos sítios ativos, conforme apresentado entre as Equações 13 e 16, em que * se refere ao sítio ativo.

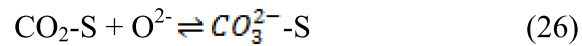


Um outro processo mais complexo foi descrito por Wang *et al.* (1996), indicando três etapas (decomposição do metano, adsorção dissociativa de CO₂ e H₂ e redução de CO₂) durante a reação da reforma seca do metano, em que S representa o suporte.

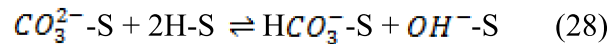
(i) Decomposição do metano para formar carbono e hidrogênio.



(ii) Adsorção dissociativa de CO₂ e H₂.



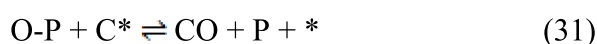
(iii) Redução de CO₂ para a formação de CO.



Na primeira etapa, a molécula de metano é adsorvida e dissociada na superfície do metal ativo para a produção de hidrogênio e espécies de hidrocarbonetos (CH_x) (Reações 17-21). Dependendo das condições de reação impostas sobre o sistema, o valor de *x* varia entre 0 e 4, o que significa que as espécies carbonáceas devem aparecer na superfície do catalisador quando *x* for igual a 0. Quando *x* é maior que 0, as espécies de hidrogênio adsorvidas são recombinadas de modo a produzir gás hidrogênio (TSIPOURIARI, 2001; FAN, 2009).

Durante a segunda e terceira etapas (Reações 22-29) a molécula de CO₂ é dissociada sobre os sítios e ativada, posteriormente, na presença do suporte, para a formação de espécies de carbonatos. Desta forma, o carbonato é reduzido por espécies de hidrocarbonetos para formar CO (TSIPOURIARI, 2001).

Para evitar a deposição de carbono sobre os sítios ativos e melhorar o desempenho catalítico, a utilização de promotores alcalinos, alcalino-terrosos ou outros metais pode ser estabelecida, o que pode alterar o mecanismo previamente proposto (Reações 30 e 31) (TSIPOURIARI, 2001), em que P representa o promotor.



Brandford e Vannice (1998) propuseram um mecanismo mais complexo (Reações 32-39), na presença de catalisadores contendo nanopartículas de Ni e Pt.



No primeiro momento, a molécula de CH₄ é adsorvida e dissociada sobre o sítio ativo de modo a gerar fragmentos de CH_x e H₂, onde restrições geométricas são utilizadas para simplificar o modelo matemático. Em seguida, moléculas de CO₂ e H₂ adsorvem associativamente, favorecendo a formação de hidroxilas. Esses grupos hidroxilas reagem com as espécies de hidrogênio (CH_x) para a geração de CH_xO, cuja finalidade está associada diretamente à produção de CO e H₂.

Cada mecanismo proposto está associado a um catalisador específico ou a um grupo de catalisadores que contém características similares. Diferentes metais utilizados como sítios ativos, sendo estes suportados ou não, possuem características singulares que podem interferir na cinética da reação e modificar todo o mecanismo. Por esses motivos, foi sugerido neste trabalho o mecanismo descrito por Wang *et al.* (1996) sem a etapa da presença de um agente promotor.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Sintetizar e caracterizar nanotubos de titanatos contendo metais (Co, Ni e Pt) e aplicá-los na reação da reforma seca do metano.

3.2 Específicos

- Analisar as propriedades físico-químicas dos materiais através de técnicas apropriadas;
- Investigar o comportamento de diferentes metais (Co, Ni e Pt) inseridos na estrutura dos nanotubos de titanatos durante a reação;
- Estudar o fenômeno de desativação dos sólidos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos sólidos

4.1.1 Preparação dos nanotubos de titanatos sódicos

Utilizou-se o método hidrotérmico proposto por Ferreira *et al.* (2006). Primeiramente, adicionou-se 35 mL de solução de NaOH 10 mol.L⁻¹ a cerca de 1,14 g de TiO₂ (anatase), mantendo o sistema sob agitação durante 30 min. A solução obtida foi transferida para uma autoclave, munido de um copo de teflon, com capacidade de 52 mL, sendo, posteriormente, aquecida em forno do tipo mufla. A temperatura foi mantida no referido forno em 160 °C, durante 72 h. O sólido formado foi nomeado como NaTNT.

4.1.2 Troca iônica por Co e Ni

Os NaTNTs foram submetidos à troca iônica para a inserção de Co e Ni na estrutura tubular (SANTOS, 2013). Cerca de 100 mg de NaTNT foi adicionado a uma solução de 100 mL de Co(NO₃)₂.6H₂O ou Ni(NO₃)₂.6H₂O 0,05 mol.L⁻¹, o qual permaneceu, sob agitação, durante 24 horas. Após a agitação, o sólido foi lavado com água destilada até alcançar pH 7 e seco em uma estufa a 70 °C, produzindo os materiais como sintetizados CoTNT e NiTNT.

4.1.3 Impregnação de Pt sobre os NaTNTs por via-úmida

Os nanotubos sódicos também foram submetidos ao processo de impregnação via-úmida para a adição de espécies de platina na sua estrutura (CARVALHO, 2014). Aproximadamente 1% de Pt foi incorporada aos NaTNTs, através de uma solução de ácido hexacloroplátinico, utilizando-se um rotaevaporador durante 1 h a 70 °C. Em seguida, o sólido foi seco em uma estufa a 70 °C para geração do sólido como sintetizado PtTNT.

4.2 Caracterização dos sólidos

Os sólidos obtidos foram caracterizados por análise elementar (CHN), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, redução termoprogramada (TPR), dessorção termoprogramada de CO₂ (TPD-CO₂), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (MEV-EDS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

4.2.1 Análise elementar CHN

A análise elementar para determinação de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio foi realizada em um LECO CHNS-932. A técnica é baseada na completa e instantânea oxidação da amostra, mediante uma combustão com oxigênio puro, em atmosfera controlada, variando a temperatura de 25 a 1100 °C. Utilizou-se cerca de 1,5 mg de amostra dispersa em um porta amostra de CuO. Os produtos de combustão resultantes (CO₂, H₂O e N₂) foram, posteriormente, quantificados por infravermelho e sensor de condutividade térmica. O resultado de cada elemento (C, H, N) é expresso em % com relação ao seu peso. As análises CHN foram realizadas na Universidade de Málaga

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

As fases cristalinas foram estudadas por difração de raio-X (DRX), tanto para as amostras frescas (como sintetizadas) quanto para as amostras usadas, utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance com radiação Cu K α (40 kV, 40 mA). Os padrões para as amostras frescas foram coletados a temperatura ambiente, na faixa de $2\theta=5-65^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e 10 segundos de tempo de acumulação, por passo. Enquanto que para as amostras usadas na reação da reforma seca do metano, utilizou-se mesma faixa de $2\theta=5-65^\circ$, passo de $0,04^\circ$ com 1 segundo de tempo de acumulação. As fases cristalinas foram identificadas usando os padrões de referência obtidos a partir do banco de dados da *International Center for Diffraction Data* (ICDD) e *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). A distância interparedes dos nanotubos de titanatos foram estimados através da equação de

Bragg (Equação I) e o tamanho da partícula foi calculado pela equação de Scherer (Equação II), através do pico $2\theta=25,7^\circ$ associado aos planos (012) de MTiO_3 .

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)} \quad (\text{I})$$

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta\text{cos}(\theta)} \quad (\text{II})$$

em que:

d – distância interplanar;

n – ordem de difração ;

λ – comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente;

θ – ângulo de difração;

D – diâmetro da partícula;

k – fator de forma;

β – largura à meia altura.

As análises de difração de raios-X foram conduzidas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados no equipamento T64000 da marca Horiba Jobin Yvon para as amostras frescas, à temperatura ambiente, utilizando-se a linha de laser de 532 nm com potência de 0,4 mW. A resolução espectral empregada foi na faixa de 1000-50 cm^{-1} para as amostras frescas e de 2000-50 cm^{-1} para as amostras usadas, perfazendo 10 acumulações a cada 200 s. Utilizou-se uma lente de 50x e grade de 1800 linhas. cm^{-1} . Os espectros foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4.2.4 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

As propriedades texturais (área superficial, volume e o diâmetro dos poros) dos sólidos CoTNT, NiTNT e PtTNT frescos foram medidas através de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, em um aparelho Micromeritics ASAP 2000 e outro BelSORP-Mini II.

Após a reforma seca do metano, os mesmos sólidos foram analisados em um equipamento BelSORP-Mini II. Previamente, os catalisadores foram desgaseificados a 90 °C, sob vácuo, por 24 horas, para remover a umidade da superfície do catalisador. As áreas superficiais foram obtidas a partir das isotermas, na faixa de pressão relativa de 0,1 a 0,4, utilizando-se o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). O volume total de poros foi determinado através da quantidade de nitrogênio adsorvido a STP (Standard Temperature and Pressure), quando P/P_0 atinge aproximadamente 0,99. As análises foram conduzidas no CETENE e no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4.2.5 Redução termoprogramada (TPR)

Os experimentos de redução termoprogramada (TPR) foram realizados em um Sistema Analítico Multipropósito SAMP3. Cerca de 100 mg de amostra foi usado nos ensaios de TPR. A amostra foi adicionada a uma célula e, posteriormente, aquecida a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo gasoso de 30 mL.min⁻¹ de H₂/Ar – 1,96% v/v (AGA). Os volumes dos gases foram regulados por um controlador de fluxo mássico e a temperatura foi ajustada por um programador/controlador de temperatura, variando-se de 25 a 1000 °C. Os testes foram realizados no Instituto de Química da Universidade de São Paulo – São Carlos.

4.2.6 Dessorção termoprogramada de CO₂ (TPD-CO₂)

Os testes de dessorção termoprogramada de CO₂ foram realizados em um sistema acoplado a um cromatógrafo gasoso da Shimadzu 14B. Inicialmente, cerca de 100 mg de amostra foi tratada, sob fluxo de hélio (60 mL.min⁻¹) a 550 °C, com rampa de aquecimento de

10 °C.min⁻¹ durante 2 horas. Sequencialmente, a temperatura foi diminuída até 100 °C de modo a iniciar o processo de adsorção de CO₂. Utilizou-se fluxo de 50 mL.min⁻¹ de CO₂ durante 1 hora, para 100 °C. Após este período (término da adsorção), iniciou-se o processo de dessorção, sob fluxo de hélio (30 mL.min⁻¹) até 500 °C. Os perfis foram obtidos na Universidade de Málaga.

4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As micrografias foram obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio eletrônico Tecnai 20 da FEI. A voltagem de aceleração utilizada foi de 200 kV, com feixe paralelo ao suporte single tilt em 55 graus e filamento LaB₆. Os catalisadores selecionados foram dispersos em etanol, com utilização de ultrassom; posteriormente, uma gota da suspensão foi aplicada em uma grade de cobre que, em seguida, foi seca a temperatura ambiente. Os testes foram realizados no CETENE.

4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas por um microscópio Quanta 450 da FEG, operando a 20 kV. Utilizou-se o modo SE (*Secondary Electron*) para a análise de topografia da superfície da amostra, através de imagens de alta resolução. Além disso, utilizou-se o sistema de EDS para determinar a composição química presente na superfície de cada amostra. Essas últimas, no formato de pós, foram previamente dispersas em fitas de carbono aderidas a superfície de um porta-amostra de alumínio, sendo, em seguida, recobertas por uma fina camada de ouro (22 nm). As análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

4.2.9 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos de um equipamento PHI 5700, da marca Physical Electronics Spectrometer, com radiação Mg K α (potência de 300 W, voltagem de 15 kV, energia de ligação de 1263,6 eV) como fonte de excitação. Os espectros de alta resolução

foram registrados em um ângulo de separação de 45°, por um analisador hemisférico concêntrico. Tal analisador encontrava-se operando no modo de energia de passe constante a 29,35 eV e utilizando uma área de análise de 720 micrômetros. Sob estas condições, o sinal de ouro $4f_{7/2}$ foi registrado com largura à meia altura de 1,16 eV em uma energia de ligação de 84 eV. A escala de energia do espectrômetro foi calibrada por sinais de Cu $2p_{3/2}$, Ag $3d_{5/2}$ e Au $4f_{7/2}$ a 932,7, 368,3 e 84 eV, respectivamente. Após calibração do equipamento, uma pequena quantidade de amostra, em pó, foi dispersa em um porta-amostra para a análise. As análises foram realizadas na Universidade de Málaga.

4.3 Avaliação catalítica na reforma seca do metano

Os testes catalíticos foram conduzidos a pressão atmosférica, em um reator tubular de leito fixo de quartzo. Inicialmente, cerca de 100 mg de catalisador foi introduzido no reator, e reduzido sob fluxo de H_2 ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), a 650 °C, com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, durante 1 hora. Após a etapa de ativação do catalisador, a reação foi conduzida a 600 °C, sob fluxo de N_2 puro, durante 5 horas, com razão molar $CH_4:CO_2:N_2$ de 1:1:0,2 e fluxos de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ tanto para metano quanto para CO_2 . A temperatura do reator foi monitorada através de um termopar introduzido próximo ao leito catalítico. Os produtos da reação foram analisados *in situ* por cromatografia gasosa em um cromatógrafo CP-3800 Varian com colunas em paralelo, preenchidas com Porapak N e Peneira Molecular 13X, e equipadas com dois TCDs na saída. Os testes catalíticos foram realizados no Instituto de Química de São Paulo – São Carlos.



Figura 6. Sistema reacional da reforma seca do metano. (1) Entrada de gases, (2) reator, (3) forno, (4) saída de gases, (5) trap e (6) controladores de temperatura.

Os cálculos da conversão de metano e CO_2 , e da seletividade no meio reacional foram obtidos através das equações (III), (IV) e (V), respectivamente.

$$\text{Conversão de } \text{CO}_2 \text{ (\%mol)} = \frac{(\% \text{mol } \text{CO}_2)_{\text{inicial}} - (\% \text{mol } \text{CO}_2)_{\text{final}}}{(\% \text{mol } \text{CO}_2)_{\text{inicial}}} \cdot 100\% \quad (\text{iii})$$

$$\text{Conversão de } \text{CH}_4 \text{ (\%mol)} = \frac{(\% \text{mol } \text{CH}_4)_{\text{inicial}} - (\% \text{mol } \text{CH}_4)_{\text{final}}}{(\% \text{mol } \text{CH}_4)_{\text{inicial}}} \cdot 100\% \quad (\text{iv})$$

$$\text{Seletividade ao produto } i = \frac{\text{Quantidade produzida do produto } i}{\text{Somatório da quantidade de todos os produtos}} \cdot 100\% \quad (\text{v})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos sólidos frescos e usados na reação da reforma seca do metano

5.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos modificados são mostrados nas Figuras 7-9. A distância interparedes do NaTNT é de aproximadamente 0,92 nm, o qual é atribuído ao plano cristalino (200) dos titanatos, apresentando diâmetro externo de aproximadamente 10,7 nm, de acordo com a literatura (VIANA, 2011; SANTOS, 2013). Podem ser formados nanotubos compostos de multicamadas (4-5 camadas), com comprimentos variando entre 20-50 nm (ZHAO, 2016).

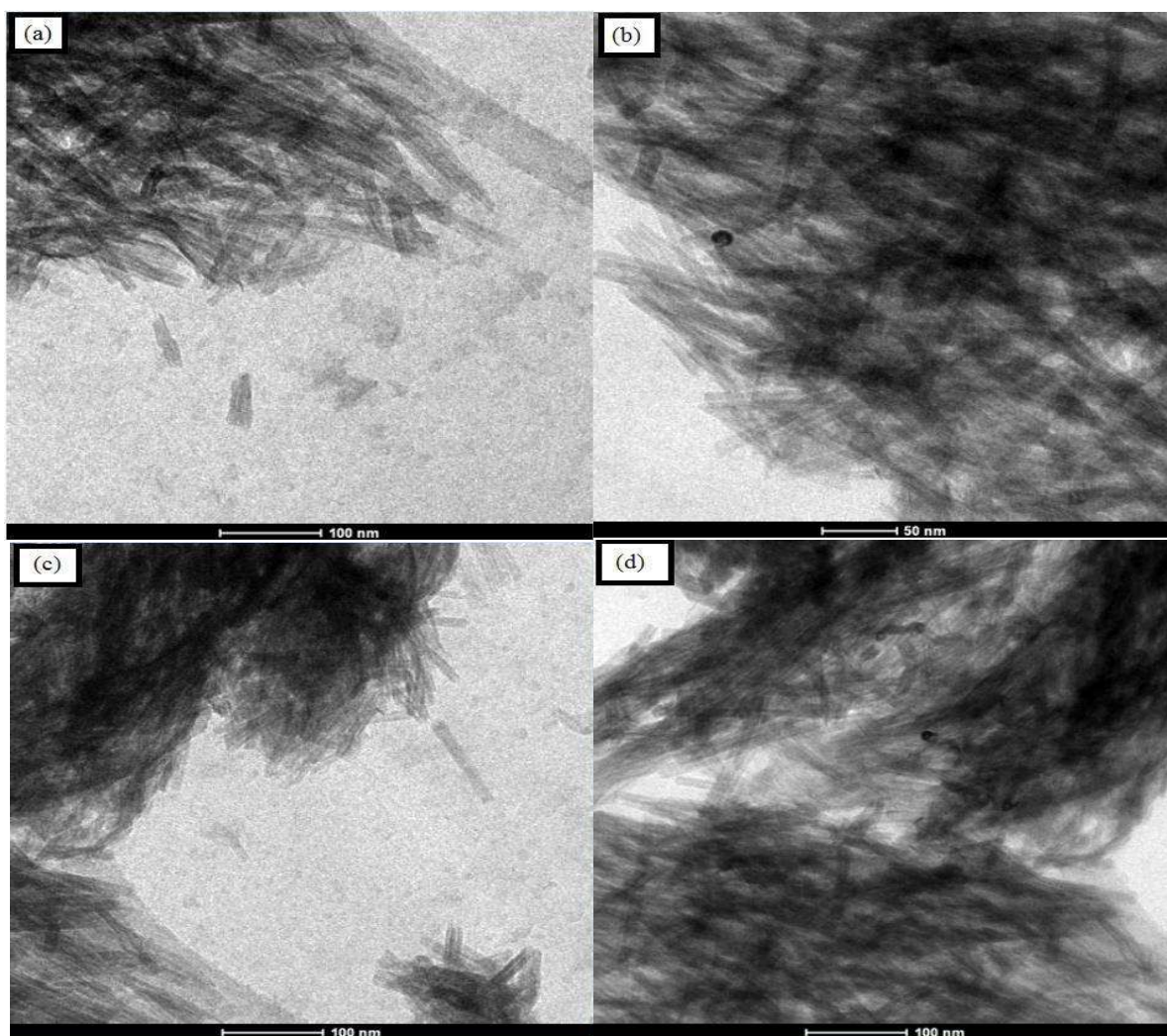


Figura 7. Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido CoTNT.

Após modificação por metais, as micrografias mostram que os materiais são formados exclusivamente de filamentos, indicando a completa conversão da fase TiO_2 (anatase) (LORENÇON, 2014; SANTOS, 2013). As micrografias do sólido CoTNT são apresentadas na Figura 7. De modo similar ao NaTNT, os nanotubos de titanatos contendo cobalto mostraram morfologia tubular, com paredes do tipo *scroll* e distribuição homogênea de diâmetro dos tubos.

As imagens de TEM também revelaram diâmetros externos de 11,4 nm para CoTNT, o que sugere a formação de tubos em 72 horas de síntese; períodos prolongados de síntese podem favorecer a abertura dos tubos. A distância interparedes é de aproximadamente 0,89 nm, a qual pode ser indexada ao plano (200) (SANTOS, 2013); tal fato foi confirmado através de análises de raios-X. O processo de troca iônica não resultou na formação de óxido de cobalto, sugerindo que tal espécie encontra-se homogêneamente dispersa na estrutura. As imagens de NiTNT e PtTNT são mostradas nas Figuras 8 e 9. A amostra PtTNT (Figura 9) apresentou morfologia tubular independentemente da inserção de nanopartículas de Pt; estas últimas espécies podem ser identificadas na imagem com a marcação vermelha. De acordo com a literatura, nanopartículas de PtO_x apresentam diâmetros entre 1 e 3 nm (WU, 2011; CARVALHO, 2014). Desta forma, as nanopartículas identificadas nas micrografias de PtTNT (Figura 9a), com diâmetro médio de 1,90 nm, podem ser atribuídas à presença de espécies de platina impregnadas nos nanotubos na forma de PtO_x , indicando a ocorrência de dispersão homogênea ao longo da superfície dos tubos. O sólido NiTNT (Figura 8) mostrou estrutura tubular, apresentando características morfológicas bastante similares às dos nanotubos contendo cobalto. Não há evidência de óxido de níquel na estrutura, o que sugere a formação da fase NiTi_3O_7 , após a troca iônica dos íons Na^+ por íons Ni^{2+} .

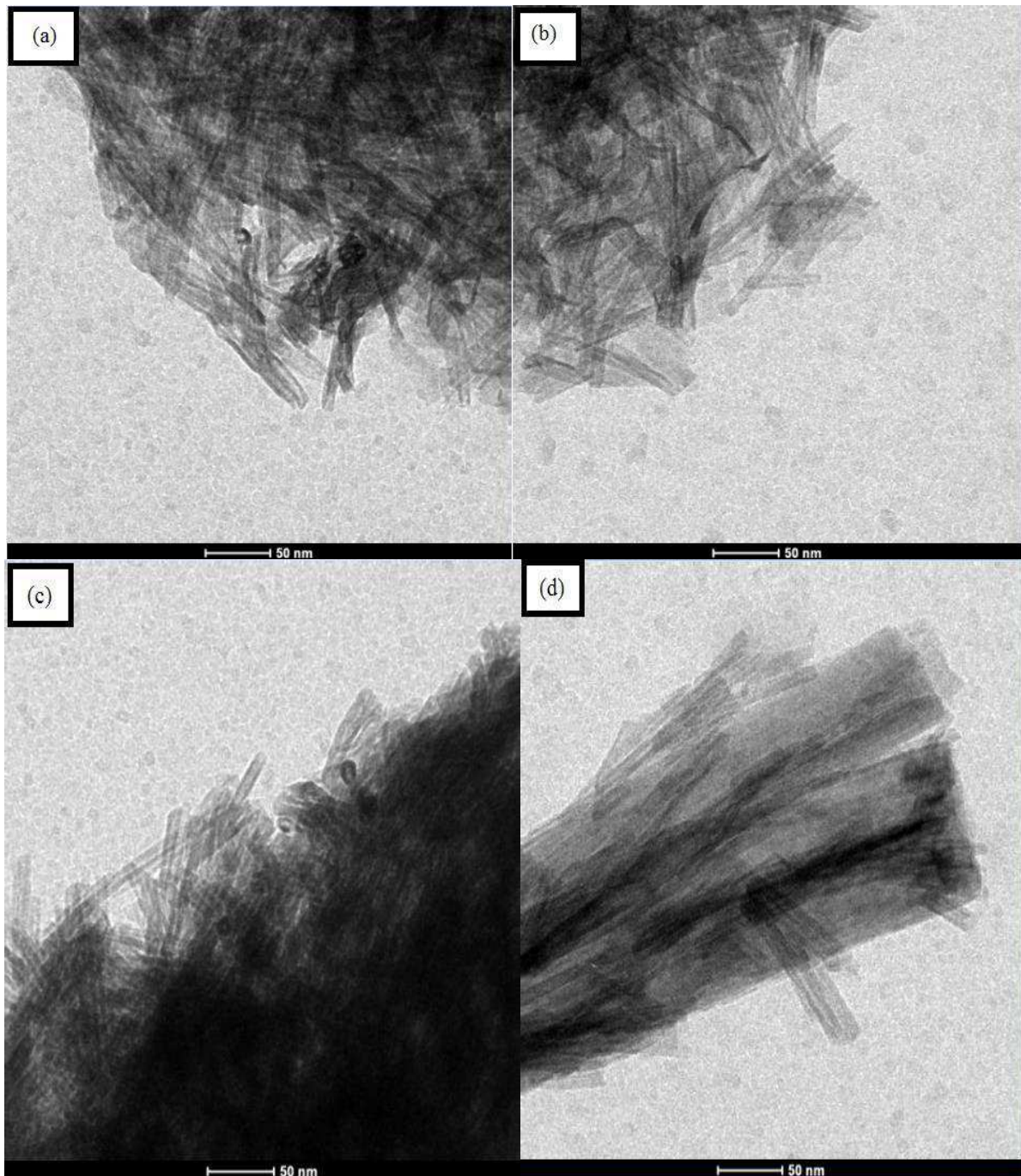


Figura 8. Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido NiTNT.

