

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

WESLEY FORMENTIN MONTEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS A BASE  
DE NANOTUBOS DE TITANATOS APLICADOS A CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub>**

Porto Alegre  
2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS  
A BASE DE NANOTUBOS DE TITANATOS APLICADOS A  
CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub>**

**WESLEY FORMENTIN MONTEIRO**

QUÍMICO LICENCIADO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2019**



**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS  
A BASE DE NANOTUBOS DE TITANATOS APLICADOS A  
CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub>**

**WESLEY FORMENTIN MONTEIRO**

QUÍMICO LICENCIADO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a) Rosane Ligabue.

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Março, 2019**

## Ficha Catalográfica

M775d Monteiro, Wesley Formentin

Desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados a base de nanotubos de titanatos aplicados a conversão de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> / Wesley Formentin Monteiro . – 2019.

176 f.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Ligabue.

1. Nanotubos de titanatos. 2. líquidos iônicos. 3. nanopartículas metálicas. 4. conversão de CO<sub>2</sub>. I. Ligabue, Rosane. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**Desenvolvimento de Catalisadores Nanoestruturados a base de Nanotubos de Titanatos aplicados a conversão de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>**

**CANDIDATO: WESLEY FORMENTIN MONTEIRO**

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

**DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA**

**BANCA EXAMINADORA**

**DRA. KATIA BERNARDO GUSMÃO - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS**

**DRA. CARLA MARIA NUNES AZEVEDO - ESCOLA DE CIÊNCIAS - PUCRS**

**DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - DO PGETEMA - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/politecnica

*A cabeça que encontra a solução  
é a mesma que elabora o  
problema.*

*(Leandro Karnal)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a meu pai e minha mãe que me apoiaram se fazendo presentes nos momentos mais difíceis bem como, a meu irmão, sempre me aconselhando.

## **AGRADECIMENTOS**

Entre as inúmeras pessoas que de alguma forma influenciaram na minha formação, gostaria de agradecer especialmente a algumas.

À professora Rosane Ligabue, minha orientadora a muitos anos, iniciando com minha experiência como bolsista de iniciação científica, seguindo pelo mestrado e agora, meu doutorado. Sempre presente e paciente. Agradeço, entre tantas coisas, pela confiança depositada em mim, me permitindo participar de diversos projetos que foram fundamentais para a construção do meu perfil como pesquisador. Muito obrigado por tudo!!!

Aos meus amigos Manoela Argenton, Guilherme Dias e Maurício Hoffmann, que em 2007 iniciaram a graduação comigo e me proporcionaram ótimos momentos ao longo destes nossos anos de pós-graduação. Desejo a vocês tudo que se pode desejar de bom a uma pessoa.

A Michele Oliveira Vieira, parceira de pesquisa durante estes anos de doutorado e hoje uma das minhas grandes amigas. Espero que possamos continuar por muito tempo desenvolvendo nossas ideias de pesquisa e que nossa amizade se mantenha durante a vida.

Aos amigos Vinicius e Marta, que são exemplos de pesquisadores e profissionais para mim, muito obrigado pela amizade e inúmeros momentos de risadas.

A Gabrielle Ritter, Fernando Diz, Carolina Scheid e a Luisa Alban por terem permitido que eu participasse de seus respectivos projetos, me proporcionando um crescimento profissional que não tenho como medir em palavras. Agradeço a vocês por toda dedicação que tiveram ao trabalhar comigo e saibam que desejo um futuro profissional e pessoal incrível para vocês.

A todos do LabCEMM que além de terem toda a paciência para realizar minhas análises (e foram muitas) ainda me ofereciam café, bolo e ótimas risadas.



A professora Michèle Oberson da UFRGS, que cada vez mais contribui para minha formação.

Ao prof. Oscar Perez bem como, a Camila, Dirleia e Morgana por terem me recebido no PROCAT e compartilhado comigo seus conhecimentos, me auxiliando em diversas análises e reações.

Neste mesmo contexto, agradeço ao prof. Eduardo Laschuk (PUCRS) e ao prof. Paolo Livotto por toda ajuda e conhecimento em química teórica e computacional compartilhados. Esta é uma área que tive contato apenas no final de meu doutorado, onde estou “engatinhando” no momento, mas que continuarei a explorar em meus futuros anos de pesquisa e ensino. Agradeço também ao grupo de Química Teórica da UFRGS pelo suporte computacional.

Aos meus amigos Gilson, Juliane, Roberto e William que a muitos anos me apoiam em minhas escolhas e me ajudam com o que for preciso. Não tenho palavras para descrever o quanto nossa amizade é importante para mim.

Para finalizar, a todos que não mencionei, mas que de alguma forma foram importantes neste processo.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO

### Artigos publicados

LIMA, G.R.; **Monteiro, W.F.**; Scheid, C.M.; Ligabue, R.A.; Santana, R.M.C. Evaluation of Sodium/Protonated Titanate Nanotubes Catalysts in Virgin and Post Consumer PET Depolymerization. *Catalysis Letters. In Press.* 2019.

LIMA, G.R.; **Monteiro, W.F.**; Hoffmann, M.; Santos, C.A.B.; Toledo, B.; Einloft, S.; Lima, J.; Campani, A.D.; Ligabue, R. Thermal, Mechanical and Morphological Properties of DPU/Titanate Nanotubes Nanocomposites. *Macromolecular Symposia.* 2019.

LIMA, G.R.; **Monteiro, W.F.**; Toledo, B.; Ligabue, R.; Santana, R.M.C. Titanate Nanotubes Modified with Zinc and its Application in Post-Consumer PET Depolymerization. *Macromolecular Symposia.* 2019.

VIEIRA, M.O.; **Monteiro, W.F.**; Neto, B.; Chaban, V.V.; Ligabue, R.; Einloft, S. Chemical fixation of CO<sub>2</sub>: The influence of linear amphiphilic anions on surface active ionic liquids (SAILs) as catalysts for synthesis of cyclic carbonates under solvent-free conditions. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2019.

**MONTEIRO, W.F.**; Santos, C.A.B.; Hoffmann, M.S.; Carone, C.L.P.; Einloft, S.; Souza, M.O.; Ligabue, R.A. Modified titanate nanotubes for the production of novel aliphatic polyurethane nanocomposites. *Polymer Composites.* 2018.

**MONTEIRO, W.F.**; Vieira, M.O.; Aquino, A.S.; Souza, M.O.; Lima, J.; Einloft, S.; Ligabue, R. CO<sub>2</sub> conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires. **Applied Catalysis A: General.** v. 554 p. 46-54, 2017.

VIEIRA, M.O.; **Monteiro, W.F.**; Neto, B.S.; Ligabue, R.; Chaban, V.V.; Einloft, S. Surface Active Ionic Liquids as Catalyst for CO<sub>2</sub> Conversion to Propylene Carbonate. *Catalysis Letters*. v. 148, p. 108-118, 2017.

Lima, G.R.; **Monteiro, W.F.**; Ligabue, R.; Santana, R.M.C. Titanate Nanotubes as New Nanostructured Catalyst for Depolymerization of PET by Glycolysis Reaction. *Materials Research*. v. 20, p. 588-595, 2017.

VIEIRA, M.O.; **Monteiro, W.F.**; Ligabue, R.; Seferin, M.; Chaban, V.V.; Andreeva, N.A.; Nascimento, J.; Einloft, S. Ionic liquids composed of linear amphiphilic anions: Synthesis, physicochemical characterization, hydrophilicity and interaction with carbon dioxide. *Journal of Molecular Liquids*. v. 241, p. 64-73, 2017.

**MONTEIRO, W.F.**; Santos, C.A.B.; Einloft, S.; Oberson, M.; Carone, C.L.P.; Ligabue, R.A. Preparation of Modified Titanate Nanotubes and Its Application in Polyurethane Nanocomposites. *Macromolecular Symposia*. v. 368, p. 93-97, 2016.

### **Artigos aceitos para publicação**

**MONTEIRO, W.F.**; Miranda, G.; Santos, C.A.B.; Hoffmann, M.; Carone, L.P.; Lima, V.; Campani, A.D.; Einloft, S.; Lima, J.; Soares, R.R.; Ligabue. Weathering Resistance of Waterborne Polyurethane Coatings Reinforced with Silica from Rice Husk Ash. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 2019.

### **Trabalhos apresentados em congressos**

**MONTEIRO, WESLEY F.**; VIEIRA, M. O.; SCHEID, C. M.; EINLOFT, S.; OBERSON, M.; LIGABUE, R. Conversão Química do CO<sub>2</sub> Utilizando Sistemas Catalíticos Baseados em Nanotubos de Titanatos In: 4º Congresso Brasileiro de CO<sub>2</sub> na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2018, Rio de Janeiro.

VIEIRA, M. O.; **MONTEIRO, WESLEY F.**; SCHEID, C. M.; SEFERIN, MARCUS; LIGABUE, R.; EINLOFT, S. Síntese de Líquidos Iônicos Derivados de Surfactantes e

sua Utilização como Catalisadores na Fixação Química do CO<sub>2</sub> em Ciclocarbonatos Orgânicos In: 4º Congresso Brasileiro de CO<sub>2</sub> na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2018, Rio de Janeiro.

**MONTEIRO, W. F.**; VIEIRA, MICHELE O.; TOLEDO, B.; S NETO, B.; OBERSON, M.; EINLOFT, S.; LIGABUE, R. Atividade Catalítica de Nanotubos de Titanatos com Diferentes Cátions na Conversão Química do CO<sub>2</sub> In: Congresso Brasileiro de Catálise, 2017, Ouro Preto - MG.

LIMA, G. R.; **MONTEIRO, W. F.**; LIGABUE, R.; SANTANA, R. M. C. Nanotubos de Titanatos Modificados com Zinco e sua Aplicação na Despolimerização de PET pós -consumo In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia - SP.

LIMA, G. R.; **MONTEIRO, W. F.**; HOFFMANN, M.; SANTOS, C. A. B.; TOLEDO, B.; EINLOFT, S.; LIMA, J.; CAMPANI, A. D.; LIGABUE, R. Propriedades Térmica e Mecânica de Nanocompósitos DPU/Nanotubos de Titanatos In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia - SP.

VIEIRA, MICHELE O.; **MONTEIRO, W. F.**; S NETO, B.; LIGABUE, R.; SEFERIN, M.; EINLOFT, S. Síntese de Líquidos Iônicos Anfifílicos e sua Utilização como Catalisadores na Cicloadição de CO<sub>2</sub> em Epóxidos In: Congresso Brasileiro de Catálise, 2017, Ouro Preto - MG.

LIMA, G. R.; **MONTEIRO, W. F.**; SANTANA, R. M. C.; LIGABUE, R. Influência da Granulometria de PET Pós Consumo na Reação de Despolimerização por Glicólise In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal.

PIRES, D.; PERICOLO, A. G.; **MONTEIRO, W. F.**; LIGABUE, R.; EINLOFT, S.; FINKLER, D. E.; PETKOWICZ, D. I.; FAGUNDES, E. C. M.; CALCAGNO, C. I. W. Permeabilidade ao Oxigênio e Resistência Mecânica de Filmes Contendo EVA, Amido de Milho e Cargas Inorgânicas In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal - RN.

**MONTEIRO, W. F.**; SANTOS, C. A. B.; EINLOFT, S.; OBERSON, M.; CARONE, C.

P.; LIGABUE, R. Preparação de Nanotubos de Titanatos Modificados e Sua Aplicação em Matrizes de Poliuretano In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal - RN.

SANTOS, C. A. B.; **MONTEIRO, W. F.**; LIMA, V.; EINLOFT, S.; LIGABUE, R. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Ternários PU/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal - RN.

HOFFMANN, M.; **MONTEIRO, W. F.**; EINLOFT, S.; SEFERIN, M.; LIGABUE, R. Síntese e Caracterização de Poliuretano a partir de Álcool Polihidroxilado In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal - RN. 2015.

HENRIQUE, A. A.; **MONTEIRO, W. F.**; LIGABUE, R.; PIRES, M. J. R.; DEDAVID, B. A. Aspectos do comportamento de filmes de tintas acrílicas em condições de incêndio In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu.

**MONTEIRO, WESLEY F.**; VIEIRA, M. O.; SCHEID, C. M.; EINLOFT, S.; LIGABUE, R. Síntese de Líquidos Iônico Suportado em Nanotubos de Titanatos e sua Utilização como Catalisadores na Fixação Química do CO<sub>2</sub> em Carbonato de Estireno In: 4º Congresso Brasileiro de CO<sub>2</sub> na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2018, Rio de Janeiro.

**MONTEIRO, W. F.**; DIZ, F. M.; TOLEDO, B.; CAPPELLARI, A. R.; MORRONE, F. B.; LIGABUE, R. Cytotoxicity of Titanate Nanotubes in Human Glioblastoma Cell Line U87MG In: XVI Brazil MRS Meeting, 2017, Gramado - RS.

**MONTEIRO, W. F.**; STRASSBURGER, D.; EINLOFT, S.; LIMA, J.; GRASEL, F.; LIGABUE, R. Fluorescent Thermoplastic Polyurethane Composite Based on Triazyl-Benzothiazole In: XII Simpósio Argentino de Polímeros, 2017, Córdoba.

LIMA, G. R.; **MONTEIRO, W. F.**; TOLEDO, B.; LIGABUE, R.; SANTANA, R. M. C. Titanate Nanotubes Modified with Zinc Acetate and its Application in PET Depolymerization In: XVI Brazil MRS Meeting, 2017, Gramado - RS.

LIMA, G. R.; **MONTEIRO, W. F.**; SANTANA, R. M. C.; LIGABUE, R. Influência do Catalisador Nanoestruturado na Reação de Despolimerização do PET por Glicólise In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal.

MIRANDA, G.; **MONTEIRO, W. F.**; SANTOS, C. A. B.; LIGABUE, R. The Effect of Addition of Vegetable Oil in the Hydrophobic Behavior of Waterborne Polyurethane In: XV Simpósio Latinoamericano de Polímeros, 2016, Cancún.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>7</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>8</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO.....</b>	<b>10</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>17</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>21</b>
<b>LISTA DE QUADROS.....</b>	<b>22</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>23</b>
<b>LISTA DE UNIDADES.....</b>	<b>26</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>27</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>28</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>32</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1. Conversão de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>34</b>
<b>3.2. Carbonatos Orgânicos.....</b>	<b>37</b>
3.2.1. Sistemas catalíticos usados na síntese de carbonatos orgânicos .....	38
<b>3.3. Gás de Síntese .....</b>	<b>48</b>
3.3.1. Sistemas Catalíticos Usados para DRM .....	50
<b>3.1. Nanoestruturas de Titanatos.....</b>	<b>57</b>
3.1.1. Nanotubos de Titanatos.....	57
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>68</b>
<b>4.1. Materiais.....</b>	<b>69</b>
<b>4.2. Síntese dos nanotubos e nanofitas de titanatos com elevado teor de sódio (NaTNT) e dos nanotubos protonados (HTNT) .....</b>	<b>70</b>
<b>4.3. Síntese do cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio ((MeO)<sub>3</sub>SipmimCl) .....</b>	<b>71</b>

<b>4.4. Síntese das nanoestruturas funcionalizadas com [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl] e troca dos ânions.....</b>	<b>71</b>
<b>4.5. Síntese das nanoestruturas com diferentes metais (CuTNT, CoTNT, ZnTNT e NiTNT).....</b>	<b>72</b>
<b>4.6. Síntese dos Carbonatos Orgânicos.....</b>	<b>72</b>
<b>4.7. Reações de Reforma a Seco de Metano (DRM) .....</b>	<b>74</b>
<b>4.8. Técnicas de caracterização.....</b>	<b>74</b>
4.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)	74
4.8.2. Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) .....	74
4.8.3. Isotermas de Adsorção – Dessorção de N <sub>2</sub> .....	75
4.8.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	75
4.8.5. Espectroscopia Raman.....	75
4.8.6. Difração de Raios X (DRX) .....	76
4.8.7. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	76
4.8.8. Análise Termogravimétrica (TGA).....	76
4.8.9. Análise por Redução a Temperatura Programada (TPR).....	77
4.8.10. Métodos Computacionais .....	77
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>78</b>
<b>5.1. Caracterização dos Nanotubos de Titanatos com sódio e protonados .....</b>	<b>80</b>
<b>5.2. Avaliação da influência das temperaturas de calcinação na morfologia e estrutura dos NaTNT .....</b>	<b>84</b>
<b>5.3. Nanoestruturas híbridas aplicadas à síntese de carbonatos orgânicos.....</b>	<b>93</b>
<b>5.4. Modificação dos nanotubos com metais aplicados a reações de DRM....</b>	<b>121</b>
<b>5.5. Influência da morfologia na interação metal - suporte .....</b>	<b>147</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>152</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>155</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>156</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>176</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Mudança anual das emissões de CO <sub>2</sub> e a temperatura média global (adaptado de Ma <i>et al.</i> , 2017). .....	34
Figura 3.2: Esquema representativo do conceito de CCUS (Alper e Orhan, 2017). .	35
Figura 3.3: Utilização do CO <sub>2</sub> como alternativa para o sequestro (Rafiee <i>et al.</i> , 2018). .....	36
Figura 3.4: Síntese do carbonato de propileno pela cicloadição do CO <sub>2</sub> ao OP (adaptado de Gharnati <i>et al.</i> , 2013). .....	38
Figura 3.5: Funcionalização da sílica com CPTES e guanidina (adaptado de Adam e Batagarawa, 2013). .....	39
Figura 3.6: Mecanismo de síntese do CP proposto por Zhong <i>et al.</i> (2015). .....	41
Figura 3.7: Complexo bimetálico a base de ferro (III) desenvolvido por Buonerba <i>et al.</i> (2015). .....	41
Figura 3.8: Mecanismo de reação para a síntese do CP por cicloadição (adaptado de Buonerba <i>et al.</i> , 2015). .....	42
Figura 3.9: Líquidos iônicos desenvolvidos por Wang <i>et al.</i> (2014). .....	42
Figura 3.10: Catalisadores desenvolvidos por Anthofer <i>et al.</i> (2015). .....	44
Figura 3.11: Catalisadores SAPO-34 funcionalizados (adaptado de Ahmed <i>et al.</i> ; 2017). .....	45
Figura 3.12: Estrutura dos diferentes epóxidos e abaixo, os valores de conversão e seletividade, respectivamente (adaptado de Karamé <i>et al.</i> 2018). .....	45
Figura 3.13: Mecanismo envolvendo a ativação do CO <sub>2</sub> pela interação do catalisador com o oxigênio do epóxido (adaptado de Karamé <i>et al.</i> 2018). .....	46
Figura 3.14: Representação genérica do catalisador desenvolvido por Dai <i>et al.</i> (2017). .....	47
Figura 3.15: Mecanismo proposto por Dai <i>et al.</i> (2017) para a cicloadição de CO <sub>2</sub> em epóxidos. .....	47

Figura 3.16: Conteúdo de carbono para a SMR e DRM (adaptado de Jang <i>et al.</i> , 2016).....	48
Figura 3.17: Número de publicações sobre o tema DRM ao longo dos anos (adaptado de Şener <i>et al.</i> , 2018). ....	50
Figura 3.18: Resultados obtidos por TPR-H <sub>2</sub> (adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2017). ....	51
Figura 3.19: Imagens de MET para os catalisadores (a) Ni-SBA-15, (b) Ni-KIT-6, (c) Ni-MCM-41 e (d) Ni/SBA-15, pós reação (adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2017).....	52
Figura 3.20: Resultados obtidos para as análises de TPR-H <sub>2</sub> (adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2018). ....	53
Figura 3.21: Resultados de estabilidade dos catalisadores durante as reações de DRM, temperatura constante de 700 °C (adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2018).....	53
Figura 3.22: Imagens de MET dos catalisadores pós reação (A,B) Ni/MgO-SiO <sub>2</sub> , (C,D) Ni/SiO <sub>2</sub> , (E,F) IM-Ni/MgO-SiO <sub>2</sub> e (G,H) IM-Ni/SiO <sub>2</sub> (adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2018). ....	54
Figura 3.23: Resultados de TPR para os catalisadores modificados com (a) Ca, (b) Sr e (c) Ba (adaptado de Dama <i>et al.</i> , 2018). ....	55
Figura 3.24: Resultados obtidos pelas reações de DRM avaliando a influência da temperatura (adaptado de Dama <i>et al.</i> , 2018). ....	55
Figura 3.25: Influência da temperatura nas conversões de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> durante as reações de DRM (adaptado de Li <i>et al.</i> , 2017). ....	56
Figura 3.26: Esquema representativo do mecanismo proposto por Li <i>et al.</i> , 2017. ...	56
Figura 3.27: Representação das posições dos cátions Na <sup>+</sup> e H <sup>+</sup> nos (a) nanotubos de sódio e (b) nanotubos protonados (adaptado Zhang <i>et al.</i> , 2005). ...	58
Figura 3.28: Esquema representativo para o mecanismo de formação dos TNT (adaptado Bavykin <i>et al.</i> , 2004).....	59
Figura 3.29. Resultados apresentados por Liu <i>et al.</i> (2013) para (a) calor liberado avaliado por TGA-DSC para o composto TNT-PEI-50 e (b) variação da fração adsorvida de CO <sub>2</sub> em função do tempo. ....	60
Figura 3.30. Resultados obtidos por Liu <i>et al.</i> (2013) em função da quantidade de PEI suportada. ....	60

Figura 3.31. Resultados de adsorção de CO <sub>2</sub> obtidos por Zhao <i>et al.</i> (2019).....	62
Figura 3.32. Resultados de DRX obtidos por Camposeco <i>et al.</i> (2016b) para as nanoestruturas sintetizadas. ....	63
Figura 3.33. Resultado de FTIR para adsorção de piridina aos TNT a diferentes temperaturas onde (L) sítios de Lewis e (B) sítios de Brønsted (adaptado de Camposeco <i>et al.</i> , 2016b). ....	64
Figura 3.34. Resultados das concentrações de sítios de (a) Brønsted e (b) Lewis para as amostras de MTNT (adaptado de Camposeco <i>et al.</i> , 2016b). ..	64
Figura 3.35: Mecanismo utilizando as coordenadas intrínsecas de reação (adaptado de Chen <i>et al.</i> 2016).....	65
Figura 3.36: Resultados das análises de TPR obtidos por Coelho <i>et al.</i> (2016).....	66
Figura 3.37. (a) Resultados de conversão de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> (símbolos abertos representam a conversão de CO <sub>2</sub> e símbolos fechados a conversão de CH <sub>4</sub> ), (b) razão H <sub>2</sub> /CO. ....	67
Figura 4.1. Esquema representativo das etapas de síntese realizadas. ....	68
Figura 4.2. Esquema da síntese utilizada para os nanotubos de titanatos (NaTNT).70	
Figura 5.1. Micrografias de MEV-FEG dos nanotubos NaTNT e HTNT (magnificação de 50k). ....	80
Figura 5.2. Imagens de MEV da literatura para (a) NaTNT (Lorençon <i>et al.</i> , 2014), (b) NaTNT (Yarali <i>et al.</i> , 2016) e (c) HTNT (Brunatova <i>et al.</i> , 2014).....	80
Figura 5.3. Espectros de EDS obtidos para os nanotubos: (a) NaTNT e (b) HTNT..	81
Figura 5.4. Micrografias de MET dos nanotubos NaTNT e HTNT (magnificação de 440k). ....	82
Figura 5.5. Resultados da literatura para (a) NaTNT (Zhao <i>et al.</i> , 2016), (b,c) HTNT (Sim <i>et al.</i> , 2016) e (d) HTNT (Tsai <i>et al.</i> , 2013) .....	82
Figura 5.6. Resultados de DRX obtidos para os nanotubos NaTNT e HTNT. ....	83
Figura 5.7. Espectros de Raman obtidos para os nanotubos NaTNT e HTNT. ....	84
Figura 5.8. Micrografias de MEV-FEG e MET para: (a,b) NaTNT não calcinado, (c,d) NaTNT200, (e,f) NaTNT300 e (g,h) NaTNT400.....	85

- Figura 5.9. MEV-FEG e MET para: (a,b) NaTNT500, (c,d) NaTNT600 e (e,f) NaTNT700.....86
- Figura 5.10. Resultados obtidos por isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para as nanoestruturas desenvolvidas.....87
- Figura 5.11. (a) Espectros de FTIR das nanoestruturas, (b) ênfase na região entre 4000 – 2650 cm<sup>-1</sup>, (c) ênfase na região entre 1800 – 1500 cm<sup>-1</sup> e (d) ênfase na região entre 1100 – 650 cm<sup>-1</sup>. .....88
- Figura 5.12. Resultados obtidos por TGA para (a) as nanoestruturas calcinadas e (b) ênfase na nanoestrutura NaTNT não calcinada.....89
- Figura 5.13. Resultados de DRX e Raman para as nanoestruturas desenvolvidas com diferentes calcinações.....90
- Figura 5.14. Resultados obtidos por XPS para as energias de ligação relacionadas a Ti<sup>+2</sup> e Ti<sup>+4</sup> para (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700. ....91
- Figura 5.15. Resultados obtidos por XPS para as energias de ligação relacionadas às ligações Ti-O e Ti-OH para (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700.....92
- Figura 5.16. Mapeamento por EDS e distribuição do elemento Ni, respectivamente, para (a,b) Ni-NaTNT *in situ*, (c,d) Ni-NaTNT500 e (e,f) Ni-NaTNT700.147
- Figura 5.17. Análises por MET para (a,b) Ni-NaTNT *in situ*, (c,d) Ni-NaTNT500 e (e,f) Ni-NaTNT700..... 148
- Figura 5.18. Resultados de TPR obtidos para as diferentes nanoestruturas modificadas com o metal Ni. .... 149
- Figura 5.20. Resultados obtidos por TG e TPO para as reações de DRM utilizando as nanoestruturas Ni-NaTNT500 e Ni-NaTNT700 como catalisadores.151

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais produtos produzidos, quantidade de CO <sub>2</sub> utilizado e uma perspectiva futura para estes valores (Aresta <i>et al.</i> , 2016).....	36
Tabela 3.2: Valores para os sítios básicos dos catalisadores, rendimento e seletividade em CP (Daí <i>et al.</i> , 2010).....	38
Tabela 3.3: Resultados para o rendimento em CP e <i>turnover frequency</i> (TOF) comparando os diferentes metais dopantes (adaptado de Zhong <i>et al.</i> , 2015) .....	40
Tabela 3.4: Resultados obtidos apresentados utilizando o brometo de n-tetrabutilamônio (TBAB) como cocatalisador, pressão de CO <sub>2</sub> de 2,0 MPa e temperatura de 333,15 K. (Buonerba <i>et al.</i> , 2015). .....	41
Tabela 3.5: Resultados para a conversão de óxido de propileno (OP) e rendimento em CP (adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2014).....	43
Tabela 3.6. Resultados apresentados por Song <i>et al.</i> (2013) para os compostos sintetizados .....	61
Tabela 3.7. Comparação entre resultados de adsorção de CO <sub>2</sub> (q) de diversas literaturas (adaptado de Song <i>et al.</i> 2013).....	61

## LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Relação dos reagentes utilizados, pureza, marca e métodos de purificação.....	69
---	----

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A <sub>s</sub>	Área superficial específica
BET	Brunauer–Emmet–Teller
BzMDH	(do inglês, <i>benzylmethyldihydroxyethyl ammonium hydroxide</i> )
CPTES	3-(cloropropil) trietoxissilano
DEC	Carbonato de dietila (do inglês, <i>diethyl carbonate</i> )
DPC	Carbonato de difenila (do inglês, <i>diphenyl carbonate</i> )
DMC	Carbonato de dimetila (do inglês, <i>dimethyl carbonate</i> )
DMM	Dimetoximetano
DME	Dimetoxietano
DRM	Reforma a seco de metano (do inglês, <i>Dry Reforming of Methane</i> )
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
DRM	Reforma a Seco de Metano (do inglês, <i>Dry Methane Reforming</i> )
DRX	Difração de Raios-X
EC	Carbonato de etileno (do inglês, <i>ethylene carbonate</i> )
ECH	Epiclorohidrina
EDA	Etilenodiamina
EDC	1-etil-3-[3-dimetilaminopropil]carbodiimida
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersa (do inglês, <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> )
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
LI	Líquido Iônico
MEA	Monoetanolamina
((MeO) <sub>3</sub> SipmimCl)	1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio

MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MF	Metanoato de metila (do inglês, <i>methylformate</i> )
NHS	N-hidrosuccinimida
NTC	Nanotubos de carbono
NTH	Nanotubos de haloesita
OP	Óxido de propileno
PC	Carbonato de propileno
PEI	Polietilenoimina
TBAB	Brometo de <i>n</i> -tetrabutílamônio (do inglês, <i>n-tetrabutylammonium bromide</i> )
TEPA	Trietilenopentamina
TETA	Trietilenotetramina
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
TNT	Nanotubos de Titanatos (do inglês, <i>Titanate Nanotubes</i> )
TNW	Nanofitas de Titanatos (do inglês, <i>Titanate Nanowires</i> )
TPO	Análise de oxidação à temperatura programada (do inglês, <i>Temperature Programmed Oxidation</i> )
TPR	Análise de redução a temperatura programa (do inglês, <i>Temperature Reduction Programmed</i> )
UATR	Refletância Atenuada Total Universal (do inglês, <i>Universal Attenuated Total Reflectance</i> )
$\theta$	Ângulo Teta
$\lambda$	Comprimento de Onda
T <sub>onset</sub>	Temperatura Inicial de Degradação
T <sub>endset</sub>	Temperatura Final de Degradação



XPS      Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*)

**LISTA DE UNIDADES**

cm <sup>-1</sup>	Número de onda
°C	Temperatura
cm <sup>3</sup> , mL	Volume
g, mg	Massa
kJ	Energia
mmol	Quantidade de matéria
m <sup>2</sup> /g	Área superficial específica
min	Tempo
nm	nanômetros
RPM	Frequência de rotação

## RESUMO

FORMENTIN MONTEIRO, Wesley. **Desenvolvimento de Catalisadores Nanoestruturados a Base de Nanotubos de Titanatos Aplicados a Conversão de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>**. Porto Alegre. 2019. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A necessidade de processos capazes de mitigar o CO<sub>2</sub> (principal gás do efeito estufa), como sua conversão vem recebendo grande destaque. Entre as possibilidades, a conversão do CO<sub>2</sub> em carbonatos orgânicos, ou sua utilização, juntamente com CH<sub>4</sub> para obtenção de gás de síntese são abordagens promissoras. Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados eficientes na ativação da molécula de CO<sub>2</sub> e na quebra da ligação C-H do CH<sub>4</sub> vem sendo estudados. A utilização de nanoestruturas tem se mostrado importante, pois além das propriedades particulares da escala nanométrica, tem-se a possibilidade de modificação na morfologia destas, gerando uma versatilidade de aplicações. Deste modo, a modificação morfológica de nanopartículas de dióxido de titânio em nanotubos de titanatos (TNTs) conduz a um novo material com elevada área superficial específica e possibilidade de desenhar a nanoestrutura através da modificação superficial e/ou funcionalização resultando em novos materiais híbridos. Dentro deste contexto, insere-se este trabalho que tem como objetivo principal o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados a base de nanotubos de titanatos funcionalizados com líquido iônico (LI), ou modificados com diferentes metais avaliando sua eficiência na conversão de CO<sub>2</sub> em carbonatos orgânicos e na produção de gás de síntese. Os resultados mostram que as nanoestruturas híbridas (TNT/LI) foram eficientes para conversão de CO<sub>2</sub> em diferentes carbonatos orgânicos cíclicos, apresentando rendimentos superiores a 80% com seletividades próximas a 100%. Os TNTs modificados com níquel foram eficientes na formação do gás de síntese, gerando conversões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> de até 70%, com razão H<sub>2</sub>/CO próximas a 1. Além disso, a presença do sódio na estrutura dos TNT proporcionou elevada resistência à deposição de carbono para esta reação.