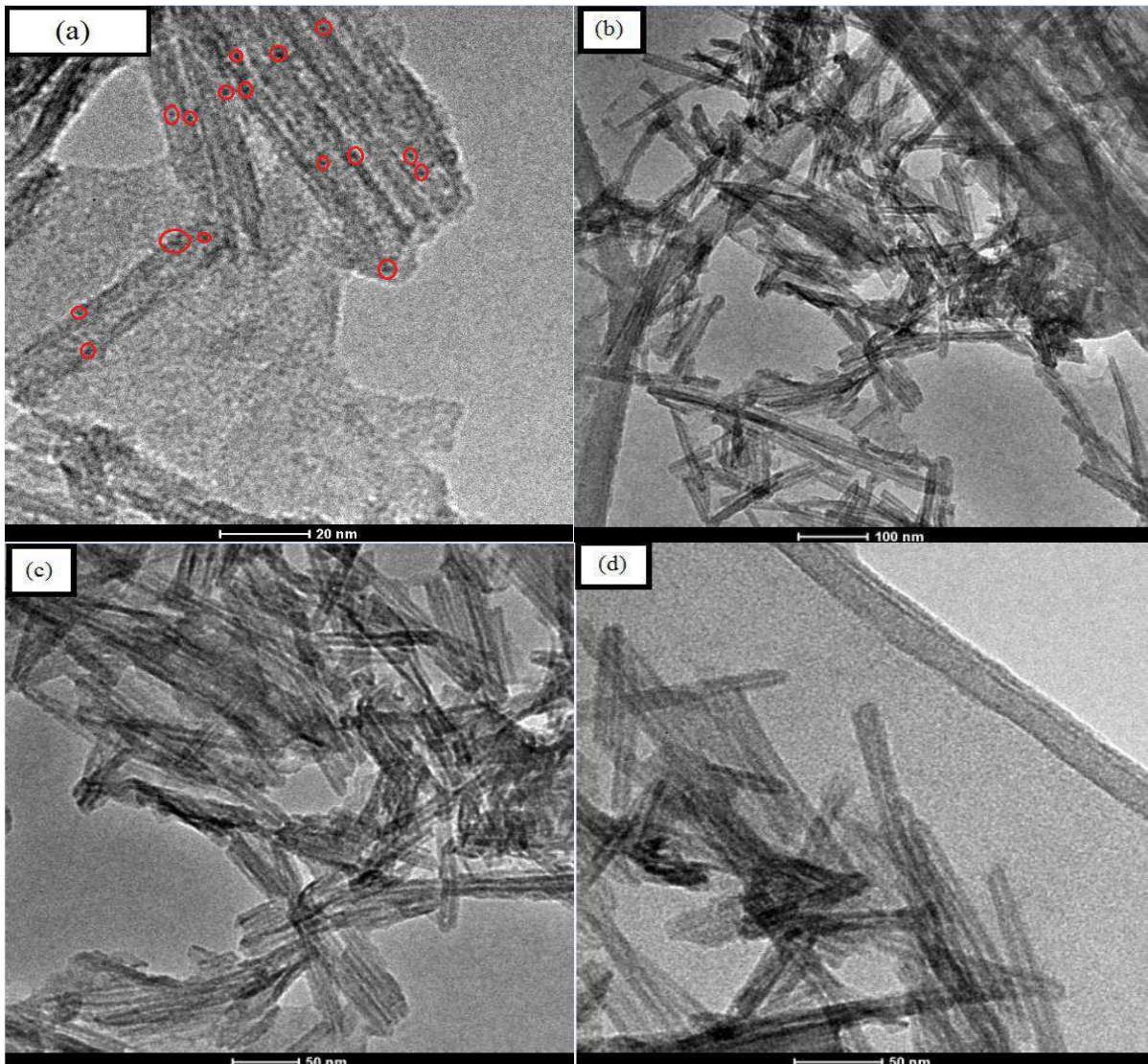


Figura 9. Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido Pt/TNT.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A composição química dos nanotubos contendo metais (Co, Ni e Pt) foi estudada através de espectros de dispersão de raios-X (EDS) para as amostras frescas e usadas na DRM (Figuras 10 e 11). Os espectros identificam Co, Ni ou Pt na estrutura tubular.

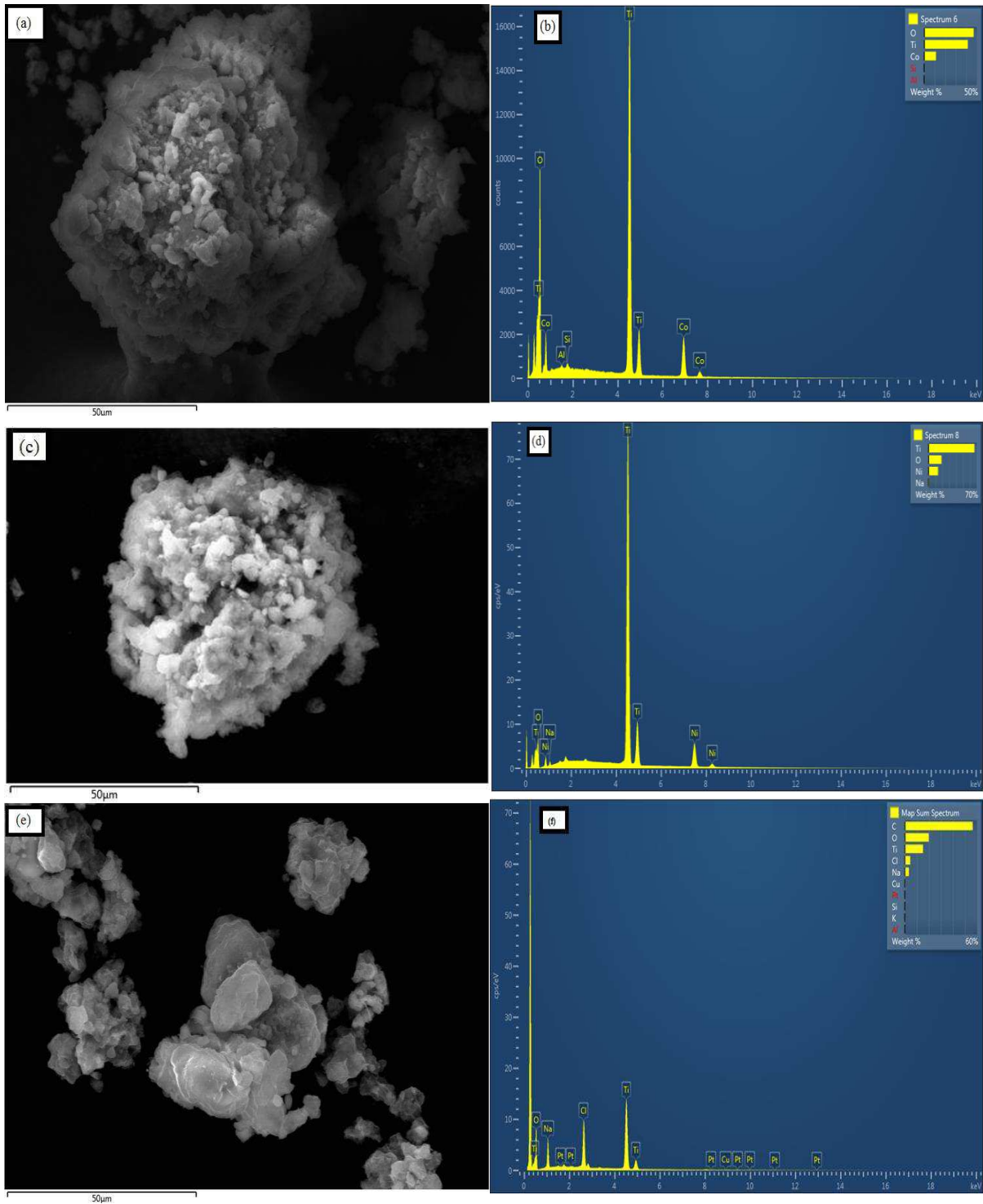


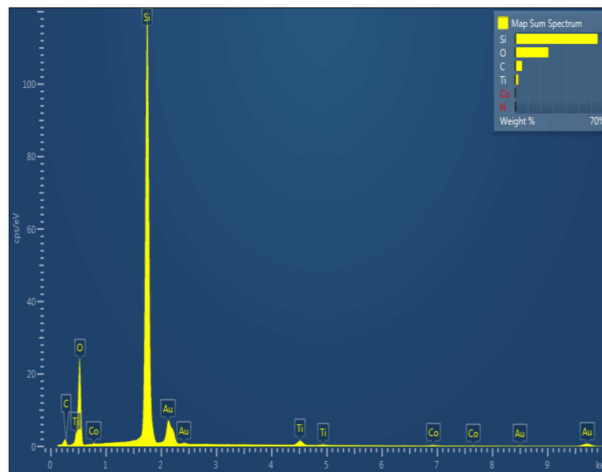
Figura 10. Micrografias eletrônicas de varredura: (a) CoTNT, (c) NiTNT e (e) PtTNT. Espectros EDS: (b) CoTNT, (d) NiTNT e (f) PtTNT.

Alguns elementos que não compõem os nanotubos, após a troca iônica, tais como C, Al, Cu e Si foram também identificados, concomitantemente com aqueles íons trocados. Esses elementos podem estar relacionados à composição do porta-amostra do equipamento à base de alumínio. A presença de íons Na^+ é sugerida nas amostras NiTNT e PtTNT, como resultado do sódio estrutural presente na superfície dos nanotubos. Não foi observada a presença de sódio no sólido CoTNT, indicando que, durante a troca iônica, o sódio residual presente na superfície foi substituído por cobalto. Teoricamente, a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, apresenta razão Na/Ti igual a 0,67, indicando a formação de tubos sódicos, sem quaisquer modificações com metais (SANTOS, 2013). A amostra PtTNT apresentou razão Na/Ti de 0,80 (Tabela 2); tal valor superior a 0,67 poderia estar associado à dispersão de PtO_x sobre as paredes de TiO_6 , durante a impregnação (CAMPOS, 2015). Para o sólido NiTNT, a razão Na/Ti de 0,03 indica que, diferente do sólido CoTNT, não houve completa troca iônica de íons Ni^{2+} por Na^+ na superfície dos nanotubos.

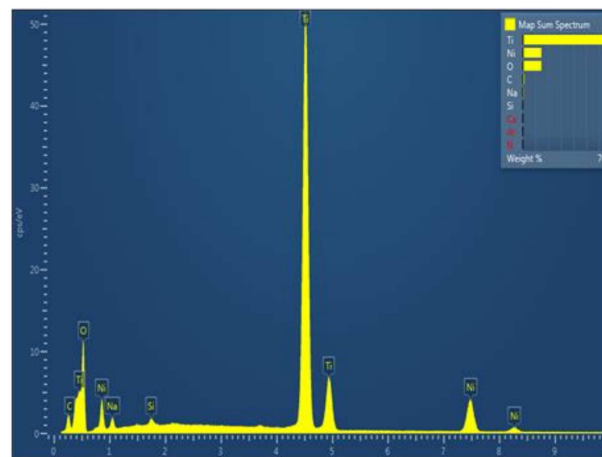
Teoricamente, as fases CoTi_3O_7 e NiTi_3O_7 , apresentam razão M/Ti de aproximadamente 0,33 (SANTOS, 2013). O valor apresentado para a amostra CoTNT foi de 0,22, o que indica um decréscimo da quantidade de Co com relação ao valor teórico. Tal comportamento pode estar relacionado à ocorrência de lixiviação das espécies de cobalto presentes na superfície dos nanotubos, durante o processo de lavagem (SANTOS, 2013). O mesmo comportamento foi observado para o sólido NiTNT, entretanto, a razão Ni/Ti foi menor que aquela de CoTNT, indicando uma quantidade menor de íons Ni^{2+} inseridos na estrutura, associada a presença de sódio residual. A quantidade de Pt (0,17% p/p) encontra-se abaixo do teor teórico adicionado aos nanotubos, indicando que parte das espécies de platina podem estar dispersas na região interna dos tubos.

Tabela 2. Razões Na/Ti e M/Ti (M = Co e Ni) obtidos por EDS para os nanotubos de titanatos modificados.

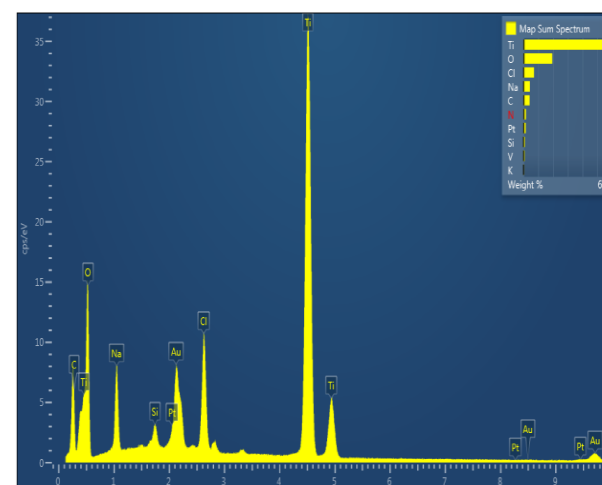
Amostras	Frescas (%)			Usadas (%)		
	Na/Ti	M/Ti*	Pt	Na/Ti	M/Ti*	Pt
CoTNT	0,00	0,22	-	0,00	0,40	-
NiTNT	0,03	0,17	-	0,02	0,23	-
PtTNT	0,80	-	0,17	0,05	-	1,64



(a)



(b)



(c)

Figura 11. Espectros EDS dos sólidos usados: (a) CoTNT, (b) NiTNT e (c) PtTNT.

Os sólidos também foram caracterizados por MEV-EDS após a reação da reforma seca do metano, conforme observado na Tabela 2 e Figura 11. Para CoTNT, observa-se um pico intenso de Si que está associado aos resíduos de lâ de vidro usada para empacotar o reator. Além disso, nota-se que a razão Na/Ti é zero, sugerindo que após a reação não foi possível detectar qualquer espécie de sódio (NaO_x) exposta na superfície; tal fato corrobora com aquele previamente observado para as amostras frescas (baixo teor de sódio residual). A razão Co/Ti aumentou, quando comparado com a razão da amostra fresca (0,22), indicando que a formação de depósitos carbonáceos na superfície do material pode estar disposto sobre as fases de TiO_2 anatase, TiO_2 rutilo e CoTiO_3 formadas *in situ*. Isto foi posteriormente confirmado através de DRX, XPS e espectroscopia Raman. O mesmo comportamento pode ser observado para o sólido NiTNT, com aumento da razão Ni/Ti para 0,23, através da deposição de coque nas fases supracitadas, incluindo a formação de NiTiO_3 .

Para NiTNT, nota-se que a razão Na/Ti decresceu provavelmente devido à formação de coque sobre as espécies de sódio, o que influencia no decréscimo de área superficial, conforme apresentado nos resultados posteriores de propriedades texturais; enquanto que para PtTNT a razão decresceu, consideravelmente, devido à livre exposição superficial de sítios de platina compostos por Pt^0 ou PtO_x dispersos sobre os titanatos, de acordo com os resultados de XPS apresentados posteriormente. Além disso, esse fenômeno pode também explicar o aumento no teor de platina para 1,64%.

5.1.3. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos NaTNTs (Figura 12) mostraram picos largos, e em alguns casos sobrepostos, atribuindo-se esse fenômeno ao efeito da curvatura nos planos atômicos, devido à morfologia tubular (FERREIRA, 2006). As reflexões em $9,9$ (200), $24,3$ (110), $28,7$ (211), $38,6$ (312) e $48,3^\circ$ (020) (ICDD 70-9440) sugerem uma estrutura típica de titanato contendo sódio; isto é característico da formação da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, com estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial $\text{P}2_1/\text{m}$ (SANTONS, 2013; FERREIRA, 2006; TSAI, 2005). O pico em aproximadamente $9,9^\circ$ (plano 200) está relacionado à distância interparedes, correspondente a cerca de 0,89 nm, para NaTNT. O difratograma de NaTNT difere do difratograma de seu precursor, o dióxido de titânio (TiO_2 , na fase anatase) (TSAI, 2005), devido à mudança de fase. Tal fato foi observado através do seu difratograma, com o surgimento dos picos em $2\theta = 9,9$ (200) e $28,7^\circ$ (211).

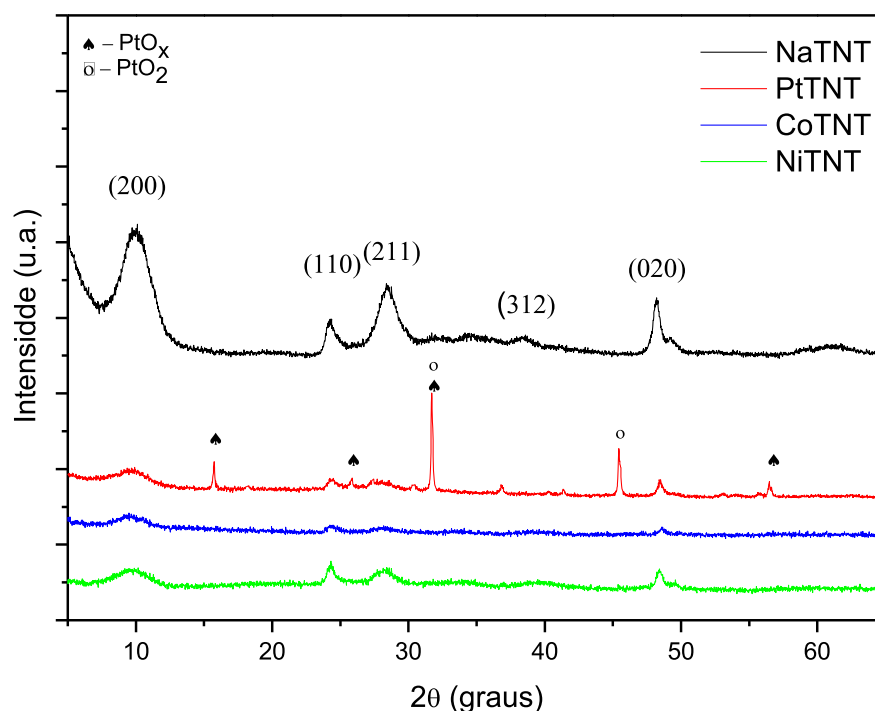


Figura 12. Difratomogramas de raios-X dos nanotubos sódicos e modificados com Co, Ni e Pt.

Diferente dos nanotubos de titanatos protonados (HTNTs), os nanotubos sódicos não apresentam prótons (H^+) na região interparedes e superfície, indicando a ausência de sítios ácidos de Brønsted (LI, 2015). Entretanto, NaTNT apresenta importante característica de troca iônica, favorecendo a inserção dos metais Co e Ni.

Os sólidos CoTNT e NiTNT mostraram reflexões em 10° (200), $24,3^\circ$ (110), $28,7^\circ$ (211), $38,6^\circ$ (312) e $48,3^\circ$ (020), que são características da formação da $Na_2Ti_3O_7$ para nanotubos puros (FERREIRA, 2006; TSAI, 2005). Algumas reflexões de baixa intensidade, em $2\theta = 34^\circ$ (301) e 40° (501), são oriundas da inserção de Co^{2+} e Ni^{2+} na estrutura dos nanotubos, respectivamente (JR, 2009). Especificamente, o difratograma do sólido NiTNT não apresentou picos relativos ao níquel metálico, $Ni(OH)_2$ ou NiO . Nota-se que o pico em $9,9^\circ$ do TNT foi deslocado para 10° , com a inserção de Ni^{2+} e Co^{2+} na estrutura do sólido, indicando que o espaçamento interparedes foi contraído. Atribui-se tal fato ao menor raio iônico dos íons metálicos inseridos (70 pm) em comparação ao raio iônico de Na^+ (102 pm), sugerindo parcial troca iônica (DING, 2006; JANG, 2009).

Nota-se que os mesmos picos observados em NaTNT, os quais estão associados à fase $Na_2Ti_3O_7$, encontram-se presentes em PtTNT. Entretanto, outros picos são observados em $2\theta=15,7^\circ$ (011), $25,8^\circ$ (022), $31,7^\circ$ (100) e $56,5^\circ$ (110), que são atribuídos às espécies de platina na forma de PtO_x (MCBRIDE, 1991). Os picos em $31,7^\circ$ (111) e $45,5^\circ$ (200) podem ser

indexados à fase cristalina PtO_2 , com estrutura do tipo CdI_2 (grupo espacial D_{3d}^3 com $Z=1$) ou associados à picos sobrepostos de espécies de platina contendo cloro. O pico em $2\theta=41,4^\circ$ está indexado ao plano (110) da fase PtO , com estrutura tetragonal (grupo espacial $P4_2/mmc$, com $Z=2$), de acordo com a referência ICDD 00-043-1100. Observa-se que quando Pt é impregnada na superfície acessível do sólido NaTNT, pode ocorrer a segregação de espécies de platina, através da produção das nanopartículas. Devido ao largo raio iônico da platina, tal como 80 pm para Pt^{4+} e 77 pm para Pt^{2+} , a aglomeração destas entidades é mais adequada que a sua incorporação nas lamelas de NaTNT.

Após a reação de reforma seca do metano, os sólidos usados CoTNT, NiTNT e PtTNT foram analisados por DRX, de acordo com a Figura 13. Identificou-se a fase TiO_2 (anatase), com estrutura tetragonal, através dos picos localizados em $2\theta = 25,4, 37, 37,8, 48,1, 54, 55,1$ e $62,8^\circ$, indexados, respectivamente, aos planos (101), (103), (004), (200), (105), (211) e (204) (JCPDS 21-1272, grupo espacial $I4_1/amd$) para todos os catalisadores. Além disso, a fase TiO_2 (rutilo) é produzida, através da mudança de fase de TiO_2 (anatase) durante ativação do catalisador, em elevada temperatura. Isto foi confirmado posteriormente através dos experimentos de TPR. Os picos referentes à formação do rutilo tetragonal (grupo espacial $P4_2/mnm$) são identificados em $2\theta = 27,5, 36,2, 41,3, 44,7$ e $56,8^\circ$, indexados aos planos (110), (101), (111), (210) e (220) (JCPDS 21-1276).

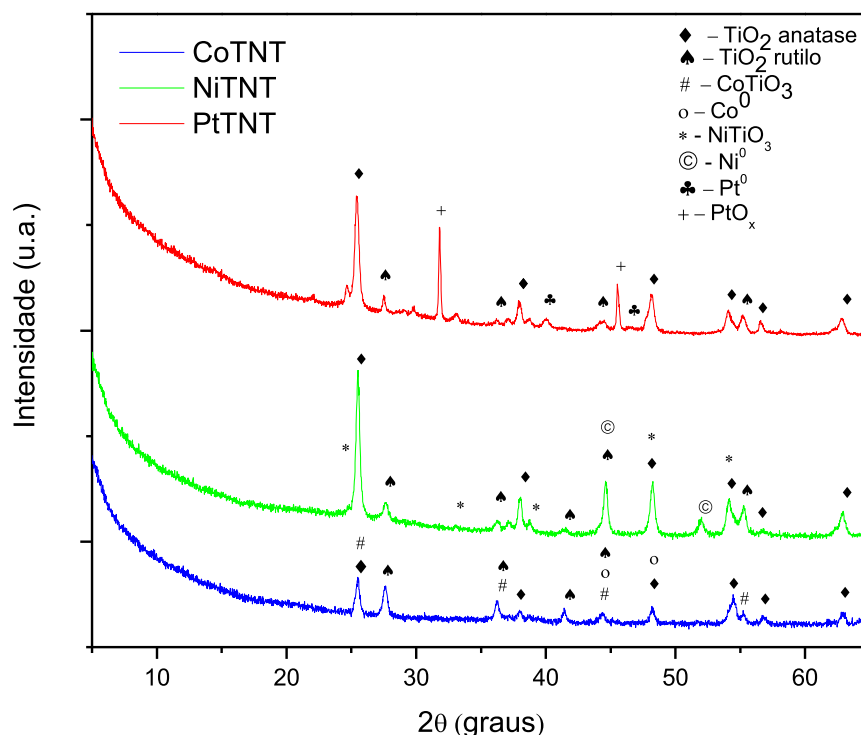


Figura 13. Difractogramas de raios-X dos nanotubos de titanatos usados na reação da reforma seca do metano.

Ambas as fases de TiO_2 possuem uma estrutura tetragonal formadas por octaedros de TiO_6 , entretanto elas se diferem no arranjo atômico, com relação à posição de montagem das cadeias (Figura 14). A fase anatase (ccp) é metaestável e possui as quatro bordas de cada octaedro TiO_6 , formadas por ligações O-O, compartilhadas com os outros octaedros; enquanto que a fase rutilo (hcp) é termodinamicamente estável e apresenta o compartilhamento de apenas duas bordas compostas por oxigênio com os demais octaedros (ZHANG, 2015).

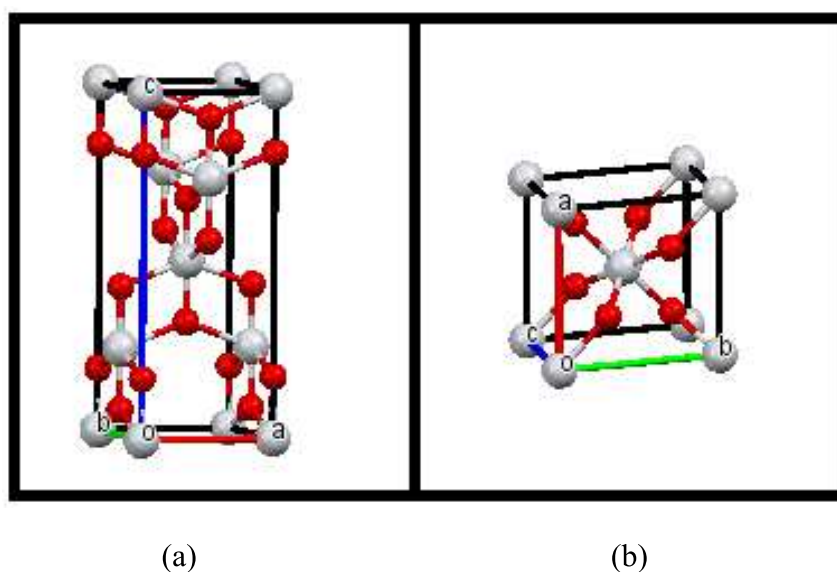


Figura 14. Estrutura cristalina das fases (a) TiO_2 anatase e (b) TiO_2 rutilo.