Palavras-Chaves: Nanotubos de titanatos, líquidos iônicos, nanopartículas metálicas, conversão de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

FORMENTIN MONTEIRO, Wesley. **Development of Hybrid Nanostructure Based on Titanate Nanotubes Applied to CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Conversion.** Porto Alegre. 2019. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The need for processes capable of mitigating CO<sub>2</sub> (main greenhouse gas), such as the conversion of CO<sub>2</sub>, has been highlighted. Among the possibilities, the conversion of CO<sub>2</sub> into organic carbonates, or their use, together with CH<sub>4</sub> to obtain syngas is promising approaches. Thus, the development of nanostructured catalysts efficient in the CO<sub>2</sub> molecule activation or in the C-H bond break of CH<sub>4</sub> has been studied. The use of nanostructures has been shown to be important, since besides the particular properties of the nanoscale, it is possible to modify the morphology of these, generating a versatility of applications. Thus, the morphological modification of titanium dioxide nanoparticles in titanate nanotubes (TNT) leads to a new material with high specific surface area and the possibility of designing the nanostructure through modification and / or functionalization resulting in the development of new hybrid materials. In this context, this work aim the development of nanostructured catalysts based on titanate nanotubes functionalized with ionic liquid (LI), or modified with different metals evaluating their efficiency in the conversion of CO<sub>2</sub> to organic carbonates and in the production of syngas. The results show that the hybrid nanostructures (TNT / LI) were efficient for the conversion of CO<sub>2</sub> into different cyclic organic carbonates, presenting yield greater than 80% with selectivities close to 100%. The nickel-modified TNTs were efficient in the synthesis of syngas, generating CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversions of up to 70% with H<sub>2</sub>/CO ratio close to 1. In addition, the presence of sodium in the TNT structure provided high resistance to coke formation.

Key-words: Titanate nanotubes, Ionic liquids, tin compounds, metal nanoparticles, CO<sub>2</sub> conversion.

## 1. INTRODUÇÃO

Durante décadas, a queima de combustíveis fósseis aumentou drasticamente a concentração de CO<sub>2</sub>. Segundo o *Goddard Institute of Space Studies* (GISS), a temperatura global do planeta está aumentando desde 1951, podendo chegar a 1,5 °C até 2020 (IPCC). Este aumento tem como um dos principais motivos a liberação do CO<sub>2</sub> para a atmosfera (Modak e Jana, 2019). Esta emissão descontrolada, principalmente de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, agravou o efeito estufa, acelerando o derretimento das calotas polares e aumento no nível dos oceanos (Wang *et al.*, 2019). O processo de captura e armazenamento do CO<sub>2</sub> é considerado de grande potencial para reduzir as emissões deste gás (Li *et al.*, 2018). Entre os exemplos comuns de tecnologias empregadas para este processo está a absorção química utilizando sistemas aquosos de amina, porém apresentando pontos negativos como a grande energia gasta para regenerar o sorvente, corrosão de equipamentos, etc. (Azimi *et al.*, 2019).

Embora o sequestro do CO<sub>2</sub> tenha sido foco de estudos que visam o desenvolvimento de novos sistemas capazes de capturar o CO<sub>2</sub>, a captura deste gás e seu uso como matéria prima em processos para produção de combustível e produtos químicos tem sido considerada como base para um sistema sustentável (Meiri *et al.*, 2017). Entre as possibilidades tem-se a utilização do CO<sub>2</sub> como reagente convertendo este em produtos com alto valor agregado como carbonatos orgânicos ou então, gás de síntese *via* reação de reforma a seco de metano. O primeiro exemplo representa uma economia atômica de 100%, uma vez que não gera subprodutos, enquanto que o segundo se torna interessante, pois, além de ser um processo de mitigação do CO<sub>2</sub>, também contribui para mitigação do CH<sub>4</sub>, outro gás que contribui para o aquecimento global.

A produção de carbonatos orgânicos possui um atrativo industrial devido a gama de aplicações como eletrólitos, solvente aprótico, intermediários de rotas de síntese de fármacos, polímeros, entre outras (Kurisingal *et al.*, 2019), enquanto que a reforma a seco de metano (DRM) tem como produto o gás de síntese com razão  $H_2/CO$  próxima a 1, tornando viável sua utilização na reação de Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos de cadeia longa (Touahra *et al.*, 2019). Entre os estudos envolvendo estas duas formas de converção do  $CO_2$ , o foco principal está no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos. Para a síntese de carbonatos orgânicos tem-se a necessidade de catalisadores capazes de ativarem a molécula de  $CO_2$  e que, além disso, possam ser reutilizados favorecendo economicamente o processo. A reforma a seco de metano apresenta como principal problema a desativação do catalisador pela deposição de carbono formado durante a reação, necessitando de sistemas catalíticos que não favoreçam esta deposição.

Para a mitigação do  $CO_2$  através de sua conversão, a necessidade de catalisadores eficientes, seletivos, fácil reciclabilidade, além de estabilidade em relação a sua atividade catalítica é um dos focos na literatura. Catalisadores baseados em *metal organic framework* (MOFs), líquidos iônicos, óxido de boro, entre outros vem sendo estudados focando nestas propriedades (Kurisingal *et al.*, 2019; Shi *et al.*, 2018; Yue *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2019). Um exemplo de nanoestrutura estudada são as nanopartículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), que possuem grande estabilidade química e térmica, além de baixo custo (Mishra *et al.*, 2018). Entre as aplicações destas nanopartículas tem-se como exemplos a purificação de ambientes, tratamento de água, sensores de gás, revestimento de proteção à corrosão, biocompatibilizantes, dispositivos eletrônicos e farmacologia (Zhang *et al.*, 2010). Além destas aplicações, a possibilidade de modificação morfológica das nanopartículas em nanotubos tem recebido destaque devido ao aumento no interesse de síntese em estruturas tubulares gerado pela descoberta dos nanotubos de carbono (Santos *et al.*, 2016). A partir das nanopartículas de  $TiO_2$  é possível sintetizar os nanotubos de titanatos (TNT) com potencial para diversas aplicações como dispositivos ópticos, sensores, adsorventes e catalisadores (Barrocas *et al.*, 2016; Nepak e Darbha, 2015).

A síntese dos TNT é simples e possui baixo custo sendo baseada em um método hidrotérmico (Kasuga *et al.*, 1998). Como resultado tem-se uma nanoestrutura tubular com elevada área superficial específica ( $\approx 170 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e possibilidade de troca iônica o que proporciona ao material boa capacidade de adsorção e propriedades catalíticas (László *et al.*, 2016). Outro fator interessante é a possibilidade de sua utilização para o desenvolvimento de estruturas supramoleculares ligando quimicamente aos TNT, moléculas com ampla gama de aplicações como os líquidos iônicos (LIs), possibilitando uma sinergia entre as estruturas que podem trazer maior eficiência catalítica. Além disso, os TNTs podem ser modificados com nanopartículas metálicas, promovendo um aumento do caráter ácido e assim, aumentar sua eficiência catalítica. Assim, a utilização dos TNT como catalisadores em reações que promovam a mitigação do  $\text{CO}_2$  através de sua conversão é uma abordagem promissora, pois possibilita arquitetar sistemas catalíticos eficientes para diferentes reações.

Dentro deste contexto o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados a base de nanotubos de titanatos utilizando diferentes agentes modificadores e/ou de funcionalização, como diferentes metais e líquidos iônicos, avaliando seu desempenho na conversão de  $\text{CO}_2$  em carbonatos orgânicos e na reforma a seco de metano para produção de gás de síntese.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de catalisadores a base de nanoestruturas de titanatos avaliando seu desempenho na conversão de CO<sub>2</sub> em carbonatos orgânicos e gás de síntese.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência das temperaturas de calcinação nas propriedades estruturais e morfológicas dos NaTNT;
- Sintetizar e caracterizar nanotubos de titanatos (TNT) e nanofitas de titanatos (TNW) através do método hidrotérmico funcionalizados com o líquido iônico cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio, [(MeO)<sub>3</sub>SipmimCl];
- Sintetizar e caracterizar as nanoestruturas híbridas TNT/LI com diferentes ânions (Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>) através do processo de troca iônica a partir da nanoestrutura TNT/[(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl];
- Avaliar a influência da funcionalização com o LI nas propriedades físico-químicas, estruturais e morfológicas dos TNT funcionalizados;
- Avaliar a eficiência catalítica dos TNT funcionalizados com o LI como catalisadores na síntese dos carbonatos de propileno, estireno, epíclorohidrina e glicidil isopropil éter utilizando como reagentes o CO<sub>2</sub> e diferentes epóxidos;
- Avaliar a influência da modificação dos TNT com diferentes metais como Cu, Zn, Co e Ni nas propriedades estruturais e morfológicas bem como, interação metal – suporte;



- Estudar a influência da morfologia do suporte na interação com o metal;
- Avaliar a eficiência catalítica dos TNTs modificados com diferentes metais na formação de gás de síntese através da conversão de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  pela reforma a seco de metano (DRM).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Conversão de CO<sub>2</sub>

O aumento das emissões de gases poluentes provenientes dos combustíveis fósseis durante longos períodos de tempos tem contribuído significativamente para mudanças climáticas e o aquecimento global (Ávila *et al.*, 2016). A classe dos chamados gases do efeito estufa (GHGs, do inglês *greenhouse gases*) incluem dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorcarbonetos, perfluorcarbonos e hexafluoreto de enxofre (Rafiee *et al.*, 2018). Os aumentos destas emissões estão relacionados, entre outras questões, ao constante aumento na temperatura média do planeta (Figura 3.1). Segundo estimativa do NOAA (do inglês *National Oceanic and Atmospheric Administration*), chegando a 0,9 °C até 2020, alcançando 1,5 °C até 2050.

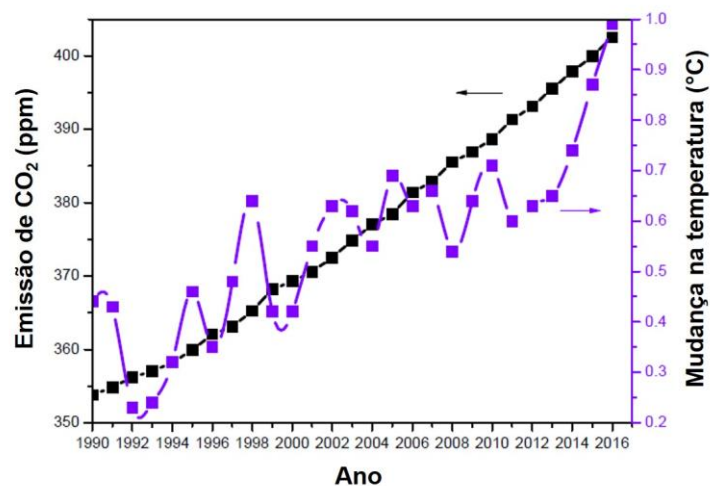


Figura 3.1: Mudança anual das emissões de CO<sub>2</sub> e a temperatura média global (adaptado de Ma *et al.*, 2017).

O CO<sub>2</sub> é o mais significativo em termos de quantidade emitida (Chen *et al.*, 2017; Rafiee *et al.*, 2018). Segundo dados da NOAA, em 2017 foi observada a

maior emissão de CO<sub>2</sub> já registrada em todos os tempos, aumentando da média de 300 ppm para 405 ppm por ano.

Após décadas de pesquisa, a aplicação do conceito de *Carbon Capture and Storage* (CCS) tem encontrado barreiras quanto aos custos de operação, tornando inviável em algumas aplicações, além da incerteza em relação ao tempo em que o CO<sub>2</sub> permanecerá armazenado (Rafiee *et al.*, 2018). Somado a isso, a cota de CO<sub>2</sub> capturada é estimada em torno de 14%, demonstrando grande quantidade disponível (IEA). Este pensamento vem ao longo do tempo gerando um novo conceito que envolve um sistema que vai além do armazenamento, o conceito de *Carbon Capture, Utilization and Storage* (CCUS), representado na Figura 3.3. Neste cenário, o CO<sub>2</sub> capturado é convertido.

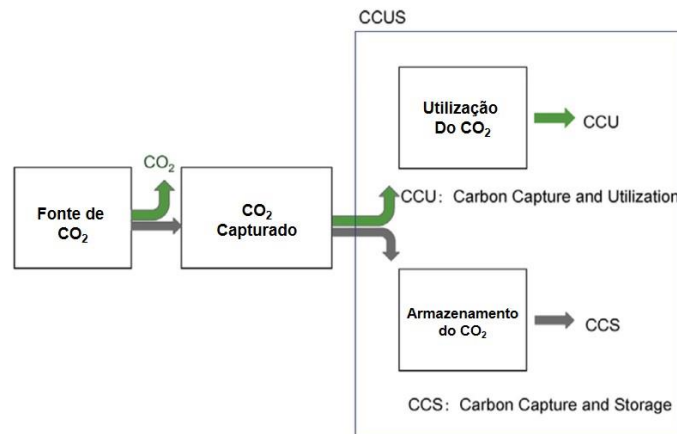


Figura 3.2: Esquema representativo do conceito de CCUS (Alper e Orhan, 2017).

Segundo Alper e Orhan (2017) o processo de utilização do CO<sub>2</sub> pode ser dividido em duas partes. A primeira consiste na utilização do CO<sub>2</sub> sozinho, em aplicações como solvente (principalmente no estado supercrítico) e injeção em reservatório de óleo a fim de aumentar a produção. A segunda parte consiste na sua conversão em produtos químicos ou combustível. Neste cenário, aproximadamente 130 Mt de CO<sub>2</sub> são utilizados para manufatura de uréia, ácido salicílico, carbonatos e policarbonatos. A utilização do CO<sub>2</sub> como matéria para síntese de produtos está em destaque, pois adiciona benefícios econômicos ao processo de captura, conforme ilustrado na Figura 3.3 (Rafiee *et al.*, 2018).

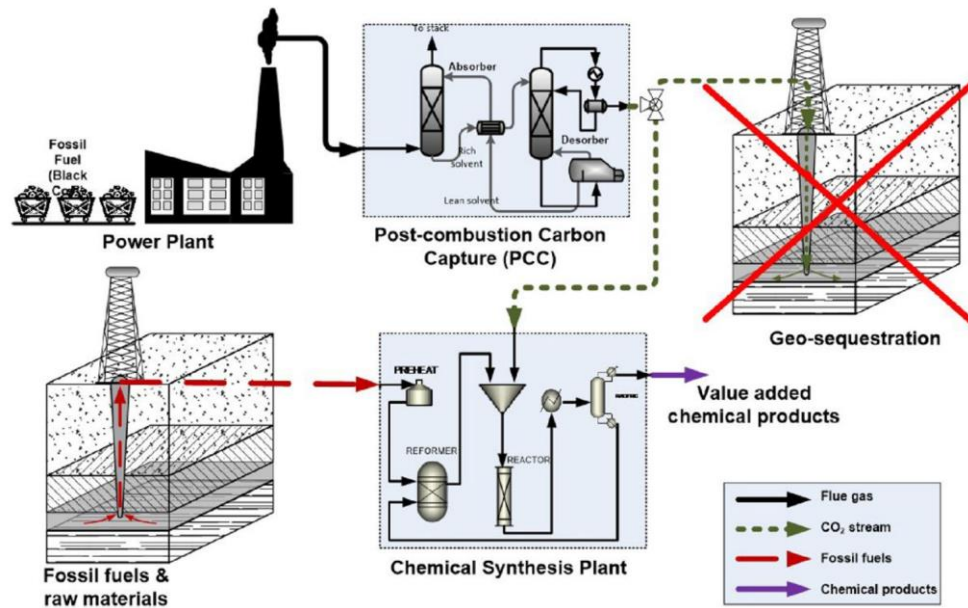


Figura 3.3: Utilização do CO<sub>2</sub> como alternativa para o sequestro (Rafiee *et al.*, 2018).

O uso do CO<sub>2</sub> e sua respectiva conversão em produtos de valor agregado é uma estratégia que ganhou destaque em 1970 através de sua aplicação como aditivo ao CO na síntese do metanol (Liu *et al.*, 2003). A Tabela 3.1 mostra os principais produtos obtidos através da utilização do CO<sub>2</sub> e uma perspectiva apresentada por Aresta *et al.* (2016) até 2030.

Tabela 3.1: Principais produtos produzidos, quantidade de CO<sub>2</sub> utilizado e uma perspectiva para estes valores (Aresta *et al.*, 2016).

Composto	Dados de 2016 (Mt/ano)	CO <sub>2</sub> utilizado (Mt/ano)	Dados em 2030 (Mt/ano)	CO <sub>2</sub> utilizado (Mt/ano)
Uréia	180	132	210	154
Carbonatos lineares e cíclicos	>2	0,5	10	5
Policarbonatos	5	1	9-10	2-3
Carbamatos	>6	1	11	4
Ácido Fórmico	1	0,9	>10	>9
Metanol	60	10	80	>28

A conversão química do CO<sub>2</sub> não apenas contribui para processos de mitigação deste gás, reduzindo significativamente as emissões de carbono, como contribui para melhorias sustentáveis em muitos processos industriais (Rafiee *et al.*,

2018). Entre as possibilidades de produtos a serem obtidos através da fixação química do CO<sub>2</sub> estão os carbonatos orgânicos. Estes carbonatos são considerados um dos mais importantes produtos obtidos pela fixação química do CO<sub>2</sub>, pois são amplamente utilizados como eletrólitos, solventes verdes, matéria prima para síntese de poliuretano, aditivos, entre outras aplicações (Yu *et al.*, 2018).

Além da síntese de carbonatos orgânicos, outra possibilidade é a produção de gás de síntese que, além de contribuir como um processo de mitigação do CO<sub>2</sub>, utiliza o CH<sub>4</sub>, reduzindo as emissões deste gás. O gás de síntese é um produto intermediário que pode levar a obtenção de etilenoglicol, formaldeído, metanol, entre outros (Yabe e Sekine, 2018). Para a obtenção deste, uma das possibilidades é a utilização da reforma a seco de metano (DRM, do inglês *Dry Reforming of Methane*). Este processo, no entanto, ainda não é considerado viável economicamente para ser aplicado em escala industrial, mesmo tendo um aspecto positivo em relação aos benefícios ambientais (Aramouni *et al.*, 2018). Entre as principais limitações desta reação encontram-se a formação de carbono com consequente deposição e a sinterização, ambos levando a desativação do catalisador (Jang *et al.*, 2019).

### 3.2. Carbonatos Orgânicos

Entre as possibilidades de conversão da molécula de CO<sub>2</sub>, a síntese de carbonatos orgânicos como carbonato de dimetila (DMC), difenil carbonato (DPC), carbonato de etileno (EC) e o carbonato de propileno (CP) têm recebido destaque por apresentarem importância industrial. O CP tem aplicações na produção de desinfetantes, herbicidas e pesticidas (Du *et al.*, 2005), síntese de polímeros como policarbonato de propileno (Darensbourg *et al.*, 2009) e poliuretano (North *et al.*, 2010), bem como solvente (Decortes *et al.*, 2010). Além disto, esta reação é utilizada como modelo inicial para o estudo da conversão de CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos. Diversas rotas de obtenção destes carbonatos, como a carboxilação oxidativa de alcanos, carbonilação oxidativa de alcoóis e fenol, além da reação de ureia com álcool/fenol apresentam como pontos negativos a utilização e/ou produção de compostos tóxicos. A fim de evitar estes inconvenientes tem-se utilizado a reação de cicloadição do CO<sub>2</sub> ao anel epóxido do óxido de propileno, OP

(Figura 3.4), uma reação que apresenta 100% de eficiência atômica (Saptal e Bhanage, 2017).

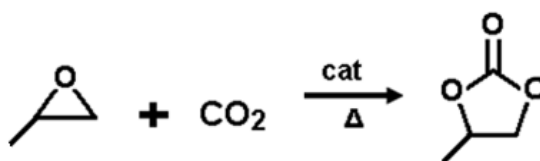


Figura 3.4: Síntese do carbonato de propileno pela cicloadição do CO<sub>2</sub> ao OP (adaptado de Gharnati *et al.*, 2013).

### 3.2.1. Sistemas catalíticos usados na síntese de carbonatos orgânicos

O desenvolvimento de catalisadores usados na síntese de CP via cicloadição do CO<sub>2</sub> ao substrato óxido de propileno tem se mostrado importante, contribuindo para o aumento das conversões e seletividades. O uso de compostos mono, bi e trimetálicos contendo zinco (Zn), magnésio (Mg), alumínio (Al), cério (Ce), estrôncio (Sr), cálcio (Ca) e bário (Ba), entre outros tem apresentado excelentes atividades catalíticas para a cicloadição. Daí *et al.* (2010) desenvolveram óxidos metálicos do tipo Zn-M-Al (M = Mg, Sr, Ca e Ba) e avaliaram sua eficiência catalítica na síntese de CP a partir do óxido de propileno, nas condições de 2,5 MPa de pressão de CO<sub>2</sub> e 413,15 K durante 12 h. Os resultados obtidos de rendimento e seletividade em CP, bem como, a quantidade de sítios básicos dos catalisadores são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores para os sítios básicos dos catalisadores, rendimento e seletividade em CP (Daí *et al.*, 2010).

Entrada	Catalisador	Sítio básicos (mmol/g)	Rendimento (%)	Seletividade (%)
1	Zn-Mg-Al-O	0,19	88,8	99,2
2	Zn-Ca-Al-O	0,17	85,0	98,1
3	Zn-Sr-Al-O	0,16	84,7	97,3
4	Zn-Ba-Al-O	0,13	84,4	97,7

Todos os catalisadores trimetálicos apresentaram bons rendimentos (acima de 80%) e alta seletividade em CP (acima de 97%), porém a combinação Zn-Mg (entrada 1) se mostrou a mais promissora com 88,8% de rendimento e 99,2% de seletividade em CP. Estes resultados revelam a importância da presença de sítios

básicos no catalisador, pois com o aumento destes têm-se maiores valores de rendimento e seletividade (Tabela 3.2).

Sistemas catalíticos baseados em sílica funcionalizada também têm sido utilizados na síntese do CP. As nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) são utilizadas em diversas aplicações como reforço em polímeros (Gao *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2016), adsorção de  $\text{CO}_2$  (Haghtalab *et al.*, 2015), entre outros. A funcionalização destas nanopartículas, em especial com compostos orgânicos como a guanidina é uma das possibilidades para aplicação em catálise. Adam e Batagarawa (2013) prepararam um catalisador a base de  $\text{SiO}_2$  funcionalizada com 3-(cloropropil)triétoxissilano (CPTES) e com guanidina, conforme apresentado na Figura 3.5.

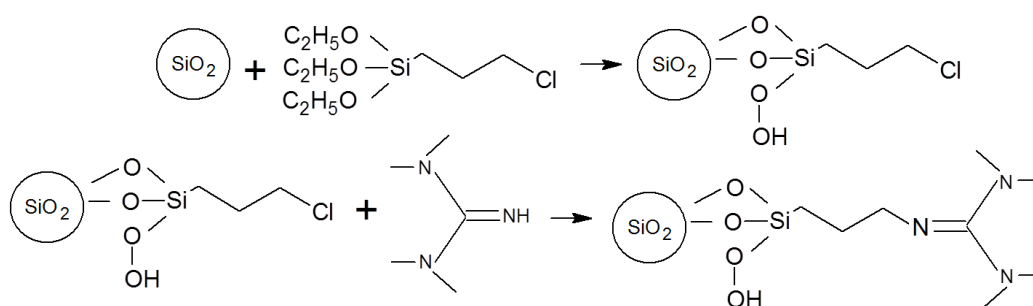


Figura 3.5: Funcionalização da sílica com CPTES e guanidina (adaptado de Adam e Batagarawa, 2013).

Os parâmetros reacionais como pressão (2,0 a 6,0 MPa), temperatura (373,15 a 413,15 K) e tempo (2 a 12 h) foram avaliados. Como resultados, um aumento na pressão para 5 MPa gera um aumento na conversão e na seletividade em CP devido a uma maior concentração de  $\text{CO}_2$  no sistema, sendo alcançado o equilíbrio. Quanto à temperatura, acima de 383,15 K não houve variação significativa na conversão ou na seletividade, demonstrando que temperaturas elevadas (393,15 - 473,15 K) não são favoráveis para esta reação. O mesmo foi observado para o tempo, acima de 6 h a diferença se torna pequena para conversão enquanto que a seletividade se mantém constante. Os resultados obtidos pelo grupo foram de aproximadamente 90% de conversão com 98% de seletividade em CP.

A sílica mesoporosa SBA-15 aparece como outro exemplo de suporte para catalisadores na síntese de CP. Zhong *et al.* (2015) realizaram a dopagem da SBA-15 com diferentes metais a partir de seus nitratos (Mg, Ca e Zn) e dimetilformamida (DMF) como cocatalisador. A DMF é um solvente orgânico utilizado na reação de

cicloadição de CO<sub>2</sub> em epóxidos e, além disso, devido ao nitrogênio terciário de sua estrutura, atua como base de Lewis, apresentando atividade catalítica para esta reação. Para os testes catalíticos foram avaliadas condições de pressão de CO<sub>2</sub> (1,0 - 4,0 MPa), temperatura (393,15 - 433,15 K) e tempo reacional (1 - 6 h). A Tabela 3.3 mostra os rendimentos em CP obtidos com catalisadores modificados com diferentes agentes dopantes, sob condições reacionais fixas (3,0 MPa, 423,15 K e 3 h).

Tabela 3.3: Resultados para o rendimento em CP e *turnover frequency* (TOF) comparando os diferentes metais dopantes (adaptado de Zhong *et al.*, 2015)

Entrada	Catalisador	Rendimento em CP (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	SBA-15	3,0	-
2	Mg/SBA-15	25,0	11,7
3	Ca/SBA-15	26,7	12,5
4	Zn/SBA-15	55,7	26,0

A dopagem da SBA-15 com Mg e Ca levou a um aumento de rendimento devido ao aumento da basicidade do catalisador. Entretanto, o melhor resultado foi obtido utilizando Zn (rendimento em CP de 55,7%). Este aumento na atividade deve-se ao caráter de ácido de Lewis do átomo de Zn, ativando o óxido de propileno (Zhong *et al.*, 2015).

Tomando como base o catalisador Zn/SBA-15, também foi avaliado a influência dos parâmetros reacionais (pressão, temperatura e tempo) na conversão do OP em CP. A maior conversão ( $\approx 50\%$ ) foi obtida com 2,0 MPa de pressão de CO<sub>2</sub>, maiores pressões promoveram uma diminuição na conversão. Este fato também foi observado em outro estudo (Cheng *et al.*, 2013) sendo atribuído à baixa concentração de epóxido na fase líquida do sistema o que resulta em sua diluição pelo CO<sub>2</sub>. Para este estudo, valores elevados de temperatura (433,15 K) e tempo reacional de 6 h promoveram um aumento na conversão ( $\approx 60\%$ ).

O mecanismo da síntese direta de CP proposto pelo grupo é apresentado na Figura 3.6. Inicialmente, o óxido de propileno é ativado pelo o átomo de Zn (sítio de Lewis), o que facilita a abertura do anel. Por outro lado, o CO<sub>2</sub> é coordenado à dimetilformamida (DMF) através da interação do átomo de nitrogênio terciário formando o ânion carboxilado que, por sua vez irá atacar o carbono menos estericamente impedido e mais eletrofílico do óxido de propileno possibilitando assim a abertura do anel e, posterior formação do carbonato de propileno.



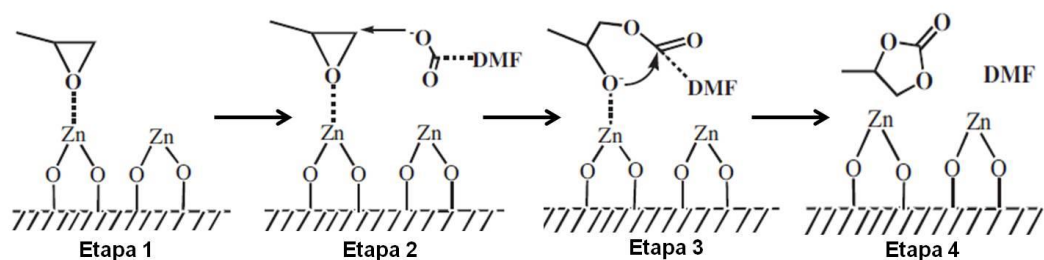


Figura 3.6: Mecanismo de síntese do CP proposto por Zhong *et al.* (2015).

Compostos supramoleculares também têm sido usados como catalisadores na síntese de CP por cicloadição de  $\text{CO}_2$ . Buonerba *et al.* (2015) desenvolveram um complexo bimetálico a base de ferro (III) e avaliaram sua eficiência catalítica. A estrutura deste complexo é apresentada na Figura 3.7.

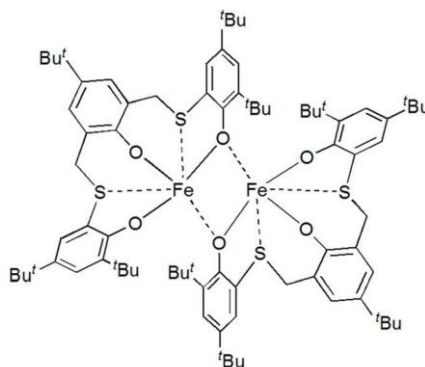


Figura 3.7: Complexo bimetálico a base de ferro (III) desenvolvido por Buonerba *et al.* (2015).

O cocatalisador escolhido foi o brometo de n-tetrabutilamônio (TBAB). Todas as seletividades foram superiores a 99% e a maior conversão (>99%) foi obtida com temperatura de 333,15 K, pressão de  $\text{CO}_2$  igual a 2,0 MPa durante 6 h de reação utilizando 0,5% de cocatalisador. Alguns dos resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Resultados obtidos apresentados utilizando o brometo de n-tetrabutilamônio (TBAB) como cocatalisador, pressão de  $\text{CO}_2$  de 2,0 MPa e temperatura de 333,15 K. (Buonerba *et al.*, 2015).

Entrada	Catalisador (%mol)	Cocatalisador (%mol)	Tempo (h)	Conversão (%)
1	0,25	0,50	6	>99
2	0,25	0,50	3	68
3	0,025	0,05	24	67
4	0,025	-----	24	0
5	0,025	0,03	24	23
6	0,025	0,10	24	78
7	0,025	0,25	24	56
8	0,025	0,35	24	64

O complexo de ferro (III) quando utilizado sozinho não apresentou atividade, evidenciando a importância da sinergia entre catalisador e cocatalisador. Segundo os autores, a eficiência do catalisador pode ser explicada pela coordenação entre o átomo de enxofre e o átomo central de ferro (III) que atua como ácido de Lewis. Esta interação favorece a coordenação entre o epóxido e o centro metálico, etapa chave para o ataque nucleofílico do catalisador, formando o carbonato cíclico (Figura 3.8).

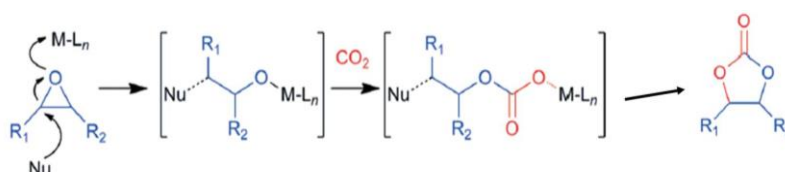


Figura 3.8: Mecanismo de reação para a síntese do CP por cicloadição (adaptado de Buonerba *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, cada vez mais trabalhos tem demonstrado a atividade catalítica de diversos líquidos iônicos (LIs) na síntese de carbonatos cíclicos (Yue *et al.*, 2014; Chang *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2015). Entre outros trabalhos podemos citar o de Wang *et al.* (2014). O grupo desenvolveu líquidos iônicos com anel imidazólio funcionalizado com grupos hidroximetil e hidroxietil e diferentes grupos alquilas (Figura 3.9).

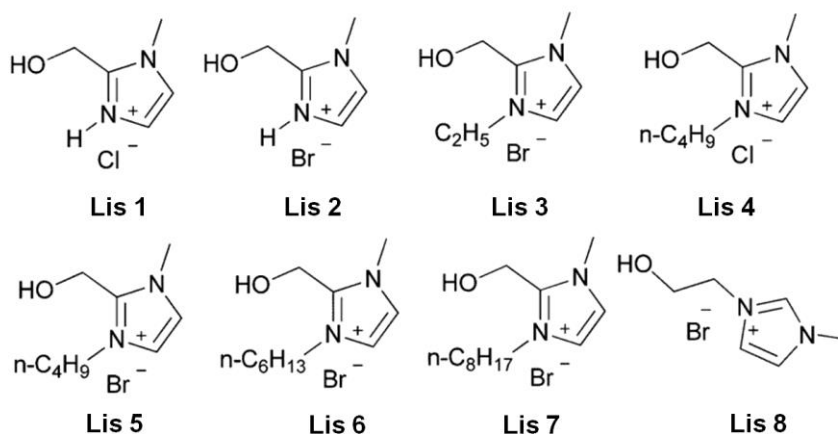


Figura 3.9: Líquidos iônicos desenvolvidos por Wang *et al.* (2014).

As reações de cicloadição ocorreram em condições interessantes, pois não utilizaram cocatalisador e um tempo reacional curto (1 h). Além disso, foi utilizada uma pressão de CO<sub>2</sub> de 2,0 MPa, 14,3 mmol de óxido de propileno (OP), 1%mol de

catalisador e uma temperatura de 383,15 K. Os resultados apresentados pelo grupo são resumidos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Resultados para a conversão de óxido de propileno (OP) e rendimento em CP (adaptado de Wang *et al.*, 2014)

Entrada	Catalisador	OP conversão (%)	CP rendimento (%)
1	LIs 1	83	83
2	LIs 2	86	86
3	LIs 3	91	90
4	LIs 4	84	84
5	LIs 5	92	92
6	LIs 6	90	90
7	LIs 7	90	89
8	LIs 8	91	90

Como observado, todos os LIs desenvolvidos apresentaram resultados de conversão e rendimento elevados e bastante similares entre si sendo os melhores resultados obtidos com o LI 5 (entrada 5). Utilizando este catalisador como base, o grupo avaliou a influência na variação dos parâmetros temperatura, pressão e tempo. Os resultados mostram que em temperaturas inferiores a 373,15 K o rendimento é baixo (<40%), aumentando quando a temperatura utilizada foi de 383,15 K (>90%). Por outro lado, valores superiores a este se mostram desnecessários, pois o impacto no rendimento não é significativo. Mudanças na pressão não tiveram grande influência, pois a partir de 1 MPa o sistema apresenta uma tendência ao equilíbrio. Quanto ao tempo, a partir de 1 h o rendimento não apresenta variação significativa. Em todos os experimentos a seletividade se manteve constante (100%).

Outro trabalho publicado foi o de Anthofer *et al.* (2015) onde o grupo preparou 7 líquidos iônicos baseados em diferentes ligantes no anel imidazólio (Figura 3.10).

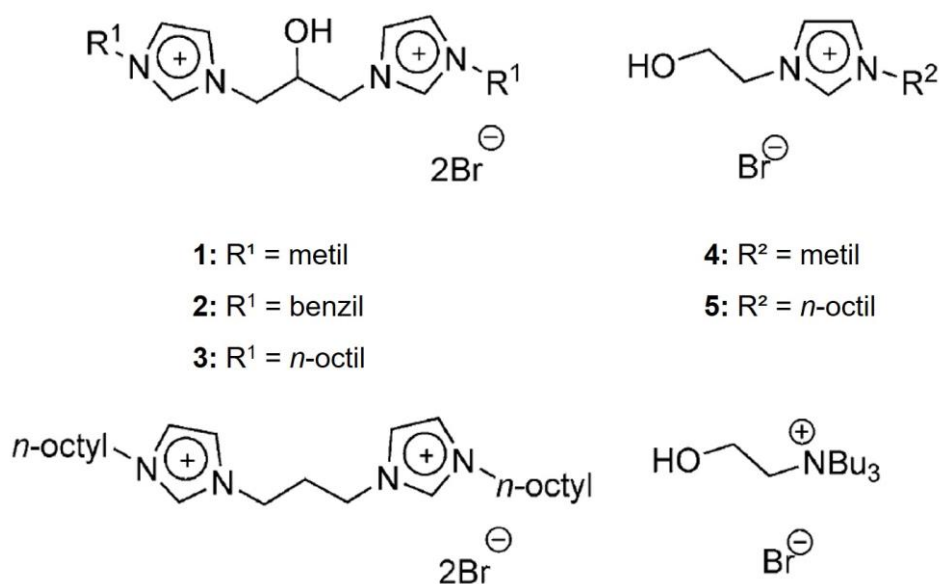


Figura 3.10: Catalisadores desenvolvidos por Anthofer *et al.* (2015).

As reações de cicloadição do CO<sub>2</sub> foram realizadas em condições de baixa pressão (0,4 MPa) e temperatura (343,15K), porém, o tempo reacional (16 h) e a quantidade de catalisador (10%mol) são pontos negativos. Todos os catalisadores apresentaram seletividades em carbonato de propileno superiores a 99%.

Comparando os grupos ligantes, a eficiência catalítica segue a ordem metil<benzil<*n*-octil. O catalisador 3 apresentou melhores resultados (95% de conversão) influenciado pela melhor solubilidade do catalisador no OP, enquanto que os catalisadores 1 e 2 são insolúveis, apresentando conversões de 31 e 57%, respectivamente. Os resultados obtidos com os catalisadores 4 e 5, onde os ligantes são metil e *n*-octil, respectivamente, mas possuindo em sua estrutura apenas um grupo imidazólio, mostraram que o grupo *n*-octil é superior ao grupo metil (79% e 32%, respectivamente).

O OP é o substrato mais comum devido à sua estrutura, contendo um grupo metil como substituinte. Porém, outros carbonatos são avaliados na literatura. Ahmed *et al.* (2017) tiveram como proposta a avaliação de um catalisador SAPO-34 (silicoalumínofosfato) funcionalizado com grupos silano em diferentes concentrações, conforme ilustrado na Figura 3.11.

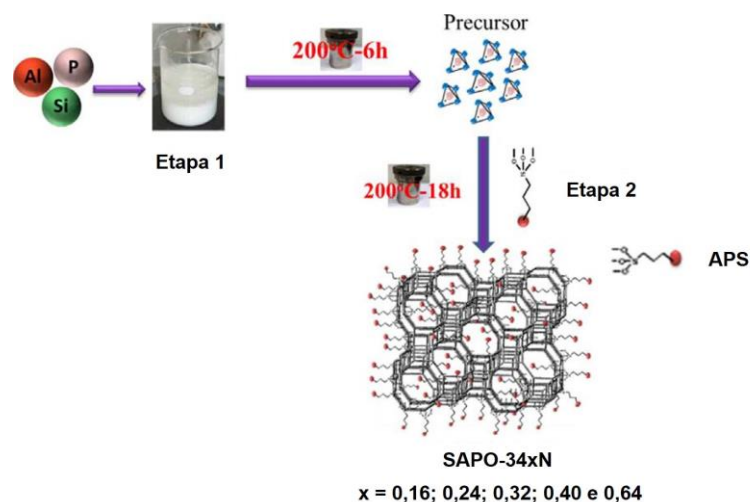


Figura 3.11: Catalisadores SAPO-34 funcionalizados (adaptado de Ahmed *et al.*; 2017).

O estudo avaliou, inicialmente, a epíclorohidrina (ECH) como substrato, fixando as condições reacionais em 85 °C, 6,0 bar e 5 h de reação. Os resultados mostram conversões superiores a 80%, sendo maior conforme aumentada a concentração de grupos silanos no catalisador. Além do uso da ECH o grupo avaliou também o OP, o óxido de estireno (OS) e 1,2-epoxioctano como substratos, sendo a ordem de reatividade na sequência ECH>OP>OS>1,2-epoxioctano. O estudo indicou que resultados superiores alcançados com a ECH como substrato ocorreram devido ao efeito indutivo de elétrons do átomo de cloro.

Outro estudo avaliando diferentes epóxidos foi realizado por Karamé *et al.* (2018). Como sistema catalítico o grupo desenvolveu complexos organometálicos contendo Zn e utilizaram iodeto de tetrabutil amônio como cocatalisador. Temperaturas superiores a 100 °C possibilitaram rendimentos em carbonato de estireno superiores a 60%, no entanto elevados tempos reacionais (24 h) foram necessários para obtenção de rendimentos acima de 70%. Os diferentes epóxidos avaliados pelo grupo bem como, os resultados obtidos, são mostrados na Figura 3.12.

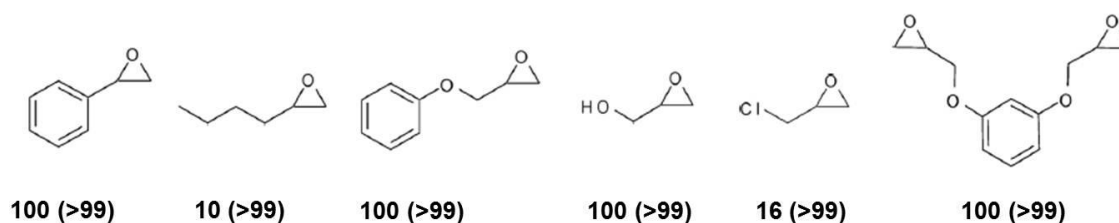


Figura 3.12: Estrutura dos diferentes epóxidos e abaixo, os valores de conversão e seletividade,

respectivamente (adaptado de Karamé *et al.* 2018).

A presença de grupos indutivos de elétrons, em especial contendo oxigênio na estrutura se mostrou eficiente para o sistema catalítico abordado pelo grupo, favorecendo a interação substrato – catalisador. A ECH, que no trabalho realizado por Ahmed *et al.* (2017) foi mais eficiente devido ao efeito indutivo de elétrons do cloro, no trabalho realizado por Karamé apresentou baixa reatividade.

A literatura mostra que o epóxido e o CO<sub>2</sub> interage com sítios ácidos e básicos, respectivamente, sendo que a adsorção e ativação do CO<sub>2</sub> são cruciais para a reação de cicloadição (Dai *et al.*, 2017). Esta interação do CO<sub>2</sub> com o catalisador é uma das explicações do mecanismo, pois altera a geometria da molécula, bem como sua distribuição da densidade eletrônica (Karamé *et al.*, 2018). A utilização de catalisador com os sítios ácido de Lewis levará a uma interação com o oxigênio ligado ao carbono (Figura 3.13). Esta ativação da molécula de CO<sub>2</sub> é seguida da interação do carbono com o cocatalisador (no caso do grupo, uma amina) e, após, a inserção do epóxido.

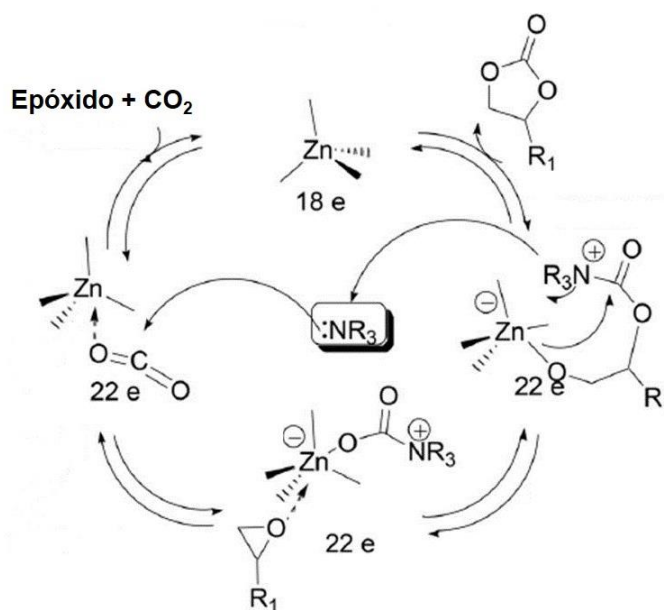


Figura 3.13: Mecanismo envolvendo a ativação do CO<sub>2</sub> pela interação do catalisador com o oxigênio do epóxido (adaptado de Karamé *et al.* 2018).

Outro trabalho que sugeriu um mecanismo interessante é apresentado por Dai *et al.* (2017) onde desenvolveram-se catalisadores baseados em LIs variando os substituintes do cátion e diferentes ânions (Figura 3.14).

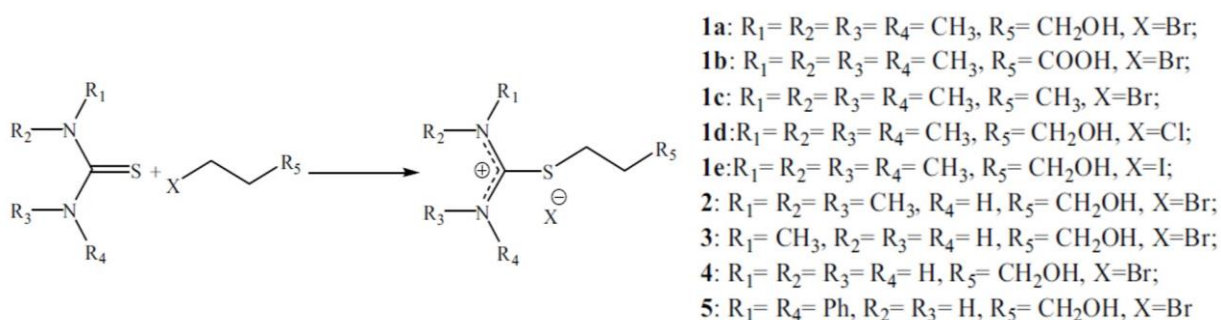


Figura 3.14: Representação genérica do catalisador desenvolvido por Dai *et al.* (2017).

Segundo Dai *et al.*, (2017), inicialmente tem-se a coordenação e ativação do epóxido pela interação do hidrogênio do grupo hidroxila causando uma polarização na ligação C – O. Assim, o ânion atuando como nucleófilo ataca o carbono menos impedido, realizando a abertura do anel. Paralelo a isso tem-se a ativação da molécula de  $\text{CO}_2$  pela interação do carbono com o nitrogênio do catalisador formando um intermediário que irá reagir, gerando o carbonato (Figura 3.15).

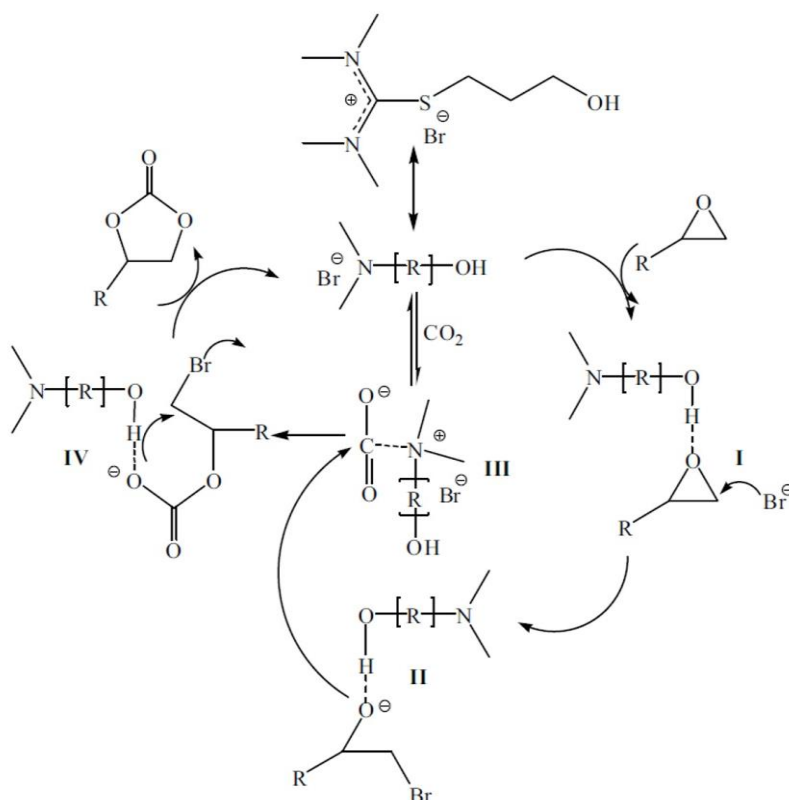


Figura 3.15: Mecanismo proposto por Dai *et al.* (2017) para a cicloadição de  $\text{CO}_2$  em epóxidos.

### 3.3. Gás de Síntese

Além da conversão do CO<sub>2</sub> em carbonatos orgânicos, outra opção de transformação deste gás, é a reação com o metano (CH<sub>4</sub>), para a obtenção do gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>). Esta reação faz parte das diferentes tecnologias para a reforma de CH<sub>4</sub>, as quais incluem também a *steam methane reforming* (SMR), Equação (2), e a *partial oxidation of methane* (POM), Equação (3), (Abdullah *et al.*, 2017).



A *Dry Reforming of Methane* (DRM), Equação (1), é uma reação promissora, pois tanto o CO<sub>2</sub> como o CH<sub>4</sub> são gases do efeito estufa, tornando esta reação um caminho para mitigação destes dois gases simultaneamente (Abdullah *et al.*, 2017). Além disso, tem-se como produto o gás de síntese que pode ser aplicado na produção de hidrocarbonetos e produtos químicos oxigenados, através da reação de Fischer-Tropsch (Alipour *et al.*, 2014). No entanto, a dificuldade em ativar a ligação C-H da molécula de CH<sub>4</sub> associada à estabilidade química da molécula de CO<sub>2</sub> torna esta dupla ativação (tanto do CH<sub>4</sub> como do CO<sub>2</sub>) complexa (Yao *et al.*, 2016, Wang *et al.*, 2018). Outro problema associado às reações de reforma é a deposição de carbono (*coke formation*), levando a rápida desativação do catalisador. Esta formação é dependente da temperatura reacional, como mostrado em trabalho publicado por Jang *et al.*, (2016) (Figura 3.16).

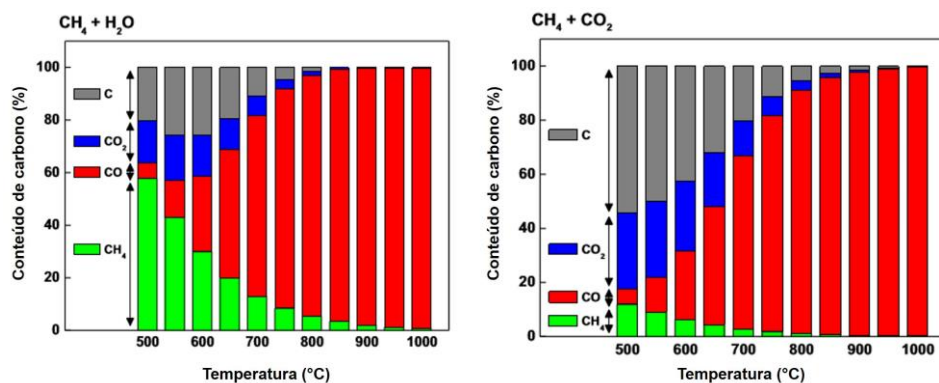
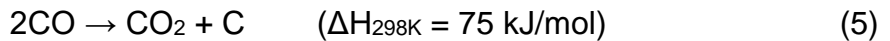
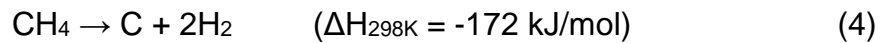


Figura 3.16: Conteúdo de carbono para a SMR e DRM (adaptado de Jang *et al.*, 2016).



Além disso, os autores avaliaram a influência do H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> no sistema. Conforme observado na Figura 3.16, a reforma de metano utilizando H<sub>2</sub>O apresenta baixa conversão, enquanto que o uso de CO<sub>2</sub> gera altas taxas de deposição de carbono. Disso conclui-se que a H<sub>2</sub>O é mais eficiente em prevenir a deposição de carbono, enquanto o CO<sub>2</sub> favorece a conversão do CH<sub>4</sub>.

A DRM se torna mais promissora que a SMR, pois não necessita da separação do CO<sub>2</sub> do gás de combustão, bem como, tem-se uma razão H<sub>2</sub>/CO próximo a 1, possibilitando seu uso direto para reação de Fischer-Tropsch. Quanto à deposição de carbono, as reações que representam esta problemática são a decomposição de metano e a reação de Boudouard (Equações 4 e 5):



Segundo Liu *et al.*, (2011), a reação de decomposição de metano é desfavorável em temperaturas acima de 700 °C. A decomposição de metano gera espécies de C<sub>α</sub> que, devido a sua elevada reatividade, sofrem gaseificação por reações com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>. Porém, este C<sub>α</sub> pode ser convertido em C<sub>β</sub> através de um rearranjo. Esta espécie apresenta baixa reatividade, permanecendo depositado sobre o catalisador, levando à desativação. Para isto não ocorrer, é necessário que o carbono depositado seja consumido pela reação reversa de Boudouard.

Estes problemas fizeram com que, nos últimos anos, o desenvolvimento de catalisadores capazes de ativar tanto o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub>, bem como, reduzir a deposição de carbono, tenha se tornado um dos maiores focos na literatura. Como observado na Figura 3.17, o número de publicações vem aumentando consideravelmente, o que demonstra a importância deste tema.

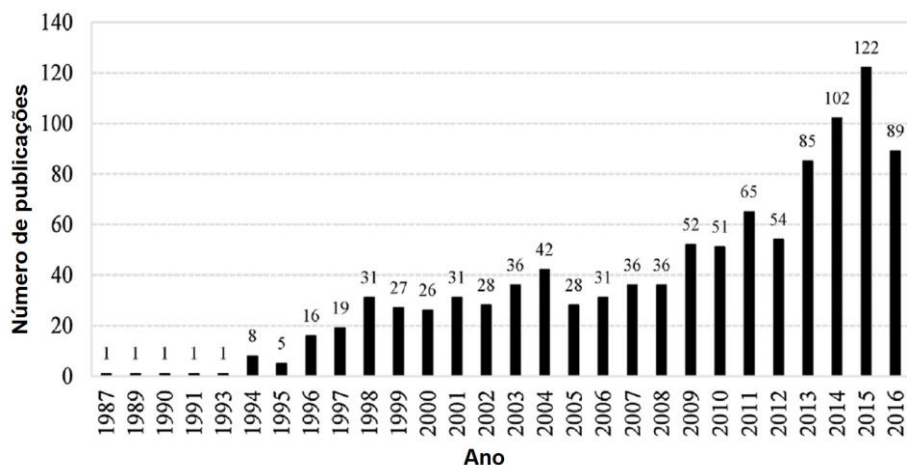


Figura 3.17: Número de publicações sobre o tema DRM ao longo dos anos (adaptado de Şener *et al.*, 2018).

Os catalisadores estudados atualmente, na sua maioria, consistem em partículas metálicas suportadas em diversas estruturas inorgânicas. Segundo Şener *et al.*, (2018), os principais metais utilizados são Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh e Ir, sendo o Ni o mais comum devido ao seu baixo custo. Entre os suportes, os mais utilizados são a alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ).

### 3.3.1. Sistemas Catalíticos Usados para DRM

Como mostrado no trabalho de Şener *et al.* (2018), o Ni é o metal mais utilizado atualmente. Diversos trabalhos avaliaram sua eficiência para DRM. Zhang *et al.* (2017) desenvolveram catalisadores de Ni suportados nos materiais mesoporosos SBA-15, MCM-41 e KIT-6 com o intuito de promover a resistência à formação de carbono. Segundo os autores, uma interação forte entre o metal e o suporte, seguido de uma boa dispersão das partículas pode prevenir a deposição de carbono. Para melhorar esta interação o grupo utilizou um método de síntese de mistura física, comparando com o método de impregnação tradicional. A interação metal – suporte foi avaliada por análises de redução à temperatura programada (TPR), sendo os resultados apresentados na Figura 3.18.

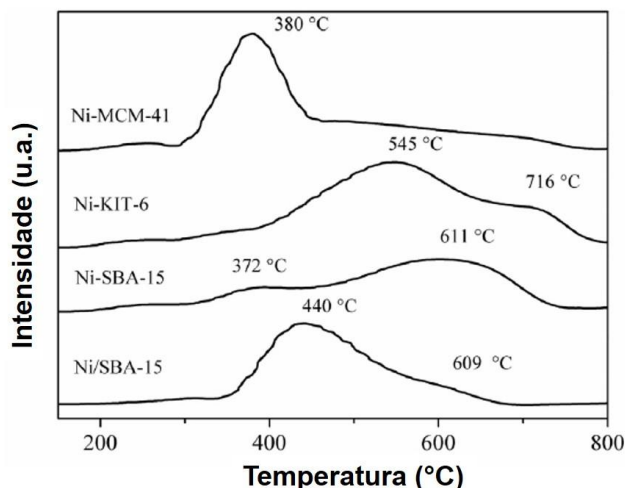


Figura 3.18: Resultados obtidos por TPR-H<sub>2</sub> (adaptado de Zhang *et al.*, 2017).

Os catalisadores estudados apresentam dois picos de redução sendo o primeiro referente a espécies NiO existentes na superfície do suporte enquanto que os picos em maior temperatura (próximos a 600 °C) são referentes a espécie Ni° que apresenta forte interação com o suporte. Considerando os valores dos picos de redução, os catalisadores obtidos pelo método de mistura física apresentaram maior interação com o uso dos suportes SBA-15 e KIT-6.

Nas reações em rampa de temperatura é observada a dependência das conversões com o aumento da temperatura. Os resultados apresentam a mesma tendência, mostrando que o catalisador Ni/SBA-15 (obtido por impregnação) teve a menor conversão. Os melhores resultados foram alcançados com os catalisadores Ni-SBA-15 e Ni-KIT-6, tendo conversões superiores a 90% com uma temperatura reacional de 800 °C.

A análise após a reação mostrou que os catalisadores Ni/SBA-15 (sintetizado pelo método de impregnação) e Ni-MCM-41 (sintetizado pelo de mistura física) foram os que apresentaram maior quantidade de carbono depositado, 38,8% e 32,6% respectivamente. As análises de MET (Figura 3.19) mostra a presença de carbono amorfo, bem como nanotubos de carbono, formados durante a reação.

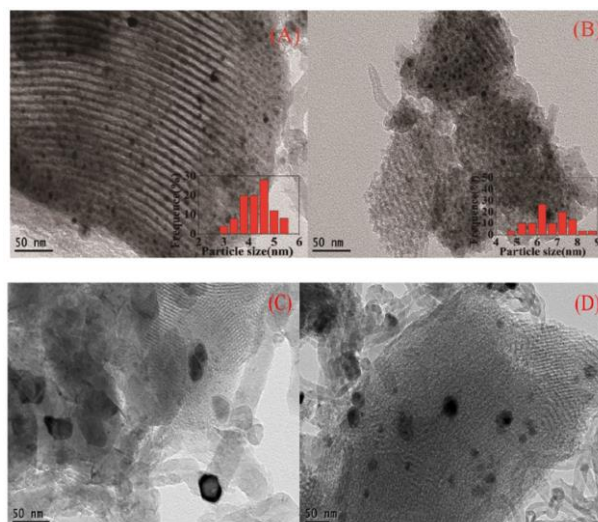


Figura 3.19: Imagens de MET para os catalisadores (a) Ni-SBA-15, (b) Ni-KIT-6, (c) Ni-MCM-41 e (d) Ni/SBA-15, pós reação (adaptado de Zhang *et al.*, 2017).

Este estudo mostra que uma interação forte metal – suporte pode ser um caminho para diminuir a deposição de carbono no catalisador. Outra maneira descrita pela literatura para reduzir este fenômeno é a utilização de suportes com caráter básico como  $K_2O$  (Osaki *et al.*, 2001),  $CaO$  (Dias e Assaf, 2003; Hou *et al.*, 2003), entre outros. Estes compostos aumentam a basicidade do suporte, sendo que este caráter é favorável para a adsorção e ativação da molécula de  $CO_2$ , bem como, reduzir a deposição de carbono (Zhang *et al.*, 2018). Entre as possibilidades, a modificação de catalisadores  $Ni/Al_2O_3$  com K, Mg, Ca e Ba mostrou redução na deposição de carbono sobre o catalisador, além de conversões de  $CH_4$  e  $CO_2$  próximas a 55 e 65%, respectivamente (Shiraz, Rezaei e Meshkani, 2016). Recentemente a influência da presença de  $MgO$  em um catalisador  $Ni/SiO_2$  foi avaliada por Zhang *et al.* (2018). Para o processo de síntese dos catalisadores foram avaliados dois métodos. O primeiro consistindo no método de impregnação onde as esferas de  $SiO_2$  e  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  foram dispersas em uma solução 0,1 mol/L de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  sob agitação e temperatura de 60 °C até evaporação da fase líquida, sendo o catalisador seco a 100 °C. O segundo método consiste em um processo hidrotérmico onde em uma dispersão em água deionizada e álcool etílico contendo as esferas de  $SiO_2$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $CO(NH_2)_2$ , foi gotejado uma solução aquosa de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Em seguida, a suspensão foi mantida em autoclave a 190 °C por 36 h. O produto foi lavado e seco sob pressão reduzida a 60 °C por 10 h. Os resultados de TPR (Figura 3.20) mostram que a utilização do

método hidrotérmico para a síntese dos catalisadores aumentou a interação metal – suporte evidenciado pelo aumento na temperatura de redução. O pico localizado em 867 °C para o catalisador Ni/MgO-SiO<sub>2</sub> (obtido pelo método hidrotérmico) é referente a decomposição do Mg-filosilicato. Além destes, os picos entre 330 - 500 °C são referentes à espécie NiO, que apresenta fraca interação com o suporte e o pico próximo a 750 °C, segundo os autores, corresponde a espécie de filosilicato Ni<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O.