O sólido CoTNT usado na reação apresenta picos associados a fase ilmenita (CoTiO_3 , estrutura ABO_3) em $2\theta = 25,7$ (012), $36,4$ (110), $44,2$ (202) e $55,3^\circ$ (211) (grupo espacial $R3c$, JCPDS 77-1373) (ZHANG, 2014). O mecanismo de formação da estrutura ilmenita, a partir de nanotubos de titanatos como sintetizados, pode ser explicado baseando-se no fato que a reação no estado sólido pode ocorrer entre Ti e espécies metálicas M^{2+} , resultando na produção de partículas de MTiO_3 . Os picos esperados de cobalto metálico com estrutura cúbica foram detectados em $2\theta = 44,3^\circ$ (111); adicionalmente, a estrutura cristalina hexagonal de Co^0 hexagonal é sugerida através do pico em $48,2^\circ$ (101). Além disso, o tamanho da partícula, calculada pela equação de Scherrer (Equação II), para a fase CoTiO_3 em $2\theta = 25,7^\circ$ é de 20 nm. Sugere-se que durante a reforma seca do metano, o sólido CoTNT foi submetido ao processo de redução-carburização-redução das espécies, a fim de produzir a fase ilmenita supracitada. O metal reduzido deve estar interagindo fracamente com o suporte CoTiO_3 , na forma de $\text{Co}^0/\text{CoTiO}_3$ ou como Co^0/TiO_2 , o qual é confirmado posteriormente através de Raman e XPS. Adicionalmente, o pico em $2\theta = 25,7^\circ$ (002) corresponde

exatamente com o pico característico de carbono grafitico, que é mais tarde evidenciado através de espectroscopia Raman.

Além dos picos associados ao TiO_2 em ambas as fases de anatase e rutilo, o catalisador NiTNT usado exibiu picos de difração em $2\theta = 24,7, 33,4, 38,8, 54,1^\circ$, indexados aos planos cristalinos (110) (211) (221) (321), os quais correspondem a fase romboédrica NiTiO_3 (grupo espacial R3c, JCPDS 33-0960). Como descrito na literatura, a forte interação entre Ni e Ti facilita a formação da fase ilmenita NiTiO_3 (WU, 2010). O tamanho médio do cristal de NiTiO_3 é de aproximadamente 18 nm. Adicionalmente, observaram-se picos associados ao níquel metálico, com estrutura cúbica, em $2\theta = 44,6$ (111) e 52° (200) (grupo espacial Fm-3m, JCPDS 04-0850). As intensidades dos picos são pouco intensas, em razão de que espécies de níquel metálico devem estar dispersas homogeneamente sobre a superfície do sólido. Outro fato é que o pico relacionado ao carbono grafitico, em $2\theta = 25,9^\circ$ (002), pode estar sobreposto ao pico (101) da fase TiO_2 anatase, dificultando a detecção da primeira espécie pelo fato de ser largo e possuir baixa intensidade. A formação de carbono grafitico, assim como carbono amorfo foi confirmada através das análises de Raman e XPS, posteriormente.

O sólido PtTNT usado na reforma seca do metano apresenta picos de TiO_2 anatase em $2\theta = 25,4$ (101), 37 (103), 37,8 (004), 48,1 (200), 54 (105), 55,1 (211) e $62,8^\circ$ (204) e TiO_2 rutilo em $2\theta = 27,5$ (110), 36,2 (101), 44,7 (210) e $56,8^\circ$ (220). De acordo com a literatura (ZHANG, 2014), picos da ilmenita TiO_3 são observado em $2\theta = 24,7$ (012), 33,1 (104), 35,6 (110) e $49,5$ (024), os quais devem estar provavelmente sobrepostos aos picos das fases de TiO_2 supracitadas. Adicionalmente, alguns picos em $2\theta = 31,9$ (200) e $45,6^\circ$ (220) estão associados à presença de espécies de PtO_x , com estrutura cúbica, enquanto que os picos em $2\theta = 40$ (111) e $46,5^\circ$ (200) indicam a presença de platina metálica (ARAUJO, 2008; MCBRIDE, 1991); isto sugere que parte da platina reduzida durante a ativação foi oxidada para a forma de PtO_x , durante a reação da reforma seca do metano. O tamanho da partícula, calculado a partir da equação de Scherrer, é de aproximadamente 26 nm, sendo o maior valor encontrado, quando comparado aos outros materiais. Isto confirma que a sinterização e/ou segregação de espécies de PtO_x ocorreram após a reação.

5.1.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos sólidos NaTNT, CoTNT, NiTNT e PtTNT como sintetizados são mostrados na Figura 15. Os modos vibracionais da anatase em 144 (E_g), 397 (B_{1g}), 516 (A_{1g}) e 640 (E_g) cm^{-1} não foram observados nos espectros (OHSAKA, 1978), indicando a completa transformação de anatase em nanotubos de titanato, corroborando com os resultados de DRX.

A estrutura do sólido fresco NaTNT é lamelar, com duas fórmulas por célula unitária ($Z=2$) pertencendo ao grupo espacial $P2_1/m$ (C_{2h}^2) (SANTOS, 2013). Os modos em 161 (E_{1g}) e 194 cm^{-1} (E_g) são atribuídos às flexões Na...O-Ti. Sequencialmente, os modos em aproximadamente 280 (A_g), 450 (B_{1g}) e 662 cm^{-1} (A_{1g}) são atribuídos ao estiramento Ti-O-Ti na estrutura octaédrica TiO_6 , enquanto que a banda em 907 cm^{-1} (B_{2g}) representa a vibração de estiramento da curta ligação Ti-O, em unidades distorcidas de TiO_6 (VIANA, 2009; HONGWEI, 2010; KASUGA, 1999; SU, 2000).

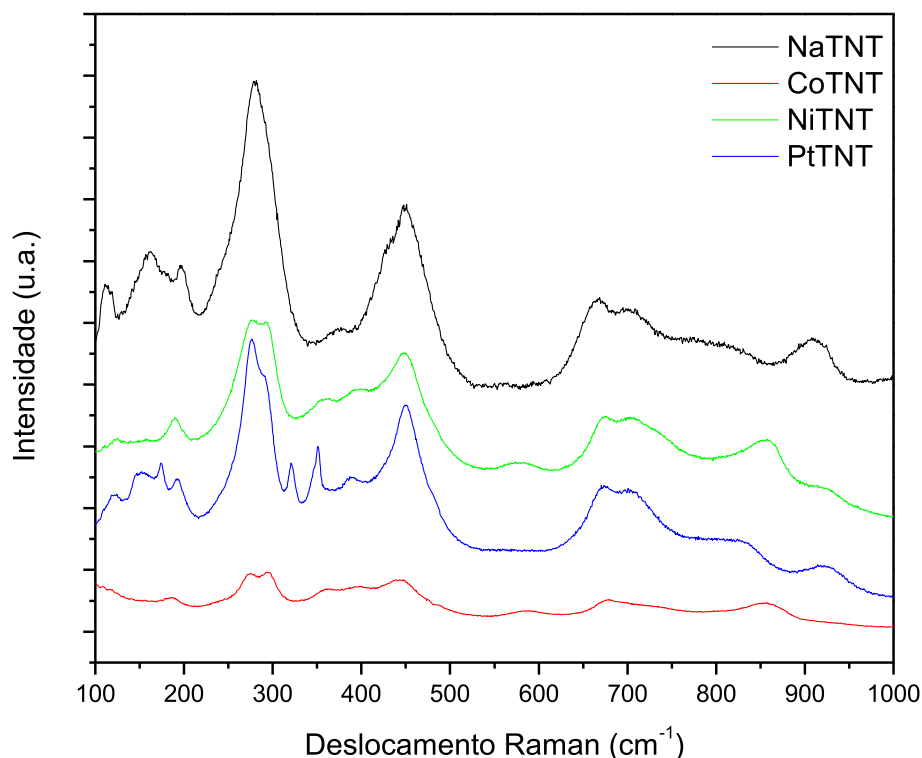


Figura 15. Espectros Raman dos nanotubos sódicos e modificados frescos, contendo Co, Ni e Pt.

Os espectros dos nanotubos submetidos à troca iônica por Co e Ni, ou impregnação por Pt são similares àquele apresentado pelo sólido fresco NaTNT. Sobre o

sólido CoTNT, os modos originados em 295 e 857 cm^{-1} indicam a inserção de Co dentro da estrutura dos nanotubos de titanatos e evidenciam os estiramentos Co-O de óxido de cobalto, em estrutura monoclinica (SANTOS, 2013; HUANG, 2007). Nota-se que os modos 276, 450 e 662 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento Ti-O-Ti são mais largos, quando comparados aos modos do sólido NaTNT, sugerindo que a inserção de metal em CoTNT, NiTNT e PtTNT, alterou a estrutura cristalina tornando-a mais desordenada (HUANG, 2007). O sólido NiTNT apresentou modos em 295 e 840 cm^{-1} correspondentes às vibrações Ni-Ti a partir dos íons Ni^{2+} inseridos na estrutura dos nanotubos; enquanto que o sólido PtTNT exibiu modos em 320 e 350 cm^{-1} , os quais representam a forte interação das nanopartículas de Pt com as paredes de TiO_6 dos nanotubos, de modo a formar espécies de platina oxidada (PtO_x) ou complexos de platina clorados ($[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_{6-x}]^{-2}$) dispostos na superfície. (WEBER, 2000; CAMPOS, 2015). Observa-se que o modo associado à curta ligação Ti-O em 907 cm^{-1} , para NiTNT e PtTNT, foi deslocado para cerca de 924 cm^{-1} ; tal fato sugere que a incorporação de Ni^{2+} e/ou espécies de platina na estrutura contraíram as paredes dos tubos formadas por octaedros de TiO_6 , em concordância com os difratogramas de DRX.

Uma característica peculiar de PtTNT é que o modo E_{1g} é menos intenso e mais largo no sólido impregnado, em comparação aos sólidos NiTNT e CoTNT, de modo a juntar-se aos modos em 276 e 450 cm^{-1} , o que pode estar associado à desordem estrutural devido à inserção da nanopartícula. Em adição, os modos 171, 320 e 350 cm^{-1} estão relacionados às vibrações de estiramento Pt-O, correspondendo à estrutura oxidada (PtO_x) ou à estrutura hidratada ($\text{Pt}(\text{OH})_2$) de espécies de platina (JOHNSTONE, 2014, MCBRIDE, 1991). A literatura descreve que modos associados às vibrações Pt-Cl podem ocorrer nas regiões supracitadas; porém, em energias mais baixas que de vibrações Pt-O, e em faixa espectral de 400-700 cm^{-1} (JANG, 2009), sugerindo, desse modo, a presença de espécies de platina cloradas.

Os espectros Raman dos sólidos usados na reação da reforma seca do metano são mostrados na Figura 16. O espectro de CoTNT usado revela mudança na sua estrutura após o teste catalítico. Os modos entre 508 e 700 cm^{-1} se referem às distorções dos octaedros formados por TiO_6 , indicando uma relação proporcional entre a intensidade da banda e a sua distorção (JANG, 2009). Desta forma, a mudança da posição da banda está associada com a distância Ti-O. Adicionalmente, o modo largo em 640 cm^{-1} sugere as vibrações de estiramento de TiO_6 presentes em CoTiO_3 em concomitância com bandas menores centradas em 141, 351, 392, 512, 630 e 686 cm^{-1} ; todas essas bandas são atribuídas à estrutura ortorrômbica de CoTiO_3 , através de vibrações M-Ti-O ($M=\text{Na}^+$, Co^{2+}) (ZHANG, 2014). O

modo em 686 cm^{-1} corresponde ao modo fônon de segunda ordem da fase TiO_2 rutilo, que foi formado durante a mudança de fase, devido à distorção da rede cristalina. A presença de TiO_2 anatase em $141\text{ (E}_g\text{)}$, $392\text{ (B}_{1g}\text{)}$, $512\text{ (A}_{1g}\text{)}$, $630\text{ (E}_g\text{)}\text{ cm}^{-1}$ não pode ser descartada (XIN, 2015). Tais resultados estão em concordância com aqueles obtidos por DRX, após a reação. Nota-se a ausência de óxidos de cobalto, concordando com os resultados de DRX.

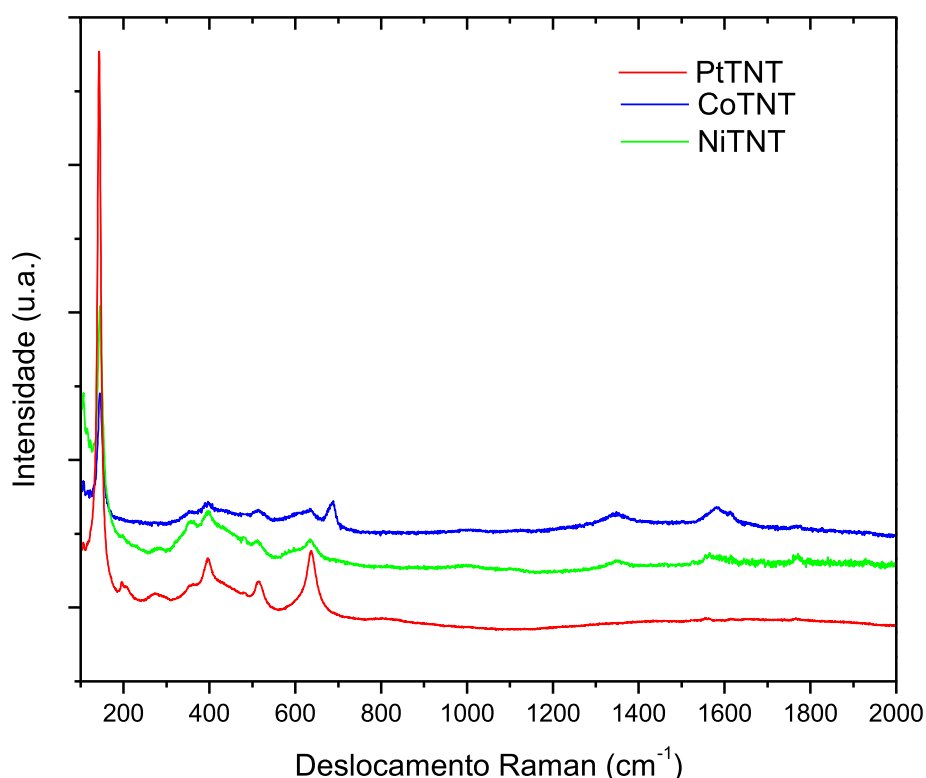


Figura 16. Espectros Raman dos nanotubos contendo Co, Ni e Pt usados na reação da reforma seca do metano.

O sólido NiTNT usado, apresenta modos em frequências mais baixas que 686 cm^{-1} , o que pode estar associado a presença da fase TiO_2 rutilo (XIN, 2015). Destaca-se que a principal característica do espectro de NiTNT é a posição dos modos, visto que o perfil é similar ao do espectro mostrado de CoTNT usado na reação. Tal característica indica também a presença da estrutura ortorrômbica do tipo ABO_3 , associada à fase NiTiO_3 , conforme discutido através de DRX. De maneira análoga, espera-se que as espécies de óxido e/ou hidróxido de níquel sejam detectados nos espectros Raman (e também por DRX); entretanto, nenhuma destas técnicas evidenciou tais fases, devido ao pequeno tamanho dos nanocristais. No caso de PtTNT usado na reação, o espectro Raman mostra modos, decorrentes das fases TiO_2 rutilo e da ilmenita, nas mesmas posições que o espectro de CoTNT. Em adição a esses modos, a elevada intensidade do sinal em 141 cm^{-1} sugere a presença de TiO_2 anatase (XIN,

2015). Apesar do fato de platina existir nos espectros EDS e ser confirmada através de DRX dos catalisadores usados, o espectro Raman não evidencia a presença de fases de óxido de platina. Um modo vibracional de PtO_2 , que pode ser facilmente reduzido em atmosfera de H_2 para formar PtO_x , pode estar sobreposto ao modo de TiO_2 anatase em aproximadamente 514 cm^{-1} (A_{1g}) (MCBRIDE, 1991). O fato de não existirem modos associados às espécies de platina oxidada pode estar relacionado também com a pequena quantidade formada dessa fase.

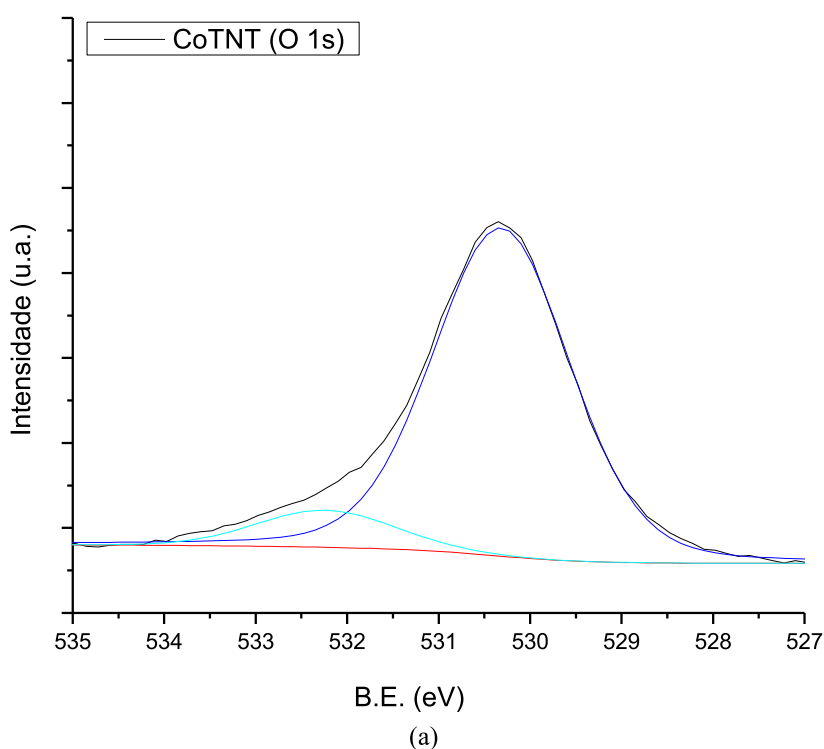
Em altas frequências, o espectro Raman do sólido CoTNT (Figura 16) descreve dois centros de bandas assimétricas em cerca de 1347 e 1590 cm^{-1} , os quais são descritos como carbono amorfo (banda D) e grafítico (banda G), respectivamente. Vários estudos na reação da reforma seca do metano mostram que as espécies de carbono encontradas na superfície dos catalisadores testados desativavam (carbono encapsulado) ou não (carbono lábil filamentos) o sólido, cujas origens desses tipos de carbono são diversas (SOUSA, 2012). Portanto, o menor desempenho de CoTNT, conforme apresentado, posteriormente, nos resultados catalíticos, deve ser explicado através da formação de coque sobre as espécies de Co^0 dispersas na superfície do sólido. Como consequência, o carbono do tipo grafite favorece um contato mais próximo entre carbono e partículas metálicas, agindo como um coletor de espécies CH_x e reduzindo o tempo de residência de espécies de carbono na superfície do metal; tal fato pode limitar o processo de desativação na superfície do catalisador. Por outro lado, NiTNT usado apresenta modos D e G, em alta frequência, os quais são característicos de deposição de carbono. Neste caso, a labilidade das espécies carbonáceas impede a desativação do sólido, apesar dos grandes depósitos de carbono, conforme observado posteriormente, em análise de CHN. Isto justifica os melhores resultados de atividade catalítica sobre NiTNT. Não se observam bandas D e G no espectro de PtTNT usado. Tal fato está relacionado com a capacidade de resistência ao coque favorecida pelas nanopartículas de platina (CARVALHO, 2014), o que justifica às notáveis conversões de metano e CO_2 , conforme apresentado posteriormente nos resultados catalíticos.

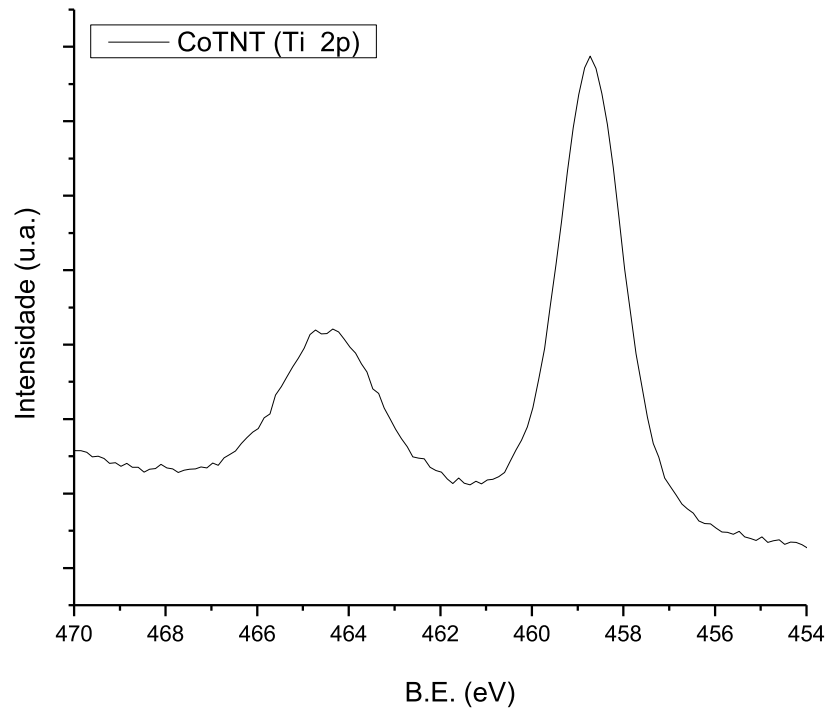
5.1.5. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X foi utilizada para determinar o estado de oxidação dos elementos, bem como a composição da superfície dos nanotubos de

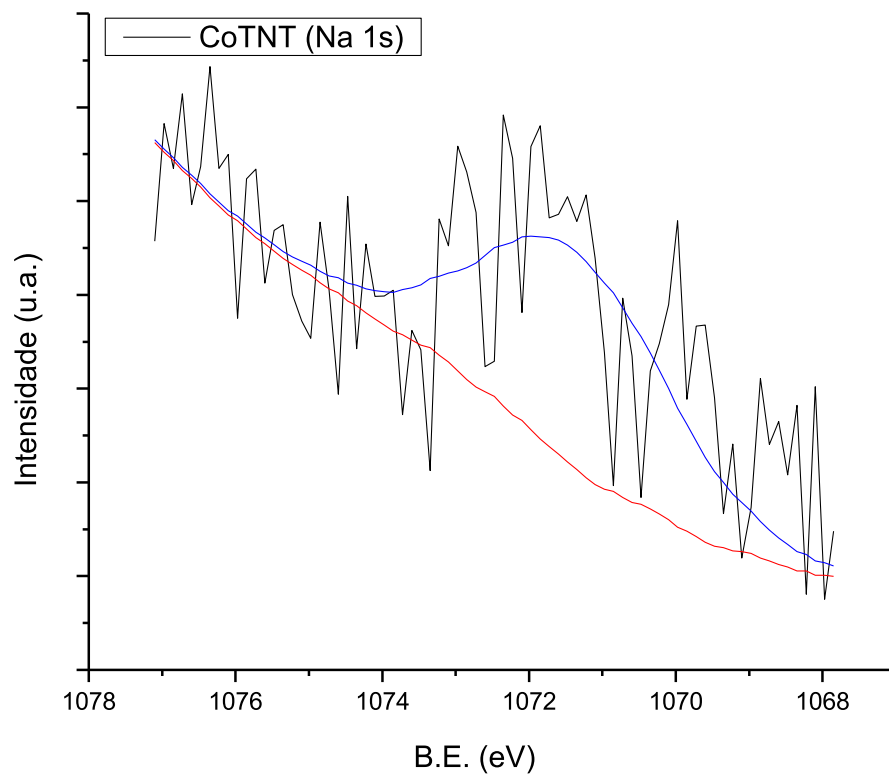
titanatos. As Figuras 17-19 apresentam os espectros de O 1s, Ti 2p, Na 1s, Cl 2p, Co 2p, Ni 2p e Pt 4f dos nanotubos de titanatos frescos contendo metal, após troca iônica e impregnação.