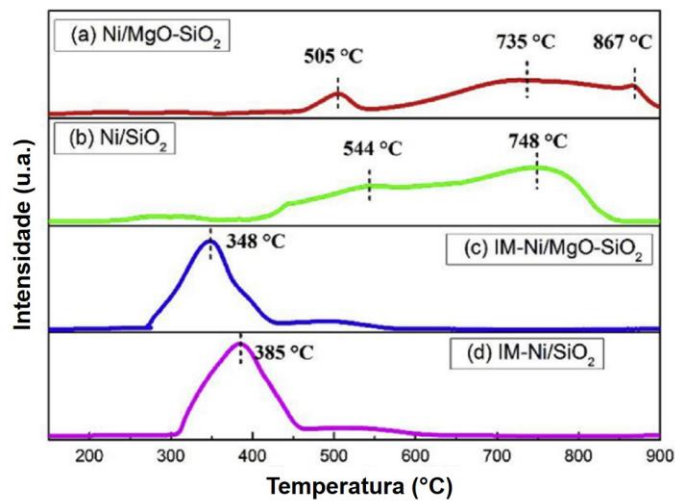


Figura 3.20: Resultados obtidos para as análises de TPR-H<sub>2</sub> (adaptado de Zhang *et al.*, 2018).

Como observado na Figura 3.21, o catalisadore Ni-MgO/SiO<sub>2</sub> (sintetizado pelo método hidrotérmico) apresentou o melhor resultado, gerando conversões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> superiores a 85%, quando usado na reação de DRM a 700 °C.

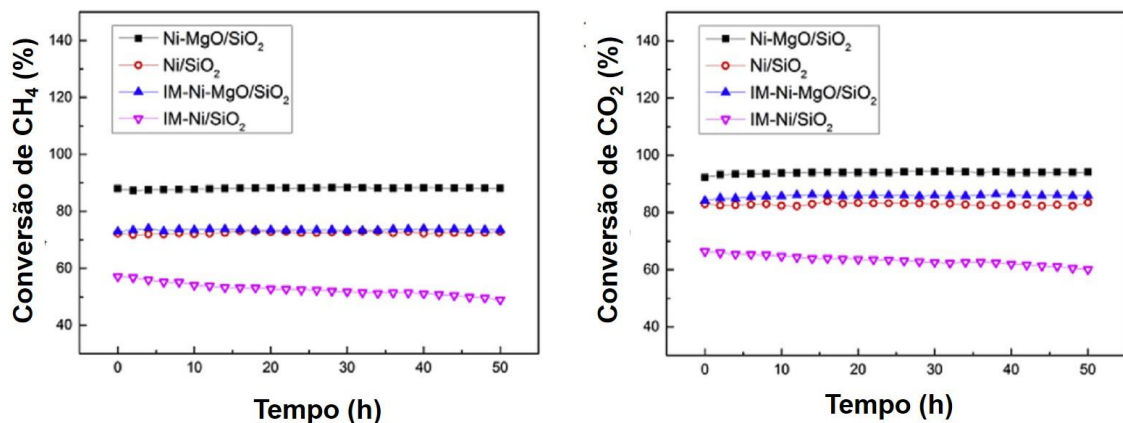


Figura 3.21: Resultados de estabilidade dos catalisadores durante as reações de DRM, temperatura constante de 700 °C (adaptado de Zhang *et al.*, 2018).

Para avaliar a deposição de carbono o grupo realizou análises de TGA e MET. Os resultados de TGA mostram que os catalisadores contendo MgO em sua estrutura, independente do método de síntese reduziram a deposição de carbono quando comparados ao catalisador sem MgO (Ni/SiO<sub>2</sub>). As comparações entre os métodos de síntese mostraram que o método hidrotérmico apresentou aproximadamente 21% de carbono, enquanto que o catalisador sem MgO formou 64%. Para o método de impregnação os valores foram de 45 e 77% para os catalisadores com e sem MgO, respectivamente. Independentemente do catalisador, a formação de carbono foi sob a forma de filamentos, fato evidenciado pelos resultados de MET (Figura 3.22).

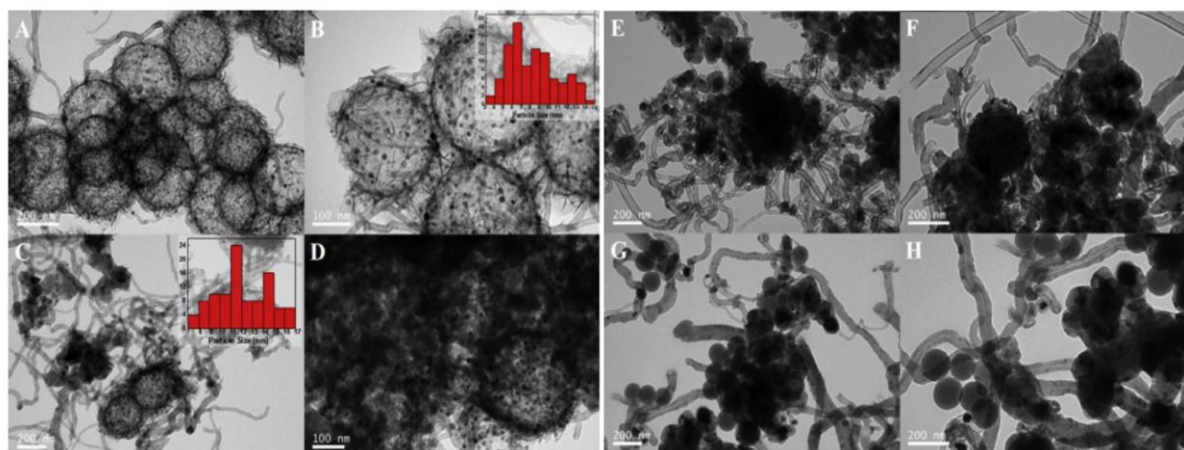


Figura 3.22: Imagens de MET dos catalisadores pós reação (A,B) Ni/MgO-SiO<sub>2</sub>, (C,D) Ni/SiO<sub>2</sub>, (E,F) IM-Ni/MgO-SiO<sub>2</sub> e (G,H) IM-Ni/SiO<sub>2</sub> (adaptado de Zhang *et al.*, 2018).

Outro trabalho avaliando a presença de metais alcalinos na estrutura foi realizado por Dama *et al.* (2018). Os autores utilizaram óxidos de perovskita modificados, MZr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (sendo M= Ca, Sr e Ba; x = 0 e 0,2). Os resultados de TPR (Figura 3.23) mostraram que o catalisador modificado com Ba apresentou baixa interação com o suporte, tendo o pico para a espécie NiO localizado em 568 °C. A modificação com Sr gerou uma maior interação observada pela maior temperatura de redução das espécies NiO (663 °C). A utilização de Ca demonstrou melhor interação metal – suporte com pico para temperatura de redução da espécie NiO em 853 °C (Figura 3.23).

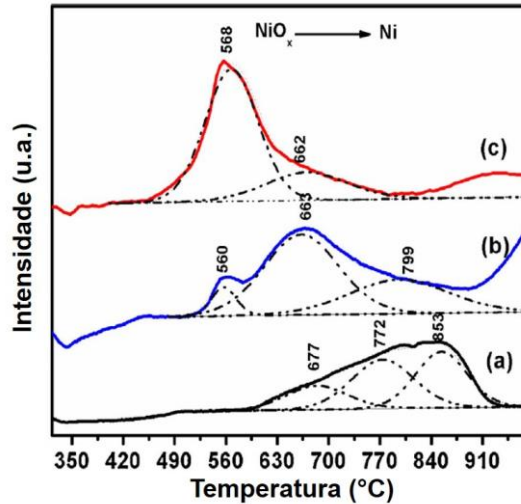


Figura 3.23: Resultados de TPR para os catalisadores modificados com (a) Ca, (b) Sr e (c) Ba (adaptado de Dama *et al.*, 2018).

Os resultados apresentados para a reação de DRM (Figura 3.24) mostraram que o catalisador modificado com Ca foi mais eficiente apresentando conversões superiores a 90% enquanto que a modificação com Ba não superou 30%.

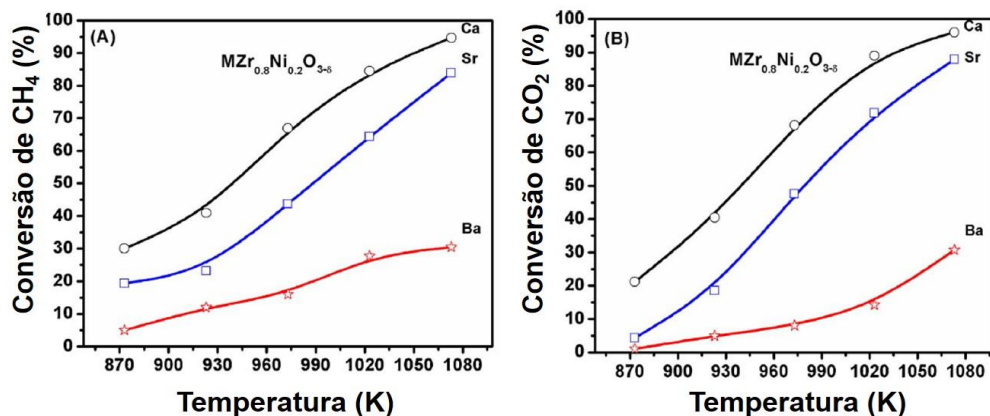


Figura 3.24: Resultados obtidos pelas reações de DRM avaliando a influência da temperatura (adaptado de Dama *et al.*, 2018).

Li *et al.*, (2017) apresenta uma proposta que descreve tanto a reação para formação de  $\text{CH}_4$ , quanto o mecanismo para deposição de carbono. Neste trabalho o grupo desenvolveu catalisadores a base de nanobastões de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  modificados com Ni utilizando um método de impregnação. Os resultados para a reação de DRM são apresentados na Figura 3.25.

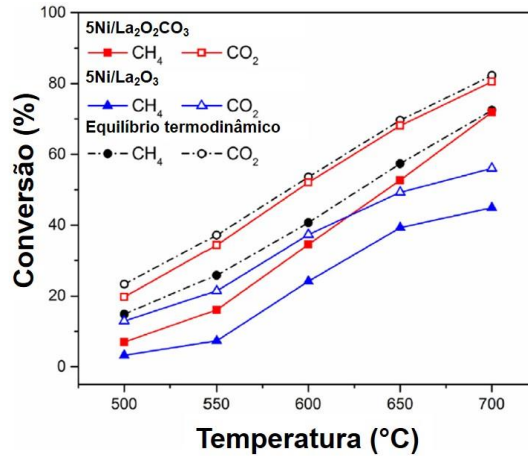


Figura 3.25: Influência da temperatura nas conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> durante as reações de DRM (adaptado de Li *et al.*, 2017).

Em temperaturas mais altas observou-se um aumento nas conversões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> devido à natureza endotérmica da reação. Assim como outros trabalhos, a conversão de CO<sub>2</sub> é superior à conversão de CH<sub>4</sub> devido à *reverse water gas shift reaction* (RWGS, Equação 6).



Os autores justificam que os melhores resultados obtidos com o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi devido a melhor dispersão das partículas de Ni, observado nas análises por MET. O esquema apresentado na Figura 3.26 representa o mecanismo de reação proposto por Li *et al.*, (2017).

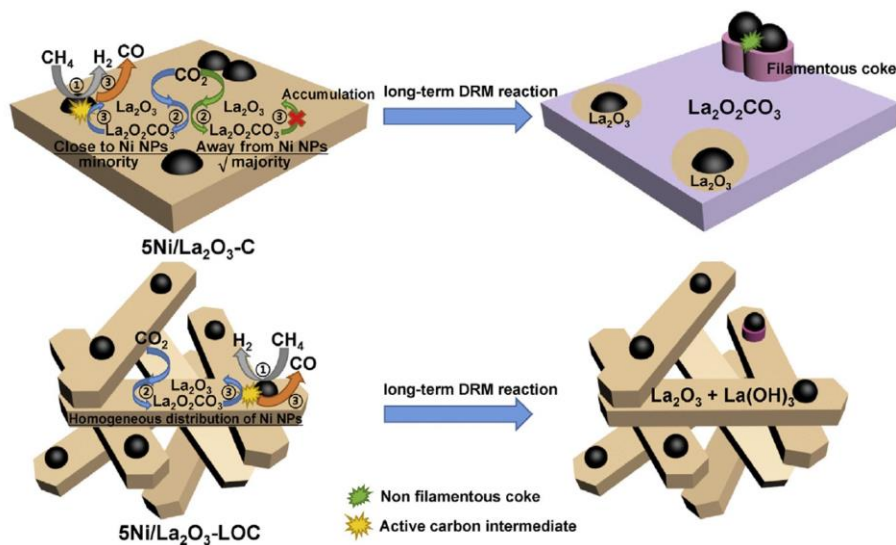


Figura 3.26: Esquema representativo do mecanismo proposto por Li *et al.*, 2017.



A ativação e dissociação da molécula de  $\text{CH}_4$  ocorrem na superfície das partículas de Ni, formando assim  $\text{H}_2$  e espécies intermediárias. As moléculas de  $\text{CO}_2$  são adsorvidas no suporte, onde irá reagir com as espécies intermediárias formando CO. Segundo os autores, uma boa dispersão das partículas de Ni irá resultar na eliminação do carbono depositado, enquanto que partículas que não estão dispersas homogeneamente no suporte favorecem a deposição de carbono. Em resumo, esta heterogeneidade na dispersão faz com que a reação após a adsorção do  $\text{CO}_2$  com espécies intermediárias geradas na dissociação do  $\text{CH}_4$  não ocorra, gerando deposição de carbono. Segundo os autores, este carbono inicialmente apresentará a forma de filamentos, porém, devido ao acúmulo, pode ocorrer outras morfologias que irão recobrir as partículas de Ni, levando a desativação do catalisador.

### **3.1. Nanoestruturas de Titanatos**

Desde a descoberta do microscópio de varredura por tunelamento em 1982 e dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima a nanotecnologia tem recebido grande atenção da comunidade científica. Entre os nanomateriais, as nanopartículas de dióxido de titânio possuem aplicação em áreas como células solares (Liu *et al.*, 2016), nanotoxicidade (Faria *et al.*, 2014), diagnósticos (Park, 2017), entre outras. Além destas, as propriedades catalíticas das nanoestruturas a base de titânio são reportadas em diversas literaturas como a utilização do  $\text{TiO}_2$  como suporte catalítico na decomposição de metano (Shen e Lua, 2015), desenvolvimento de um catalisador híbrido para a despolimerização de PET (Wang *et al.*, 2015), nanocompósito Au/Ti-SiO<sub>2</sub> para epoxidação de propeno utilizando  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  (Kanungo *et al.*, 2016). Além destas, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  podem ser modificadas morfologicamente por exemplo, em nanofios, nanofibras e os nanotubos de titanatos, TNT (Ou e Lo., 2007; Camposeco *et al.*, 2016a).

#### **3.1.1. Nanotubos de Titanatos**

Os TNT foram inicialmente apresentados na publicação de Kasuga *et al.* (1998) sendo obtido através do método hidrotérmico, possibilitando a modificação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , com morfologia esférica e área superficial entre 20  $\text{m}^2/\text{g}$  a 50  $\text{m}^2/\text{g}$  para uma morfologia tubular, com área superficial de 150  $\text{m}^2/\text{g}$  a 170  $\text{m}^2/\text{g}$ . O método hidrotérmico consiste na reação entre uma suspensão aquosa de

nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com uma solução concentrada de  $\text{NaOH}$  em altas temperaturas (130-140 °C). O produto final purificado (lavagem e secagem) é um sólido branco, o TNT com fórmula estrutural  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$  ( $0 < x < 2$ ), sendo  $x$  dependente do processo de lavagem. Esta etapa pode ser realizada apenas com água destilada, gerando nanotubos com elevado teor de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) ou então com soluções ácidas (0,1 mol/L) de  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$ , formando nanotubos protonados ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). A diferença entre estes dois titanatos está na posição que os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  ocupam na estrutura (Figura 3.27). Enquanto no primeiro, os cátions ocupam espaços intercamadas e, devido a isso, apresentam alto grau de mobilidade; no segundo, os cátions encontram-se adsorvidos nas camadas (Zhang *et al.*, 2005).

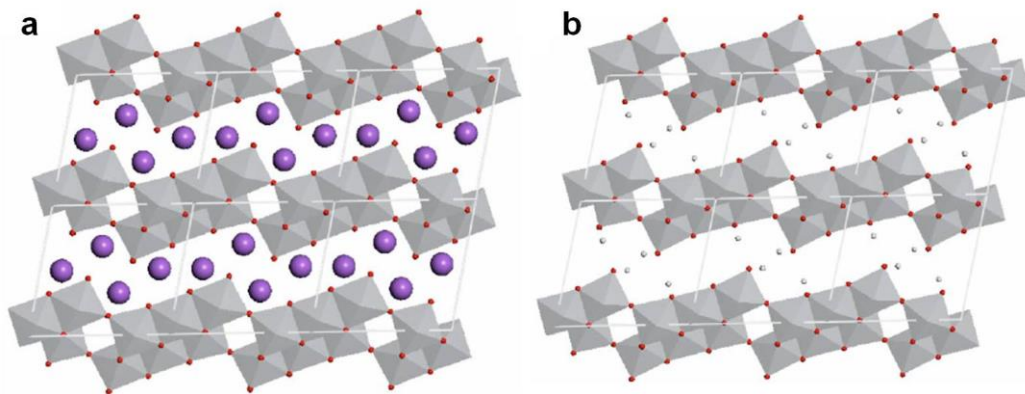


Figura 3.27: Representação das posições dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  nos (a) nanotubos de sódio e (b) nanotubos protonados (adaptado Zhang *et al.*, 2005).

O método hidrotérmico é o método mais utilizado na síntese dos TNT a partir de  $\text{TiO}_2$  comercial, devido ao método ser simples e de baixo custo (Bem *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2015; Erjavec *et al.*, 2015; Honghui *et al.*, 2014; Rónavári *et al.*, 2013). Entretanto, alguns parâmetros desta síntese, em especial a concentração da solução de  $\text{NaOH}$ , a fase do dióxido de titânio a ser utilizada, o tempo e a temperatura de reação influenciam significativamente nas propriedades texturais e morfológicas destes materiais nanoestruturados (Morgan *et al.*, 2010; Morgan *et al.*, 2011 e Huang *et al.*, 2011). O mecanismo de formação dos TNT durante o processo hidrotérmico foi estudado por alguns autores (Kukoveczi *et al.*, 2005; Ma *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2002 e Yang *et al.*, 2003), sendo o modelo proposto por Bavykin *et al.* (2004), o mais aceito. Inicialmente tem-se a formação de folhas com diferentes tamanhos, gerando uma alta energia superficial. Por este motivo, o arqueamento destas folhas se torna favorável a fim de diminuir essa energia,

formando assim os TNT. Uma ilustração do modelo proposto por Bavykin *et al.* (2004) é apresentado na Figura 3.28.

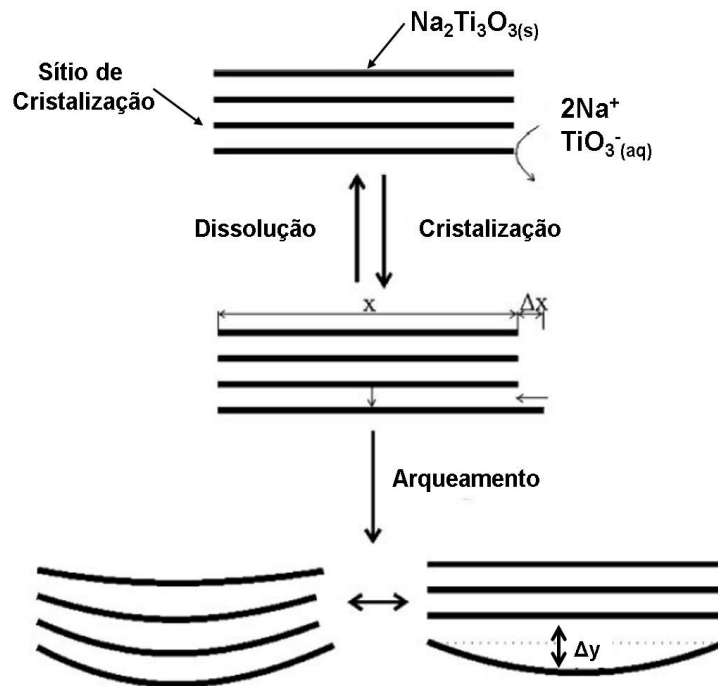


Figura 3.28: Esquema representativo para o mecanismo de formação dos TNT (adaptado Bavykin *et al.*, 2004).

Recentemente foi descrito na literatura a preparação de TNT modificados por troca iônica fornecendo novos cátions à estruturas. Estas novas estruturas têm sido aplicadas principalmente como suporte para moléculas usadas em diversas reações (Ai *et al.*, 2014; Hipólito *et al.*, 2014; Du *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2015; Campos *et al.*, 2015).

Os TNT têm sido aplicados na adsorção de gases e a funcionalização destes com compostos que tenham boa interação com o CO<sub>2</sub> tem sido motivo de estudos (Liu *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2016). Além disso, uma elevada área superficial, bem como, volume de poro são características importantes para a adsorção de CO<sub>2</sub> (Son *et al.*, 2008). Liu *et al.* (2013) funcionalizaram os TNT com polietilenoimina (PEI). Os titanatos utilizados foram os protonados uma vez que apresentaram melhor interação com grupos amina, possibilitando boa impregnação à temperatura ambiente.

Através de análises por TGA com DSC simultâneo em atmosfera de CO<sub>2</sub> foi possível medir o calor liberado por mol de CO<sub>2</sub> adsorvido (kJmol<sup>-1</sup>CO<sub>2</sub>) sendo o valor

obtido para o composto TNT-PEI-50 variando entre 35 e 66 kJ.mol<sup>-1</sup>CO<sub>2</sub> (Figura 3.29a). O valor de referência para este grupo amina é de 48-90 kJ.mol<sup>-1</sup>CO<sub>2</sub>. Além disso também foi medida a taxa de adsorção (Figura 3.29b) comparando com outro material bastante utilizado como suporte, o material mesoporoso MCM-41. Segundo o estudo, a adsorção de CO<sub>2</sub> pode ser dividida em duas etapas sendo a primeira correspondente à difusão molecular na transferência do interior dos tubos para a camada superficial da PEI ( $q/q_{eq} < 50\%$ ) e a segunda etapa, correspondente à entrada da molécula de CO<sub>2</sub> na camada interna da PEI. Em 10 min, o composto TNT-PEI-50 adsorveu 90% de CO<sub>2</sub> enquanto que a MCM-41 PEI apenas 75% indicando uma melhor dispersão da PEI nos TNT.

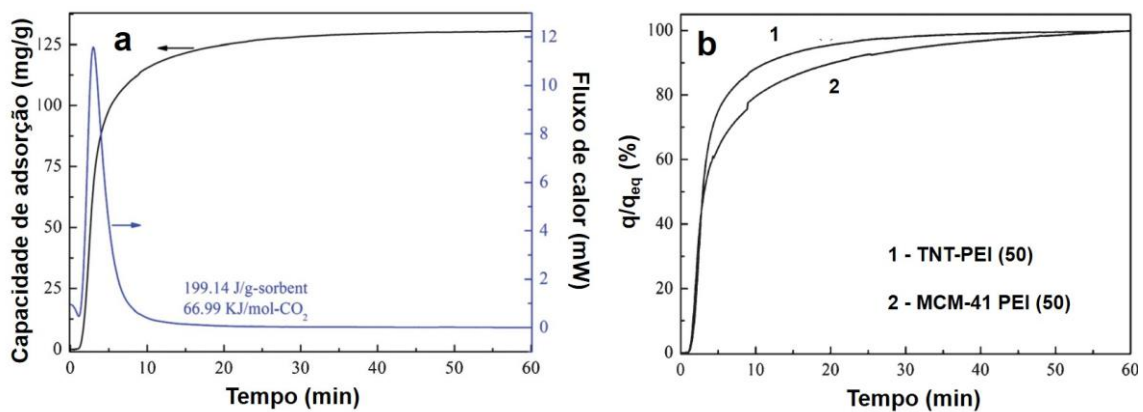


Figura 3.29. Resultados apresentados por Liu *et al.* (2013) para (a) calor liberado avaliado por TGA-DSC para o composto TNT-PEI-50 e (b) variação da fração adsorvida de CO<sub>2</sub> em função do tempo.

Também foi avaliada a eficiência de adsorção de CO<sub>2</sub> (mmol de CO<sub>2</sub> adsorvido por mmol de nitrogênio do grupo amina), ver Figura 3.30.

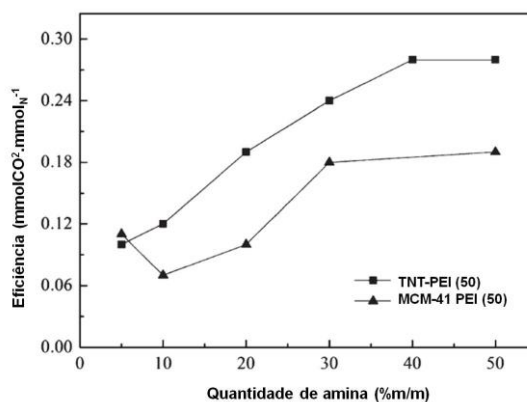


Figura 3.30. Resultados obtidos por Liu *et al.* (2013) em função da quantidade de PEI suportada.

Como observado, para todas as porcentagens de amina utilizadas os TNT apresentaram melhores resultados que a MCM-41. Outro estudo bastante

interessante foi realizado por Song *et al.* (2013) que avaliaram a adsorção de CO<sub>2</sub> sobre TNTs funcionalizados com monoetanolamina (MEA), etilenodiamina (EDA), trietilenotetramina (TETA) e tetraetilenopentamina (TEPA). Para todas as funcionalizações foram preparadas soluções das aminas sendo os TNT adicionados a estas soluções e mantidos em agitação por 6h. Os resultados deste estudo são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Resultados apresentados por Song *et al.* (2013) para os compostos sintetizados

Amostras	A <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poro (nm)	Capacidade de adsorção (mmol/g)
TNT	302,7	0,96	11,12	0,78
TNT-MEA	55,66	0,38	20,73	1,25
TNT-EDA	67,84	0,40	18,62	1,42
TNT-TETA	57,36	0,38	18,68	2,87
TNT-TEPA	57,93	0,41	24,18	3,96

Com a funcionalização houve uma grande diminuição da área superficial específica bem como do volume de poro uma vez que estes valores levam em consideração os espaços gerados pela aglomeração dos TNT ocasionada pelo forte meio alcalino em que são sintetizados. Além disso, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> apresentou um aumento, sendo o melhor resultado obtido para o agente funcionalizante TEPA, que pode ser justificado pela maior concentração de grupos amina nos TNT modificados com TEPA. A Tabela 3.7 apresenta uma comparação realizada por Song *et al.* (2013) para diversos suportes funcionalizados ou dopados e seu desempenho na adsorção de CO<sub>2</sub>.

Tabela 3.7. Comparação entre resultados de adsorção de CO<sub>2</sub> (q) de diversas literaturas (adaptado de Song *et al.* 2013).

Amostras	Condições de adsorção	q (mmol/g)	Referência
TEPA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%, T=303K	2,97	Fischer <i>et al.</i> 2009
Beta zeólita	10%, T=303K	2,07	Fischer <i>et al.</i> 2009
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -MgO	1%, T=333K	2,36	Lee <i>et al.</i> 2008
Na-Y zeólita	100%, T=323K	2,70	Diaz <i>et al.</i> 2008
PEDA-carbono	100%, 348K	1,64	Crouse <i>et al.</i> 2008
TEPA-MCM-41	100%, 348K	4,79	Yue <i>et al.</i> 2008
TEPA-MCM-48	100%, 298K	0,68	Bhagiyalakshmi <i>et al.</i> 2010
PEDA-SBA-15	15%, T=333K	1,36	Hiyoshi <i>et al.</i> 2005
TEPA-TNT	15%, T=303K	4,37	Song <i>et al.</i> 2013

Os TEPA-TNT se mostram bastantes superiores aos demais materiais, sendo menor apenas que o composto TEPA-MCM-41 preparado por Yue *et al.* (2008).

Recentemente, Zhao *et al.* (2019) modificaram os TNT com brometo de estearil trimetil amônio (STAB) avaliando esta nanoestrutura na adsorção de CO<sub>2</sub>. Porém, diferentemente do trabalho realizado por Song *et al.* (2013), em que a funcionalização do TNT ocorreu por um processo de impregnação, Zhao *et al.* (2019) utilizaram um processo *in situ* para a síntese das nanoestruturas híbridas, ou seja, o STAB foi adicionado juntamente com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na solução de NaOH. Após, o TNT foi funcionalizado com polietilenoimina (PEI) pelo método de impregnação. Os resultados de adsorção de CO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 3.31. Os nanotubos de titanatos se mostraram um adsorvente superior quando comparado a adsorventes tradicionais como a MCM-41 e SBA-15. A síntese *in situ* utilizando STAB seguido de impregnação com PEI aumentou a capacidade de adsorção, tendo como melhor resultado 2,22 mmol.g<sup>-1</sup> (Figura 3.31). Segundo os autores, a funcionalização da MCM-41 e SBA-15 pode bloquear os canais da estrutura, reduzindo a capacidade de adsorção, enquanto que os TNT apresentam melhor distribuição da PEI sobre a estrutura, aumentando a capacidade de adsorção. Além disso, a funcionalização através do processo *in situ* com STAB causou o que o grupo chamou de fendas nos TNT, facilitando a entrada da PEI na estrutura.

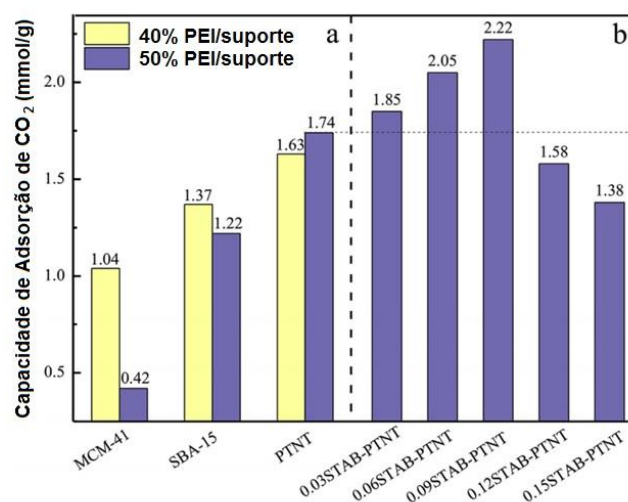


Figura 3.31. Resultados de adsorção de CO<sub>2</sub> obtidos por Zhao *et al.* (2019).

Camposeco *et al.* (2016b) publicou um trabalho tendo como objetivo principal o desenvolvimento de TNTs protonados (HTNT) trocando seus cátions por metais como Ag, Au, Ce, La, Fe, Mn, Pd, Pt, V e W, que apresentaram boa atividade catalítica em diversas reações (Hartadi *et al.* 2016.; Kumar *et al.* 2016.; Veiga *et al.* 2016; Sun *et al.* 2016; Xiong *et al.* 2017)

Os TNT apresentam sítios ácidos e básicos que são formados no processo hidrotérmico ao qual o  $\text{TiO}_2$  é submetido. Para a obtenção dos TNT com os metais citados (M-TNT) o método de síntese utilizado foi o processo *in situ*, onde uma solução do metal de interesse foi adicionada junto a suspensão formada pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e a solução de NaOH.

Análises de DRX para os HTNT apresentaram os picos característicos de titanatos lamelares localizados em  $2\theta = 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ, 32^\circ$  e  $48^\circ$ . A Figura 3.32 apresenta os difratogramas obtidos pelo por Camposeco *et al.* (2016b).