A Figura 17 mostra os espectros de XPS dos nanotubos de titanatos contendo cobalto (CoTNT). Para o espectro Ti 2p, nota-se que o nível de núcleo de Ti 2p^{3/2} apresenta energia de ligação de 458,7 eV, indicando que o sólido é formado por Ti no estado de oxidação de Ti⁴⁺ (WANG, 2008; MASUDA, 2002). Isto também sugere a formação das paredes compostas por Ti₃O₇²⁻, tal fato sugere que o íon Co²⁺ esteja intercalado na região interparedes, conforme sugerido por DRX e espectroscopia Raman. Adicionalmente, o nível O 1s apresenta dois picos localizados em 530,2 e 532,2 eV. O pico mais intenso, em 530,2 eV, é atribuído à presença de O²⁻ presente na estrutura das paredes dos nanotubos compostos por [TiO₆], enquanto que o segundo pico está associado aos grupos hidroxilas (-OH) adsorvidos quimicamente no sólido (WANG, 2008). O nível Co 2p (Figura 17d) apresenta picos localizados entre 781 e 803 eV. Para esse mesmo nível, os picos em 781 e 796,9 eV correspondem aos subníveis Co 2p^{3/2} e Co 2p^{1/2}, respectivamente. Outros picos em aproximadamente 787,1 e 803 estão relacionados aos satélites *shake-up*, conforme descrito na literatura (MANIVANNAN, 2003). Tais picos são atribuídos à existência de Co²⁺ de spin alto, o qual possui forte interação com as hidroxilas presentes na superfície para formação de espécies Co(OH)₂ (HUANG, 2007; JEONG, 2004).





(b)



(c)

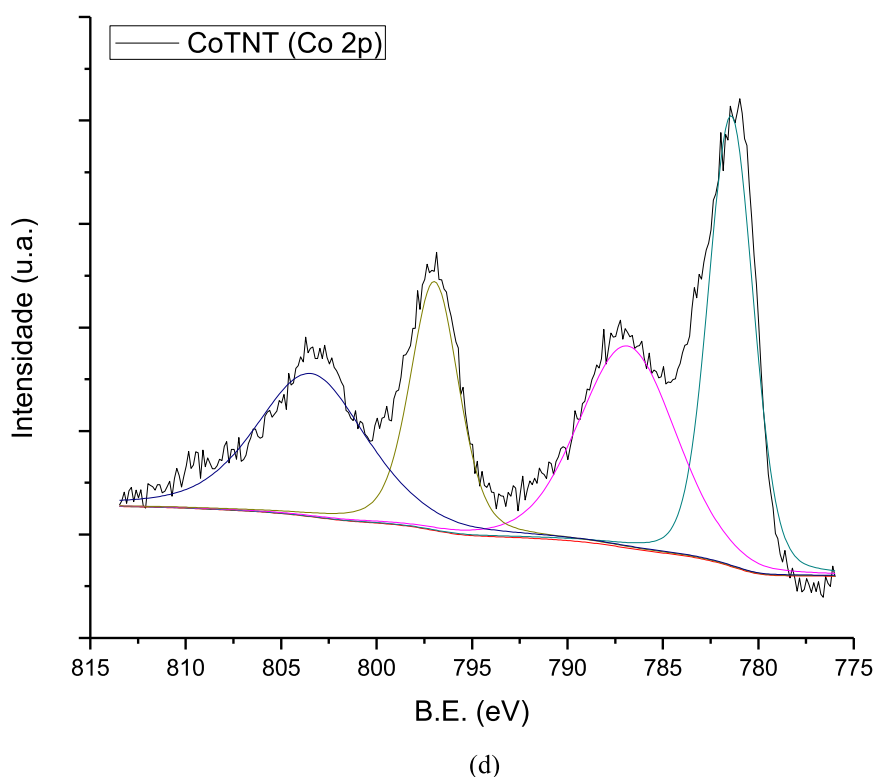
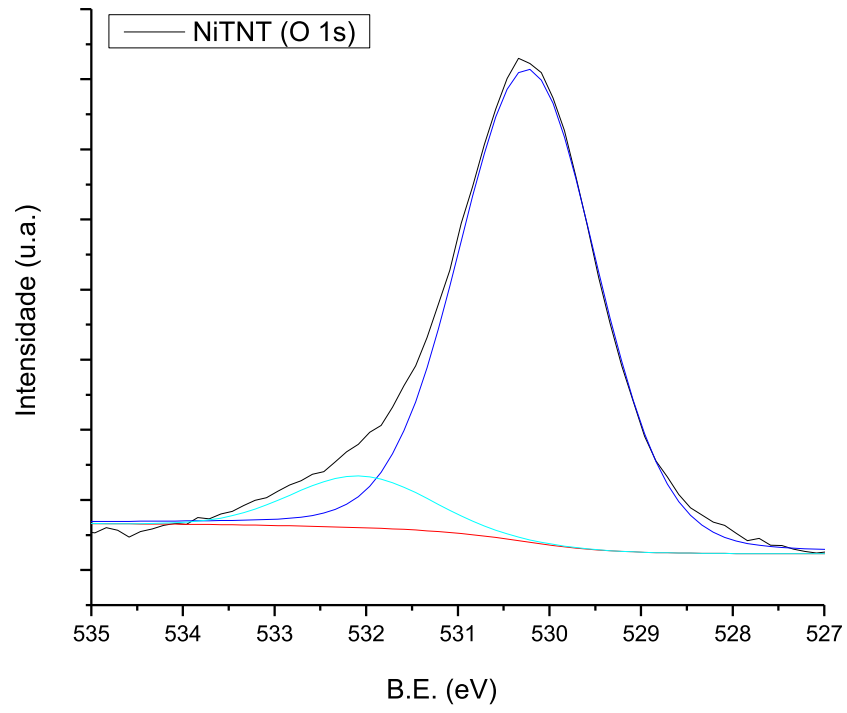
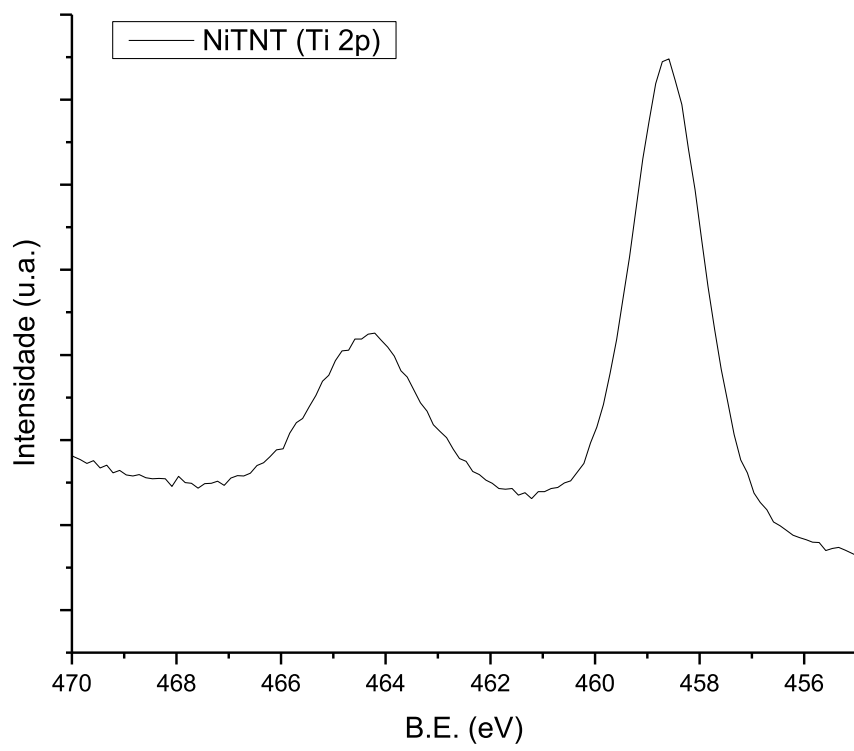


Figura 17. Espectros de XPS (a) O $1s$, (b) Ti $2p$, (c) Na $1s$ e (d) Co $2p$ da amostra CoTNT.

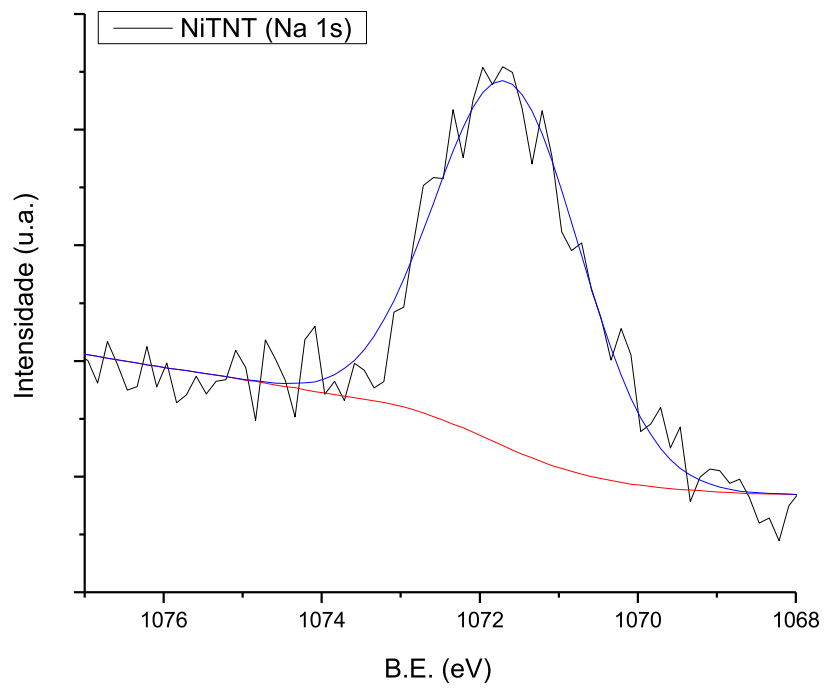
Os níveis de energia O $1s$, Ti $2p$ e Na $1s$ correspondentes à amostra CoTNT são similares àqueles de NiTNT, sugerindo a presença das espécies Ti^{4+} ligadas a átomos de oxigênio. O espectro Na $1s$ (Figura 18c) apresenta um único pico com energia de ligação em 1071,4 eV, indicando a presença de Na^+ residual na superfície dos tubos após a troca iônica (MOULDER, 1995). O espectro de Ni $2p$ (Figura 18d) apresenta energia de ligação na faixa de 855,9-880,2 eV. Os picos em 873,2 e 855,9 eV estão relacionados com os subníveis Ni $2p^{1/2}$ e Ni $2p^{3/2}$, respectivamente, enquanto que os demais em 880,2 e 861,5 eV são os satélites *shake-up* (PENG, 2015). Tais picos foram atribuídos à existência de Ni^{2+} , na superfície, interagindo com as hidroxilas para formação de $Ni(OH)_2$ na estrutura tubular (PENG, 2015).



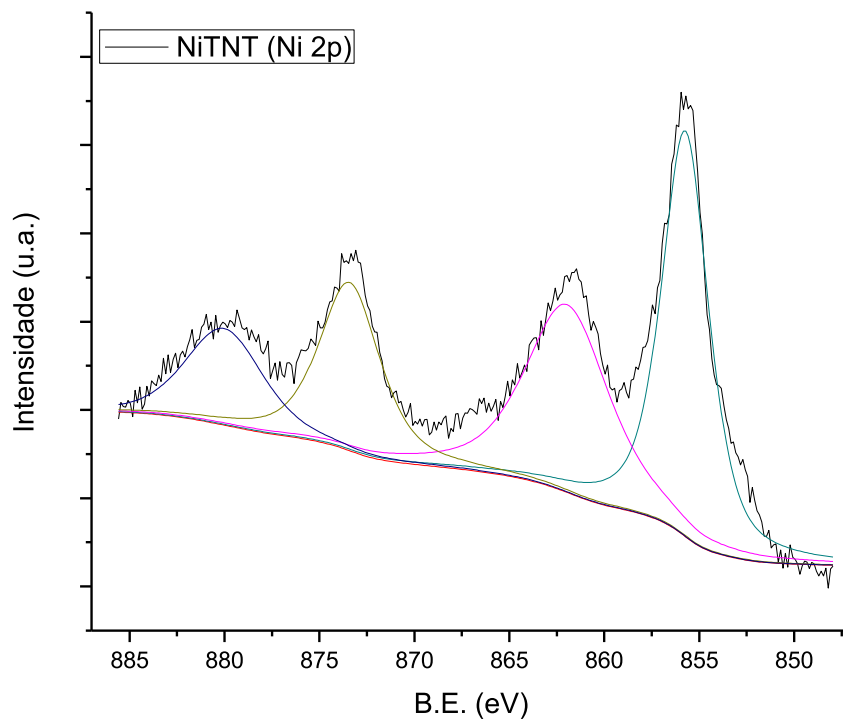
(a)



(b)



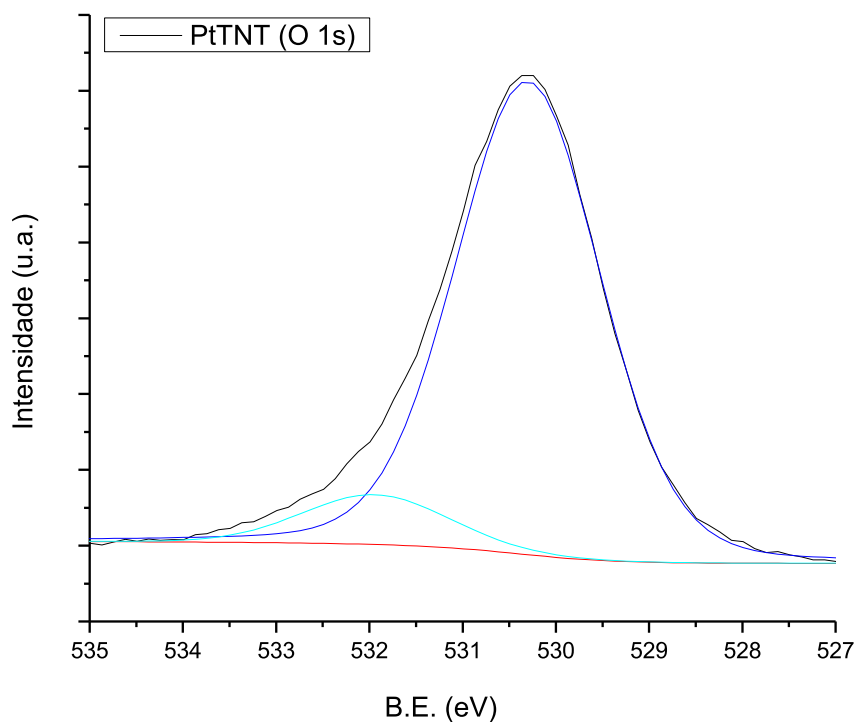
(c)



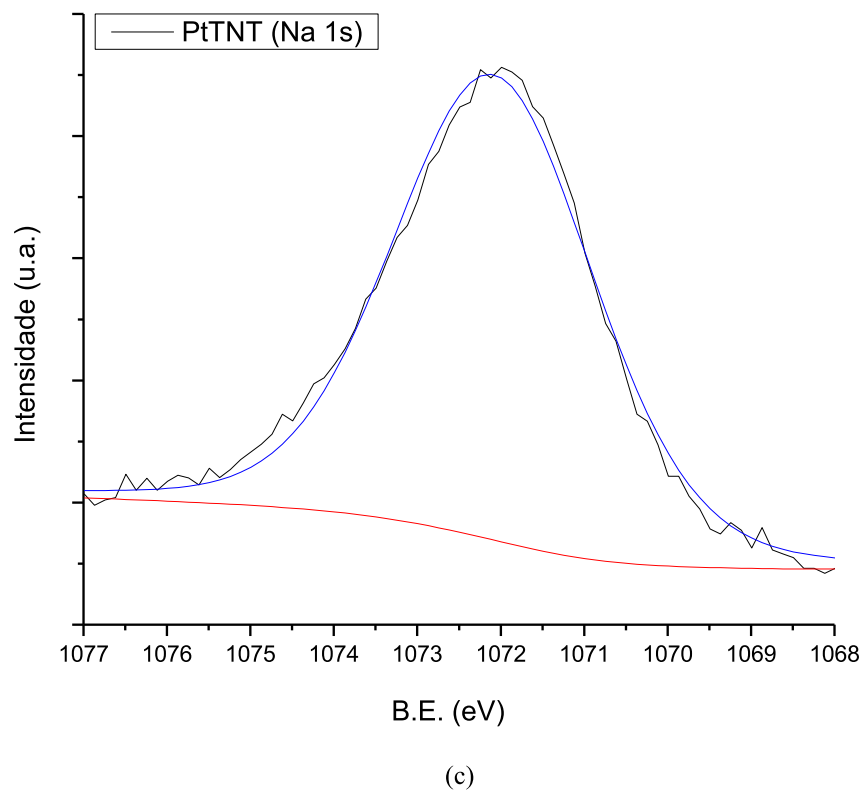
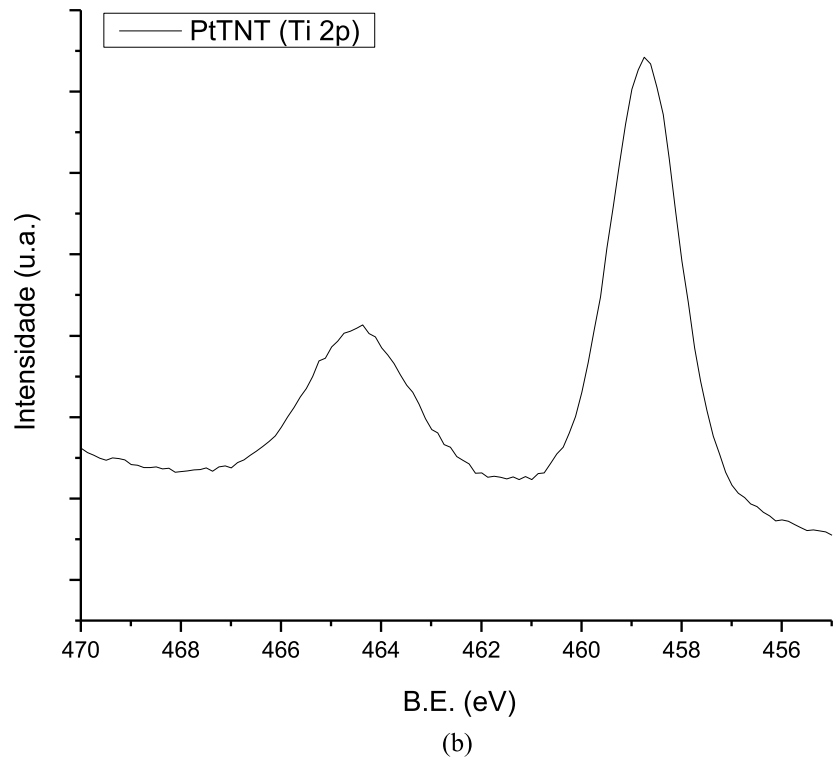
(d)

Figura 18. Espectros de XPS (a) O 1s, (b) Ti 2p, (c) Na 1s e (d) Ni 2p da amostra NiTNT.

A Figura 19 ilustra os espectros correspondentes aos níveis O 1s, Ti 2p, Na 1s, Cl 2p e Pt 4f da amostra PtTNT. Os níveis O 1s, Ti 2p e Na 1s mostraram espectros similares àqueles dos nanotubos contendo níquel ou cobalto. Desse modo, a existência das paredes tubulares e sódio interagindo com espécies de platina é provável após a impregnação dos nanotubos (LIN, 2014; WANG, 2008). Isto concorda com os resultados de DRX, Raman e TEM acima descritos. O nível Pt 4f apresenta dois dubletos, com diferentes intensidades atômicas. O primeiro dubleto contém picos em 72,46 (50,35%) e 75,81 eV (37,77%), os quais foram relacionados à formação de Pt(OH)₂ e/ou nanopartículas de PtO_xCl_y (Pt^{δ+}) adsorvidas na superfície dos tubos (LIN, 2014). O segundo dubleto, mostrou picos em 75,28 (5,09%) e 78,63 eV (6,79%), os quais foram atribuídos à presença de Pt⁴⁺, na forma de [Pt(OH)_xCl_{6-x}]⁻² (LIN, 2014; KIM, 1971), em concordância com os resultados de DRX e espectroscopia Raman. O nível Cl 2p^{3/2} em 199 eV foi atribuído à existência de Cl⁻ na superfície, a qual pode interagir com as espécies de platina para formação de PtCl₆²⁻ (MOULDER, 1995).



(a)



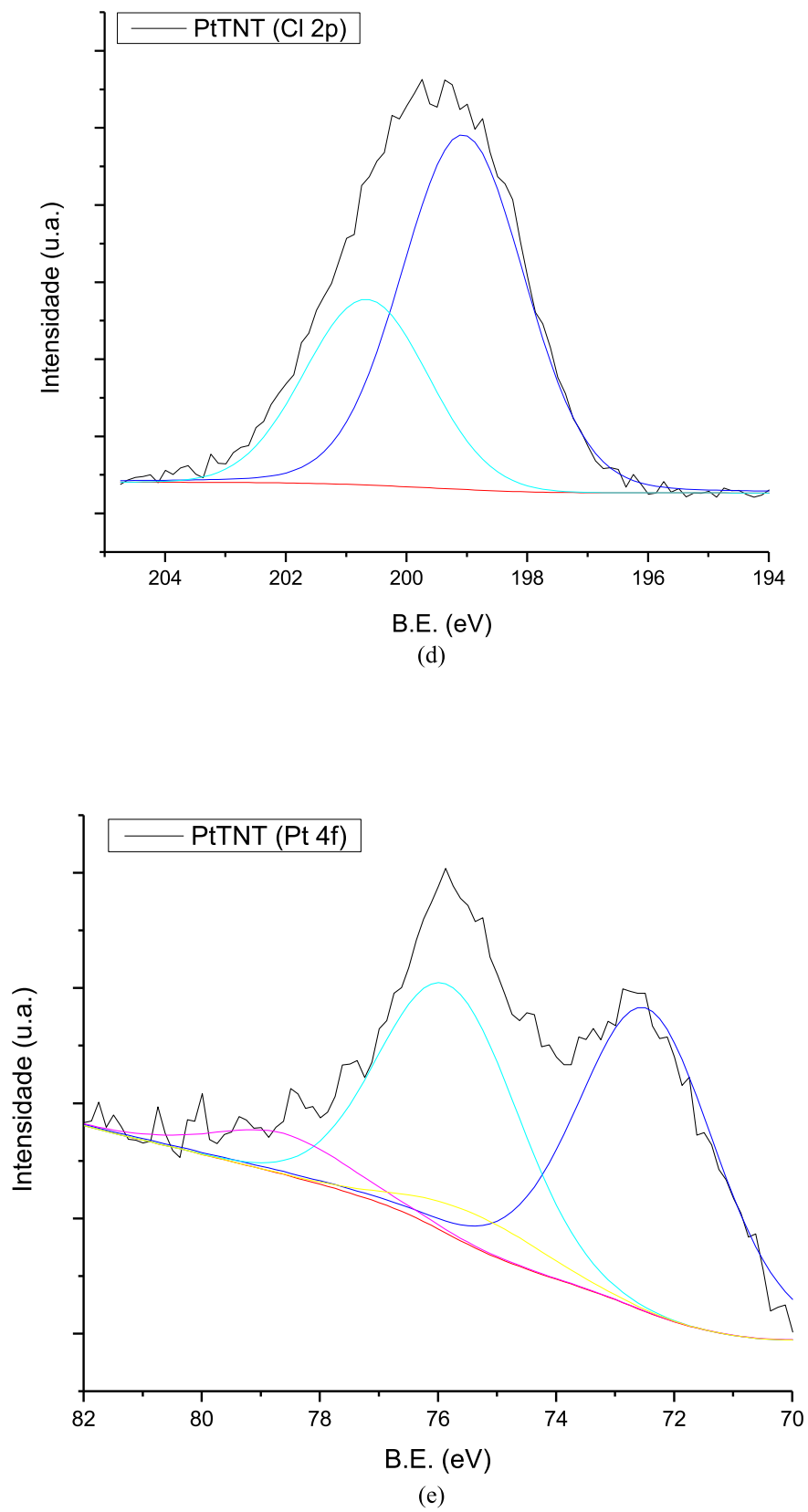


Figura 19. Espectros de XPS (a) O 1s, (b) Ti 2p, (c) Na 1s, (d) Cl 2p e (e) Pt 4f da amostra PtTNT.

A Tabela 3 exibe os dados de composição atômica presentes na superfície dos sólidos CoTNT, NiTNT e PtTNT.

Tabela 3. Concentração atômica obtida por XPS para as amostras frescas CoTNT, NiTNT e PtTNT.

Amostra	C 1s	O 1s	Na 1s	Ti 2p	Co 2p	Ni 2p	Pt 4f	Cl 2p
CoTNT	21,63	54,25	0,15	19,67	4,30	-	-	-
NiTNT	18,09	55,34	0,81	19,44	-	6,31	-	-
PtTNT	19,78	52,79	5,03	19,34	-	-	0,17	2,90

Teoricamente, a razão M/Ti (M = Co e Ni) é igual a 0,33 para a fase MTi_3O_7 , a qual foi sugerida por DRX; entretanto, essa razão foi de 0,22 na amostra CoTNT e 0,32 para NiTNT. Tal comportamento sugere que o níquel encontra-se exposto na superfície, diferentemente do que ocorre com o cobalto, ou espécies de cobalto podem ter sido lixiviadas durante a lavagem dos nanotubos como sintetizados, conforme sugerido por EDS. O sólido PtTNT apresenta concentração atômica de Pt de 0,17 (1,49% p/p), com razão Na/Ti de 0,26; tal valor encontra-se abaixo daquele esperado teoricamente (0,67) para a fase $Na_2Ti_3O_7$, devido à dispersão de espécies de platina na superfície dos nanotubos.