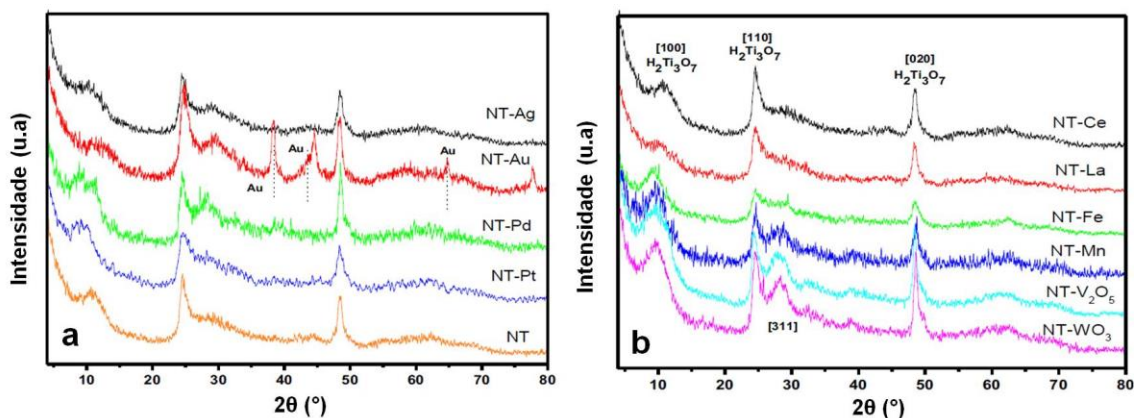


Figura 3.32. Resultados de DRX obtidos por Camposeco *et al.* (2016b) para as nanoestruturas sintetizadas.

Para o AuTNT (Figura. 3.32a) são observados picos referentes ao Au (111, 200, 220 e 311) mostrando a formação de Au metálico e além destes, os picos característicos de titanatos lamelares. É possível observar uma variação na intensidade em todas as amostras nos picos  $2\theta=10^\circ$  referente a distância interlamelar e no pico localizado em  $2\theta=28^\circ$ .

Para avaliar a concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis foram realizadas adsorção de piridina em diferentes temperaturas e analisadas por FTIR. As bandas localizadas em  $1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$  são referentes aos íons de piridina adsorvidos em sítios ácidos de Brønsted, enquanto que as bandas em  $1440\text{ cm}^{-1}$  e

1445  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a piridina adsorvida em sítios ácidos de Lewis. A banda localizada em 1490  $\text{cm}^{-1}$  está associada a ambos os sítios ácidos (Brönsted e Lewis). Os resultados para os TNT sintetizados são apresentados na Figura 3.33.

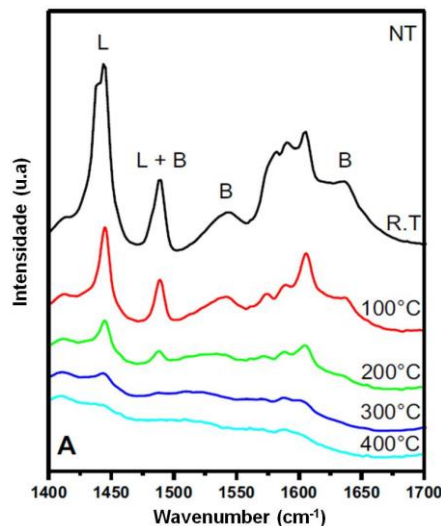


Figura 3.33. Resultado de FTIR para adsorção de piridina aos TNT a diferentes temperaturas onde (L) sítios de Lewis e (B) sítios de Brönsted (adaptado de Camposeco *et al.*, 2016b).

Como observado os TNT puros apresentam em sua superfície sítios tanto de Brönsted como de Lewis (Figura 3.34), sendo as concentrações de 0,29  $\mu\text{mol.m}^{-2}$  (100 °C), 0,11  $\mu\text{mol.m}^{-2}$  (200 °C), 0,03  $\mu\text{mol.m}^{-2}$  (300 °C) e 0,01  $\mu\text{mol.m}^{-2}$  (400 °C) para sítios de Brönsted. As concentrações dos sítios de Lewis foram 1,26  $\mu\text{mol.m}^{-2}$  (100 °C), 0,53  $\mu\text{mol.m}^{-2}$  (200 °C), 0,23  $\mu\text{mol.m}^{-2}$  (300 °C) e 0,08  $\mu\text{mol.m}^{-2}$  (400 °C). A Figura 3.36 compara os diferentes M-TNT sintetizados pelo grupo para a adsorção de piridina a uma temperatura de 200 °C.

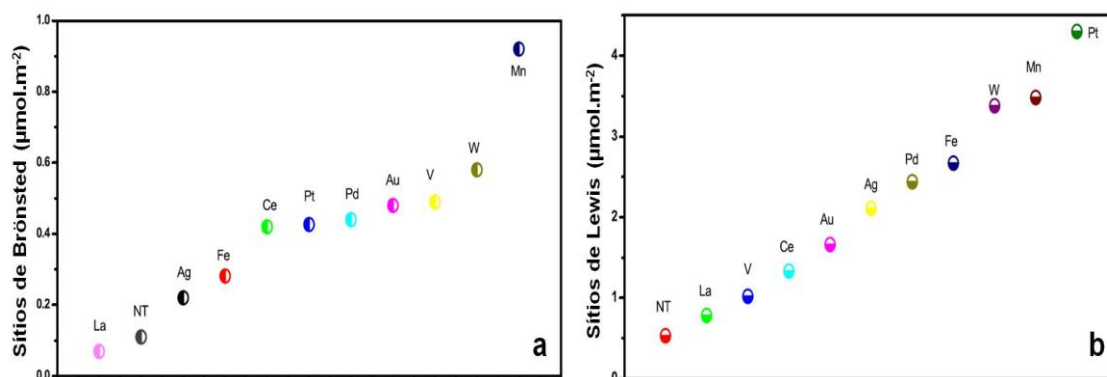


Figura 3.34. Resultados das concentrações de sítios de (a) Brönsted e (b) Lewis para as amostras de MTNT (adaptado de Camposeco *et al.*, 2016b).



Em trabalho publicado por Chen *et al.* (2016), os nanotubos de titanatos foram usados na síntese de carbonato de propileno utilizando óxido de propileno e CO<sub>2</sub> como reagentes. Este estudo envolveu a avaliação de sistemas catalíticos utilizando os TNT como catalisadores e iodeto de potássio (KI), brometo de tetrabutilamônio (TBAB), e brometo de tetrafenilfosfônio (TPPB) como cocatalisadores. Nas condições reacionais de 120 °C, 3,0 MPa de pressão de CO<sub>2</sub> e 6 h, os autores obtiveram rendimentos em CP de 82,1, 99,9 e 95,8% utilizando os cocatalisadores KI, TPPB e TBAB, respectivamente.

Para estudar o mecanismo da reação, o grupo utilizou métodos de química computacional. Os resultados para a *Intrinsic Reaction Coordinates* (IRC) são apresentados na Figura 3.35. Inicialmente, ocorre uma interação do cocatalisador KI com o oxigênio dos TNT e o oxigênio do OP interage com cátion K<sup>+</sup>. O ânion I<sup>-</sup> do cocatalisador ataca o carbono menos impedido do OP, auxiliando a abertura do anel epóxido, formando o primeiro intermediário (IM1). Esta etapa é seguida pela interação do oxigênio do anel epóxido com a molécula de CO<sub>2</sub> formando o segundo intermediário (IM2), seguido da interação intramolecular para o fechamento do anel e formação do CP.

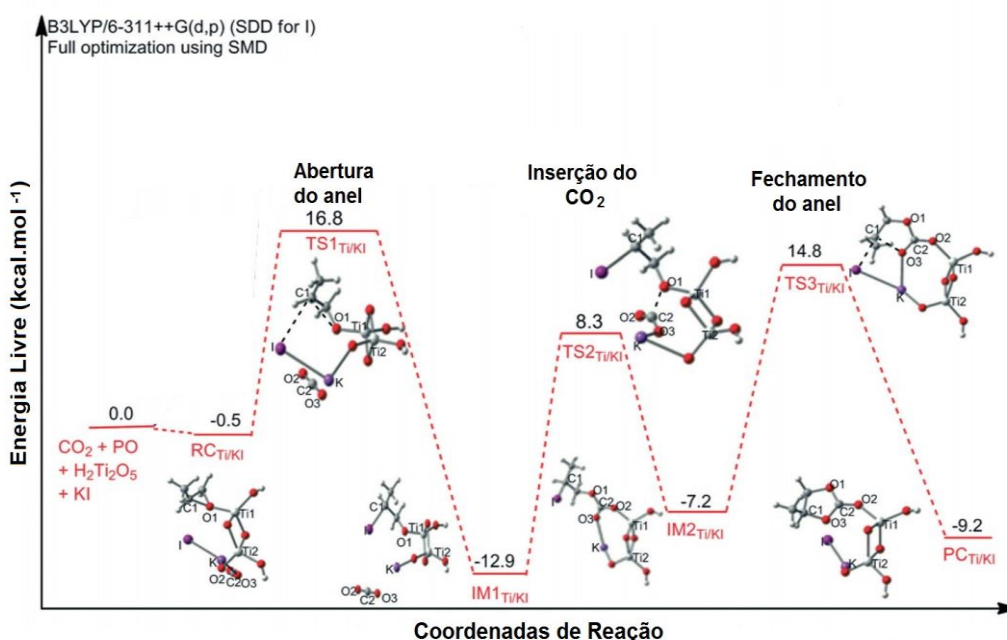


Figura 3.35: Mecanismo utilizando as coordenadas intrínsecas de reação (adaptado de Chen *et al.* 2016).

Coelho *et al.* (2016) desenvolveram TNT modificados com os metais Pt, Co e Ni e avaliaram a interação metal – suporte bem como, sua atividade catalítica para reações de DRM. Os resultados de TPR (Figura 3.36) indicaram boa interação dos metais com os TNT. A nanoestrutura NiTNT mostrou um pico de redução localizado em 503 °C referente a redução de espécies NiO que apresentam forte interação com o suporte. A nanoestrutura CoTNT possui três etapas correspondendo a redução de espécies CoO(OH) para Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (305 °C), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para CoO (578, 677 e 733 °C) e CoO para Co metálico (800-971 °C). A nanoestrutura PtTNT apresentou redução que inicia em 762 °C e segue a temperaturas maiores que 1000 °C correspondendo espécies PtO<sub>x</sub> → Pt°.

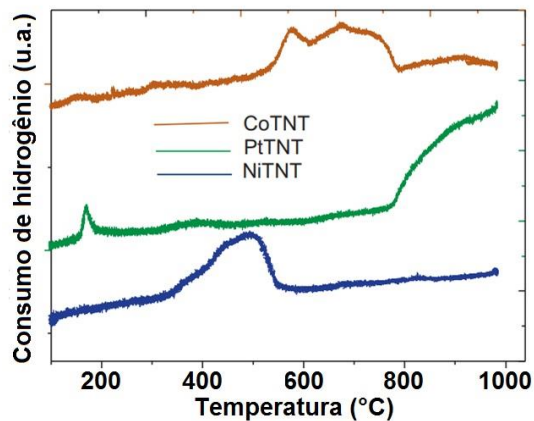


Figura 3.36: Resultados das análises de TPR obtidos por Coelho *et al.* (2016).

Os resultados para as reações de DRM são apresentados na Figura 3.37a indicando que o catalisador NiTNT foi o mais ativo com conversões de 21% e 41,5% (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, respectivamente). Como observado, os resultados mostram uma grande influência da *Reverse Water-Gas Shift Reaction* (RWGS), o que gera uma baixa razão H<sub>2</sub>/CO como ponto negativo.

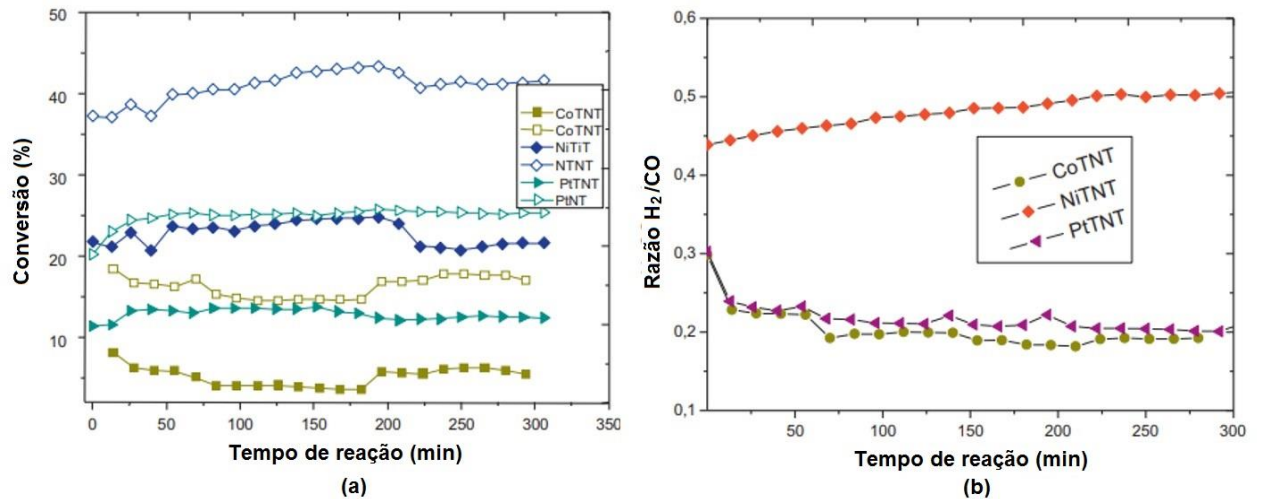


Figura 3.37. (a) Resultados de conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (símbolos abertos representam a conversão de CO<sub>2</sub> e símbolos fechados a conversão de CH<sub>4</sub>), (b) razão H<sub>2</sub>/CO.

Estes estudos mostram a versatilidade de aplicações que os nanotubos de titanatos apresentam. A possibilidade de realizar a funcionalização ou modificação com diversas estruturas permite formar novos compostos com propriedades interessantes, como atividade catalítica ou adsorção. Além disso, os testes de adsorção mostram que esta nanoestrutura apresenta boa interação com o CO<sub>2</sub> tornando um material a ser estudado para conversão deste.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as reações foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da Escola de Ciências da PUCRS e no Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT) da UFRGS. As caracterizações foram realizadas no LOR, Laboratório de Caracterização de Materiais e Laboratório de Materiais e Nanoestruturas (LMN-GEPSI) da Escola de Ciências, além do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM), da PUCRS, bem como, no PROCAT e Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. Para melhor compreensão das etapas realizadas, a Figura 4.1 apresenta um esquema resumido.

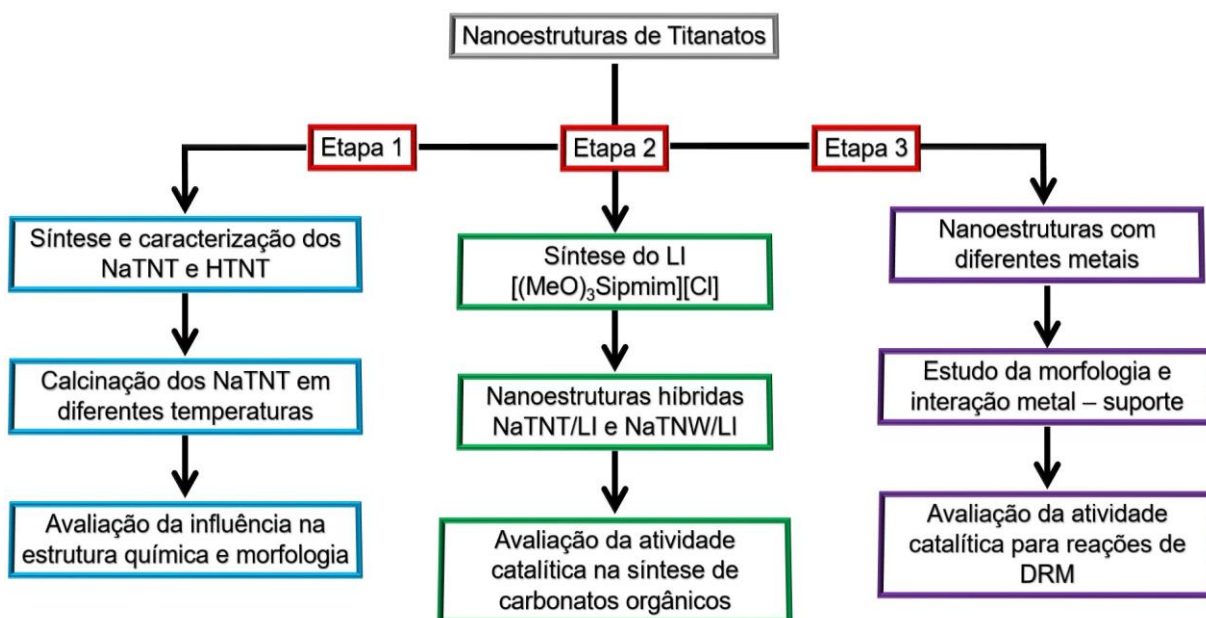


Figura 4.1. Esquema representativo das etapas de síntese realizadas.

#### 4.1. Materiais

Os reagentes utilizados em todas as sínteses bem como, os processos de purificação a que foram submetidos são apresentados no quadro 4.1.

Quadro 4.1. Relação dos reagentes utilizados, pureza, marca e métodos de purificação.

Reagente	Pureza	Marca	Purificação
Hidróxido de Sódio	99%	Vetec	-----
Dióxido de Titânio	98%	JB Química	Seco sob vácuo (100°C, 6h)
1-metilimidazol	99%	Aldrich	-----
3-cloropropil trimetoxisilano	97%	Aldrich	-----
Hexafluorofosfato de sódio	99%	Alfa Aesar	-----
Tetrafluorborato de sódio	98%	Acros Organics	
Bis(trifluormetano)sulfonamida de lítio	99%	Aldrich	
Diclorometano	99,50%	Vetec	Seco por 8h utilizando P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Dietil éter	95%	AGA	-----
Óxido de propileno	99%	Aldrich	-----
Óxido de estireno	97%	Aldrich	-----
Óxido de hepiclorohidrina	99%	Aldrich	-----
Óxido de glicidil isopropil éter	98%	Aldrich	-----
Dióxido de Carbono	99,998%	Air Liquids	-----
Pentóxido de Fósforo	99,00%	Vetec	-----
Nitrato de Cobre	99%	Vetec	Seco em pressão reduzida (50°C, 6h)
Nitrato de Cobalto	98%	Vetec	Seco em pressão reduzida (50°C, 6h)
Nitrato de Níquel	97%	Vetec	Seco em pressão reduzida (50°C, 6h)
Nitrato de Zinco	99%	Vetec	Seco em pressão reduzida (50°C, 6h)
Tolueno	99,50%	Vetec	Seco por 8h utilizando Na°
Peneira molecular 3Å	-----	Aldrich	Seco em pressão reduzida (100°C, 6h)
Acetofenona	98%	Merck	-----
Brometo de Zinco	98%	Aldrich	Seco em pressão reduzida (100°C, 6h)

#### 4.2. Síntese dos nanotubos e nanofitas de titanatos com elevado teor de sódio (NaTNT) e dos nanotubos protonados (HTNT)

Os NaTNT foram preparados através do método hidrotérmico baseado na publicação de Kasuga et al. (1998). Inicialmente as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (1,5 g, 18,7 mmol) foram suspensas em uma solução de NaOH ( $10 \text{ mol.L}^{-1}$ , 120 mL) e permaneceram em agitação por 30 min a temperatura ambiente. Após este período, a suspensão foi transferida para um reator autoclave de inox revestido com copo de teflon permanecendo em estufa à  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h. Esta condição de síntese (concentração da solução básica, temperatura e tempo) foi escolhida em função dos estudos citados anteriormente (item 3.1.1). Também foi testado a síntese dos TNT em uma temperatura maior ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e neste caso, ao invés de se obter nanotubos de titanatos foram obtidos nanofitas de titanatos (TNW).

O sólido branco formado da síntese hidrotérmica foi então lavado com água destilada e centrifugado aproximadamente 25 vezes até alcançar o pH 7, seco em estufa por 10 h a uma temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e armazenado em dessecador. A Figura 4.2 apresenta um esquema da síntese utilizada para os NaTNT.

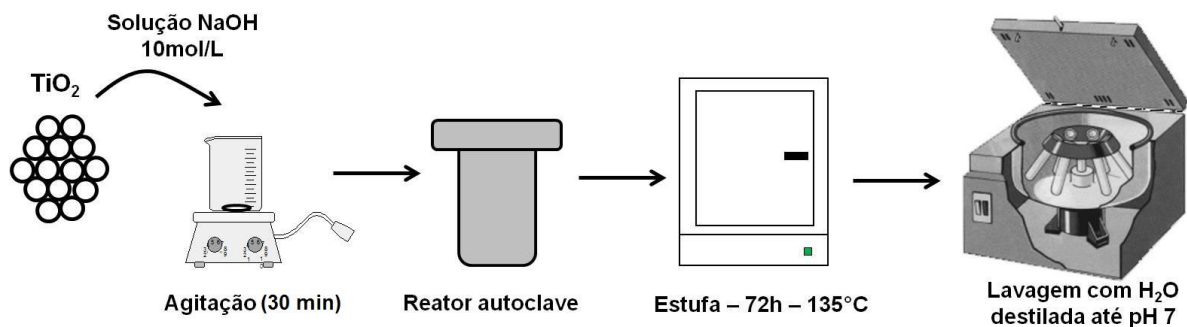


Figura 4.2. Esquema da síntese utilizada para os nanotubos de titanatos (NaTNT).

Para a obtenção dos nanotubos de titanatos protonados (HTNT), uma grama de NaTNT foi adicionado a 50 mL de uma solução aquosa de HCl ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e mantidos sob agitação magnética por 15 min a temperatura ambiente. Após, a suspensão foi filtrada a pressão reduzida sendo lavada com água destilada até pH 5. O sólido obtido foi seco em estufa por 10h a uma temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e armazenado em dessecador.

Além da obtenção dos NaTNT, também foi realizado um estudo para avaliar a influência de diferentes temperaturas de calcinação na cristalinidade, composição e morfologia. Para cada processo foram utilizados 1,0 g (3,3 mmol) de NaTNT. Estes foram calcinados em diferentes temperaturas: 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C/min, durante 4 h.

#### 4.3. Síntese do cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio ((MeO)<sub>3</sub>SipmimCl)

A síntese do líquido iônico [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl] foi realizada conforme descrita por Aquino *et al.* (2015). Inicialmente, uma razão molar (1:1,5) de 1-metilimidazol e 3-cloro-propil trimetoxissilano foram adicionados em um schlenk e mantidos em refluxo com tolueno, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) por 48 h. Após este período, o produto obtido foi lavado com dietil éter, seco em vácuo e armazenado sob atmosfera de N<sub>2</sub>. A Figura 4.3 apresenta a reação de obtenção do líquido iônico.

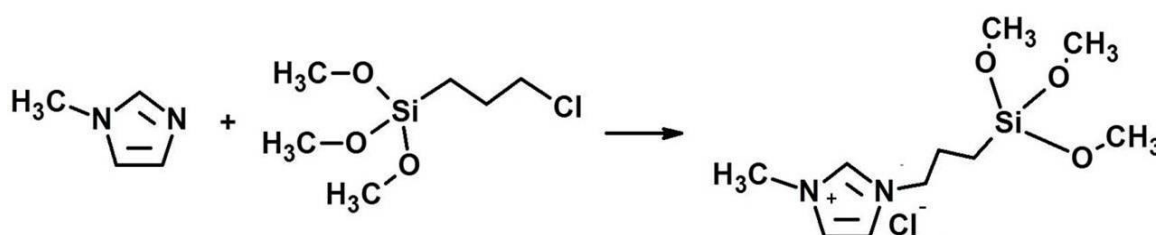


Figura 4.3. Reação de obtenção do líquido iônico 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio.

#### 4.4. Síntese das nanoestruturas funcionalizadas com [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl] e troca dos ânions

A ancoragem do [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl] foi realizada seguindo método descrito na literatura (Aquino *et al.*, 2015). Inicialmente, 1 g (3,3 mmol) de nanoestrutura e 1 g (3,5 mmol) de [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl] foram adicionados em 20 mL de tolueno. Esta mistura foi mantida em agitação magnética por 16 h a uma temperatura de 90 °C. Após a reação, o LI não ancorado foi removido por extração com diclorometano durante 8 h sendo o sólido formado seco em pressão reduzida por 3 h a uma temperatura de 50 °C.

Para a troca do ânion cloreto, 1 g de nanotubos funcionalizados com [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl] foram adicionados em uma razão equimolar de solução NaBF<sub>4</sub>, NaPF<sub>6</sub> ou LiNTf<sub>2</sub> sob agitação magnética e temperatura ambiente, sendo mantida

por 24 h. O sólido obtido foi separado por filtração e lavado com acetona (para retirada do excesso de  $\text{NaBF}_4$  e  $\text{NaPF}_6$ ) e água destilada (para retirada de  $\text{LiNTf}_2$ ). Após o material foi seco e armazenado em dessecador.

#### **4.5. Síntese das nanoestruturas com diferentes metais (CuTNT, CoTNT, ZnTNT e NiTNT)**

Para a síntese dos novos nanomateriais contendo em sua estrutura os metais de cobre (Cu-NaTNT), cobalto (Co-NaTNT), zinco (Zn-NaTNT) e níquel (Ni-NaTNT) foi utilizado o método de impregnação.

Os nanotubos Cu-NaTNT, Co-NaTNT, Zn-NaTNT e Ni-NaTNT foram sintetizados da mesma forma que os HTNT, porém ao invés da solução de HCl (0,5 mol/L) foram preparadas soluções aquosas de nitrato de cobre, cobalto, zinco e níquel (concentração para conter 10% m/m do metal). A cada solução foram adicionadas 1,0 g de TNT e mantidos em agitação magnética e temperatura ambiente por 24 h. Os sólidos foram secos em estufa por 12 h a uma temperatura de 80 °C. Após este processo, os sólidos foram calcinados em um reator tubular de quartzo sob atmosfera de ar sintético ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a 600 °C por 2 h.

O nanotubo Na-NiTNT por processo *in situ* foi obtido a partir de uma solução aquosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Para isso, 1,5 g de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram adicionadas em uma solução salina (20mL) e a suspensão foi mantida sob agitação magnética por 30 min a temperatura ambiente. A esta solução foram adicionados 120 mL de uma solução de NaOH  $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e mantido o sistema sob agitação magnética por 1 h a temperatura ambiente. Após, a solução resultante foi transferida para um reator do tipo autoclave e mantido em estufa por 72 h a uma temperatura de 135 °C. O sólido formado da síntese foi lavado com água destilada e centrifugado aproximadamente 25 vezes até alcançar o pH 7, seco em estufa por 10 h a uma temperatura de 80 °C e armazenado em dessecador.

#### **4.6. Síntese dos Carbonatos Orgânicos**

A atividade catalítica das nanoestruturas híbridas desenvolvidas, baseadas em NaTNT e LI foram avaliadas através da reação de cicloadição do  $\text{CO}_2$  a diferentes epóxidos, conforme descrito na literatura (Aquino *et al.*, 2015; Vieira *et al.*,



2018). As reações foram realizadas em um reator de aço inoxidável (120 cm<sup>3</sup>) equipado com manômetro e sob agitação magnética. A este foram adicionados uma quantidade de epóxido, catalisador e brometo de zinco (ZnBr<sub>2</sub>), usado como cocatalisador. Foram variados parâmetros como temperatura, pressão e tempo reacional. Após o término das reações, o reator foi despressurizado lentamente. A Figura 4.4 mostra o sistema reacional utilizado.



Figura 4.4. Sistema reacional utilizado equipado com agitação magnética e controle de temperatura.

Para a síntese do carbonato de propileno utilizando óxido de propileno como epóxido, a mistura reacional foi transferida para um balão Schlenk e neste sistema foi feito vácuo para retirada do óxido de propileno residual. O rendimento da reação foi determinado por gravimetria. A seletividade em carbonato de propileno foi determinada por cromatografia gasosa utilizando acetofenona como padrão. Para os demais epóxidos estudados (*i.e.* óxido de estireno, óxido de epíclorohidrina e óxido de glicidil isopropil éter) a mistura reacional foi filtrada para separar o catalisador do meio e o produto filtrado foi caracterizado por cromatografia gasosa utilizando como padrão o carbonato de propileno.

Os produtos reacionais foram avaliados utilizando cromatógrafo Shimadzu CG-2014 equipado com detector FID e uma coluna 100% dimetil polisiloxano (30 m, 0.53 mm ID).

#### **4.7. Reações de Reforma a Seco de Metano (DRM)**

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo de leito fixo acoplado a um forno, sobre pressão atmosférica. Lã de quartzo foi utilizada para o suporte do leito catalítico e carbetto de silício (SiC) como diluente. A taxa de fluxo utilizada foi de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2$  com razão volume de 1:1:8, sendo monitorado por um controlador de fluxo digital (Sierra Instruments). A pressão do sistema foi monitorada através de manômetro. As corridas foram realizadas em rampas de temperatura entre  $500 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$  e os produtos analisados em um CG (Varian 3600cx) com coluna Porapak Q, detector TCD e  $\text{N}_2$  como gás de arraste.

#### **4.8. Técnicas de caracterização**

##### **4.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)**

Esta técnica foi utilizada inicialmente para comprovar a modificação morfológica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em nanotubos bem como, avaliação da influência das temperaturas de calcinação, possíveis diferenças encontradas após os processos de funcionalização com o líquido iônico, ou pelos processos de impregnação dos metais. As imagens por MEV foram obtidas em equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE) disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras foram dispostas em *stubs* e recobertas com uma fina camada de ouro. Para a obtenção das micrografias foi aplicada uma voltagem de 10 kV. Além do modo SE foi utilizado o modo EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), a fim de identificar os metais contidos nos nanotubos.

##### **4.8.2. Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET)**

A utilização desta técnica teve como objetivo verificar a morfologia das nanoestruturas sintetizadas, considerando possíveis diferenças ocasionadas pela funcionalização com o líquido iônico, avaliação das temperaturas de calcinação e adição dos metais na estrutura. As imagens foram obtidas em um equipamento FEI, modelo Tecnai G2 T20, no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras foram suspensas em acetona e

permanecerem em um ultrassom por 5 min, sendo colocadas em *grids* de cobre com filme de carbono (300 mesh). Para a determinação dos diâmetros externos das nanoestruturas foi utilizado o software *Image J*, realizando as medições a partir das imagens obtidas por MET ( $n = 25$  medições).

#### **4.8.3. Isotermas de Adsorção – Dessorção de N<sub>2</sub>**

Para a determinação da área superficial específica das nanoestruturas foi utilizada a técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio usando um método volumétrico a 77 K em um aparelho Micromeritics Instruments Corporation, modelo TriStar II 302 V1.03 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As isotermas foram medidas no intervalo de pressão absoluta de N<sub>2</sub> de 0,010 a 1,05 atm, por 6h. Antes da análise as amostras foram colocadas sob vácuo por 24 h a uma temperatura de 120 °C. A área superficial foi calculada usando método Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Para a determinação das áreas superficiais específicas dos resultados a serem apresentados no item 5.2 foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP 2020, sendo as isotermas medidas em N<sub>2</sub> a 77 K. Antes das análises as amostras foram secas sob vácuo a 70 °C por 24 h,

#### **4.8.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Esta técnica foi utilizada para avaliar a estrutura dos nanomateriais desenvolvidos. O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer Spectrum 100 do Laboratório de Espectroscopia da Escola de Ciências da PUCRS. Os espectros foram obtidos no intervalo de número de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 650 cm<sup>-1</sup> utilizando o acessório de refletância atenuada total universal (UATR).

#### **4.8.5. Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a influência da lavagem ácida na síntese dos HTNT, além de possíveis diferenças obtidas durante os processos de calcinação. Para isso foi utilizado espectrômetro Raman Horiba Scientific – IHR550 com um laser que possui comprimento de onda de 531,1 nm.

#### 4.8.6. Difração de Raios X (DRX)

Para a caracterização da estrutura cristalina das nanoestruturas foi utilizada a técnica de DRX. Todos os materiais foram analisados sob a forma de pó em um difratômetro Shimadzu XRD 7000, radiação CuK $\alpha$  operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura do  $2\theta$  de 5° a 70°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2,0 s no Laboratório de Materiais e Nanoestruturas (LMN-GEPSI) da PUCRS.

A base interpretativa para o fenômeno de difração é uma relação geométrica conhecida como lei de Bragg. Através desta lei, ao incidir um feixe de radiação X de comprimento de onda  $\lambda$  sobre uma substância cristalina, é possível verificar os máximos de difração e assim, obter as distâncias interplanares de acordo com a equação:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta_{hkl}}$$

Nesta equação, hkl são os índices de Miller referentes ao plano cristalográfico de difração em questão, d é o espaçamento interplanar dos planos que causam interferência construtiva,  $\theta_{hkl}$  o ângulo entre o plano (hkl) e a direção do feixe incidente e n um número inteiro que define a ordem de reflexão.

#### 4.8.7. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas no *Brazilian Synchrotron Light Laboratory* (LNLS–CNPEM, Campinas, Brazil) em um espectrômetro Omicron-Scienta equipado com um AE125 hemispherical analyser e um monocromador Al K $\alpha$  X-rays. A energia do analisador foi de 50 eV com passo de 0,05 eV. Todos os picos do espectro foram corrigidos com energia do pico do C 1s adventício em 284,8 eV. A análise dos dados foi realizada utilizando o software CasaXPS.

#### 4.8.8. Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais sintetizadas, bem como, quantificar a fase orgânica presente nas nanoestruturas híbridas. O equipamento utilizado foi um SDT modelo Q600 (TA instruments) em

atmosfera de N<sub>2</sub> com rampa de aquecimento de 20 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C.

#### 4.8.9. Análise por Redução a Temperatura Programada (TPR)

As análises por TPR foram realizadas em um sistema multiuso (SAMP3), com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, até 850 °C, sob mistura de H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> (razão volumétrica de 1:9), com fluxo de 30 mL.min<sup>-1</sup>.

#### 4.8.10. Métodos Computacionais

Para a avaliação das reatividades de diferentes substratos nas reações de conversão de CO<sub>2</sub> em carbonatos orgânicos foram utilizados alguns descritores de reatividade utilizando o software Avogadro para construção dos arquivos de *input*. Para isso, cálculos através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) foram realizados (Becke, 1993) utilizando o funcional Lee, Yang e Parr (B3LYP) (Lee, Yang e Parr, 1988) e a base 6-311++G(d,p) implementados no software GAUSSIAN16. As estruturas foram cuidadosamente otimizadas, sem restrição de simetria e as frequências vibracionais calculadas. As estruturas finais não apresentaram frequências imaginárias associadas a elas. As energias dos orbitais de fronteira foram calculados em *single points* no mesmo nível de teoria que as otimizações.

Os mapas de potencial eletrostático das densidades eletrônicas utilizando as cargas parciais foram analisados no software Gabedit (Allouche, 2010) com os valores de *isosurface* de 0,014181 e valores de grid de -0,08 a 0,08.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta tese serão apresentados em três partes. A primeira parte envolveu os estudos relacionados à morfologia das nanoestruturas de titanatos, partindo dos nanotubos. Neste estudo, diferentes temperaturas de calcinação foram utilizadas e as modificações morfológicas e estruturais dos nanotubos analisadas.

A segunda parte consistiu em dois grupos de resultados e tem uma questão norteadora principal: Como contribuir com um processo de mitigação do CO<sub>2</sub> e, além disso, ter a possibilidade de obtenção de produtos com valor agregado?

Com esta questão em mente, o primeiro conjunto de resultados envolve a síntese e caracterização dos nanotubos de titanatos (TNT) e das nanofitas de titanatos (TNW) modificados com o líquido iônico (MeO)<sub>3</sub>SipmimCl (IL-TNTs e IL-TNWs), seguido da avaliação da eficiência catalítica destes nanomateriais na cicloadição de CO<sub>2</sub> em óxido de propileno para obtenção do carbonato de propileno (PC). Considerando que a modificação de nanoestruturas de titanatos utilizando LI se apresentou como um estudo inédito, algumas questões foram abordadas: Qual a influência da morfologia na interação do suporte com o LI? Qual a atividade catalítica destas nanoestruturas híbridas na reação de conversão do CO<sub>2</sub> em carbonato de propileno?

Estes resultados foram publicados na revista *Applied Catalysis A: General* com o título “CO<sub>2</sub> conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires”. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.011>.

O segundo conjunto de resultados deste estudo consiste em um artigo a ser submetido em periódico com classificação Qualis A1, na área de Engenharias II. Nesta etapa, a questão norteadora foi: Qual a influência do ânion na nanoestrutura híbrida formada pelos TNT e o LI (MeO)<sub>3</sub>SipmimCl?

Esta questão motivou o desenvolvimento de nanotubos de titanatos funcionalizados com o LI  $(\text{MeO})_3\text{SipmimCl}$ , porém avaliando a influência da troca do ânion  $\text{Cl}^-$  por  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{NTf}_2^-$ . Estas nanoestruturas sintetizadas foram utilizadas como catalisadores na conversão de  $\text{CO}_2$  através da cicloadição de diferentes epóxidos, gerando os carbonatos orgânicos. Além disso, este estudo apresenta o uso de métodos de química computacional para a compreensão da influência do ligante ao anel epóxido, a fim de explicar as diferentes reatividades.

A terceira parte desta tese esta dividida em dois grupos de resultados e teve a seguinte questão norteadora: Como desenvolver um sistema catalítico eficiente na mitigação tanto do  $\text{CO}_2$  como do  $\text{CH}_4$ ?

Assim, o foco passou a ser o desenvolvimento de catalisadores capazes de atuar na produção de gás de síntese através de reações de DRM. O primeiro grupo de resultados é focado no estudo de nanotubos modificados com diferentes metais, caracterizando a interação do metal com o suporte, bem como a dispersão e morfologia dos mesmos. Para este estudo as diferenças nas interações metal – suporte utilizando os TNT e os metais Co, Cu, Zn e Ni se mostrou como uma questão norteadora, além da influência da presença de cátions  $\text{Na}^+$  na estrutura dos TNT frente a deposição de carbono durante as reações. Os resultados deste estudo estão apresentados sob a forma de artigo que se encontra em revisão em periódico Qualis A1, na área de Engenharias II.

O segundo conjunto de resultados consistiu na avaliação da influência da morfologia do suporte na interação com o metal (neste caso o Ni). Assim, as nanoestruturas obtidas na primeira parte desta tese foram utilizadas como suporte sendo avaliadas sua morfologia e interação com o metal. Além disso, resultados preliminares da aplicação em reações de DRM são apresentados.

### 5.1. Caracterização dos Nanotubos de Titanatos com sódio e protonados

Para avaliar a morfologia dos nanotubos bem como, possíveis modificações geradas pela lavagem ácida, promovendo a protonação e gerando o HTNT, foram realizadas análises por MEV-FEG e MET. A Figura 5.1 apresenta as imagens obtidas para os nanotubos NaTNT e HTNT.

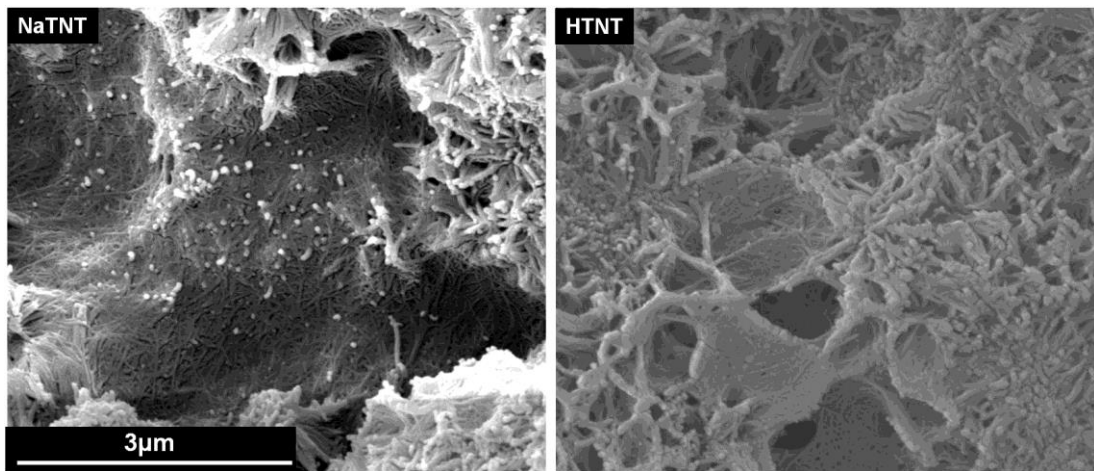


Figura 5.1. Micrografias de MEV-FEG dos nanotubos NaTNT e HTNT (magnificação de 50k).

Como resultado da síntese realizada em meio fortemente alcalino, os TNT obtidos apresentam uma estrutura de tubos alongados bastante aglomerados, tanto quando é utilizada a lavagem aquosa (formando NaTNT) ou ácida (formando HTNT). Esta aglomeração se repete em estudos apresentados pela literatura com estes materiais (Figura 5.2).

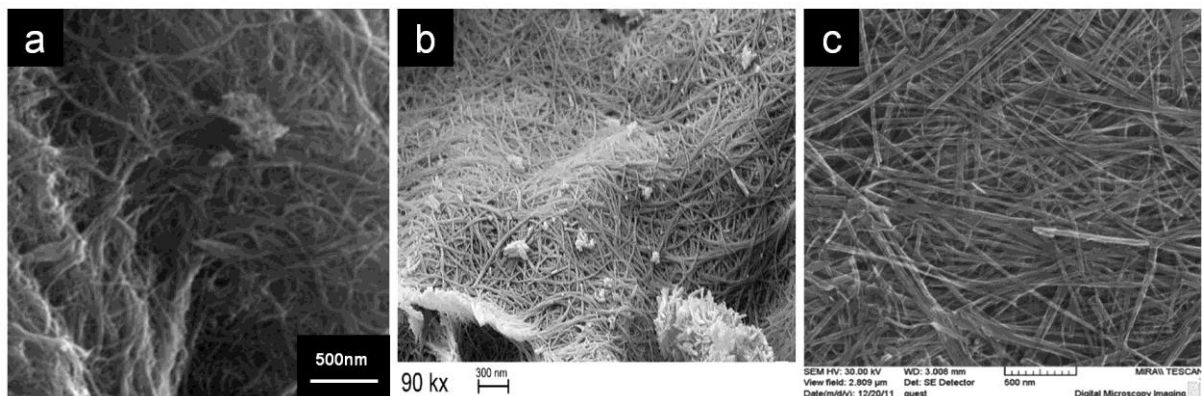


Figura 5.2. Imagens de MEV da literatura para (a) NaTNT (Lorençon *et al.*, 2014), (b) NaTNT (Yarali *et al.*, 2016) e (c) HTNT (Brunatova *et al.*, 2014).



A análise de EDS (Figura 5.3) indica que a lavagem ácida proporcionou uma troca iônica eficiente dos cátions  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ . A razão Na/Ti para o NaTNT foi de 0,45 e a razão O/Ti foi de 1,70. Para os nanotubos HTNT, a razão Na/Ti não existe uma vez que o EDS não apresentou sinal para o elemento sódio e a razão O/Ti foi de 2,16. Esta razão é superior a encontrada nos nanotubos NaTNT, uma vez que o processo de protonação leva a inserção de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  na estrutura (Carvalho *et al.*, 2016).

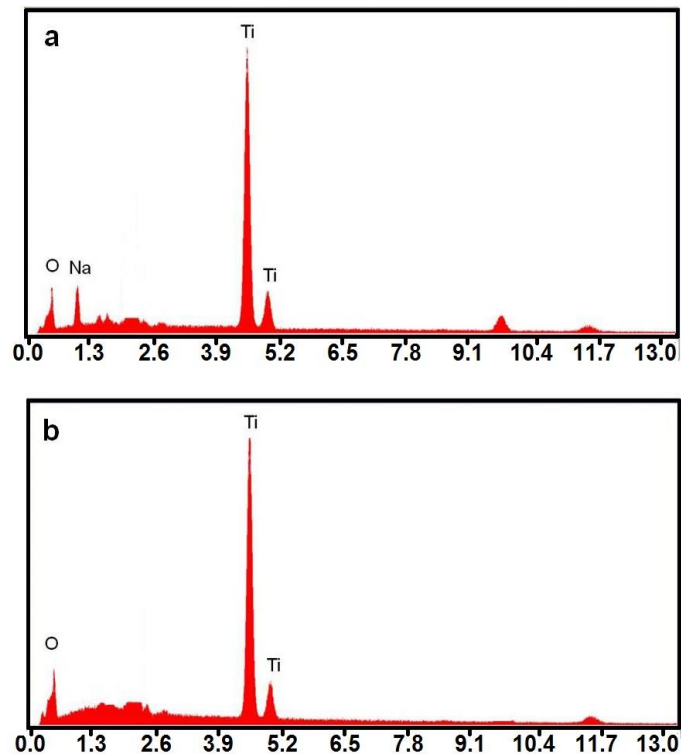


Figura 5.3. Espectros de EDS obtidos para os nanotubos: (a) NaTNT e (b) HTNT.

A técnica de MET foi utilizada para comprovar a formação de nanotubos através da presença da cavidade interna, além de verificar a existência ou não das paredes internas. A Figura 5.4 mostra as micrografias obtidas para os nanotubos NaTNT e HTNT.

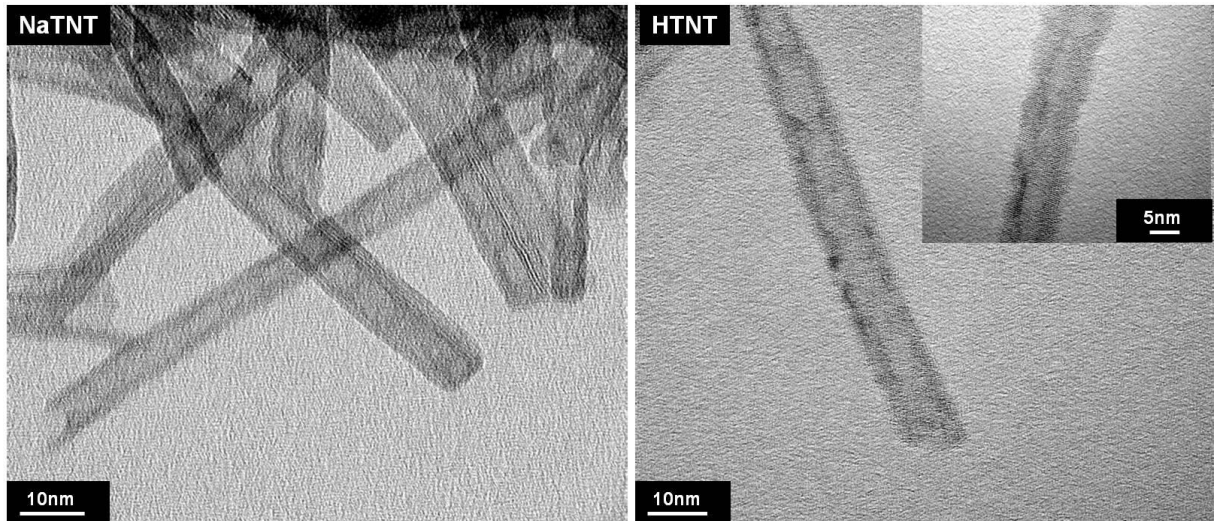


Figura 5.4. Micrografias de MET dos nanotubos NaTNT e HTNT (magnificação de 440k).

Quando comparados, é possível observar que os NaTNT apresentam uma forma tubular mais definida, sendo possível a visualização das folhas de titanatos que formam as paredes internas, estando similar a literatura (Figura 5.5a). Para os nanotubos protonados (HTNT) não é possível à identificação das paredes internas, porém é visível a morfologia tubular apresentando cavidade interior similar ao observado em outros estudos (Figura 5.5b,c,d)

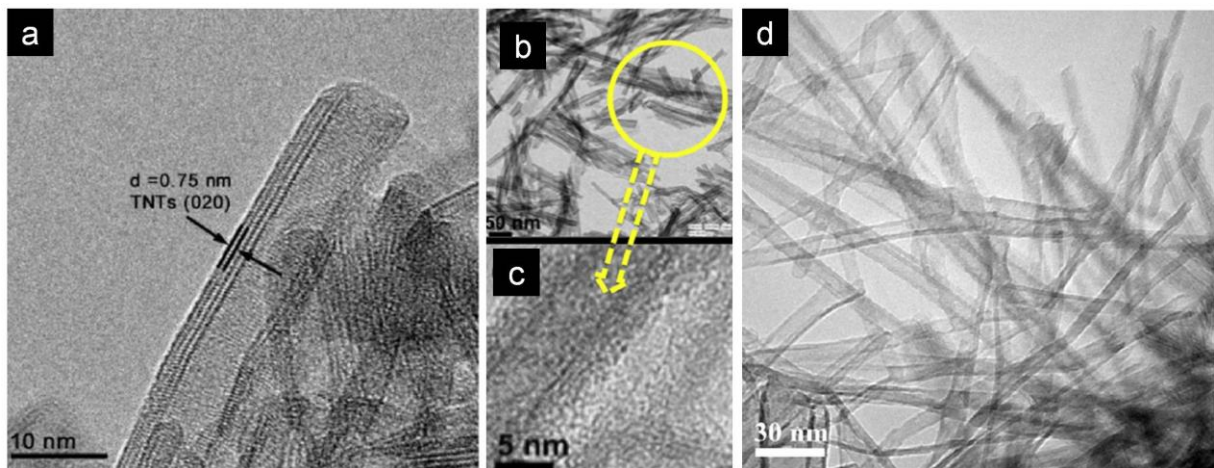


Figura 5.5. Resultados da literatura para (a) NaTNT (Zhao *et al.*, 2016), (b,c) HTNT (Sim *et al.*, 2016) e (d) HTNT (Tsai *et al.*, 2013)

A técnica de DRX foi utilizada a fim de determinar a estrutura cristalina dos nanotubos de titanatos sódico bem como, avaliar a influência da troca iônica realizada pela lavagem ácida. Os difratogramas obtidos para NaTNT e HTNT são mostrados na Figura 5.6.

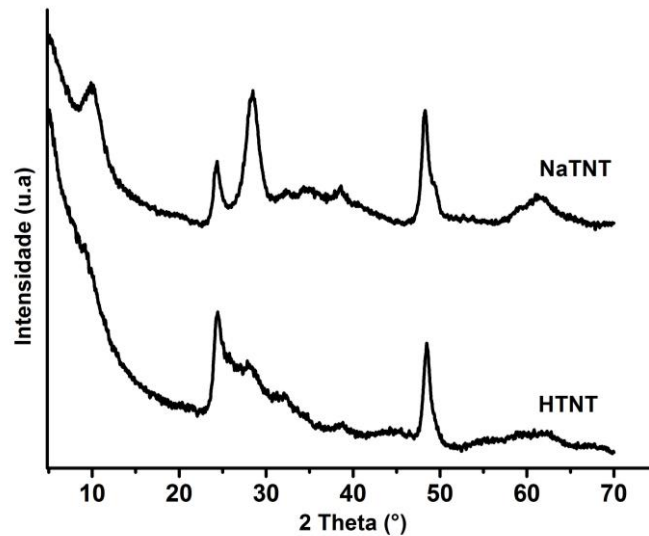


Figura 5.6. Resultados de DRX obtidos para os nanotubos NaTNT e HTNT.

A nanoestrutura NaTNT tem uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial  $P2_1/m$  e apresenta os picos de difração localizados em  $2\theta = 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ, 48^\circ$  e  $61^\circ$  característicos para estrutura  $Na_2Ti_3O_7$ . Além destes, são observados picos de baixa intensidade entre  $30^\circ$  e  $61^\circ$  devido à intercalação dos íons  $Na^+$  entre as lamelas. O pico localizado em  $10^\circ$  é referente à distância interlamelar da estrutura (Liu *et al.*, 2013; Carvalho *et al.*, 2016) sendo igual a 0,87 nm. A troca dos íons  $Na^+$  por  $H^+$  promove uma perda na cristalinidade do material com diminuição na intensidade do pico localizado em  $2\theta = 10^\circ$ , sugerindo a estrutura  $H_2Ti_3O_7$ , pertencente ao grupo espacial  $C2/m$ , similar a literatura (Carvalho *et al.*, 2016; Sandoval *et al.*, 2016). Além disso, a baixa intensidade do pico em  $28^\circ$  comparado ao pico em  $24^\circ$  mostra que a troca iônica dos cátions  $Na^+$  por  $H^+$  foi bem sucedida (Santos *et al.*, 2016). A distância interlamelar para o HTNT é de 0,92 nm, sendo este aumento devido à adição de íons  $H_3O^+$  (Carvalho *et al.*, 2016).

Para finalizar a caracterização da influência na troca dos íons  $Na^+$  por  $H^+$  foram realizadas análises por Raman (Figura 5.7).

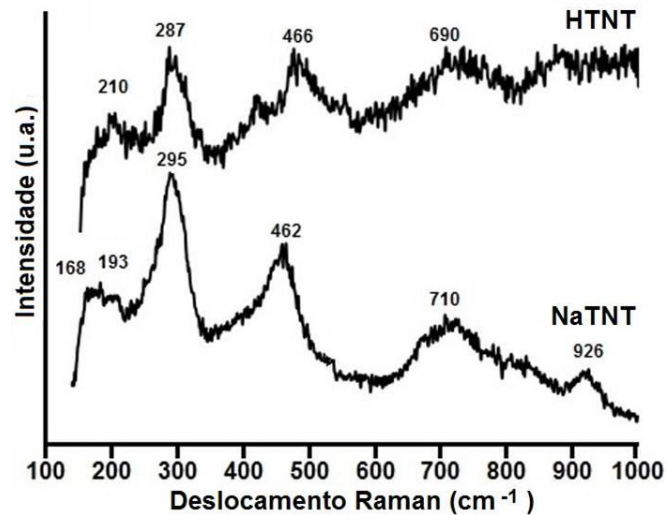


Figura 5.7. Espectros de Raman obtidos para os nanotubos NaTNT e HTNT.

Os resultados de Raman para o NaTNT mostram bandas em 168 e 193  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas aos modos de interação Na...O-Ti (Viana *et al.*, 2011). As bandas em torno de 295, 462, 710 e 926  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração Ti-O-Ti dos octaedros de  $\text{TiO}_6$  compartilhados pelas bordas. Após a lavagem ácida o espectro Raman se mantém similar a nanoestrutura NaTNT, porém sem a vibração em torno de 926  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a ausência de íons  $\text{Na}^+$  residuais (Turki *et al.*, 2013; Gomes *et al.*, 2018).

## 5.2. Avaliação da influência das temperaturas de calcinação na morfologia e estrutura dos NaTNT

A segunda modificação avaliada para os NaTNT foi a influência das temperaturas de calcinação. Inicialmente foram avaliadas as modificações na morfologia das nanoestruturas através de análise por MEV e MET (Figura 5.8 e 5.9). Para as temperaturas iniciais de calcinação (até 400 °C, Figura 5.8) não são observadas diferenças significativas na morfologia, sendo que todas as nanoestruturas apresentam morfologia tubular com diâmetro externo de  $8,5 \pm 0,5$  nm.

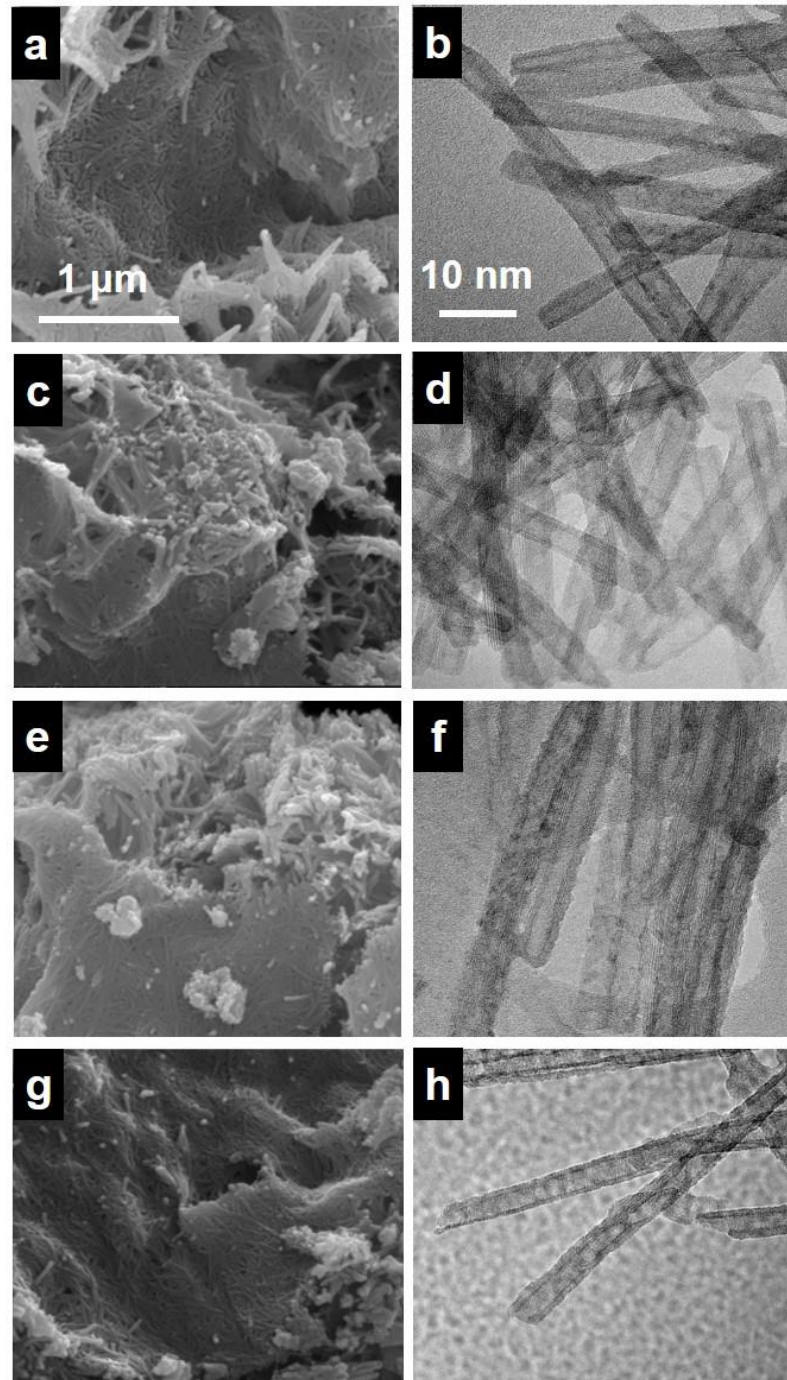


Figura 5.8. Micrografias de MEV-FEG e MET para: (a,b) NaTNT não calcinado, (c,d) NaTNT200, (e,f) NaTNT300 e (g,h) NaTNT400.

A partir da temperatura de 500 °C (Figura 5.9) é observado um aumento no diâmetro externo dos nanotubos, tendo um valor de  $11,0 \pm 2$  (até 400 °C). Quando calcinados a 600 °C os nanotubos apresentam um diâmetro externo de  $12 \pm 1$  nm, bem como, uma visível modificação em sua morfologia, como observado na Figura 5.9(c,d), lembrando nanofitas, por não possuírem a cavidade interior. A

nanoestrutura calcinada em 700 °C apresenta uma morfologia que não corresponde a nanotubos, mas sim a nanobastões com elevada orientação em seus planos atômicos e uma largura de  $38,3 \pm 0,3$  nm (Figura 5.9e,f). Estes resultados mostram que a partir da temperatura de calcinação de 500 °C uma pequena modificação morfológica começa a ocorrer, sendo significativo a partir de 600 °C, com total modificação morfológica de tubos para bastões em 700 °C.

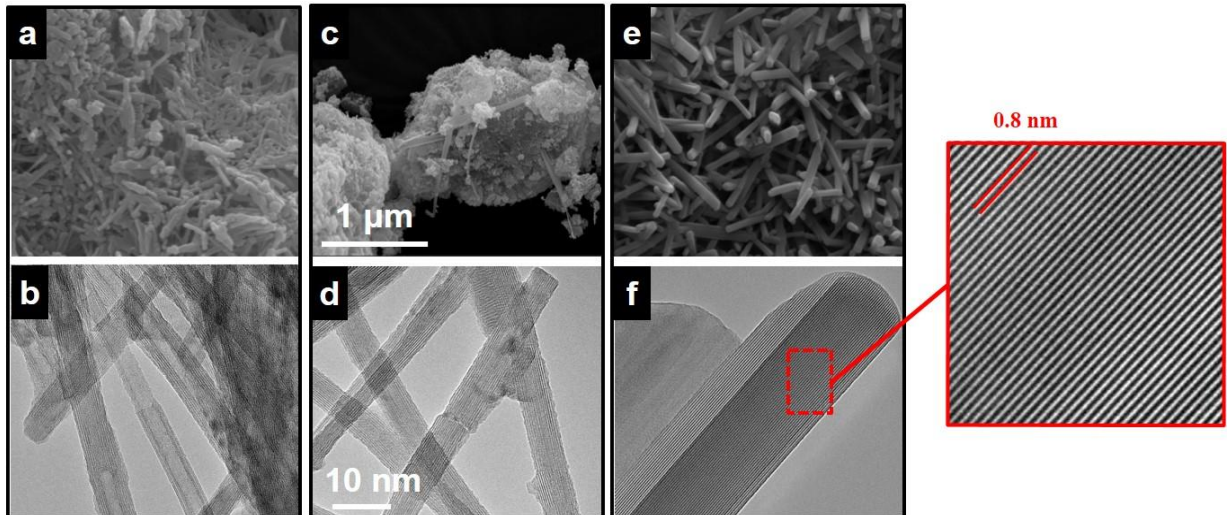


Figura 5.9. MEV-FEG e MET para: (a,b) NaTNT500, (c,d) NaTNT600 e (e,f) NaTNT700.