A Tabela 4 mostra os resultados de concentração atômica dos nanotubos de titanatos após a reação da reforma seca do metano.

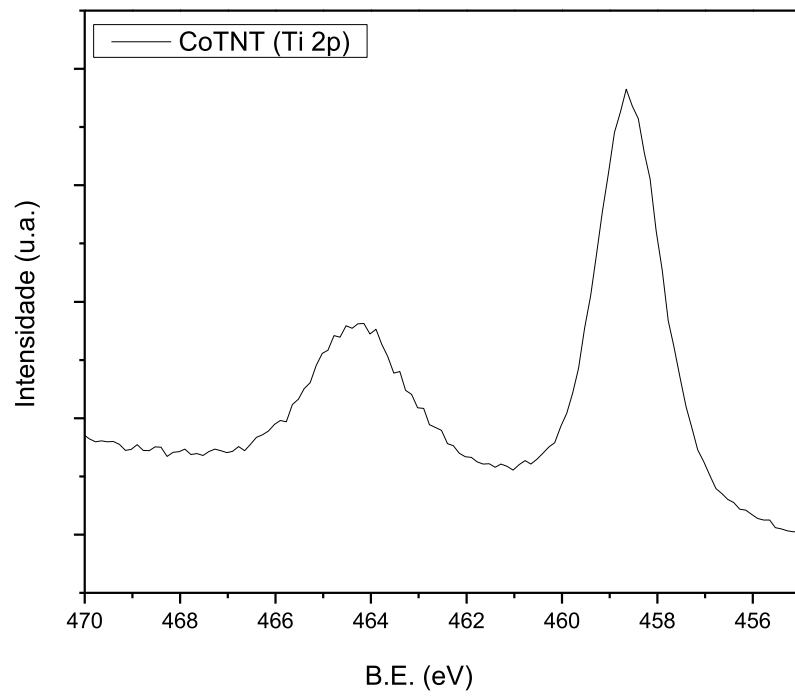
Tabela 4. Concentração atômica obtida por XPS para as amostras CoTNT, NiTNT e PtTNT usadas na reforma seca do metano.

Sample	C 1s	O 1s	Na 1s	Ti 2p	Cl 2p	Co 2p	Ni 2p	Pt 4f
CoTNT	28,34	50,62	1,25	13,12	-	6,66	-	-
NiTNT	24,37	47,93	6,53	17,77	-	-	3,40	-
PtTNT	19,46	50,10	9,53	13,13	1,31	-	-	0,21

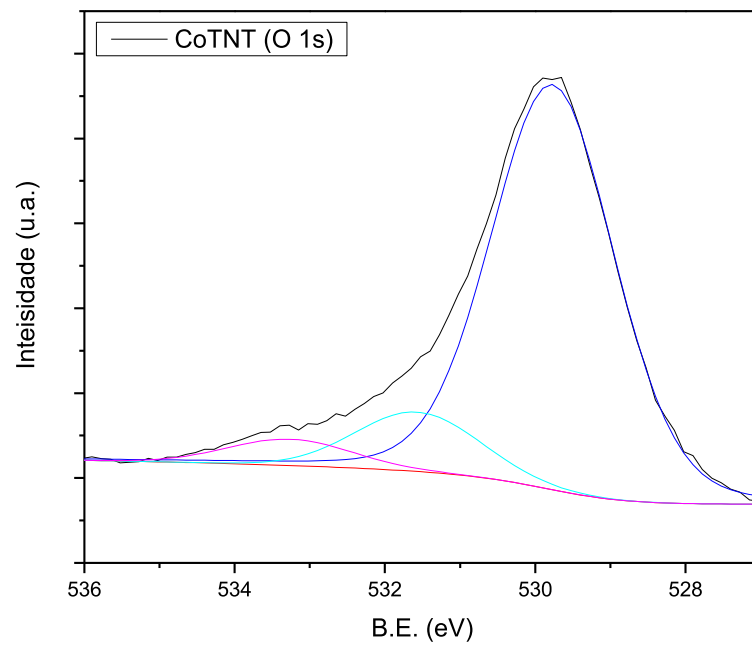
O nível Ti 2p dos sólidos (CoTNT, NiTNT e PtTNT usados) apresenta dois picos centrados em 464,2 e 458,4 eV (Figuras 20-22), os quais estão associados aos subníveis de núcleo Ti 2p^{1/2} e Ti 2p^{3/2}, respectivamente, atribuindo à presença de Ti⁴⁺ com spin alto, na forma de TiO₂ anatase ou rutilo, após a redução dos nanotubos (SARKAR, 2014). Além

disso, o pico de mais baixa energia, em 458,4 eV, corrobora com os valores da literatura para TiO_3 (ZHANG, 2014), indicando a formação da fase titanato durante a reforma seca do metano. Esses resultados são concordantes com aqueles de DRX e Raman. Adicionalmente, o nível Na $1s$ das amostras CoTNT, NiTNT e PtTNT, sugerem a existência de sódio residual, na forma de NaO_x , conforme discutido posteriormente através dos resultados de TPD- CO_2 .

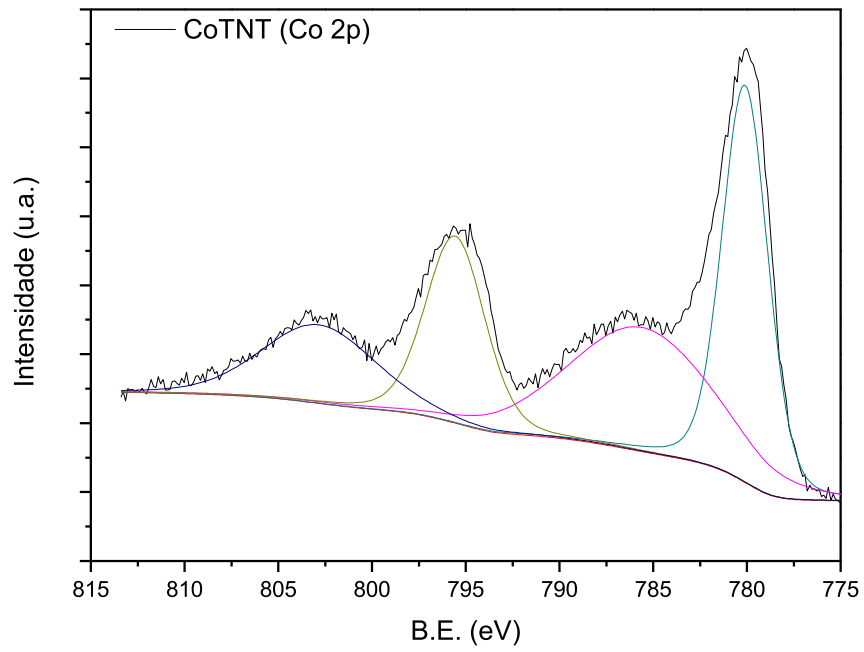
A amostra CoTNT (Figura 20) evidenciou três picos no nível O $1s$ em 529,8, 531,6 e 533,2 eV. O primeiro pico e mais intenso foi atribuído à espécie O^{2-} , através de ligações Co-O-Ti; nota-se, portanto, o indício da formação da fase CoTiO_3 (CHUANG, 2010; ZHOU, 2006). Comparando-se às amostras frescas, esse pico se deslocou para energias mais baixas (529,8 eV), devido à desidratação dos grupos -OH para a formação da ilmenita (KIM, 2007). O pico em 531,6 eV é característico de espécies $\text{O}^{\delta-}$ (H_2O), sugerindo que há a presença de água quimicamente adsorvida na superfície do material. A água advém da reação da reversa de *shift*, de acordo com os resultados de avaliação catalítica apresentados posteriormente. O terceiro pico do nível O $1s$, em 533,2 eV, é indicativo da presença de espécies de carbonato, tais como espécies di-oxigenadas quimissorvidas (AL-KANDARI, 2011). As posições dos picos de Co $2p$ estão de acordo com os valores esperados para espécies de Co^0 e Co^{2+} , possuindo elevada concentração atômica na superfície (6,66%). Além disso, em concordância com os resultados de Raman e CHN, o espectro de C $1s$ (Figura 20e) apresenta várias espécies de carbono, em baixa energia de ligação (e por conseguinte, vários estados de oxidação) indicando deposição de carbono amorfo sobre a superfície do sólido. Esses resultados sugerem que o papel da espécie Co^0 é de induzir a desativação do sólido CoTNT através de coque. Tal assertiva origina-se do fato de que a gaseificação de grafite com CO_2 é lenta o suficiente para eliminar a cobertura de carbono que se encontra sobre os sítios ativos.



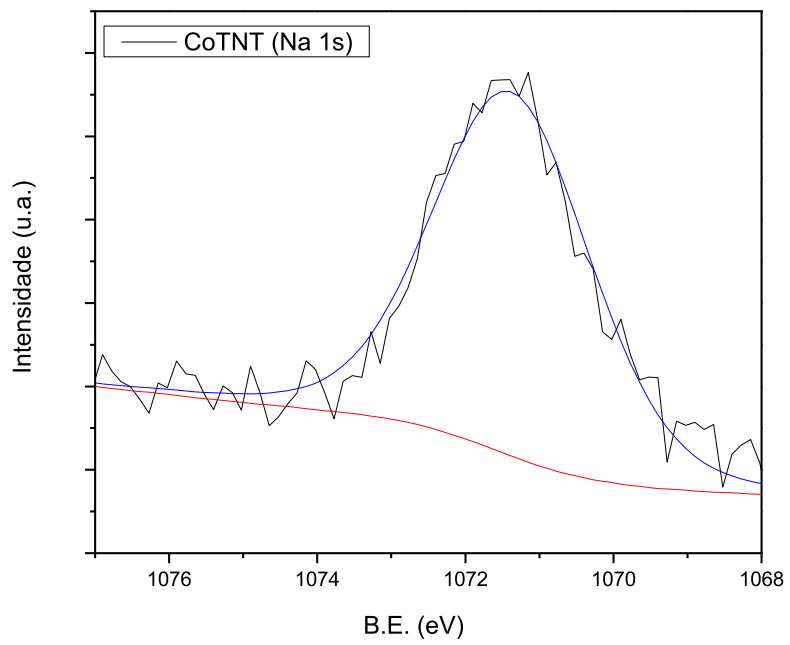
(a)



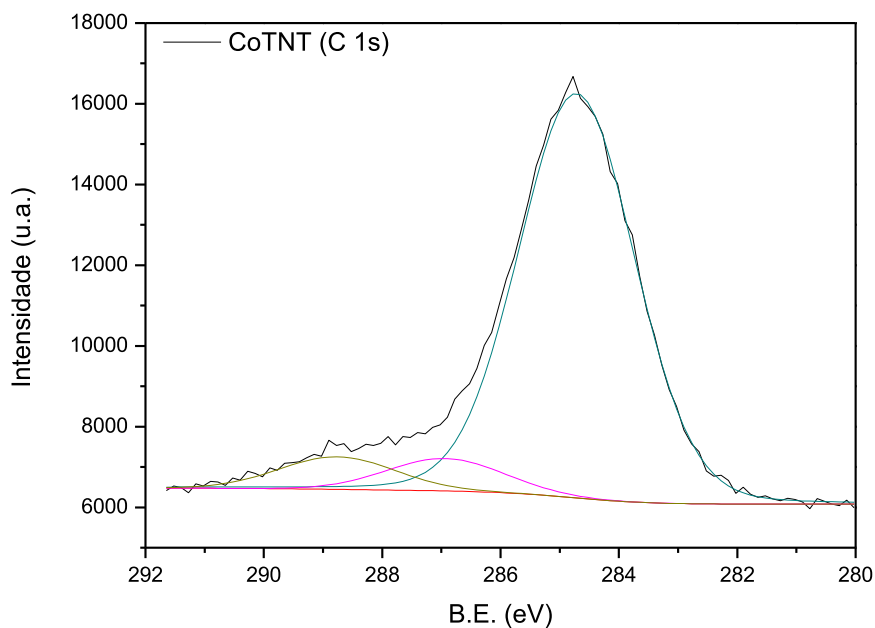
(b)



(c)



(d)

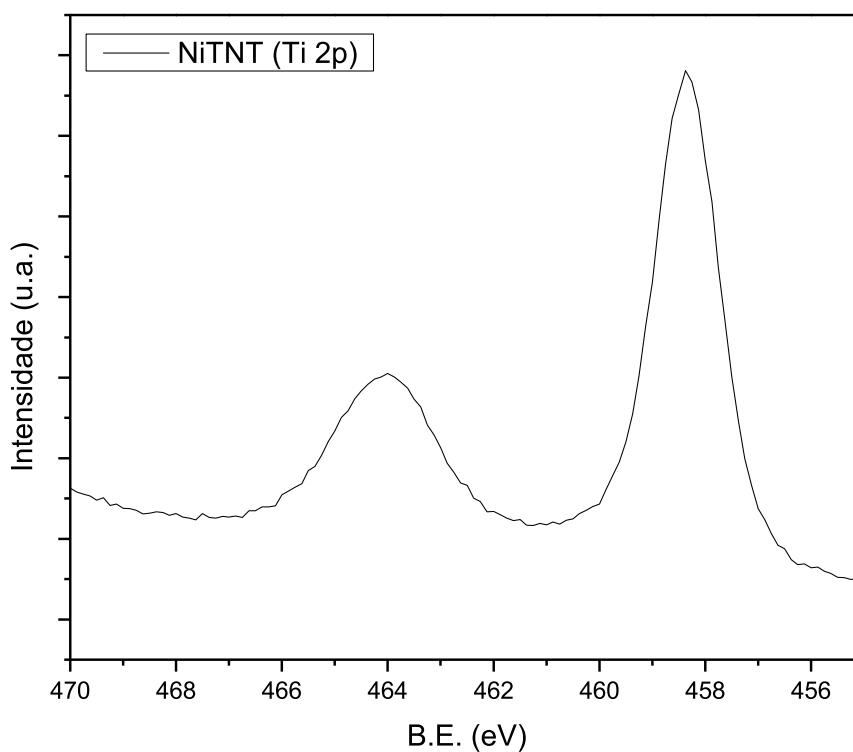


(e)

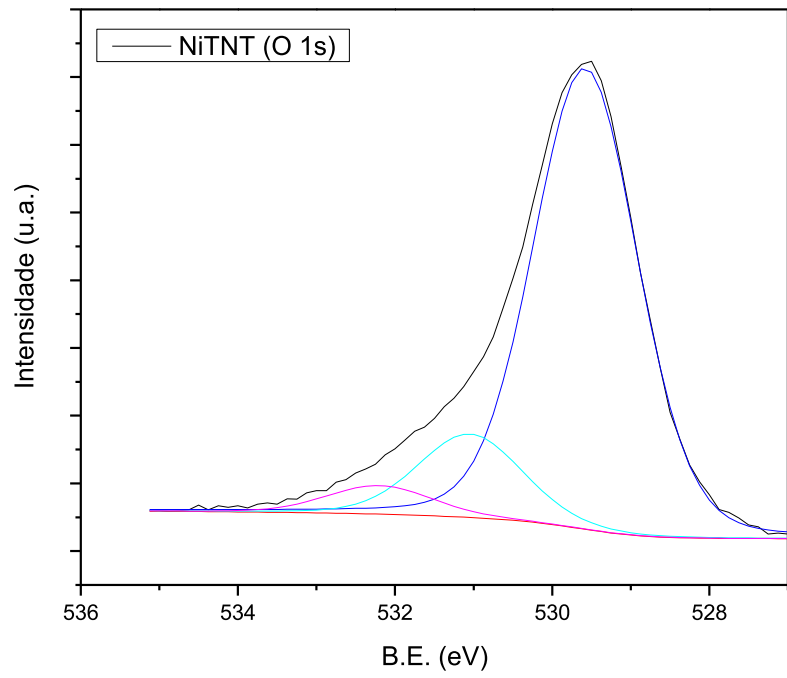
Figura 20. Espectros de XPS (a) Ti 2*p*, (b) O 1*s*, (c) Co 2*p*, (d) Na 1*s* e (e) C 1*s* da amostra CoTNT usada na reação da reforma seca do metano.

No caso de NiTNT (Figura 21), o espectro de O 1*s* apresenta comportamento similar ao espectro mostrado anteriormente de CoTNT. O pico em 529,5 eV foi atribuído ao oxigênio da rede O²⁻ (NGUYEN-PAN, 2015). Dois ombros adicionais em 531,1 e 532,2 eV podem estar relacionados ao oxigênio adsorvido, como grupos de óxidos encontrados em sítios defeituosos ou do tipo hidroxila. Tal grupo hidroxila pode estar associado à água adsorvida através da reação da reversa de *shift* (Equação 2). Além disso, as linhas Ni *p*^{3/2} e Ni *p*^{1/2} (Figura 21c) estão associadas às energias de ligação, respectivamente em 855,4 e 873,1 eV, indicando a existência de espécies de Ni²⁺. Esses picos são acompanhados por satélites em 861,5 e 879,5 eV, os quais sugerem a formação da maior parte das espécies de níquel como Ni⁰. A Tabela 4 sumariza a concentração atômica dos elementos e mostra que a concentração de níquel no sólido NiTNT usado foi menor (3,4%), a qual é aproximadamente duas vezes menor que a do sólido fresco. De maneira similar, observa-se que a concentração de carbono aumenta no sólido, sugerindo que espécies carbonáceas podem ter se depositado sobre os sítios ativos de Ni⁰/NiTiO₃ expostos na superfície do material. Esse valor é consistente com os resultados de DRX e Raman, os quais admitem que as nanopartículas de

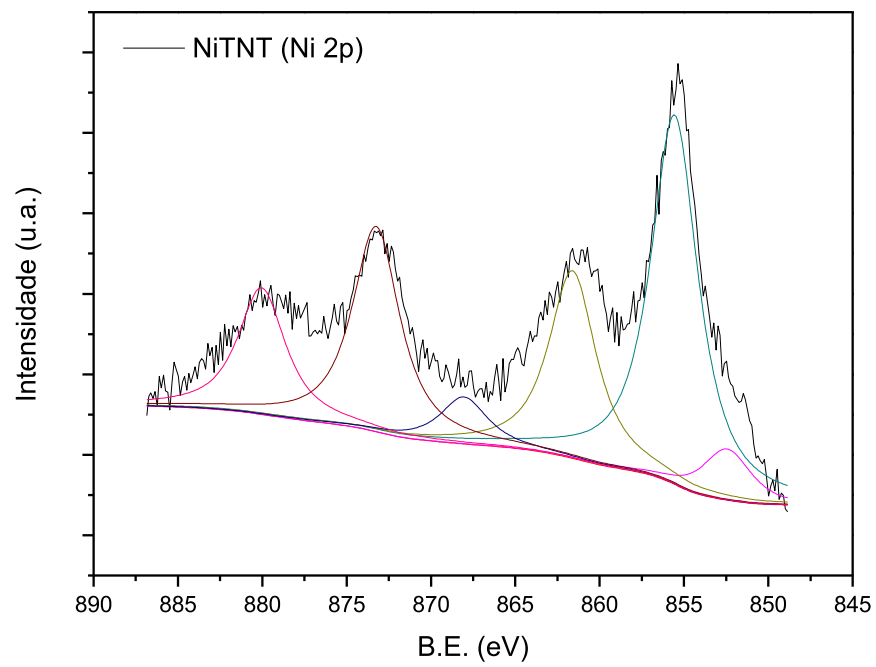
Ni estão dispersas no suporte TNT. O espectro de C *1s* (Figura 21e) apresenta um pico em 285 eV com um pequeno ombro na região de maior energia (292 eV), correspondente aos depósitos C=C de carbono grafitico. Tal fenômeno é consequência da metanação ou reações de desproporcionamento (CARVALHO, 2014). Os componentes em 287 e 292 eV são associados às espécies C-O-C e CO_x. Por outro lado, sobre o sólido usado NiTNT, essas espécies estão em concordância com os resultados apresentados por Sousa *et al.* (2012) que demonstram a atividade de carbono grafitico na reação da reforma seca do metano. Estas espécies de carbono são formadas, provavelmente, devido ao seu contato próximo às partículas de níquel, limitando a ocorrência de sinterização e aumentando a formação de espécies de carbono ativo.



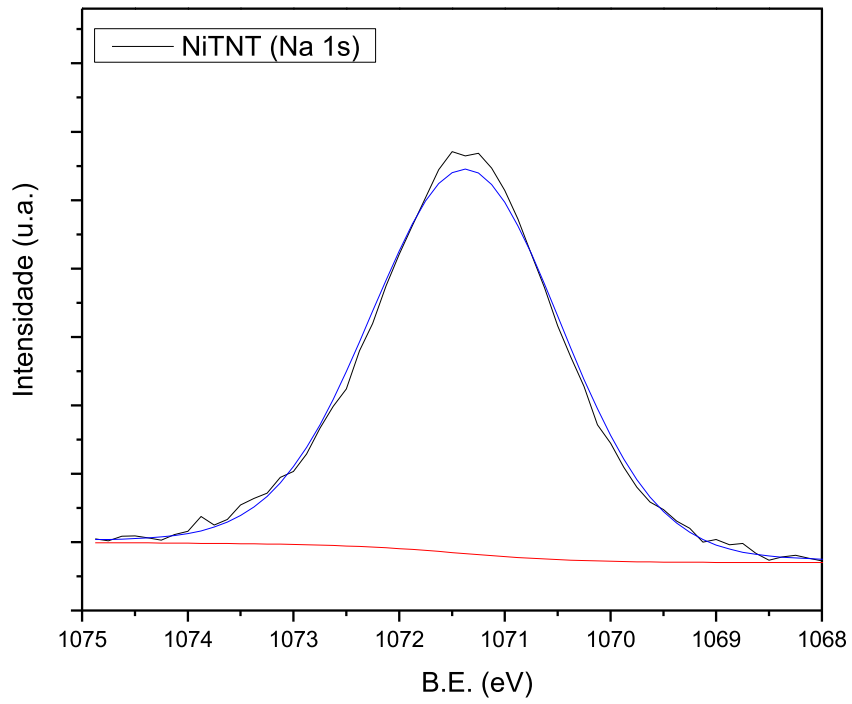
(a)



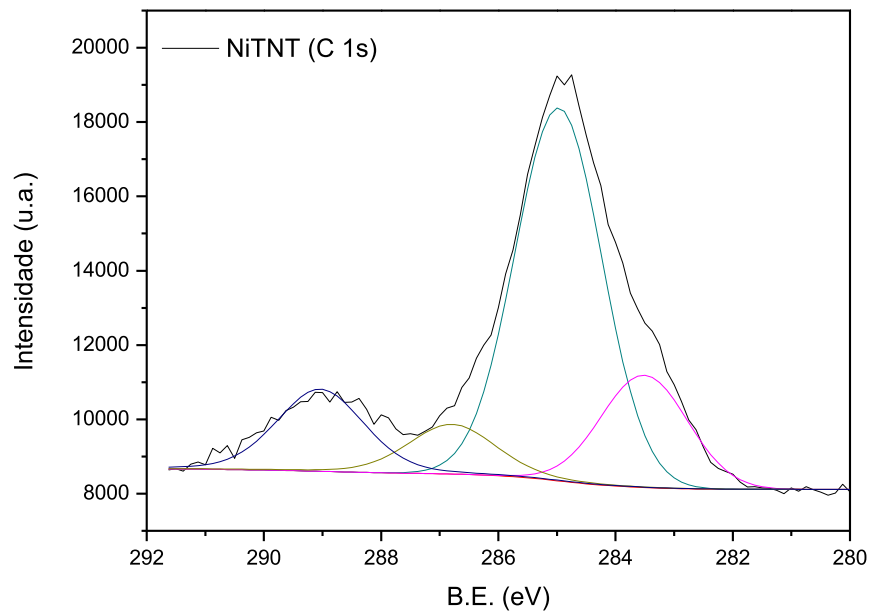
(b)



(c)



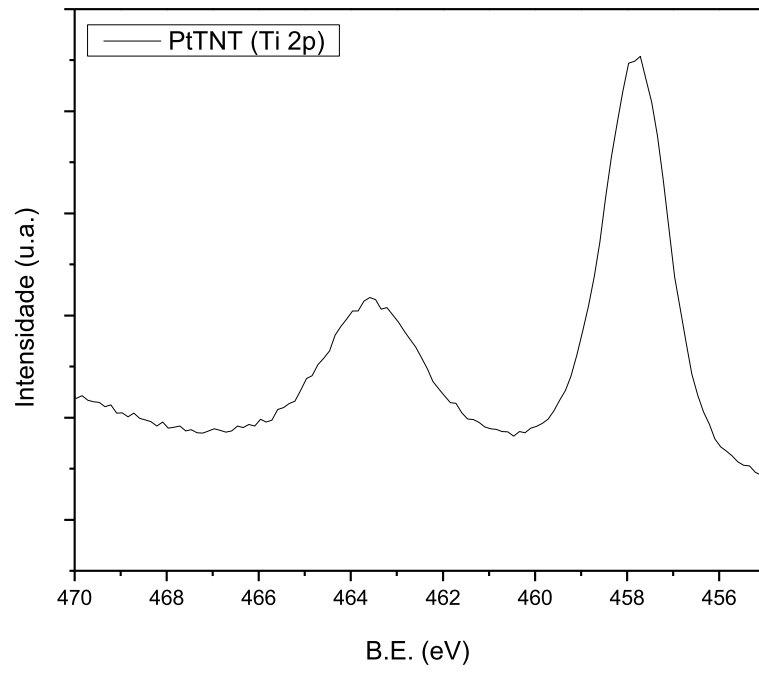
(d)



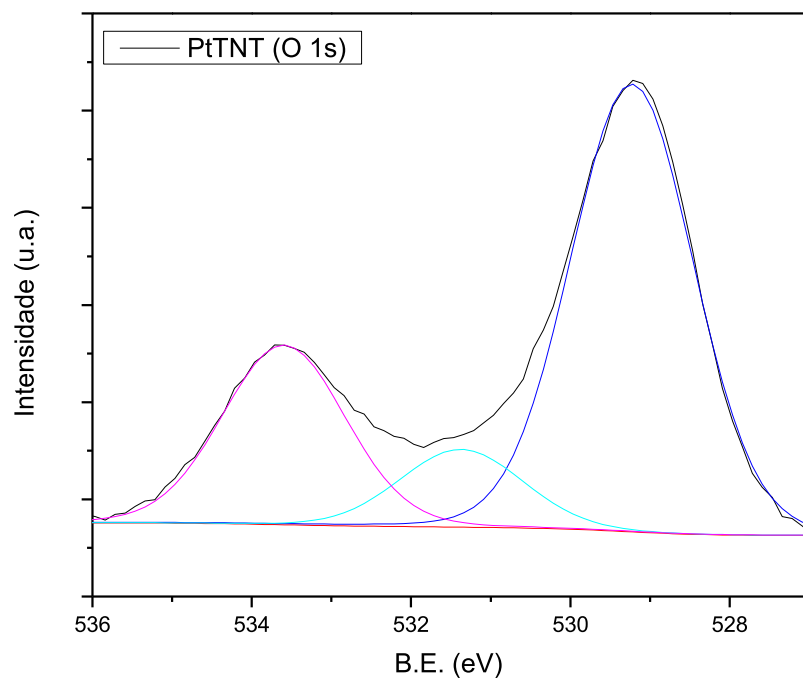
(e)

Figura 21. Espectros de XPS (a) Ti 2p, (b) O 1s, (c) Ni 2p (d) Na 1s e (e) C 1s da amostra NiTNT usada na

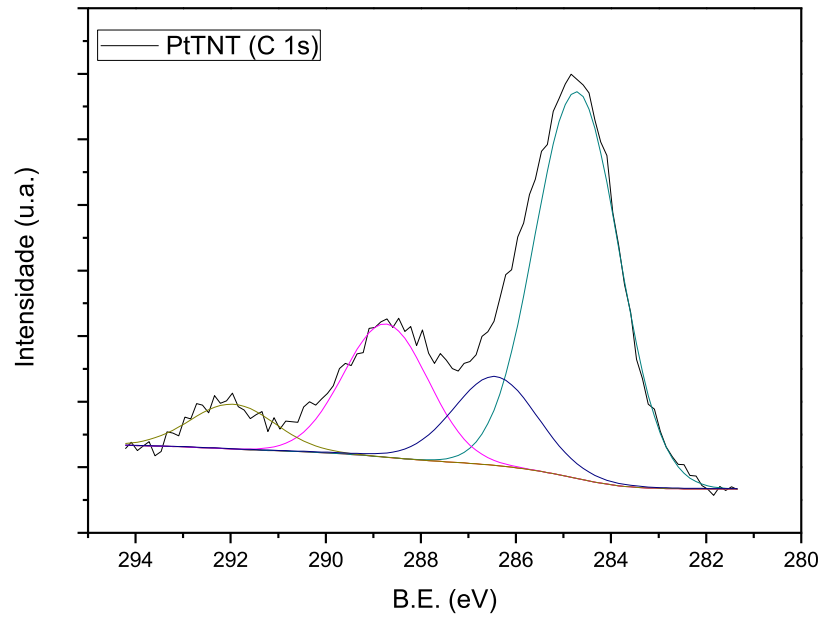
Adicionalmente, a amostra PtTNT apresenta espectros de Ti $2p$, O $1s$ e Na $1s$ similares àqueles discutidos para o sólido usado NiTNT, o que significa a formação de mesmas espécies, após transformação de fase durante a reação. Os picos adicionais de Cl $2p$ (Figura 22) são decorrentes das espécies cloradas que estão ligadas à platina (MOULDER, 1995), conforme sugerido por DRX. O espectro sugere três estados de oxidação para as espécies de platina, com composição atômica de 0,21%, o que corresponde a 1,5% p/p, em concordância com os resultados de EDS. O primeiro pico de Pt $4f^{7/2}$, em 71,3 eV, sugere a existência de Pt^0 dispersa em óxido de titânio; outros dois picos, em 72,9 e 74,2 eV indicam a existência de PtO_x (LIN, 2008), corroborando com os resultados de DRX e Raman. De acordo com os resultados de TPR, a redução das espécies de platina cloradas contidas em nanopartículas de PtO_x dissociam-se na presença de hidrogênio, em partículas maiores de PtO_x . Além disso, cada partícula de PtO_x dispersa em TiO_3 ou interagindo com TiO_2 começa a se decompor em platina metálica e moléculas de oxigênio (LIN, 2008). Portanto, mesmo que a espécie PtO_x não seja completamente decomposta em Pt^0 na presença de CO_2 , os componentes Pt $4f$ mostram a existência de uma mistura composta por Pt^0 e PtO_x . Para o espectro de C $1s$ (Figura 22c), foram detectados três picos em 284,7, 286,3 e 288,7 eV, os quais estão associados à formação de depósitos de carbono grafítico na superfície do sólido; outro pico em 291,9 eV foi atribuído à presença de carbono na forma de carbonato, que pode estar relacionado à presença de espécies de Na_2CO_3 formadas a partir do sódio presente no material fresco (KUNKES, 2010). Essas espécies não contribuem para a desativação do sólido, devido à sua reatividade na gaseificação de CO_2 , conforme sugerido por espectroscopia Raman do sólido PtTNT.



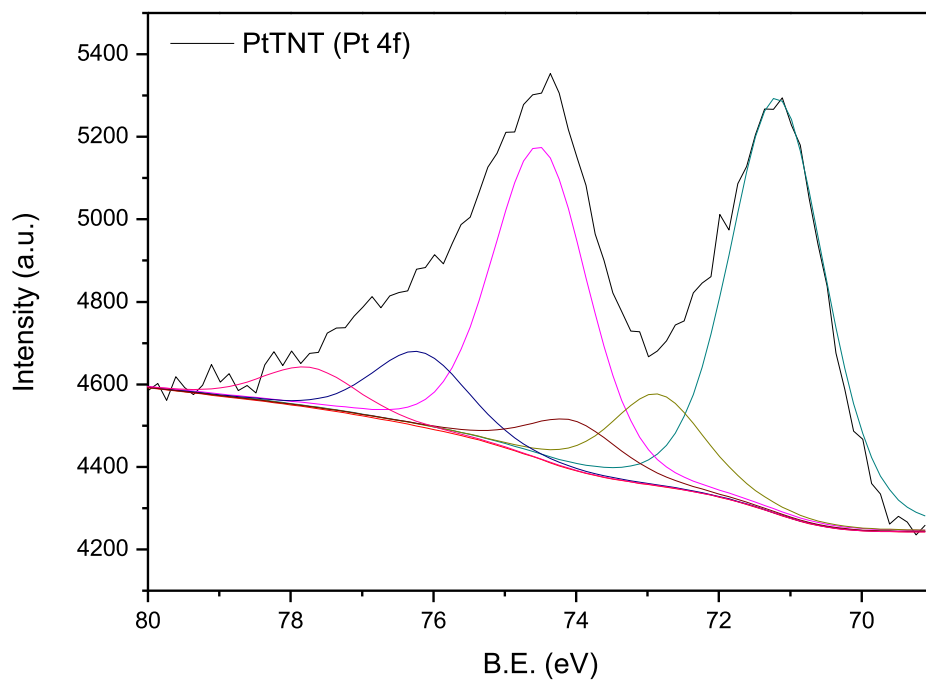
(a)



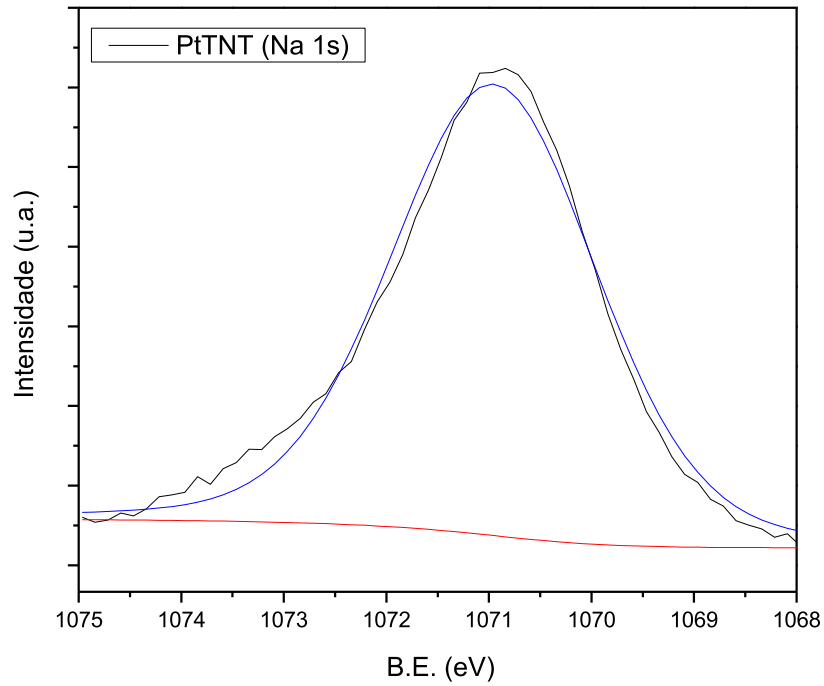
(b)



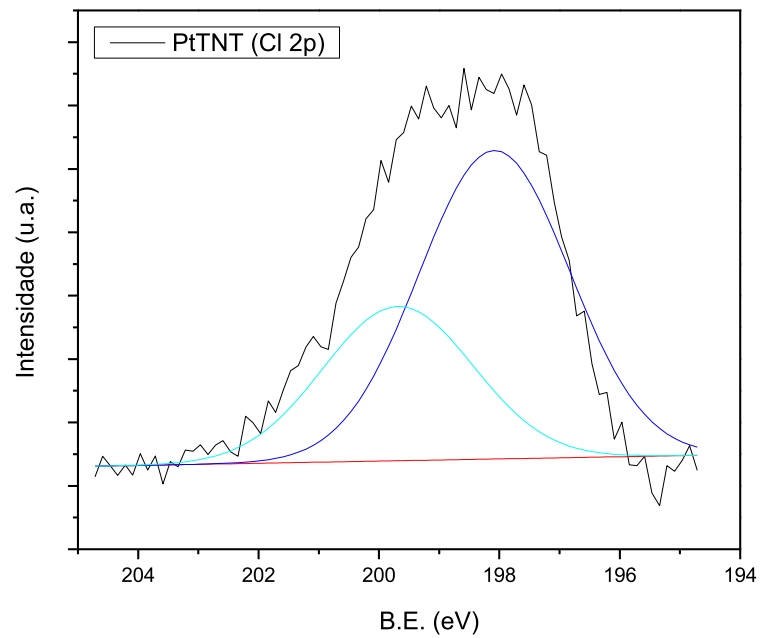
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 22. Espectros de XPS (a) Ti 2p, (b) O 1s, (c) C 1s, (d) Pt 4f, (e) Na 1s e (f) Cl 2p da amostra PtTNT usada na reação da reforma seca do metano.

5.1.6. Análise química (CHN)

A tabela 5 mostra os resultados de análise elementar. O teor de hidrogênio medido por CHN não varia significativamente entre os sólidos frescos (1,82-2,14%). Tal característica sugere que a presença de hidrogênio pode estar associada às hidroxilas produzidas nas sucessivas reações de hidrólise, durante a síntese dos materiais, indicando a existência de espécies $M(OH)_2$ ($M=Co, Ni$ ou Pt) (MARQUES, 2015).

Tabela 5. Teores de carbono e hidrogênio das amostras frescas e usadas através de análise química por CHN.

Amostra	Frescas		Usadas	
	H (% p/p)	C (% p/p)	H (% p/p)	C (% p/p)
CoTNT	1,98	1,59	0,24	0,17
NiTNT	2,14	0,97	0,07	0,17
PtTNT	1,82	0,17	0,22	0,17

Após a reação, os materiais usados apresentaram um menor teor de hidrogênio, em comparação às amostras frescas, devido à desidratação das paredes dos nanotubos durante a DRM (KIM, 2007). Adicionalmente, a concentração de carbono na superfície, medida por CHN, é maior no sólidos CoTNT e NiTNT, quando comparado com a quantidade mínima apresentada por PtTNT. Tal fato enfatiza a deposição de espécies carbonáceas na superfície dos sólidos após a reação de reforma, corroborando com os resultados de XPS e Raman.

5.1.7. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

As Figuras 23 e 24 mostram as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, bem como as curvas de distribuição dos poros BJH para os nanotubos de titanatos puros e modificados com Co, Ni e Pt.

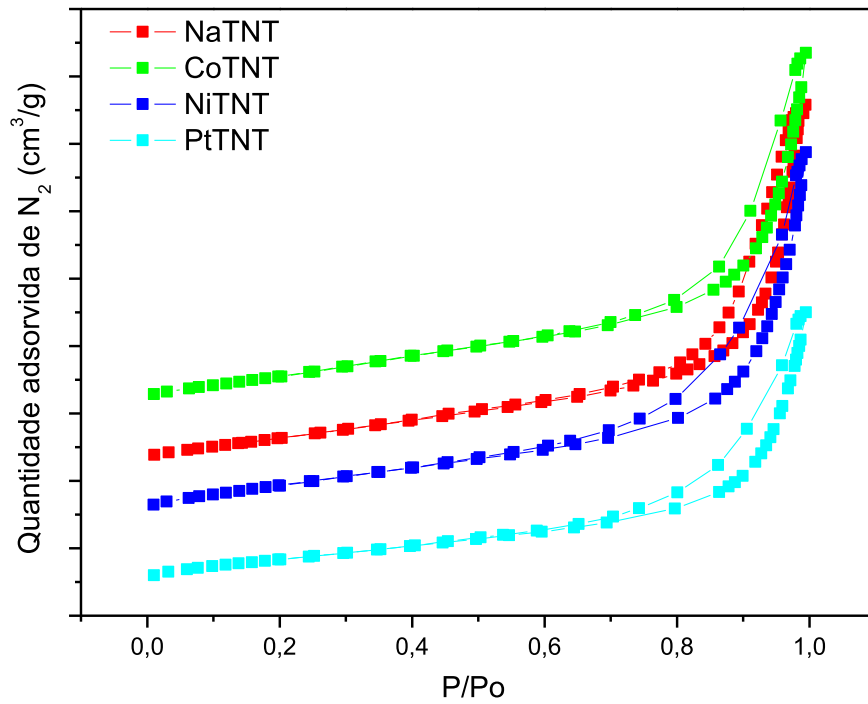


Figura 23. Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos nanotubos sódicos e modificados com Co, Ni e Pt.

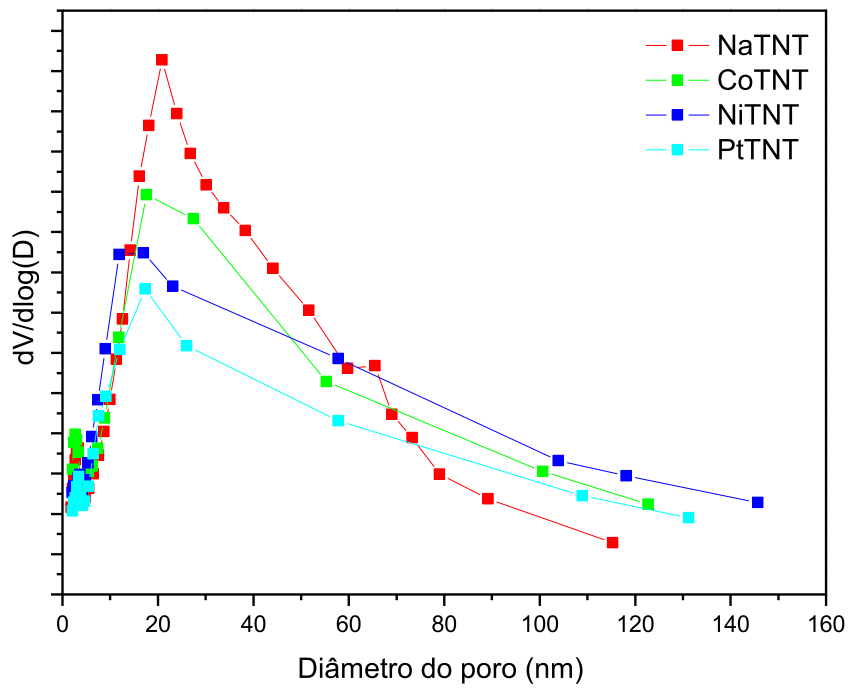


Figura 24. Distribuição de poros BJH dos nanotubos sódicos e modificados com Co, Ni e Pt.

As isotermas de adsorção-dessorção dos nanotubos de titanatos puros e modificados são do tipo IV, as quais são características da formação de materiais mesoporosos. Outra característica das curvas é a formação de histereses do tipo H₃, típicas de poros em formato de placas (THOMMES, 2015). A Figura 24 mostra uma distribuição de poros unimodal (20-30 nm), indicando a formação majoritária de mesoporos. Por outro lado, uma larga distribuição dos poros foi observada para esses sólidos, sugerindo também a presença de macroporos. Outra característica a ser notada são os valores de razão P/P₀ próximos a 0,9; neste valor, a curva de adsorção atinge o primeiro ponto de inflexão, indicando que a primeira camada molecular é preenchida com dificuldade, devido à limitação do sistema pela difusão interna (FOGLER, 2009). Além disso, tal comportamento sugere a condensação do nitrogênio nos espaços intersticiais entre os nanotubos.

Tabela 6. Propriedades texturais dos nanotubos de titanatos puros e modificados com Co, Ni e Pt

Amostra	S_{BET} (m².g⁻¹)	t-plot (m².g⁻¹)	V_p(cm³.g⁻¹)	d_p (Å)
NaTNT	235	301	0,86	123
CoTNT	236	317	0,84	118
NiTNT	222	184	0,84	124
PtTNT	182	294	0,54	122

A elevada área superficial BET (235 m².g⁻¹) do sólido NaTNT está diretamente relacionada a formação das nanopartículas tubulares (THOMMES, 2015), apresentando volume de poros de 0,86 cm³.g⁻¹ e diâmetro médio dos poros de 123 Å, conforme descrito na Tabela 6. Os nanotubos de titanatos modificados por Co e Ni apresentaram valores de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro pouco alterado, indicando que a troca iônica manteve a estabilidade dos materiais tubulares, sem alterar as propriedades texturais. Por outro lado, os valores na Tabela 6 dos nanotubos contendo Pt revelaram um decréscimo da área superficial e volume do poro, devido a possível deposição de espécies de Pt, tanto nos poros como na superfície dos sólidos. No entanto, o diâmetro dos poros praticamente não foi alterado. Tal comportamento pode estar relacionado à oclusão completa do poro com a deposição das nanopartículas de platina, em concordância com os resultados de XPS, DRX e espectroscopia Raman.

Além disso, observa-se elevada área de microporos ($184\text{-}317\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), em todos os sólidos, utilizando-se o método *t-plot*. Os microporos podem estar associados às distâncias interparedes, as quais foram discutidas por DRX e TEM, enquanto que os mesoporos podem estar associados aos espaços vazios disponíveis entre os nanotubos. No caso da amostra CoTNT, o aumento da área de microporos, em comparação ao nanotubo sódico, pode estar relacionado ao aumento de paredes com o enrolamento dos tubos após a inserção de cátions Co^{2+} , enquanto que para NiTNT, pode ser percebido valor menor, o qual pode estar associado à menor quantidade de paredes formadas para garantir a estabilidade do sólido. Observa-se para PtTNT que a área foi pouco modificada, sugerindo que as nanopartículas de platina não se encontram dispersas na região interparedes dos nanotubos, conforme sugerido por EDS e DRX.

Tabela 7. Propriedades texturais dos nanotubos de titanatos usados na reforma seca do metano.

Amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})^*$	$t\text{-plot} (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})^*$	$V_p(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})^*$	$d_p (\text{Å})^*$
CoTNT	96	42	0,33	121
NiTNT	140	15	0,49	99
PtTNT	128	31	0,44	105

*Indica as propriedades texturais dos sólidos CoTNT, NiTNT e PtTNT usados.

Após o teste catalítico na DRM, as propriedades texturais (como área superficial BET, área de microporos, volume e diâmetro médio do poro) dos sólidos CoTNT, NiTNT e PtTNT foram também analisadas, conforme a Tabela 7. Os valores dos parâmetros estruturais dos sólidos CoTNT e NiTNT usados são menores que aqueles apresentados pelas amostras frescas e nota-se uma relação direta entre a atividade catalítica e a quantidade de carbono depositado na superfície. Em outras palavras, o coqueamento sobre a superfície dos sólidos diminui os valores das propriedades texturais devido à oclusão dos poros, conforme evidenciado por espectroscopia Raman. Comparativamente, para o sólido PtTNT, a formação de coque não gera o processo de desativação, visto que as espécies de PtO_x devem desempenhar um papel dinâmico na reação de reforma seca para produzir CO e continuar a re-oxidação de Pt^0 para formar PtO_x (COELHO, 2016). Adicionalmente, observa-se que as áreas de microporos decresceram, em comparação às amostras frescas. Esse fenômeno pode estar associado à oclusão dos microporos por espécies carbonáceas depositadas e/ou ao

rompimento das paredes dos nanotubos, devido à mudança de fase em elevadas temperaturas de reação, conforme será discutido nos resultados de TPR e TPD-CO₂.

5.1.8. Redução termoprogramada (TPR)

A Figura 25 mostra os perfis de TPR dos nanotubos de titanatos frescos modificados com Co, Ni ou Pt. Os nanotubos CoTNT e NiTNT mostraram a possibilidade de haver forte interação do metal com o suporte, quando comparados ao nanotubo PtTNT. Os primeiros materiais apresentam os metais intercalados nas regiões interparedes dos nanotubos CoTNT e NiTNT, durante a redução com hidrogênio, enquanto que as espécies de platina presentes em PtTNT foram impregnadas na estrutura do material.

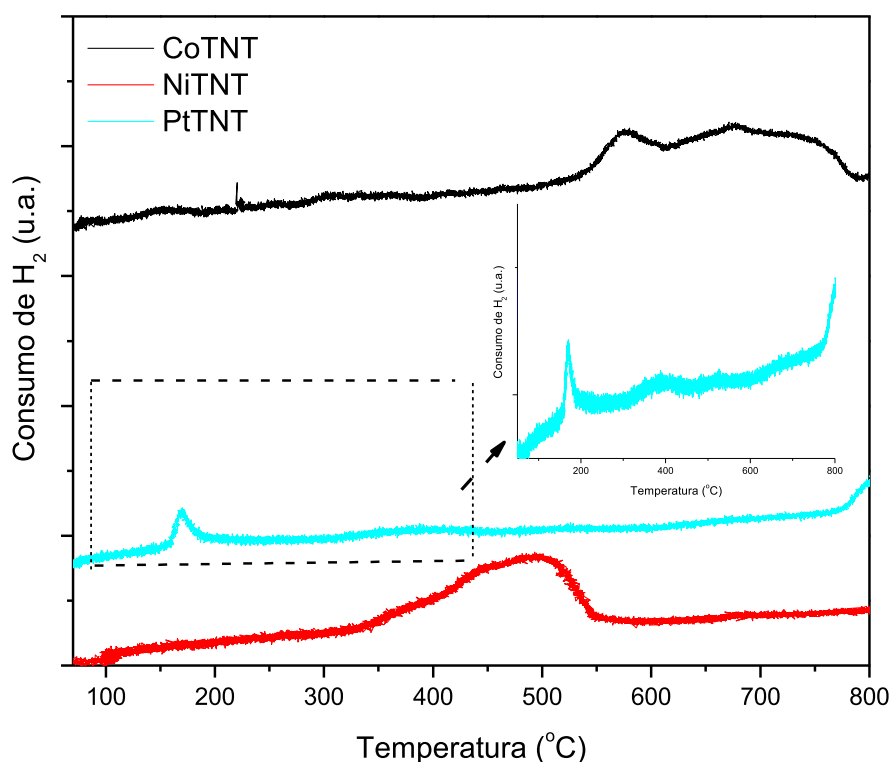


Figura 25. Perfis TPR dos nanotubos de titanatos frescos modificados com metais, quando submetidos em atmosfera de H₂.