Os resultados obtidos para as isotermas de adsorção- dessorção de  $N_2$  são apresentados na Figura 5.10. Estes resultados corroboram com os apresentados nas micrografias (Figuras 5.8 e 5.9) onde a partir da temperatura de calcinação em 500 °C tem-se pequenas diferenças, enquanto que em 600 e 700 °C exibem uma diferença significativa. O primeiro grupo (calcinação até 500 °C) apresenta isotermas do tipo IV caracterizado pela presença do ciclo de histerese (H3) (Camposeco *et al.*, 2016b; Monteiro *et al.*, 2017; Thennarasu; Rajasekar; Balkis, 2013). Os valores obtidos referente às áreas superficiais são de 179, 158, 165, and 137  $m^2.g^{-1}$  para o NaTNT não calcinado e os calcinados em 200, 300 e 400, respectivamente, enquanto que a calcinação em 500 °C gerou uma redução na área superficial específica para 107  $m^2.g^{-1}$ . Como observado, calcinações superiores (em 600 e 700 °C) geram modificações morfológicas o que conseqüentemente, alteram significativamente os valores de área superficial específica (39 e 19  $m^2.g^{-1}$ , para as nanoestruturas calcinadas em 600 e 700 °C, respectivamente).

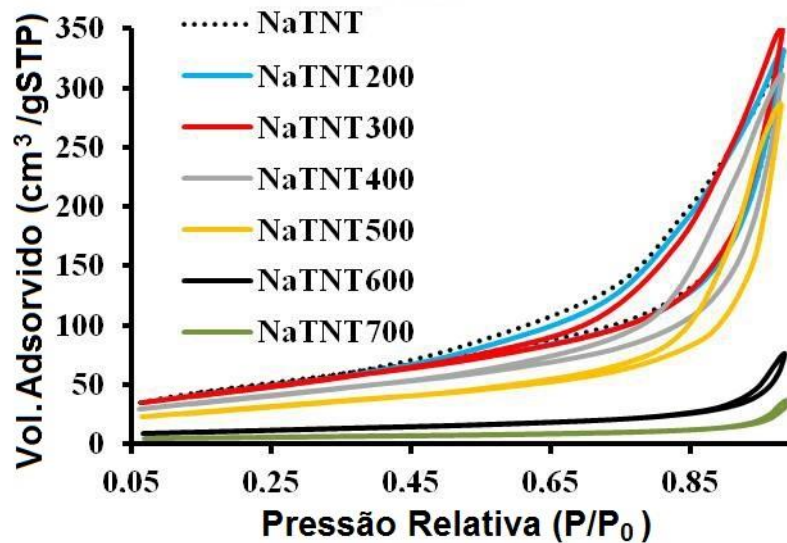


Figura 5.10. Resultados obtidos por isotermas de adsorção-desorção de  $N_2$  para as nanoestruturas desenvolvidas.

Os resultados de FTIR (Figura 5.11) mostram que os NaTNT apresentam três bandas características. A primeira banda centrada em  $3290\text{ cm}^{-1}$  pertence à vibração dos grupos hidroxila (O-H) adsorvidos nas superfícies. A segunda banda, observada na região entre  $1640\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à vibração de deformação da ligação H-O-H (Martínez-Klimov *et al.*, 2016; Mozia *et al.*, 2010). O terceiro sinal, em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo vibracional da ligação Ti-O (Niu *et al.*, 2013). Como mostrado na Figura 5.11, houve uma diminuição nas intensidades das bandas características dos TNTs em função das temperaturas de calcinações, sendo mais significativa para as nanoestruturas calcinadas em 600 e 700 °C. Esta diferença indica uma diminuição na concentração dos grupos OH de superfície, bem como o H-O-H em posições intercamadas. Além disso, a banda de vibração da ligação Ti-O ( $900\text{ cm}^{-1}$ ) não é observada na nanoestrutura calcinada em 700 °C. Em contraste, duas bandas para esta amostra estão localizadas em  $970$  e  $701\text{ cm}^{-1}$ . Assim, com base na redução da concentração dos grupos OH analisados por FTIR, é indicada uma alteração na estrutura em função das temperaturas de calcinação.

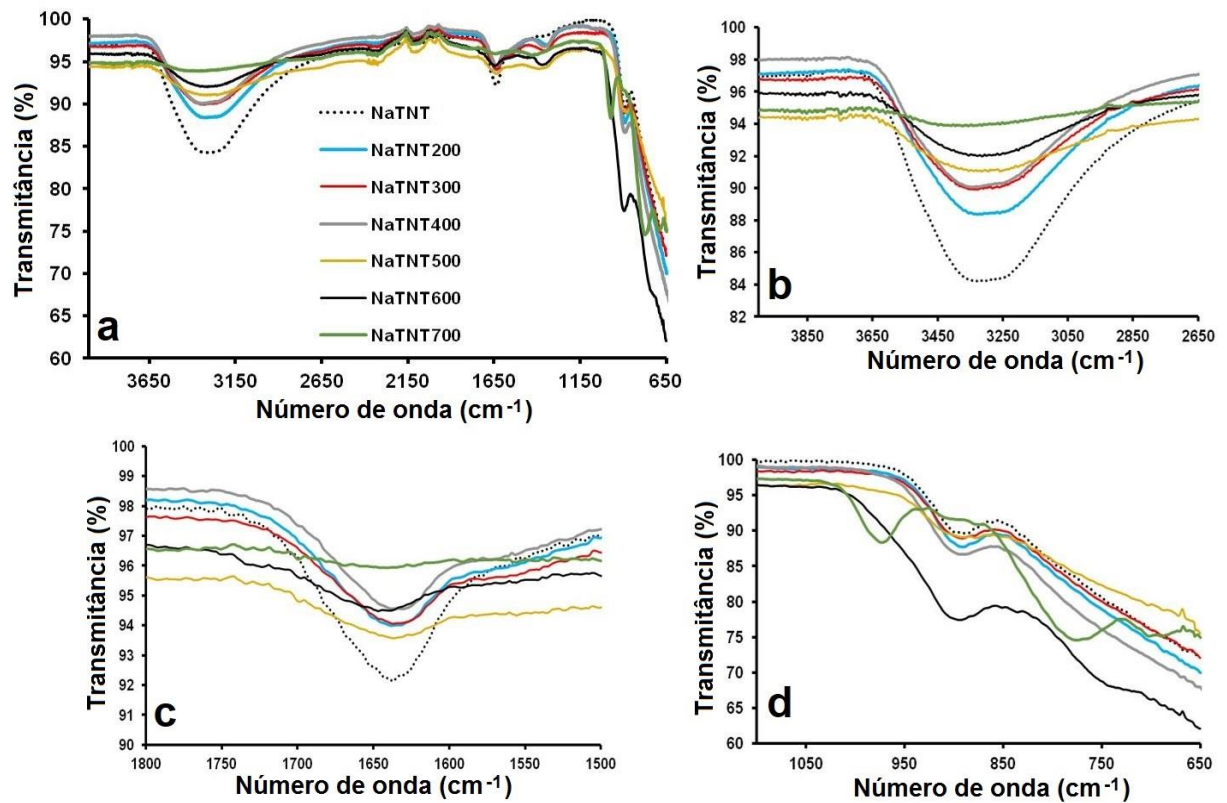


Figura 5.11. (a) Espectros de FTIR das nanoestruturas, (b) ênfase na região entre 4000 – 2650  $\text{cm}^{-1}$ , (c) ênfase na região entre 1800 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  e (d) ênfase na região entre 1100 – 650  $\text{cm}^{-1}$ .

A estabilidade térmica das nanoestruturas é apresentada na Figura 5.12. Os TNTs não calcinados exibem duas etapas de degradação atribuídas à água absorvida e intercamada a 40 – 100 °C e 100 – 200 °C, respectivamente. Em temperaturas mais altas, esses materiais são termicamente estáveis. Como observado nas análises de FTIR, o aumento nas temperaturas de calcinação promoveu uma diminuição na concentração de grupos OH na superfície, assim como na concentração de água intercamada. A diferença das medidas referentes à perda de massa é de 14,0% (NaTNT), 8,1% (NaTNT200), 8,3% (NaTNT300), 4,7% (NaTNT400), 6,1% (NaTNT500), 4,1 (NaTNT600) e 1,2% (NaTNT700). A Figura 5.12b mostra a quantidade de água produzida pela desidratação da ligação Ti-OH para produzir Ti-O-Ti durante o processo de tratamento térmico. A perda total de massa foi de aproximadamente 13%, atribuída à água adsorvida superficialmente, bem como, à perda de água pela formação da ligação Ti-O-Ti (Chen *et al.*, 2016).



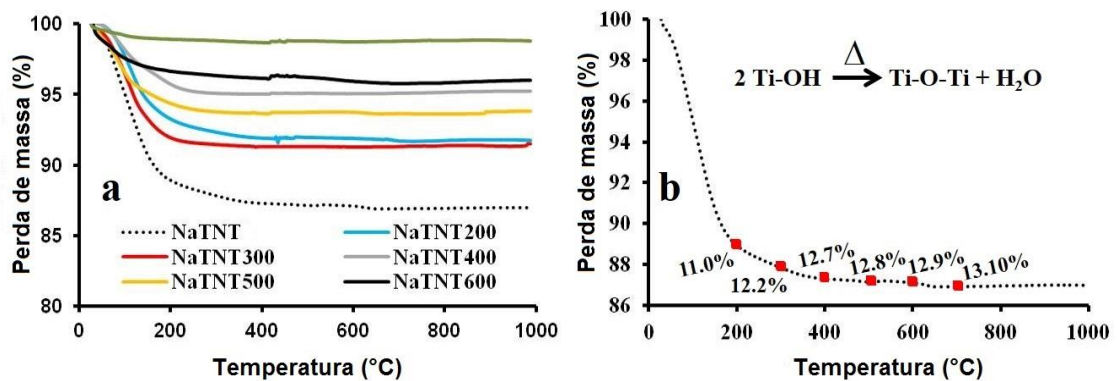


Figura 5.12. Resultados obtidos por TGA para (a) as nanoestruturas calcinadas e (b) ênfase na nanoestrutura NaTNT não calcinada.

Para concluir as caracterizações deste capítulo foram realizadas análises de DRX, Raman e XPS. Os resultados de DRX (Figura 5.13) em relação aos NaTNT, como mencionado no item 5.1, Figura 5.6, tem-se uma estrutura que apresenta os picos de difração localizados em  $2\theta = 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ, 48^\circ$  característicos para estrutura  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Como observado, temperaturas abaixo de  $500^\circ\text{C}$  não alteram estes picos, mantendo a similariedade com os NaTNT. No entanto é observado um deslocamento para ângulos maiores do pico localizado em  $10^\circ$ , correspondente a distância interlamelar. Para os NaTNT esta distância é de  $0,87 \text{ nm}$ , sendo que este valor se mantém para as nanoestruturas NaTNT200, 300 e 400. Como abordado nas análises anteriores, em especial aos diâmetros externos calculados nas análises de MET e as áreas superficiais específicas, na temperatura de  $500^\circ\text{C}$  inicia-se uma modificação na morfologia, o que gera uma redução na distância interlamelar da nanoestrutura NaTNT500 ( $0,84 \text{ nm}$ ). O pico referente a esta distância nas nanoestruturas NaTNT600 e 700 encontra-se deslocados para  $12^\circ$ , correspondendo a uma distância interlamelar de  $0,73 \text{ nm}$ . Além disso, são observados picos característicos da fase anatase e rutilo localizados em  $2\theta \approx 34, 36^\circ, 44^\circ$  (Chen *et al.*, 2016). Estes resultados referentes à presença das fases anatase e rutilo na nanoestrutura NaTNT700 é corroborada pelas análises de Raman. Os picos referentes à nanoestrutura NaTNT500 são similares aos NaTNT sem calcinação (apresentados na Figura 5.7). Porém, a nanoestrutura NaTNT700, além de alguns picos similares, tem a presença de picos em  $145 \text{ cm}^{-1}$  (característico da fase anatase) e  $235 \text{ cm}^{-1}$  (característico da fase rutilo), além do sinal em  $900 \text{ cm}^{-1}$  referente a espécies  $\text{TiO}_6$  (Jin *et al.*, 2017).

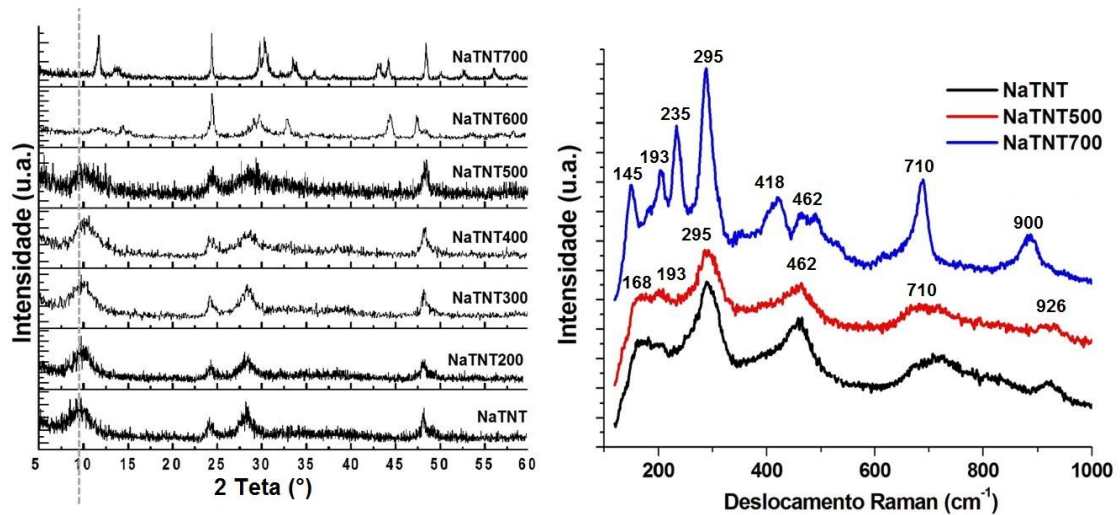


Figura 5.13. Resultados de DRX e Raman para as nanoestruturas desenvolvidas com diferentes calcinações.

As análises de XPS são apresentadas na Figura 5.14 e 5.15 e foram realizadas para as nanoestruturas NaTNT, NaTNT500 e NaTNT700. A nanoestrutura NaTNT apresentou concentrações de 20% de  $Ti^{+2}$  e 80% de  $Ti^{+4}$ . A calcinação em 500 °C gerou um aumento na concentração de  $Ti^{+2}$  e redução na concentração de  $Ti^{+4}$  (26 e 74%, respectivamente). Este resultado se mantém para a calcinação em 700 °C (28 e 72% de  $Ti^{+2}$  e  $Ti^{+4}$ , respectivamente). Além disso, é observado um leve declínio nos picos localizados em 458 e 464 eV correspondentes a energia de ligação de  $Ti\ 2p_{3/2}$  e  $Ti\ 2p_{1/2}$ , respectivamente. Esta diferença indica um aumento na densidade eletrônica e diminuição na acidez de Lewis dos átomos de titânio (Chen *et al.*, 2016).

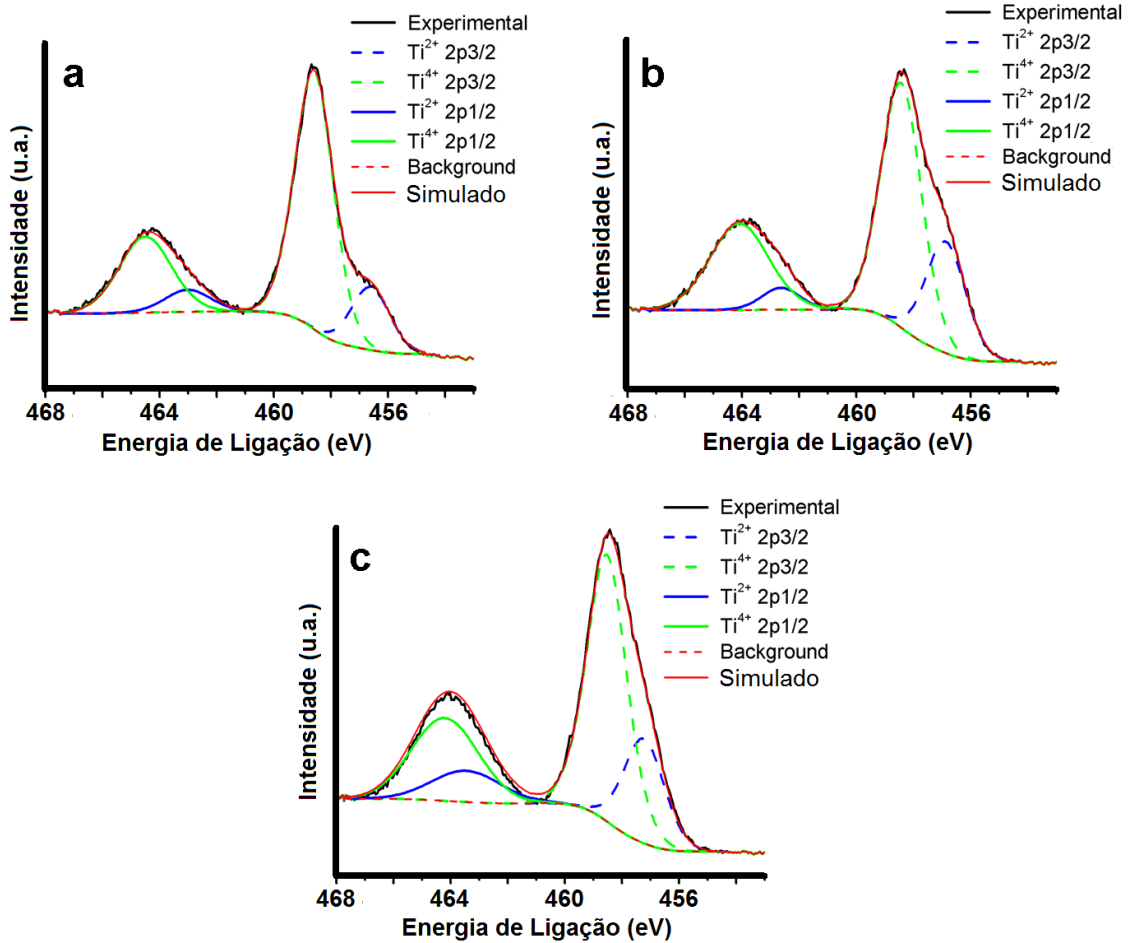


Figura 5.14. Resultados obtidos por XPS para as energias de ligação relacionadas a  $Ti^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  para (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700.

Além destes resultados, são observadas diferenças na concentração de oxigênio na estrutura (Ti-O) presentes na ligação Ti-O-Ti (530 eV) e grupos hidroxila superficiais ligados ao titânio, Ti-OH (532 eV). A calcinação, como observado por análises de TGA (Figura 5.12), causa uma redução na concentração de grupos OH ligados ao Ti e conseqüentemente um aumento na concentração da ligação Ti-O. A nanoestrutura NaTNT apresenta 47% de Ti-OH e 40% de Ti-O, enquanto que as nanoestruturas calcinadas (NaTNT500 e NaTNT700) possuem 37 e 24% de Ti-OH, 43 e 71% de Ti-O, respectivamente.

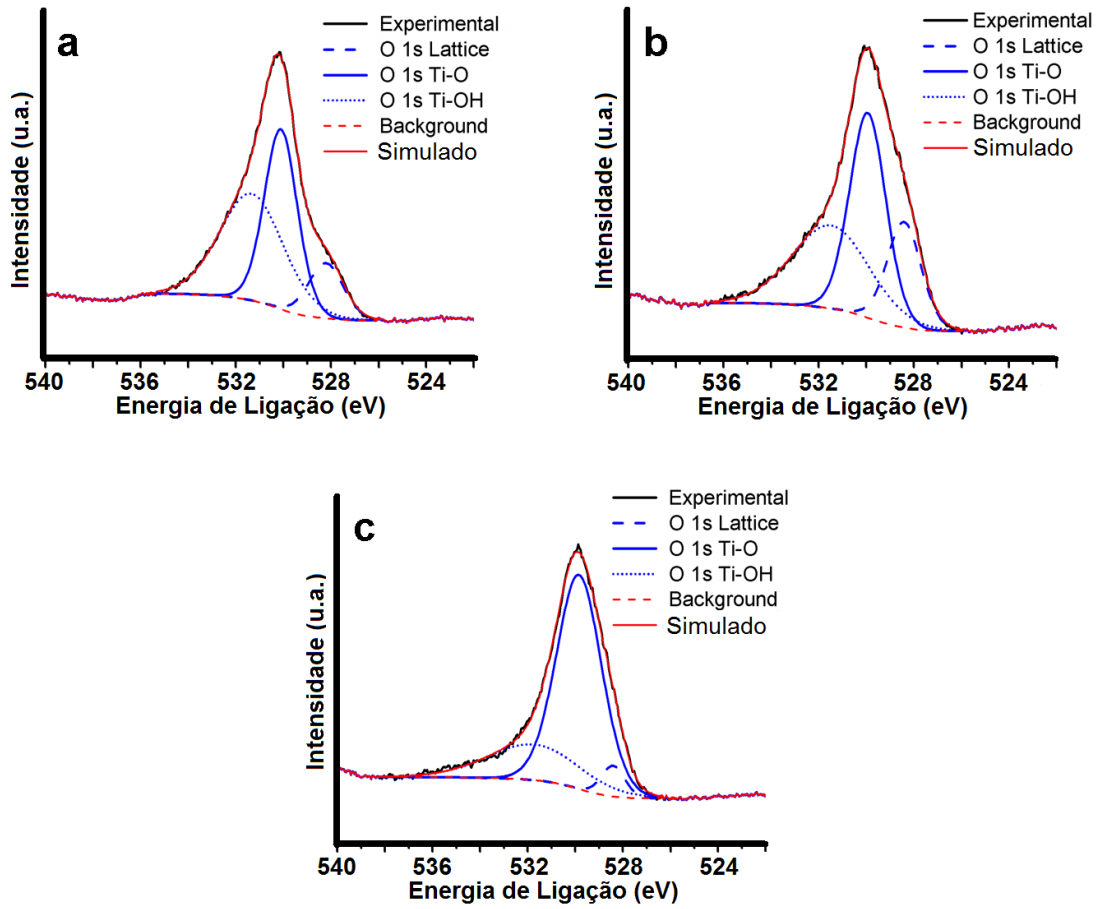


Figura 5.15. Resultados obtidos por XPS para as energias de ligação relacionadas às ligações Ti-O e Ti-OH para (a) NaTNT, (b) NaTNT500 e (c) NaTNT700.

### 5.3. Nanoestruturas híbridas aplicadas à síntese de carbonatos orgânicos

#### **Direct CO<sub>2</sub> conversion to cyclic carbonates in solvent-free medium catalyzed by ionic liquids supported on titanate nanostructure**

Wesley F. Monteiro<sup>1</sup>; Michele O. Vieira<sup>1</sup>; Eduardo F. Laschuk<sup>2</sup>; Paolo R. Livotto<sup>3</sup>;  
Sandra M. O. Einloft<sup>1,4</sup>; Michèle O. de Souza<sup>3</sup>; Rosane A. Ligabue<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul - PUCRS, Brazil

<sup>2</sup>School of Sciences, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul - PUCRS, Brazil

<sup>3</sup>Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Sul - UFRGS, Brazil.

<sup>4</sup>School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul - PUCRS, Brazil

\*Corresponding author. Tel.: +55 51 33203549. E-mail addresses:  
rligabue@pucrs.br

## Abstract

The synthesis of new hybrid nanostructures based on titanate nanotubes (TNT) and ionic liquid with 1-methyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl)imidazolium as cation and [Cl<sup>-</sup>], [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] or [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] as anion were developed. The most favorable interaction with TNT were obtained using [Cl<sup>-</sup>] and [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] as anions, presenting amount of IL anchorage of 31.5 and 43.5%, respectively. These hybrid nanostructures were used in direct conversion of CO<sub>2</sub> to styrene carbonate. The best results were obtained using Cl<sup>-</sup> and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> as anions, showing TON values of 35.6 and 18.4, and TOF values of 17.2 and 9.2 h<sup>-1</sup>, respectively. The TNT-[IL][Cl] was also used with different epoxides (*i.e.* epichlorohydrin, styrene oxide, glycidyl isopropyl ether and propylene oxide) being more reactive in the reactions with epichlorohydrin (TON = 86.3, TOF = 21.6 h<sup>-1</sup>) and styrene oxide (TON = 47, TOF = 11.7 h<sup>-1</sup>).

**Key-words:** titanate nanotubes, ionic liquids, carbon dioxide, cyclic carbonate.

## 1. Introduction

Nowadays, the world population is facing a major issue, the rise of global warming due to unrestricted emission of greenhouse gases. Among the greenhouse gas, CO<sub>2</sub> has the greatest adverse impact, causing approximately 55% of the observed global warming (LIU et al., 2018b). One of the ways of CO<sub>2</sub> mitigation is the its capture (KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018; KUPGAN et al., 2018) following by geological storage (JIA; TSAU; BARATI, 2019). Other option is the its utilization, as in beverage gasification, supercritical solvent, enhanced oil recovery, etc. or in the chemical conversion, where CO<sub>2</sub> is insert as reactant (RAFIEE et al., 2018). In this scenario, CO<sub>2</sub> conversion in organic carbonates representing a green approach (VIEIRA et al., 2017, 2018). The cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides to synthesize cyclic carbonates is one of the most successful and efficient routes for chemical fixation of CO<sub>2</sub> (JI et al., 2018). These carbonates can be used as green solvents, electrolytes for lithium ion batteries and as intermediates in the production of polycarbonates, among others applications (Zou et al., 2017; Wu et a., 2018). In contrast, the development of efficient and selective catalysts for these reactions are focus in the last decades. Studies using different catalytic systems such as metal organic frameworks (SONG et al., 2017), azaphosphatranes compounds (CHATELET et al., 2014), dinuclear silver complexes (CHEN; GAN; YI, 2018), among others, are important contributions for this theme. BAJ et al. (2014) developed a nanostructure based in quaternary ammonium salt supported on carbon nanotubes, SANKAR et al. (2015) have reported the synthesis and catalytic efficiency of imidazole anchored onto SiO<sub>2</sub>, and LIU et al. (2017) synthesized a series of zwitterionic nanoparticles supported on mesoporous silica. In this context, heterogeneous catalysts is known to be more friendly environmental and has the advantage of recovery and /reuse of the same (LIU et al., 2018a). The synthesis of nanostructured heterogeneous catalysts as Co–Ni–P, Ni-Co and ceria-praseodymia has presented interesting results for different reaction as ethanol steam reform (PINTON et al., 2017), hydrogen generation (WANG et al., 2017), diesel soot combustion (ANDANA et al., 2016), PET glycolysis (LIMA et al., 2017), among others. Besides that, nowadays, studies involving new processes for the synthesis of different morphology, as well as, hybrid nanostructures are as a great challenge. Use

of technique for the controlled deposition of TiO<sub>2</sub> overcoats, development of multi-metal nanomaterials and nanostructured ultrathin layer based on PtCo bimetallic nanotube applied for reaction of dehydration, reduction and proton exchange, respectively, are some examples of impact of these research in the development of new materials and technologies (HÉROGUEL et al. 2018; HOSEINI et al. 2018; ZENG et al. 2017).

In last years, studies regarding applications of ionic liquids (ILs) has increased due to their useful properties such as low vapor pressure, high thermal and chemical stability, low combustibility, environment-friendly and unique solvating properties for many polar and non-polar compounds (SÖNMEZ et al., 2018). The use of ILs as functionalizing agents to get hybrid nanostructures has also received great attention. Imidazolium cation based-ionic liquid was immobilized on MOF's and used as a catalyst in the synthesis of propylene carbonate from CO<sub>2</sub> and propylene oxide under solvent free conditions. Synergy between the nanostructure and the ionic liquids showed up important, leading to high yield (91%) in propylene carbonate compared to values obtained with the isolated structures (13% with MOF and 9% with IL) (WANG et al., 2018). Other interesting work studied the synthesis of henyl glycidyl carbonate (96% of conversion, 100% of selectivity) under solvent free conditions and using, as catalyst the nanostructure, imidazolium cation based-IL anchored on MCM-41 (APPATURI; ADAM, 2019). In our effort to contribute with area of development of new hybrid nanostructures and its applications, in a pioneer work, recently showed the synthesis and the use of catalysts based on titanate nanostructures functionalized with silanized ionic liquid for CO<sub>2</sub> conversion to propylene carbonate (PC) (MONTEIRO et al., 2017a). As far as we know, this was the first report about these hybrid titanate nanostructures. Now, we report the first synthesis of three new hybrid nanostructures using TNTs and ILs with different anion (e.g [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] and [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]). Moreover, this study aimed the evaluation of these hybrid nanostructures as catalyst in the CO<sub>2</sub> conversion to cyclic carbonates from different epoxides.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

1-Methylimidazole (Aldrich, 99.0%), 3-chloropropyltrimethoxysilane (Aldrich, 97.0%), sodium tetrafluoroborate (Acros Organics, 98.0%), sodium



hexafluorophosphate (Alfa Aesar, 99.0%), acetophenone (Merck, 98.0%), propylene carbonate (Merck, 99.7%), lithium(I) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Sigma Aldrich, 99.0%), toluene (Merck, 99.9%), acetone (Vetec, 99.5%), dichlorometane (Vetec, 99.5%), diethyl ether (AGA, 95.0%), zinc bromide (Sigma Aldrich, 98.0%), styrene oxide (Sigma Aldrich, 97.0%), epichlorohydrin (Sigma-Aldrich, 99.0%), glycidyl isopropyl ether (Sigma-Aldrich, 98.0%), propylene oxide (Sigma-Aldrich, 99.0%), CO<sub>2</sub> (air liquids/99.998%) were purchased, titanium dioxide (JB Química, TiO<sub>2</sub>, 98.0% anatase phase) and sodium hydroxide (Vetec, 99.0%) were used as received.

## 2.2 Preparation of catalysts

### 2.2.1 Titanate nanostructures synthesis

Titanate nanostructures (TNT) were synthesized by hydrothermal method as describe in literature (MONTEIRO et al., 2016). In a typical procedure, 1.5 g of TiO<sub>2</sub> was added to 120 mL of NaOH solution 10 mol.L<sup>-1</sup> under magnetic stirring at room temperature for 30 min. The solution was then transferred to a stainless steel reactor (200 cm<sup>3</sup>) internally coated by Teflon® maintained for 72 h at 135 °C. Lastly a white precipitate was separated by centrifugation, washed with distilled water until pH = 8 and dried at 80 °C for 6 h.

### 2.2.2 Ionic liquid synthesis

The 1-methyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl)imidazolium chloride ([[(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl]) was prepared by the reaction of 1-methylimidazole with 3-chloropropyl trimethoxysilane (molar ratio 1:1.5) under reflux in toluene (95 °C) and under nitrogen flow for 48 h, as described in literature (AQUINO et al., 2015; MONTEIRO et al., 2017). The mixture was cooled to room temperature. The organic upper phase corresponding to the ionic liquid was then separated, washed with diethyl ether and dried at 50 °C for 8 h. The resulting product was a yellow viscous ionic liquid.

### 2.2.3 Ionic liquid supported on titanate nanostructures

The immobilizations of the ionic liquid in the nanostructures were prepared following literature (MONTEIRO et al., 2017). In a typical procedure, 1 g (3.3 mmol) of TNT and 1 g (3.5 mmol) of [[(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl] IL added to 20 mL of dry toluene.