Os resultados de DRX sugeriram a formação das fases CoTi₃O₇, NiTi₃O₇ e PtO_xCl_y/Na₂Ti₃O₇, respectivamente sobre os sólidos CoTNT, NiTNT e PtTNT. A amostra CoTNT apresentou picos de redução em aproximadamente 560 e 650 °C, devido à redução de

Co_3O_4 para formar Co metálico ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$), inserido nas paredes dos tubos (YUNG, 2007), com a concomitante formação de TiO_2 (rutilo). A redução da fase CoTi_3O_7 para formação da ilmenita CoTiO_3 foi verificada através do pico em $650\text{ }^\circ\text{C}$ (EPLING, 2003).

O sólido NiTNT apresentou perfil de redução com uma banda larga entre 375 e $550\text{ }^\circ\text{C}$, devido às reduções das fases NiTi_3O_7 para formação de NiTiO_3 e nanopartículas de NiO para a formação de níquel metálico (YAN, 2003; TAKANABE, 2005). Além disso, os picos referentes à redução de NiTiO_3 , que seriam observados em aproximadamente $600\text{ }^\circ\text{C}$, não foram detectados; isto indica a presença desta fase através de interações fortes entre NiO- TiO_2 (DESHMANE, 2015).

A curva de TPR da amostra fresca PtTNT apresentou dois picos: o primeiro, aproximadamente, em $170\text{ }^\circ\text{C}$ e o segundo em $390\text{ }^\circ\text{C}$. O primeiro pico relaciona-se a redução de espécies de platina clorada, conforme observado por DRX e XPS. Liesk *et al.* descrevem que as espécies PtCl_6^{2-} , oriundas do precursor H_2PtCl_6 , o qual foi impregnado na superfície do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, exibiram redução das espécies de platina supracitadas em cerca de $117\text{ }^\circ\text{C}$ (LIESK, 1983). O segundo pico, próximo a $390\text{ }^\circ\text{C}$, está associado às reduções consecutivas de $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ ou PtCl_6^- para a formação da entidade PtO_x (LIN, 2014). Adicionalmente, observa-se o fenômeno de *spillover* de H_2 sobre a platina metálica, na superfície de TiO_2 , de modo que PtO_x é reduzido a Pt^0 , com a conseqüente dissociação dos átomos de hidrogênio sobre a superfície de Pt^0 , seguido da migração dessas moléculas sobre o suporte de TiO_2 (LIN, 2008). Por outro lado, o pico de dessorção negativo esperado em $58\text{-}64\text{ }^\circ\text{C}$ foi atribuído ao processo reverso de *spillover* de H_2 sobre a superfície de nanofibras de Pt/ TiO_2 (LIN, 2008); tal pico não foi, praticamente, notado na curva de PtTNT. Sugere-se também que a dissociação de hidrogênio em partículas grandes de PtO_x , as quais são facilmente reduzidas na superfície do sólido, foi evidenciado com vistas à proximidade dos dois átomos de hidrogênio adsorvidos nos sítios.

5.1.9. Dessorção termoprogramada de CO_2 (TPD- CO_2)

Os perfis de TPD- CO_2 são mostrados na Figura 26. A técnica de TPD- CO_2 é uma ferramenta adequada para determinar a basicidade dos sólidos. Os sólidos apresentaram comportamentos similares, evidenciando a existência de picos entre 125 e $450\text{ }^\circ\text{C}$.

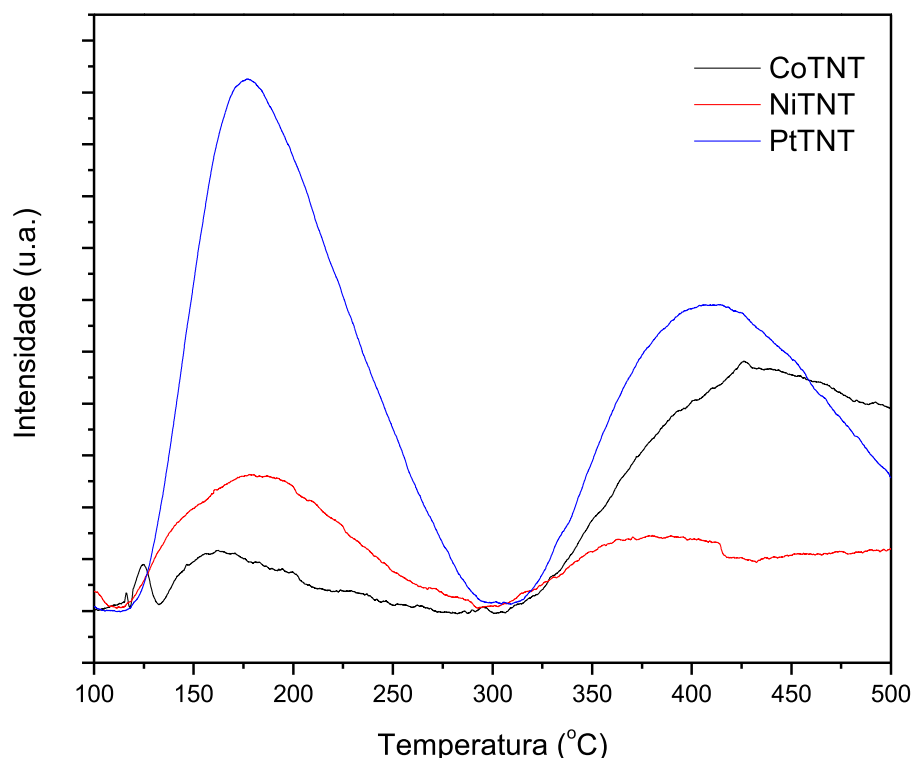


Figura 26. Perfis de TPD- CO_2 dos nanotubos de titanatos frescos modificados com metais.

Dois picos de dessorção são detectados no perfil da amostra PtTNT. O primeiro, presente na faixa de 100-300 °C é intenso e descreve a decomposição *in situ* dos nanotubos de titanatos como preparados. Nota-se que houve a destruição dos sítios básicos fracos durante a transformação, em atmosfera de CO_2 e esses sítios são incapazes de conter moléculas de CO_2 por muito tempo; conseqüentemente as moléculas de CO_2 são rapidamente dessorvidas na superfície ou dos poros do sólido. O segundo pico expande-se entre 300-500 °C, sendo esta faixa atribuída à dessorção de CO_2 sobre sítios básicos, de força média (ZHAO, 2012). Zhu e colaboradores relatam que os referidos sítios são compostos principalmente por espécies de NaO_x , ao invés de sítios fracos de Pt ou Ti, na forma de $\text{Pt}(\text{Na})/\text{TiO}_2$ (ZHU, 2011). Outros autores descrevem que esses picos estão associados às espécies de bicarbonato adsorvido na superfície de grupos OH e grupos carbonatos bidentados adsorvidos em pares de $\text{M}^{x+}\text{O}^{2-}$, em que $\text{M}=\text{Ti}$ ou Na (ZHU, 2011; PRINETTO, 2010).

No caso de CoTNT, dois picos de adsorção de baixa intensidade são observados, quando comparados com os picos presentes em PtTNT. De maneira análoga, o pico na faixa de 100-250 °C pode ser atribuído à decomposição dos nanotubos formados a partir da fase CoTi_3O_7 . Em outras palavras, a redução associada à adsorção de CO_2 , na fase TiO_2 ou CoTiO_3

ocorre, provavelmente, sobre condições específicas estudadas. O segundo pico, presente na faixa de 300-450 °C, está relacionado à forte contribuição de espécies de cobalto para aumento da basicidade dos sítios, na presença de íons O^{2-} de baixa coordenação fortemente adsorvidos (NGUYEN, 2015; ZHAO, 2012; KUNKES, 2010). Além disso, esses sítios podem estar associados às interações entre CO_2 e espécies de carbonatos monodentados, como Na_2CO_3 , corroborando com os resultados de XPS.

Os picos de adsorção possuindo baixa intensidade, presentes em CoTNT foram observados também em NiTNT. O primeiro pico, em aproximadamente 300 °C, relaciona-se à decomposição dos titanatos e/ou formação de outros sítios. O pico de dessorção adicional, em temperaturas superiores a 300 °C, ocorre devido à sítios básicos de intensidade moderada. Tal fato foi atribuído à fraca interação de Ti com NiO; desta forma, a fase NiO mostrou uma fraca capacidade de adsorção de CO_2 , em uma tendência oposta àqueles sítios básicos de Lewis formados por NaO_x , o qual, por sua vez, melhora a habilidade do sólido em quimissorver CO_2 . Como consequência, a adsorção de CO_2 ocorre somente em sítios NaO_x sobre o sólido NiTNT.

5.2 Resultados catalíticos na reforma seca do metano

Os resultados de conversão e seletividade (razão H_2/CO) são apresentados na Figuras 27 e 28. Os sólidos foram testados por 5 horas, com razão CH_4/CO_2 igual a 1, na temperatura de 600 °C e pressão de 1 atm. No estado estacionário, o sólido fresco CoTNT apresentou conversão de metano de aproximadamente 4% e conversão de CO_2 de 14%, indicando que a baixa conversão, para ambos hidrocarbonetos, pode estar atribuída à desativação do sólido por formação de espécies carbonáceas na superfície. O sólido NiTNT apresentou conversão de 43% de CO_2 e 25% de metano, enquanto que o sólido PtTNT apresentou conversões de 25 e 14% para CO_2 e CH_4 , respectivamente. Durante a ativação dos sólidos, a 650 °C, as fases características da formação de nanotubos MTi_3O_7 (M = Co, Ni e Na) sofreram transformação com o rompimento das paredes dos tubos, conforme sugerido pelos resultados de TPR e TPD- CO_2 .

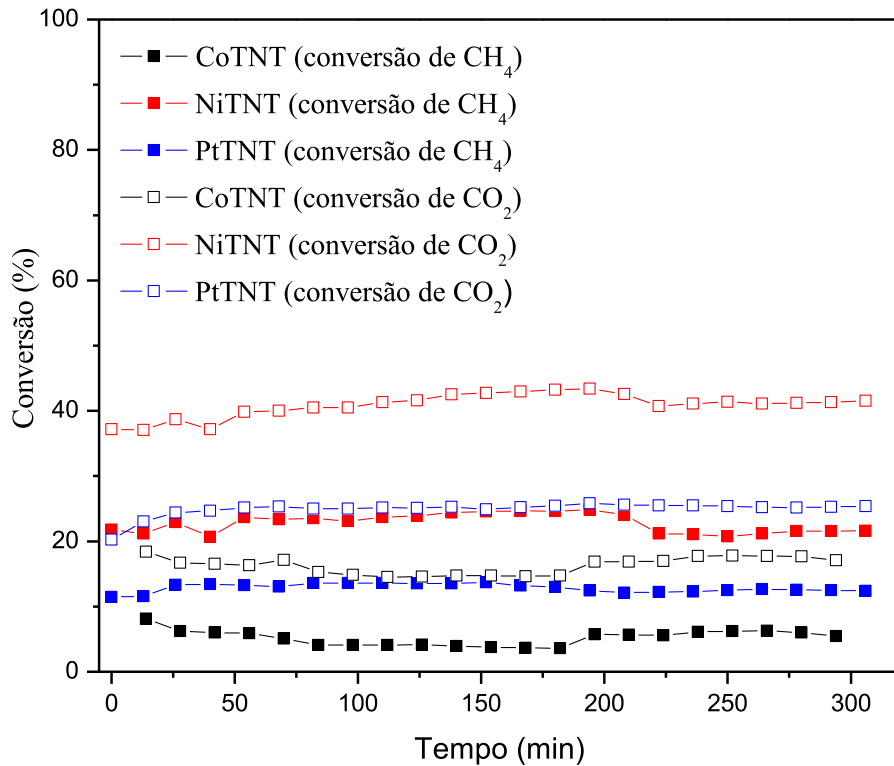


Figura 27. Avaliação catalítica na reforma seca do metano: conversão de CO₂ e CH₄.

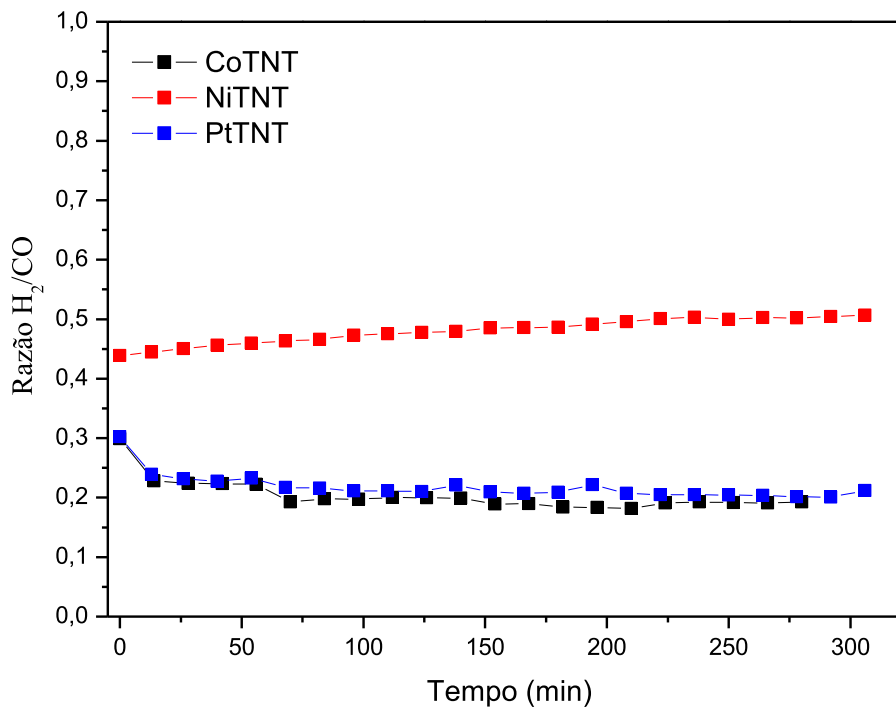


Figura 28. Avaliação catalítica na reforma seca do metano: seletividade H₂/CO.

Desta forma, dependendo do metal incorporado na estrutura dos nanotubos de titanatos, a ocorrência da reação de reforma seca do metano, sobre os sólidos supracitados, foi devido à um efeito indireto da transformação *in situ* dos nanotubos pré-existentes. Por exemplo, o níquel presente na região interparedes dos titanatos (em NiTNT) fornece sítios ativos para formação de NiTiO₃, enquanto que para CoTNT, ocorre a formação da ilmenita CoTiO₃, de acordo com as caracterizações após a reação (sólidos usados). Notou-se um comportamento similar na formação de TiO₃ contendo Pt (PtTNT), após aquecimento do sólido como sintetizado, na reação de reforma. Observa-se também que os sólidos CoTNT e NiTNT apresentam elevadas propriedades texturais, as quais são capazes de promover a dispersão livre de nanopartículas de CoO e NiO, respectivamente, na superfície dos nanotubos. Essas espécies são, posteriormente, reduzidas durante a reforma seca do metano. Além disso, no caso de PtTNT, as espécies livres de Pt⁴⁺ seriam facilmente reduzidas, por hidrogênio, durante o pré-tratamento dos sólidos, conduzindo à formação de espécies de PtO_x dispersas no suporte da ilmenita. A literatura relata que as fases predominantes, a partir da desidratação das paredes dos nanotubos, são CoTiO₃, NiTiO₃ e PtTiO₃ em temperaturas superiores a 400 °C (ZANG, 2014; MORGADO, 2009). Entretanto, as referidas espécies ativas envolvidas na reforma seca são parcialmente reduzidas, *in situ*, para formar Co⁰/CoTiO₃, Ni⁰/NiTiO₃ e Pt⁰/PtTiO₃, em concordância com os resultados de espectroscopia Raman, DRX e XPS.

As conversões de metano são menores que as conversões de CO₂ para todos os catalisadores estudados, em decorrência de reações paralelas, tais como a reação da reversa de *shift* (RWGS), reação de Boudard e metanação de CO₂, conforme discutido em estudos prévios, utilizando catalisadores à base de Ni e Co na DRM (PINHEIRO, 2009).

A razão H₂/CO expressa a seletividade dos catalisadores ao hidrogênio e monóxido de carbono (Figura 28). Todos os catalisadores mostraram razão H₂/CO menor que 1, o que poderia explicar razoavelmente a ocorrência de RWGS (Reação 2), na qual o H₂ produzido passa a reagir com o CO₂ para a geração de CO e H₂O. No caso do sólido NiTNT, a razão H₂/CO foi de aproximadamente 0,5 enquanto que CoTNT e PtTNT apresentaram valores próximos a 0,2. Portanto, as taxas de conversão estão diretamente relacionadas com a natureza do metal reduzido, favorecendo ou não a ocorrência da reforma seca. Tanto o metano quanto o dióxido de carbono são decompostos em hidrogênio e monóxido de carbono sobre espécies ativas reduzidas (Ni⁰, Co⁰) ou parcialmente reduzidas (PtO_x). De acordo com os resultados de TPD-CO₂ e TPR, o H₂ e o CO₂ podem estar provavelmente adsorvidos nos sítios

metálicos; em decorrência deste fato, o consumo de CO_2 seria causado pela decomposição a CO. Trabalhos prévios sobre catalisadores à base de Ni mostraram que o carbono lábil é formado a partir da decomposição de CO (Reação 9); o elemento Ni, posteriormente, sofre desativação, por sinterização, e reoxida-se na superfície do sólido (CHEN, 2012). Adicionalmente, o níquel metálico não gera a clivagem de ligações C-C e deve reter uma certa quantidade de CH_4 que esteja em contato com o catalisador; como resultado, o níquel metálico propicia a formação de carbono filamentosos (SOUSA, 2012; CHEN 2012), de acordo com os resultados de Raman, DRX e CHN. O menor desempenho de CoTNT pode ser explicado devido à ocorrência de sinterização das partículas e formação de espécies carbonáceas, na superfície do material (resultados prévios de DRX e CHN). O sólido PtTNT apresentou um melhor desempenho para a conversão de CH_4 e CO_2 , em comparação a CoTNT, devido ao efeito eletrônico de PtO_x e a resistência desta espécie ao coque.

O desempenho dos sólidos, em termos de seletividade na DRM é menor, comparando-se a outros trabalhos (LI, 2014). Todos os sólidos estudados mostraram uma razão H_2/CO abaixo de 1 e isso significa que além de H_2 , CO e água, uma menor quantidade de produtos contendo carbono seriam formados sobre os três catalisadores. Além disso, catalisadores à base de Co e Ni propiciam a reação da reversa de *shift* (RWGS), a qual consome hidrogênio para produzir água e monóxido de carbono, em paralelo com a reação da reforma seca do metano (SOUSA, 2012).

6 CONCLUSÕES

Os nanotubos de titanatos modificados com metais (Co, Ni e Pt) exibiram atividades catalíticas interessantes quando aplicados na reação da reforma seca do metano a $600\text{ }^\circ\text{C}$, com razão CH_4/CO_2 igual a 1 e pressão atmosférica. DRX e espectroscopia Raman mostraram a presença de CoTi_3O_7 , NiTi_3O_7 e $\text{PtO}_x\text{Cl}_y/\text{NaTi}_3\text{O}_7$ para as amostras frescas, assim como sugeriram a transformação de fase *in situ* na DRM para formação do suporte MTiO_3 (M = Co, Ni e Pt). Enquanto que as imagens TEM confirmaram morfologia tubular dos nanotubos como preparados. MEV-EDS e CHN apresentaram a composição química dos sólidos, sugerindo a presença de sódio residual após troca iônica, lixiviação do metal e baixo teor de carbono. As propriedades texturais, através de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio exibiram isotermas do tipo IV com estrutura essencialmente mesoporosa para as

amostras frescas, enquanto que os sólidos usados apresentaram estrutura microporosa com área superficial menor. Os resultados de XPS apresentaram o estado de oxidação do metal (Co, Ni e Pt) na superfície, indicando, para os sólidos frescos, a presença de Co e Ni decorados na superfície, e espécies de platina impregnadas; enquanto que para os sólidos usados, sugere-se a presença de espécies metálicas dispersas sobre a ilmenita, na forma de $M^0/MTiO_3$. Os perfis de TPD- CO_2 mostraram sítios básicos fracos e moderados. As fases ativas $Co^0/CoTiO_3$, $Ni^0/NiTiO_3$, $PtO_x/PtTiO_3$ foram facilmente formadas por transformação *in situ* dos nanotubos de titanatos contendo metal durante a reação. As propriedades catalíticas de PtO_x disperso sobre a fase $PtTiO_3$, para o sólido PtTNT, mostrou resistência contra coqueamento, embora a sinterização das partículas tenham reduzido a eficiência do sólido. O catalisador CoTNT foi desativado por formação de espécies carbonáceas sobre a superfície do sólido. A fase $Ni^0/NiTiO_3$ presente no sólido NiTNT, apresentou o melhor desempenho catalítico para a reforma seca do metano com conversões de CO_2 e CH_4 de aproximadamente 43 e 25%, respectivamente. A estrutura, textura e propriedades eletrônicas das nanopartículas de Ni possuem acessibilidade e forte estabilidade derivadas da forte interação com os titanatos formados.

7 REFERÊNCIAS

AKHTER, P.; HUSSAIN, M.; SARACCO, G.; RUSSO, N. Novel nanostructured- TiO_2 materials for the photocatalytic reduction of CO_2 greenhouse gas to hydrocarbons and syngas. **Fuel**, v. 149, p.55-65, 2015.

AL-FATESH, A. S. A.; FAKEEHA, A. H.; ABASAEED, A. E. Effects of Selected Promoters on Ni/Y- Al_2O_3 Catalyst Performance in Methane Dry Reforming. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 9-10, p. 1604-1609, 2011.

AL-FATESH, A. S.; NAEEM, M. A.; FAKEEHA, A. H.; ABASAEED, A. E. Role of La_2O_3 as promoter and support in Ni/ γ - Al_2O_3 catalysts for dry reforming of methane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 28–37, 2014.

AL-KANDARI, H.; MOHAMED, A. M.; AL-KHARAFI, F.; KATRIB, A. XPS-UPS, ISS characterization studies and the effect of Pt and K addition on the catalytic properties of $\text{MoO}_{2-x}(\text{OH})_y$ deposited on TiO_2 . **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 184, n. 8-10, p.472-478, 2011.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al_2O_3 in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2858–2863, 2014.

AMIN, A. M.; CROISSET, E.; EPLING, W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 4, p. 2904-2935, 2011.

SOUSA, H. S. A.; SILVA, A. N.; CASTRO, A. J. R.; CAMPOS, A.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Correlation between structure and deactivation behaviour of Ni-containing catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12281-12291, 2012

ARAUJO, J. C. S.; ZANCHET, D.; RINALDI, R.; SCHUCHARDT, U.; HORI, C. E.; FIERRO, J. L. G.; BUENO, J. M. C. The effects of La_2O_3 on the structural properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ towards steam reforming and partial oxidation of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 552-562, 2008.

AUGUSTINE, R. L. Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist, 1st edition, New York: Marcel Dekker, 1995.

BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. Titanate and titania nanotubes: Synthesis, properties and applications. Cambridge, UK: RSC Publishing 12:1-150, 2010.

BELLAM, J. B.; RUIZ-PRECIADO, M. A.; EDELY, M.; SZADE, J.; JOUANNEAUX, A.; KASSIBA, A. H. Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped NiTiO₃ thin films prepared by a co-sputtering process. **RSC Advances**, v. 5, p. 10551-10559, 2015.

BENDAARD, H.; NØRSKOV, J. K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN B. S.; NIELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 365-384, 2002.

BOTTARELLI, P.; COSTA, M. Organometallic catalysis in aqueous–organic two-phase systems: Rhodium-catalyzed coupling reaction of but-3-enoic acid with allyl derivatives; influence of the reaction media. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 289, n. 1-2, p. 82-90, 2008.

BOURGEOIS, S.; SEIGNEUR, P.; PERDEREAU, M. Study by XPS of ultra-thin nickel deposits on TiO₂ (100) supports with different stoichiometries. **Surface Science**, v. 328, n. 1-2, p. 105-110, 1995.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 173, n. 1, p. 157-171, 1998.

CACUA, K.; AMELL, A.; CADAVID, F. Effects of oxygen enriched air on the operation and performance of a diesel-biogas dual fuel engine. **Biomass and Bioenergy**, v. 45, p. 159–167, 2012.

CAMPOS, C. H.; TORRES, C. C.; OSORIO-VARGAS, P.; MELLA, C.; BELMAR, J.; RUIZ, D.; FIERRO, J. L. G.; REYES, P. Immobilised chiral inducer on Pt-based mesoporous titanate nanotubes as heterogeneous catalysts for enantioselective hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 190-202, 2015.

CARVALHO, D. C. Reforma seca do metano sobre catalisadores à base de óxidos binários contendo Pt para a produção de gás de síntese. 2014. 49 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

CARVALHO, D. C.; SOUZA, H. S. A.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; CAMPOS, A.; MILET, E. R. C.; SOUSA, F. F.; PADRON-HERNANDEZ, E.; OLIVEIRA, A. C. A study on the modification of mesoporous mixed oxides supports for dry reforming of methane by Pt or Ru. **Applied Catalysis A: General**, v. 473, p. 132–145, 2014.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v.11, n. 2, p. 173-302, 1991.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 2nd edition, Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

CHUANG, S. -H.; GAO, R. -H.; GAO, K. -H.; CHIANG, M. Y.; CHAO, T. -S. Formation and structural characterization of cobalt titanate thin films. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 57, n. 5A, p. 1022-1026, 2010.

COELHO, D. C. S.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; LUCREDIO, A. F.; ASSAF, E. M.; CASTELLON, E. R. **Chemical Engineering Journal**, in press (2016).

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 1, p. 55-66, 2007.

CRISCUOLI, A.; BASILE, A.; DRIOLI, E.; LOIACONO, O. An economic feasibility study for water gas shift membrane reactor. **Journal of Membrane Science**, v. 181, n. 1, p. 21-17, 2001.

DESHMANE, V. G.; OWEN, S. L.; ABROKWAH, R. Y.; KUILA, D. Mesoporous nanocrystalline TiO₂ supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 408, p. 202-213, 2015.

DING, X.; XU, X. G.; CHEN, Q.; PENG, L. M. Preparation and characterization of Fe-incorporated titanate nanotubes. **Nanotechnology**, v. 17, n. 21, p. 5423-5427, 2006.

DONPHAI, W.; FAUNGNAWAKIJ, K.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. Effect of Ni-CNTs/mesocellular silica composite catalysts on carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 16-26, 2014.

DUDIMAN, A. W.; SONG, S. -H.; CHANG, T. -S.; SHIN, C. -H.; CHOI, M. -J. Dry reforming of methane over cobalt catalysts: a literature review of catalyst development. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 16, n. 4, p.183-197, 2012.

EDWARDS, J. H. Potential sources of CO₂ and the options for its large-scale utilization now and in the future. **Catalysis Today**, v. 23, n. 1, p. 59-66, 1995.

ELSANOUSI, A.; ELSSFAH, E. M.; ZHANG, J.; LIN, J.; SONG, H. S.; TANG, C. Hydrothermal Treatment Duration Effect on the Transformation of Titanate Nanotubes into Nanoribbons. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 39, p. 14354-14357, 2007.

EPLING, W. S.; CHEEKATAMARLA, P. K.; LANE, A. M. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams. **Chemical Engineering Journal**, v. 93, n. 1, p. 61-68, 2003.

FAN, M.-S.; ABDULLAH, A. Z.; BHATIA, S. Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas. **ChemCatChem**, v. 1, n. 2, p. 192–208, 2009.

FAN, X; LIU, Z.; ZHU, Y. -A.; TONG, G.; ZHANG, J.; ENGELBREKT, C.; ULSTRUP, J.; ZHU, K.; ZHOU, X. Tuning the composition of metastable Co_xNi_yMg_{100-x-y}(OH)(OCH₃) nanoplates for optimizing robust methane dry reforming catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 106-119, 2015.

FERREIRA, O. P.; FILHO, A. G. S.; FILHO, J. M.; ALVES, O. L. Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 393, 2006.

FISCHER, F.; TROPSCH, H. Conversion of methane into hydrogen and carbon monoxide. **Brennstoff-Chemie**, v. 9, p. 39-46, 1928.

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas, 4ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GARCÍA-GARCÍA, F. R.; SORIA, M. A.; MATEOS-PEDRERO, C.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; LI, K. Dry reforming of methane using Pd-based membrane reactors fabricated from different substrates. **Journal of Membrane Science**, v. 435, p.218-225, 2013.

GATES, B. C. Catalytic Chemistry, 1st edition, New York: Wiley, 1992.

GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. Chemistry of Catalytic Processes, 1st edition, USA: McGraw-Hill, 1979.

GAUR, S.; HAYNES, D. J.; SPIVEY, J. J. Rh, Ni, and Ca substituted pyrochlore catalysts for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 403, n. 1-2, 142-151, 2011.

HANG, R.; LIU, Y. GAO, A.; BAI, L.; HUANG, X.; ZHANG, X.; LIN, N. Highly ordered Ni-Ti-O nanotubes for non-enzymatic glucose detection. **Materials Science and Engineering C**, v. 51, p. 37-41, 2015.

HELVEG, S.; LÓPEZ-CARTES, C.; SEHESTED, J.; HANSEN, P. L.; CLAUSEN, B. S.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; ABILD-PEDERSEN, F.; NØRSKOV, J. K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. **Nature**, v. 427, n. 6973, p. 426-428, 2004.

HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P.; JUÁREZA-FLORES N.; MARTÍNEZ-KLIMOVA, E.; GÓMEZ-CORTÉS, A.; BOKHIMI, X.; ESCOBAR-ALARCÓN, L. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. **Catalysis Today**, v. 250, p. 187-196, 2015.

HONGWEI, L.; DONGJIANG, Y.; ERIC, R. W.; XUEBIN, K.; ZHANFENG, Z.; HUAIYONG, Z.; RAY, L. F. A. Raman spectroscopic study on the active site of sodium cations in the structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ during the adsorption of Sr^{2+} and Ba^{2+} cations. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 12, p. 1792-1796, 2010.

HOU, Z.; CHEN, P.; FANG, H.; ZHENG, X.; YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO_2 on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 5, p. 555-561, 2006.

HOU, Z.; YASHIMA, T. Small Amounts of Rh-Promoted Ni Catalysts for Methane Reforming with CO_2 . **Catalysis Letters**, v. 89, n. 3-4, p. 193-197, 2003.

HUANG, C.; LIU, X.; KONG, L.; LAN, W.; SU, Q.; WANG, Y. The structural and magnetic properties of Co-doped titanate nanotubes synthesized under hydrothermal conditions. **Applied Physics A**, v. 87, n. 4, p. 781–786, 2007.

IYER, M. V.; NORCIO, L. P.; KUGLER, E. L.; DADYBURJOR, D. B. Kinetic Modeling for Methane Reforming with Carbon Dioxide over a Mixed-Metal Carbide Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 2712-2721, 2003.

JABBOUR, K.; EL HASSAN, N.; CASALE, S.; ESTEPHANE, J.; EL ZAKHEM, H. Promotional effect of Ru on the activity and stability of Co/SBA-15 catalysts in dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 15, p. 7780-7787, 2014.

JANG, J. S.; CHOI, S. H.; KIM, D. H.; JANG, J. W.; LEE, K. S.; LEE, J. S. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production from Water – Methanol Solution by Nickel Intercalated into Titanate Nanotube. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 20, p. 8990-8996, 2009.

JEONG, B. -S.; HEO, Y. W.; NORTON, D. P.; KELLY, J. G.; RAIRIGH, R.; HEBARD, A. F.; BUDAI, J. D.; PARK, Y. D. Spatial distribution and electronic state of Co in epitaxial anatase $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ thin films grown by reactive sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 14, p. 2608-2610, 2004.

JOHNSTONE, T. C.; LIPPARD, S. J. Reinterpretation of the vibrational spectroscopy of the medicinal bioinorganic synthon *c,c,t*-[Pt(NH₃)₂Cl₂(OH)₂]. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 4-5, p. 667-674, 2014.

JONES, G.; JAKOBSEN, J. G.; SHIM, S. S.; KLEIS, J.; ANDERSSON, M. P.; ROSSMEISL, J.; ABILD PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEG, S.; HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 1, p. 147-160, 2008.

JR, E. M.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; ABREU, M. A. S.; RIZZO, F. C. Characterization and thermal stability of cobalt-modified 1-D nanostructured trititanates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 172, 2009.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M. HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, 1998.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. **Advanced Materials**, v. 11, n. 15, p. 1307-1311, 1999.

KIM, G. -S.; ANSARI, S. G.; SEO, H. -K.; KIM, Y. -S.; SHINA, H. -S. Effect of annealing temperature on structural and bonded states of titanate nanotube films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 024314-1-024314-6, 2007.

KIM, K. S.; WINOGRAD, N.; DAVIS, R. E. Electron spectroscopy of platinum-oxygen surfaces and application to electrochemical studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, n. 23, p. 6296-6297, 1971.

KIM, S. S.; LEE, S. M.; WON, J. M.; YANG, H. J.; HONG, S. C. Effect of Ce/Ti ratio on the catalytic activity and stability of Ni/CeO₂-TiO₂ catalyst for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 443-440, 2015.

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, n. 19, 6622-6623, 2010.

KLEINHAMMES, A.; WAGNER, G. W.; KULKARNI, H.; JIA, Y.; ZHANG, Q.; QIN, L. C.; WU, Y. Decontamination of 2-chloroethyl ethylsulfide using titanate nanoscrolls. **Chemical Physics Letters**, v. 411, n. 1-3, p. 81-85, 2005.

KUNKES, E. L.; GÜRBÜZ, E. I.; DUMESIC, J. A. Vapour-phase C–C coupling reactions of biomass-derived oxygenates over Pd/CeZrO_x catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 2, p. 236-249, 2009.

LAN, Y.; GAO, X.; ZHU, H.; ZHENG, Z.; YAN, T.; WU, F.; RINGER, S. P.; SONG, D. Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 8, p. 1310-1318, 2005.

LEE, S. Y.; ARIS, R. The Distribution of Active ingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 27, n. 2, p. 207-340, 1985.

LI, H.; ZHOU, Q.; GAO, Y.; GUI, X.; YANG, L.; DU, M.; SHI, E.; CAO, A.; FANG, Y. Templated synthesis of TiO₂ nanotube macrostructures and their photocatalytic properties. **Nano Research**, v. 8, n. 3, p. 900-906, 2015.

LI, N.; HU, Z.; ZHENG, M.; LU, H.; ZHAO, BIN; ZHANG, S.; ZHENG, J.; JI, G.; CAO, J. Formation of Pt nanoparticles in mesoporous silica channels via direct low-temperature decomposition of H₂PtCl₆.6H₂O. **Materials Letters**, v. 106, p. 193–196, 2013.

LI, S.; GONG, J. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 21, p.7245-7256, 2014.

LI, S.; LI, N.; LI, G.; 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.

LIESKE, H.; LIETZ, G.; SPINDLER, H.; VÖLTER, J. Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt γ -Al₂O₃ catalysts: I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum. **Journal of Catalysis**, v. 81, n. 1, p. 8-16, 1983.

LIN, C. -H.; CHAO, J. -H.; LIU, C. -H.; CHANG, J. -C.; WANG, F. -C. Effect of Calcination Temperature on the Structure of a Pt/TiO₂ (B) Nanofiber and Its Photocatalytic Activity in Generating H₂. **Langmuir**, v. 24, n. 17, p. 9907-9915, 2008.

LIN, C. -H.; CHAO, J. -H.; TSAI, W. -J.; HE, M. -J.; CHIANG, T. -J. Effects of electron charge density and particle size of alkali metal titanate nanotube-supported Pt photocatalysts on production of H₂ from neat alcohol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 43, p. 23743-23753, 2014.

LIU, D.; QUEK, X. Y.; CHEO, W. N. E.; LAU, R.; BORGNA, A.; YANG, Y. MCM-41 supported nickel based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: effect of strong metal-support interaction. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 2, p. 380-390, 2009.

LORENÇON, E.; ALVES, D. C. B.; KRAMBROCK, K.; ÁVILA, E. S.; RESENDE, R. R.; FERLAUTO, A. S.; LAGO, R. M. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes. **Fuel**, v. 132, p. 53-61, 2014.

MANIVANNAN, A.; SEEHRA, M. A.; MAJUMDER, S. B.; KATIYAR, R. S. Magnetism of Co-doped titania thin films prepared by spray pyrolysis. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 1, p. 111-113, 2003.

MARQUES, T. M. F.; FERREIRA, O. P.; COSTA, J. A. P.; FUJISAWA, K.; TERRONES, M.; VIANA, B. C. Study of growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 87, p. 213-220, 2015.

MASUDA, Y.; JINBO, Y.; YONEZAWA, T.; KOUMOTO, K. Templated Site-Selective Deposition of Titanium Dioxide on Self-Assembled Monolayers. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 3, p. 1236-1241, 2002.

MCBRIDE, F. L.; GRAHAM, G. W.; PETERS, C. R.; WEBER, W. H. Growth and characterization of reactively sputtered thin-film platinum oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 69, p. 1596-1604, 1991.

MORGADE, C. I. N.; VINGATTI, C. I.; AVILA, M. S.; CABEZA, G. F.; Theoretical and experimental analysis of the oxidation of Co on Pt catalysts supported on modified TiO₂ (101). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 407, p. 102-112, 2015.

MORGADO, E. J.; ABREU, M. A. S.; MOURE, G. T.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; ARAUJO, A. S. Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-anatases with distinct crystal sizes. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 4, p. 665-676, 2007.

MORGADO, E. J.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; ABREU, M. A. S.; RIZZO, F. C. *J. Solid State Chem.* 2009, **182**, 172–181.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 3rd edition, Minnesota: Physical Electronics, 1995.

MÚNERA, J. F.; IRUSTA, S.; CORNAGLIA L. M.; LOMBARDO E. A.; CESAR, D. V. Kinetics and reaction pathway of the CO₂ reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 1, p. 25-34, 2007.

MYAHKOSTUPOV, M.; ZAMKOV, M.; CASTELLANO, F. N. Dye-sensitized photovoltaic properties of hydrothermally prepared TiO₂ nanotubes. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 3, p. 998-1010, 2011.

NABITY, J. A.; LEE, J. M. Low temperature ozone oxidation of solid waste surrogates. **Advances in Space Research**, v. 56, n. 5, p. 970-981, 2015.

NAKAHIRA, A.; KUBO, T.; NUMAKO, C. TiO₂-derived titanate nanotubes by hydrothermal process with acid treatments and their microstructural evaluation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 9, p. 2611-2616, 2010.

NEPAK, D.; DARBHA, S. Selective aerobic oxidation of alcohols over Au–Pd/sodium titanate nanotubes. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 149-153, 2015.

NGUYEN, N. H.; BAI, H. Effect of washing pH on the properties of titanate nanotubes and its activity for photocatalytic oxidation of NO and NO₂. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 672-680, 2015.

NGUYEN-PAN, T.; HUYNH, C. N.; KIM, C.; SHIN, E. W. Facile microwave-assisted synthesis and controllable architecture of three-dimensional nickel titanate. **CrystEngComm**, v. 17, p. 4562-4574, 2015

OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 7, n. 6, p. 321-324, 1978.

PAPADOPOULOU, C.; MATRALIS, H.; VERYKIOS, X. Utilization of biogas as a renewable carbon source: dry reforming of methane. In: Guzzi L, Erdohelyi A, editors. **Catalysis for alternative energy generation**. New York: Springer; p. 57-127, chapter 3, 2012.

PARAYIL, S. K.; RAZZAQ, A.; PARK, S.; KIM, H. R.; GRIMES, C. A.; IN, S. -I. Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuel using carbon and nitrogen co-doped sodium titanate nanotubes. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 205-213, 2015.

PAWELEC, B.; DAMYANOVA, S.; ARISHTIROVA, K.; FIERRO, J. L. G.; PETROV, L. Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 323, p. 188–201, 2007.

PINHEIRO, A. L.; PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; et al. Analysis of coke deposition and study of the structural features of MAl_2O_4 catalysts for the dry reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 1, p. 11–14, 2009.

PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; SASAKI, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Highly stable dealuminated zeolite support for the production of hydrogen by dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n.1-2, p. 156-168, 2009.

PRINETTO, F.; MANZOLI, M.; MORANDI, S.; FROLA, F.; GHIOTTI, G.; CASTOLDI, L.; LIETTI, L.; FORZATTI, P. Pt–K/Al₂O₃ NSR catalysts: characterization of morphological, structural and surface properties. **Journal of physical chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 1127-1138, 2010

QAMAR, M.; YOON, C. R.; OH, H. J.; LEE, N. H.; PARK, K.; KIM, D. H.; LEE, K. S.; LEE, W. J.; KIM, S. J. Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 3-14, 2008.

QU, Y.; ZHOU, W.; FU, H. Porous cobalt titanate nanorod: a new candidate for visible light-driven photocatalytic water oxidation. **ChemCatChem**, v. 6, n. 1, p. 265-270, 2014.

ROY, P. S.; PARK, N. K.; KIM, K. Metal foam-supported Pd-Rh catalyst for steam methane reforming and its application to SOFC fuel processing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 9, p. 4299–4310, 2014.

REKHA, V.; SUMANA, C.; DOUGLAS, S. P.; LINGAIAH, N. Understanding the role of Co in Co–ZnO mixed oxide catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 491, p.155-162, 2015.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 204, n. 2, p. 257-263, 2000.

SAADI, S.; ABILD-PEDERSEN, F.; HELVEG, S.; SEHESTED, J.; HINNEMANN, B.; APPEL, C. C.; NØRSKOV, J. K. On the role of metal step-edges in graphene growth. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 25, p. 11221-11227, 2010.

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.

SARKAR, B.; PENDEM, C.; KONATHALA, L. N. S.; SASAKI, T.; BAL, R. Formation of ilmenite-type CoTiO_3 on TiO_2 and its performance in oxidative dehydrogenation of cyclohexane with molecular oxygen. **Catalysis Communications**, v. 56, p. 5-10, 2014.

SHI, C.; ZHANG, P. Role of MgO over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported Pd catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 43-52, 2015.

SHI, Y.; HU, X.; ZHU, B.; WANG, A.; ZHANG, S.; HUANG, W. Synthesis and characterization of TiO_2 nanotube supported Rh-nanoparticle catalysts for regioselective hydroformylation of vinyl acetate. **RSC Advances**, v. 4, p. 62215-62222, 2014.

STAGG, S. M.; ROMEO, E.; PADRO, C.; RESASCO, D. E. Effect of promotion with Sn on supported Pt catalysts for CO_2 reforming of CH_4 . **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 1, p. 137-145, 1998.

STELMACHOWSKI, M.; NOWICKI, L. Fuel from the synthesis gas-the role of process engineering. **Applied Energy**, v. 74, n. 1-2, p. 85-93, 2003.

SU, Y.; BALMER, M. L.; BUNKER, B. C. Raman Spectroscopic Studies of Silicotitanates. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 34, p. 8160-8169, 2000.

SUN, X.; ZHANG, J.; ZHANG, G.; PAN, X.; HUANG, T. Preparation and characteristics of TiO_2 nanotube catalysts used in hybrid photocatalysis/membrane process. **Catalysis Communications**, v. 18, p. 76-80, 2012.

TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 2, p. 268-275, 2005.

TENNE, R. Recent advances in the research of inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. **Frontiers of Physics**, v. 9, n. 3, p. 370-377, 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; 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. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TSAI, C. C.; TENG, H. Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 367, 2006.

TSIPOURIARI, V. A.; VERYKIOS, X. E. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**, v. 64, n. 1-2, p. 83-90, 2001.

VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; FILHO, A. G. S.; HIDALGO, A. A.; FILHO, J. M.; ALVES, O. L. Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 183-187, 2011.

VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; FILHO, A. G. S.; RODRIGUES, C. M.; MORAES, S. G.; FILHO, J. M.; ALVES, O. L. Decorating Titanate Nanotubes with CeO₂ Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 47, p. 20234-20239, 2009.

VIKSE, K. L.; AHMADI, Z.; MCINDOE, J. S. The application of electrospray ionization mass spectrometry to homogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 279, p. 96-114, 2014.

VLIEGER, D. J. M.; LEFFERTS, L.; SESHAN, K. Ru decorated carbon nanotubes – a promising catalyst for reforming bio-based acetic acid in the aqueous phase. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 864-874, 2014.

VOURLIOTAKIS, G.; SKEVIS, G.; FOUNTI, M. A. Combustion chemistry aspects of alternative fuels reforming for high-temperature fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p.16649–16662, 2012.

WANG, N.; CHU, W.; ZHANG, T.; ZHAO, X. S. Manganese promoting effects on the Co-Ce-Zr-O_x nano catalysts for methane dry reforming with carbon dioxide to hydrogen and carbon monoxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 170,n. 2-3, p. 457–463, 2011.

WANG, Q.; LIU, H.; HAN, M.; LI, X.; JIANG, D. Carbonylation of methanol catalyzed by polymer-protected rhodium collid. **Journal of Mocolular Catalysis A: Chemical**, v. 118, n. 2, p. 145-151, 1997.

WANG, S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art. **Energy & Fuels**, v. 10, n. 4, p. 896–904, 1996.

WANG, X. W.; GAO, X. P.; LI, G. R.; YAN, T. Y.; ZHU, H. Y. Ferromagnetism of Co-doped titanate and anatase nanorods before and after lithium intercalation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 14, p. 5384-5389, 2008.

WANG, Y.; LIU, W.; WANG, T.; NI, J. Arsenate adsorption onto Fe-TNTs prepared by a novel water–ethanol hydrothermal method: Mechanism and synergistic effect. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 440, p. 253-262, 2015.

WANG, Y.; SANTOS, A.; EVDOKIOU, A.; LOSIC, A. Rational Design of Ultra-Short Anodic Alumina Nanotubes by Short-Time Pulse Anodization. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 379-386, 2015.

WEBER, W. H.; MERLIN, R. Raman Scattering in Materials Science, Berlin: Springer, 2000.

WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 2, p. 370-383, 2004.

WU, X.; QIN, S.; DUBROVINSKY, L. Structural characterization of the FeTiO₃-MnTiO₃ solid solution, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 10, p. 2483-2489, 2010.

WU, Z.; SHENG, Z.; LIU, Y.; WANG, H.; MO, J. Deactivation mechanism of PtOx/TiO₂ photocatalyst towards the oxidation of NO in gas phase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1053-1058, 2011.

XIN, X.; XU, T.; YIN, J.; WANG, L.; WANG, C. Management on the location and concentration of Ti³⁺ in anatase TiO₂ for defects-induced visible light photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 354-362, 2015.

XIAO, F. -X. Construction of Highly Ordered ZnO-TiO₂ Nanotube Arrays (ZnO/TNTs) Heterostructure for Photocatalytic Application. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 12, p. 7055-7063, 2012.

XU, L.; SONG, H.; CHOU, L. Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO-MgO-Al₂O₃ composite oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 108-109, p. 177-190, 2011.

YAN, Q. G.; WENG, W. Z.; WAN, H. L.; TOGHIANI, H.; TOGHIANI, R. K.; PITTMAN, C. U. Activation of methane to syngas over a Ni/TiO₂ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 239, p. 43, 2003.

YU, K. P.; YU, W. Y.; KU, M. C.; LIOU, Y. C.; CHIEN, S. H. Pt/titania-nanotube: A potential catalyst for CO₂ adsorption and hydrogenation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 1-2, p. 112-118, 2008.

YUNG, M. M.; HOLMGREEN, E. M.; OZKAN, U. S. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 2, p. 356-367, 2007.

ZAHEDI, N. M.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M. H. Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 3, p. 1292–1300, 2009.

ZENG, Y.; ZHU, X.; MEI, D.; ASHFORD, B.; TU, X. Plasma-catalytic dry reforming of methane over γ -Al₂O₃ supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 256, p. 80-87, 2015.

ZHANG, X.; GAO, B.; HU, L.; LI, L.; JIN, W.; HUO, K.; CHU, P. K. Hydrothermal synthesis of perovskite-type MTiO₃ (M = Zn, Co, Ni)/TiO₂ nanotube arrays from an amorphous TiO₂ template. **CrystEngComm**, v. 16, n. 44, p.10280-10285, 2014.

ZHAO, X.; CAI, Z.; WANG, T.; O'REILLY, S. E.; LIU, W.; ZHAO, D. A new type of cobalt-deposited titanate nanotubes for enhanced photocatalytic degradation of phenanthrene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 134-143, 2016.

ZHAO, S.; YI, H.; TANG, X.; KANG, D.; WANG, H.; LI, K.; DUAN, K. Characterization of Zn–Ni–Fe hydrotalcite-derived oxides and their application in the hydrolysis of carbonyl sulfide. **Applied Clay Science**, v. 56, p. 84-89, 2012.

ZHOU, G. -W.; DON, K. L.; YOUNG, H. K.; CHANG, W. K.; YOUNG, S. K. Preparation and spectroscopic characterization of ilmenite-type CoTiO₃ nanoparticles. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 27, n. 3, p. 368-372, 2006.

ZHU, B.; GUO, Q.; WANG, S.; ZHENG, X.; ZHANG, S.; WU, S. Synthesis of metal-doped TiO_2 nanotubes and their catalytic performance for low-temperature CO oxidation. **Reactions Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 88, n. 2, p. 301-308, 2006.

ZHU, K.; GAO, H.; HU, G.; SHI, Z. A rapid transformation of titanate nanotubes into single-crystalline anatase TiO_2 nanocrystal in supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 83, p. 28-34, 2013.

ZHU, Y. -A.; CHEN, D.; ZHOU, X. -G.; YUAN, W. -K. DFT studies of dry reforming of methane on Ni catalysts. **Catalysis Today**, v. 148, n. 3-4, p. 260-267, 2009.

ZHU, X.; SHEN, M.; LOBBAN, L. L.; MALLINSON, R. G. Structural effects of Na promotion for high water gas shift activity on Pt–Na/ TiO_2 . **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 123-132, 2011.