This mixture was kept under stirring at 90 °C for 16 h. After filtration, unreacted IL was then removed by extraction (Soxhlet method) with dichloromethane for 8 h. The solid obtained was dried under reduced pressure and named as TNT-[IL][Cl] hybrid nanostructure. For to obtain the others hybrid nanostructures, TNT-[IL][X] (where, IL = (MeO)<sub>3</sub>Sipmim and X = [Cl<sup>-</sup>], [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] and [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]), 1 g of TNT-[IL][Cl] were added to an equimolar solution of NaBF<sub>4</sub>, NaPF<sub>6</sub> (in acetone) or LiTf<sub>2</sub>N (in distilled water/acetone mixture 1:1 v/v) under magnetic stirring for 24 h at room temperature. The solid product (immobilized IL) was separated by simple filtration and the excess salt (NaCl or LiCl) was removed by small washes with acetone for TNT-[IL][BF<sub>4</sub>], TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] and distilled water for TNT-[IL][Tf<sub>2</sub>N]. All materials were dried under reduced pressure.

The molar weight (MW) for catalysts were determined by ponderal calculation described in the Equation 1, as described in literature (MONTEIRO et al., 2017):

$$MW_{IL-TNTs} = (MW_{TNTs} \times \%TNT) + (MW_{IL} \times \%IL) \quad \text{Eq. (1)}$$

Where:

$MW_{TNTs}$  = molar weight of TNTs (301,7 g/mol);

$MW_{IL}$  = molar weight of IL;

%TNT = amount of TNT in the catalysts determined by TGA;

%IL = amount of IL in the catalysts determined by TGA.

### 2.3 Catalytic reactions

The reactions were performed in a 120 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave equipped with magnetic stirring. In a typical procedure, 1.5 mol% of catalyst, 0.33 mmol of cocatalyst (ZnBr<sub>2</sub>) and 50 mmol of epoxide were placed in the reactor, without the use of any solvent. Styrene oxide (SO) was chosen as model substrate to evaluate the reactional parameters, such as temperature, time and CO<sub>2</sub> pressure. At the end of the reaction, the reactor was cooled to room temperature and slowly depressurized. The catalyst was separated of reaction medium by simple filtration. The reactions were carried out with a temperature range of 70 – 160 °C, pressure range of 2 – 5 MPa and time reaction of 4 h, being these conditions determined based on the literature (JAWAD; REZAEI; ROWNAGHI, 2017).

The liquid reaction products were separated from the catalyst by simple filtration, weighted and analyzed by gas chromatography after being diluted in dimethyl ether. A gas chromatograph Shimadzu CG-2014 equipped with a flame ionization detector (FID) and a 100% dimethyl polysiloxane column, 30 meter, 0.53 mm ID was used. Propylene carbonate was used as internal standard to styrene oxide, epichlorohydrin and glycidyl isopropyl reactions and acetophenone to propylene oxide reaction. The turnover number (TON) and turnover frequency (TOF) was calculated according Equations (1) and (2).

$$\text{TON} = \frac{\text{mmol of product}}{\text{mmol of catalyst}} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{\text{time (h)}} \quad \text{Eq. (3)}$$

## 2.4 Characterization

### 2.4.1 Morphological analysis

To morphological evaluation of the TNT-[IL][X] hybrid nanostructures were carried out Transmission Electron Microscopy analysis (TEM, FEI Tecnai G2 T20). Samples were deposited on carbon film coated copper grids of 300 mesh. All samples were analyzed as powder.

### 2.4.2 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR analysis were performed from samples in powder at room temperature in UATR mode, in the range of 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ , on a PerkinElmer spectrometer (Spectrum One model). Following the assignments obtained by FTIR for TNT and TNT-[IL][X] hybrid nanostructures.

TNT - FTIR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400-3300 (surface OH groups), 1640 (H-O-H), 900 (Ti-O).

[(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl] -  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3030 (Si-OH), 2944 (C-H of CH<sub>2</sub>), 2839 (C-H of CH<sub>3</sub>), 1570-1460 (C=C aromatic), 1248 (C-N aromatic), 1070-1175 (Si-O-CH<sub>3</sub>), 805 (Cl).

TNT-[IL][Cl] – FTIR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400-3300 (surface OH groups), 3090 (Si-OH), 2938 (C-H of  $\text{CH}_2$ ), 2891 (C-H of  $\text{CH}_3$ ), 1630 (H-O-H), 1571-1450 (C=C aromatic and C-N aromatic), 1085-1185 (Si-O- $\text{CH}_3$ ), 900 (Ti-O) 736 (Cl).

TNT-[IL][ $\text{BF}_4$ ] – FTIR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400-3300 (surface OH groups), 3096 (Si-OH), 2935 (C-H of  $\text{CH}_2$ ), 2891 (C-H of  $\text{CH}_3$ ), 1632 (H-O-H), 1572-1455 (C=C aromatic and C-N aromatic), 1052 (B-F), 1077-1198 (Si-O- $\text{CH}_3$ ), 900 (Ti-O) 744 (B-F).

TNT-[IL][ $\text{PF}_6$ ] – FTIR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400-3300 (surface OH groups), 3122 (Si-OH), 2969 (C-H of  $\text{CH}_2$ ), 2892 (C-H of  $\text{CH}_3$ ), 1630 (H-O-H), 1574-1457 (C=C aromatic and C-N aromatic), 1054-1199 (Si-O- $\text{CH}_3$ ), 888 (Ti-O), 835 (P-F).

TNT-[IL][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ] – FTIR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400-3300 (surface OH groups), 3097 (Si-OH), 2940 (C-H of  $\text{CH}_2$ ), 2868 (C-H of  $\text{CH}_3$ ), 1631 (H-O-H), 1570-1457 (C=C aromatic and C-N aromatic), 1056-1193 (Si-O- $\text{CH}_3$ ), 884 (Ti-O), 785 (N-S), 735 (C-S), 675 (C-F).

#### 2.4.3 X-ray diffraction analysis (XRD)

The crystalline structure of the nanostructures were investigated performing XRD analysis (Shimadzu XRD 7000) using radiation  $K\alpha$  of the copper ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ), 40 kV, 30 mA, between  $5^\circ - 70^\circ 2\theta$ , scan speed of  $0.02^\circ$  and counting time of 2.0 seconds. The interlamellar distance was calculated using Bragg equation (RAFIQI; RATHER; MAJID, 2013).

#### 2.4.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms

The nitrogen adsorption-desorption isotherms were recorded at 77 K in the 0.010 a 1.05 bar relative pressure range for 6h on a pore and surface analyzer (Micromeritics Instruments Corporation, TriStar II 302 V1.03). Samples were degassed at  $120^\circ\text{C}$  for 24 h under vacuum before analysis. Surface areas were calculated using Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The samples were analyzed as powder.

#### 2.4.5 Thermogravimetric analysis

The thermal stability of the nanostructures, as well as, the percentage of IL anchored on nanostructures were evaluated by TGA analyzes (TA Instruments Q600) carried out with a heating rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , from room temperature to  $1000^\circ\text{C}$  under nitrogen flow. The samples were analyzed as powder.

#### 2.4.6 Computational methods

Density Functional Theory (DFT) calculation were performed using Becke's three-parameter exchange functional (BECKE, 1993) in combination with the Lee, Yang and Parr correlation functional (B3LYP) (LEE; YANG; PARR, 1988) with a 6-311++G(d,p) basis set as implemented in the GAUSSIAN 16 package. Structures have been fully optimized, under no symmetry constrains, and vibrational frequency calculations were performed. Final structures have no imaginary frequencies associated to them. The frontiers orbital energies and natural bond analysis (NBO) were calculated in single point runs in the same level theory. Molecular electrostatic potential maps (MEPs) of total electronic densities using the partial charges were analyzed with Gabedit software (ALLOUCHE, 2010), with a isosurface value of 0.014181 with grid values from -0.08 to 0.08.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Characterization of the catalysts

##### 3.1.1 ILs immobilization

Figure 1 exhibits TEM images of the synthesized TNT nanostructures that present themselves as agglomerated systems of elongated rods in nanometric dimensions (Figure 1a). These nanotubes are formed of multiple walls with some open ends and others closed. TNT external diameter is about  $8.8 \pm 0.8$  nm (Fig. 1a), similar to that found in literature (CAMPOSECO et al., 2016b; GUO et al., 2016). Figures 1b-d show that TNT morphology was not significantly modified after the anchorage step of IL and external diameter values were  $9.0 \pm 0.6$ ,  $8.0 \pm 1.6$ ,  $9.1 \pm 0.6$  and  $9.6 \pm 0.3$  for TNT-[IL][Cl], TNT-[IL][BF<sub>4</sub>], TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] and TNT-[IL][Tf<sub>2</sub>N], respectively. It was also observed that hybrid nanostructures surface showed greater roughness due to the anchored material.

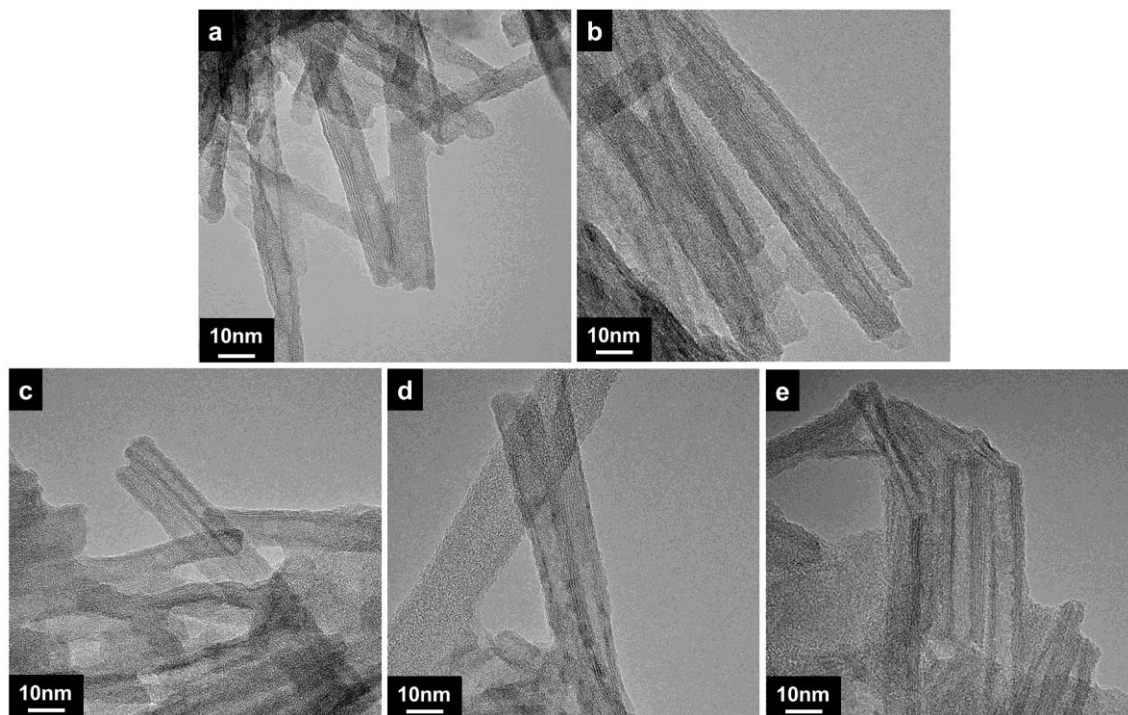


Figure 1. TEM micrographs of (a) TNT, (b) TNT-[IL][Cl], (c) TNT-[IL][BF<sub>4</sub>], (d) TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] and (e) TNT-[IL][Tf<sub>2</sub>N], magnification of 440k.

N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and pore size distribution are presented in Figure 2. All samples showed a type IV isotherm, however distinct behaviors about pore size distribution and hysteresis cycle were observed. Samples TNT-[IL][BF<sub>4</sub>] and TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] presented pores size in mesopores range (2 - 20 nm) and hysteresis cycles (H3) at P/P<sub>0</sub> between 0.5 – 1.0 and 0.7 – 1.0, respectively. The P/P<sub>0</sub> value of 0.7 – 1.0 indicates that the TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] presented amount of condensed gas inside of the pores and dispersion of pore diameter higher when compared with TNT-[IL][BF<sub>4</sub>]. The samples TNT-[IL][Cl] and TNT-[IL][Tf<sub>2</sub>N] showed a lower hysteresis located at P/P<sub>0</sub> = 0.9 – 1.0 indicating that the amount of condensed gas inside of the pores for these nanostructures are low, despite the pore diameter is higher when compared with TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] and TNT-[IL][BF<sub>4</sub>].

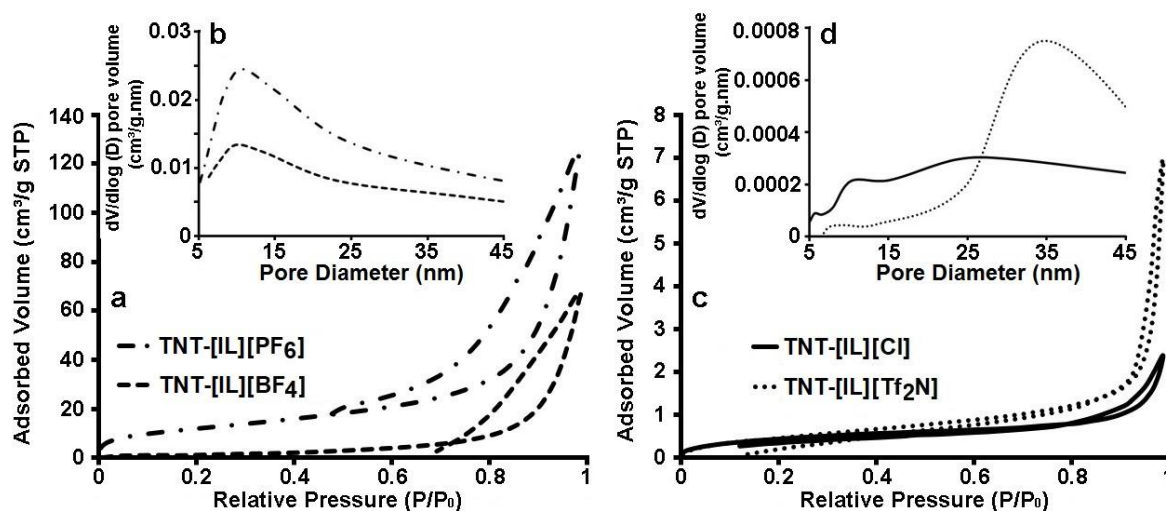


Figure 2. (a,c) N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms and (b,d) pore diameter of hybrid nanostructures.

TNT presented a specific surface area of 155 m<sup>2</sup>/g, but when functionalized with [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Cl], [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][BF<sub>4</sub>], [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][PF<sub>6</sub>] and [(MeO)<sub>3</sub>Sipmim][Tf<sub>2</sub>N] was observed a decrease in these values (1.5, 5.55, 42, 1.7 m<sup>2</sup>/g, respectively). This result indicates that less N<sub>2</sub> is adsorbed onto the TNT surfaces, due the functionalization agents partially cover these surfaces. As already observed in previous work by our group, the anchoring of the LIs can occur through of the OH groups located at the surface of the TNTs (MONTEIRO et al., 2018).

The thermal behavior of nanostructures is presented in Figure 3. TNT presents their degradation in two step that corresponding to adsorbed water (25 - 100 °C) and interlayer water (100 - 200 °C). In the hybrid nanostructures are observed similar degradation for TNT-[IL][Cl], TNT-[IL][BF<sub>4</sub>] and TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] that displays three decomposition stages. The first is related water and volatile compounds (below 200 °C). The second and third steps ( $T_{\text{peak}} \approx 300$  and 500 °C) are related to degradation of the alkyl radicals and imidazolium ring of IL. In the TNT-[IL][Tf<sub>2</sub>N], these groups are degraded together in an only one step ( $T_{\text{peak}} \approx 460$  °C).

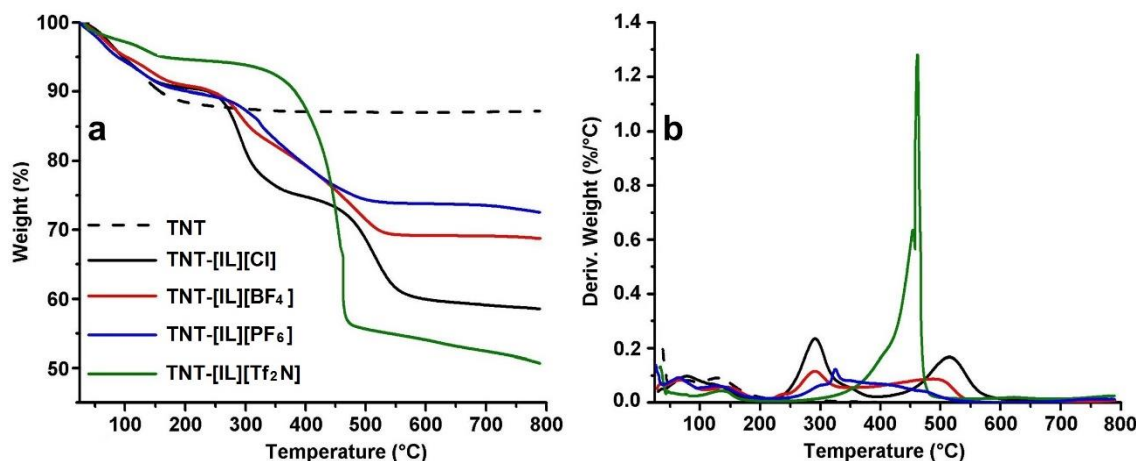


Figure 3. TG (a) and DTG (b) curves of hybrid nanostructures.

The amount of IL anchored in the TNT was determined by TGA. It was observed a decrease in the adsorbed and interlayer water content in the hybrid nanostructure when compared with TNT (Table 1), indicating that some OH groups in the TNT surface are no longer free. The TNT-[IL][Cl], TNT-[IL][BF<sub>4</sub>] and TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] presented a similar water amount (9.7, 9.3 and 9.7%, respectively), but less than TNT (13.0%). On the other hand, for TNT-[IL][Tf<sub>2</sub>N] this decrease is more pronounced (4.7% of water content). These results indicate effective anchored of the ionic liquids on in the TNT surface, the decrease water content may be due a decline in the OH groups present in TNT. The degradation above 200 °C are related to organic segments decomposition (*i.e.* IL content) corresponding to 31.5, 20.9, 16.9 and 43.5% for TNT-[IL][Cl], TNT-[IL][BF<sub>4</sub>] and TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] and TNT-[IL][Tf<sub>2</sub>N], respectively.

Table 1. Amount of IL supported in the TNTs determined by TGA analysis.

Sample	Mass loss at 200°C (%)	Mass loss at 700°C (%)	IL amount by TGA (%)
TNT	13.0 ± 0.7	0.8 ± 0.2	
TNT-[IL][Cl]	9.7 ± 0.5	32.3 ± 0.9	31.5
TNT-[IL][BF <sub>4</sub> ]	9.3 ± 0.5	21.7 ± 0.5	20.9
TNT-[IL][PF <sub>6</sub> ]	9.7 ± 0.6	17.7 ± 0.5	16.9
TNT-[IL][Tf <sub>2</sub> N]	4.7 ± 0.6	44.3 ± 0.6	43.5

TNT and hybrid nanostructures crystallinity was evaluated by XRD analysis (Fig. 5). TNT presented characteristic diffraction peaks located in  $2\theta = 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ$  [310],  $48^\circ$  and  $62^\circ$ , in according to literature (LIU et al., 2012; LIU et al., 2013). In



addition, TNT presented a monoclinic structure belonging to the P21/m space group. The diffuse peaks in  $2\theta$  between  $30 - 45^\circ$  and  $62^\circ$  are a result of the  $\text{Na}^+$  intercalation (DE CARVALHO et al., 2017). Applying the Bragg equation in the peak located in  $2\theta = 10^\circ$  is possible obtain the interlayer distance. For TNT, TNT-[IL][Cl] and TNT-[IL][BF<sub>4</sub>] the interlayer distance were of 0.88 indicating that these ILs not affect the interlayer distance and the immobilization of IL occurred basically on the surface of TNT. TNT-[IL][PF<sub>6</sub>] and TNT-[IL][Tf<sub>2</sub>N] showed an increase in interlayer distance, presented values of 0.93 and 0.92, respectively. These results may be associated to interaction of organic groups bonded to the surface of TNTs that replaced  $[\text{Na}^+]$  ions between the TNT layers, thus changing the original load balance and increasing the interlayer distance (NIU et al., 2013).

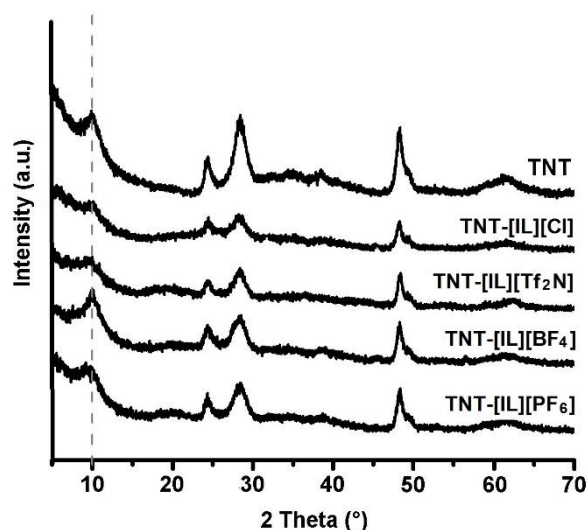


Figure 5. XRD patterns of TNTs and hybrid nanostructures.

### 3.2 Catalytic activity

In the first step of this study, TNT-[IL][Cl] was used as catalyst for the cyclic carbonates synthesis by the  $\text{CO}_2$  coupling with styrene oxide (model substrate). The choice of this catalyst is due to the previous work our group that showed that this catalyst have high activity in cycloaddition reaction of  $\text{CO}_2$  to propylene epoxide (MONTEIRO et al., 2017). Parameters like temperature,  $\text{CO}_2$  pressure and reaction time were evaluated, since these strongly affect the catalytic activity of catalysts. Polar solvents (*i.g.* DMF or DCM), initially thought necessary for this reaction were avoided in this study due its toxicity. Cyclic carbonates synthesis without any solvents proved be effective and highly suitable to green chemistry.

In all reactions,  $\text{ZnBr}_2$  was used as cocatalyst by contributes to increasing the catalytic activity due to the high reactivity of  $\text{Zn(II)}$ , that act as a strong Lewis acid, favoring ring opening (MONTEIRO et al., 2017; VIEIRA et al., 2018; ZHONG et al., 2014). No product was detected when the reaction was performed without catalytic system (catalyst/cocatalyst) or when only the cocatalyst  $\text{ZnBr}_2$  was used, similar to previous studies (MONTEIRO et al., 2017). Pure IL (*i.e.*  $[(\text{MeO})_3\text{Sipmim}][\text{Cl}]$ ) not presented a good activity for this reaction (TOF of  $1.0 \text{ h}^{-1}$ ). Figure 6 showed that to  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  or higher temperatures were obtained the best TOF values (higher than  $10 \text{ h}^{-1}$ ) in all pressure range studied. The energetic cost to obtain a small increase in the activity in temperatures above  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  is not compensatory.

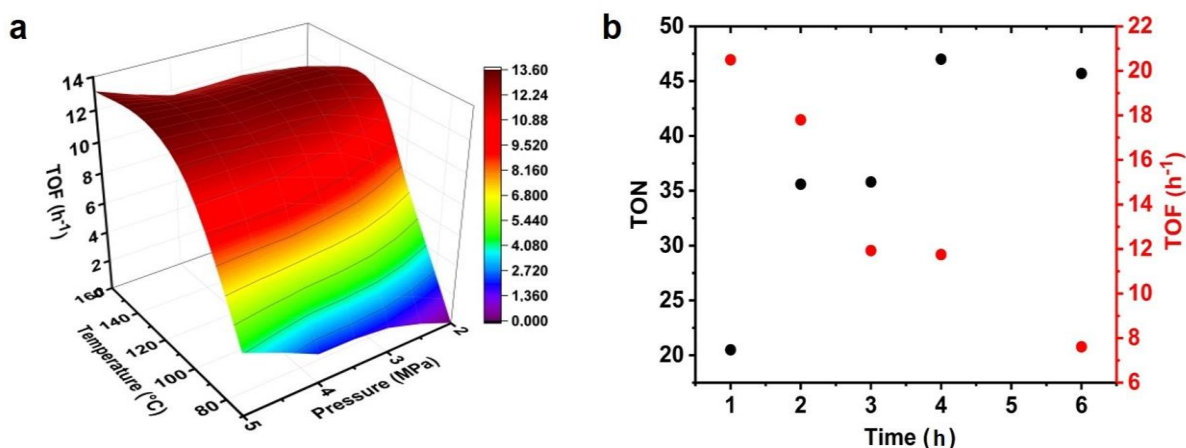


Figure 6. Evaluation of the influence of (a) temperature - pressure and (b) time reaction using TNT-[IL][Cl] as catalyst.

The influence of reaction time in catalytic activity (TON and TOF) was investigated (Figure 6). In reaction times lower to 4h, low values of TON (20.5 for 1 h and 35.5 for 2 and 3 h, respectively) were obtained. In 4h of reaction was observed the best results of TON (47.0), above this time, TON results tend to the equilibrium. The strong rise in TON observed after the third hour might be attributed to the fact that the catalyst becomes more soluble to middle with more carbonate in detriment to precursor oxide, leading the increase of reaction rate (PENG et al., 2018). As TOF values are dependent of the time, a tendency of decrease with increase of time its observed. Results are closed in 1 - 2 h of reaction ( $20.5$  and  $18 \text{ h}^{-1}$ , respectively) and 3 - 4 h of reaction ( $12 \text{ h}^{-1}$ ) following by a decrease in 6 h ( $7.6 \text{ h}^{-1}$ ). In 4 h of reaction it is observed the best behavior with an increase of 76% in TON values, keeping TOF values observed in 3 h.

The second step of this study were evaluate the influence of the anion in the hybrid nanostructures. The anions choice  $[\text{BF}_4^-]$ ,  $[\text{PF}_6^-]$  and  $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$  was due to the promising results of literature in synthesis of propylene carbonate  $\text{CO}_2$  coupling (AQUINO et al., 2014). Reaction conditions, in this step, were chosen from results obtained with TNT-[IL][Cl] as catalyst (*i.e.* 100 °C, 4 MPa) with reactions carried out in two reaction time (2 h and 4 h) and the results are presented in Fig. 7. The nanostructures TNT-[IL][ $\text{PF}_6$ ] and TNT-[IL][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ] had a low catalytic activity in 4 h of reaction (TON = 2.9 and TOF = 0.7  $\text{h}^{-1}$ , for both catalysts) and also in 2 h of reaction (TON = 1.2 and 0.6, TOF = 0.6 and 0.3  $\text{h}^{-1}$ , respectively).

The best catalytic activity were showed by nanostructures TNT-[IL][Cl] and TNT-[IL][ $\text{BF}_4$ ], where in 2 h of reaction, it was obtained a TON of 35.6 and TOF of 17.2  $\text{h}^{-1}$  for TNT-[IL][Cl], while TNT-[IL][ $\text{BF}_4$ ] showed a TON of 18.4 and TOF of 9.2  $\text{h}^{-1}$ . In 4 h of reaction, these two catalyst have improved their activity the catalytic activity (TON = 47.0; TOF = 11.7  $\text{h}^{-1}$  for TNT-[IL][Cl] and TON = 23.8; TOF = 5.9  $\text{h}^{-1}$  for TNT-[IL][ $\text{BF}_4$ ]). The difference in catalytic activity between these catalysts may be due to favorable nucleophilic attack of halide anion assisting in the opening of the epoxide ring (CHENG et al., 2013).

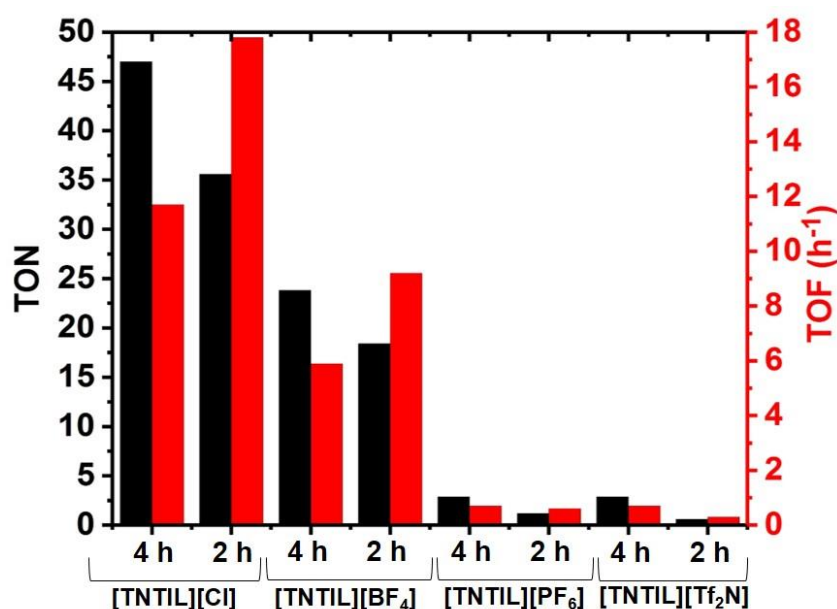


Figure 7. Influence of the anion in the catalytic activity of the hybrid nanostructures.

Catalysts recyclability was evaluated for TNT-[IL][Cl] nanostructures, as showed in Figure 8a. After each reaction, the catalyst was separated of product by simple centrifugation, and reused in the next reaction without any prior purification or

wash. In the first recycle, the catalyst maintained the catalytic activity, as observed by TON and TOF values. However, from the second recycle its observe a decrease in activity leading to values of TON = 7.9 and TOF = 1.9 h<sup>-1</sup> in fourth recycle (loss of catalytic efficiency of ≈ 83%). Oxygenated molecules like cyclic carbonates, epoxides and CO<sub>2</sub>, can interact with catalyst leading to poison and deactivation of the catalyst (SAMIKANNU et al., 2019).

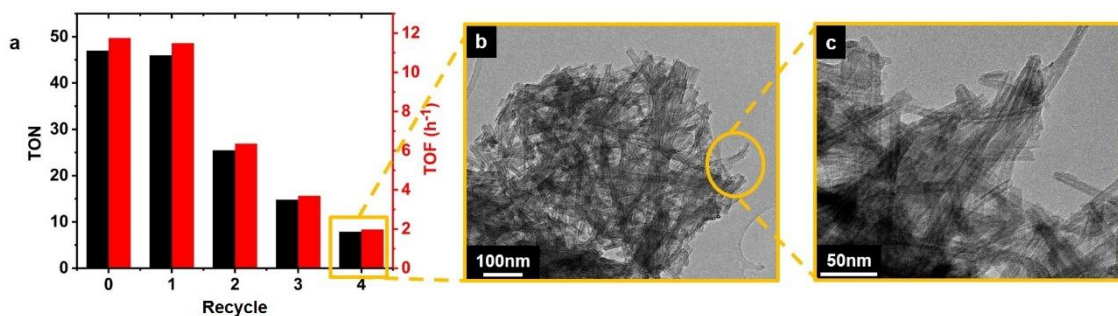


Figure 8. (a) Recycling experiments using TNT-[IL][Cl] as catalyst, (b,c) TEM micrographs of spent catalyst, magnification of 64 and 180k, respectively.

In order to better investigate the loss of catalyst efficiency after fourth recycle, the same was separated and washed with acetone follow by centrifugation (three times), and dried at 60 °C for 2 h. This process was make to purify the catalyst and reused in a new reaction. In fact, the catalyst deactivation occurred by poison/contaminants and after purification, the catalyst efficiency recovery was of 82% (TON of 38.0 and TOF of 9.7 h<sup>-1</sup>). The TEM analysis of spent catalyst after all recycles show that the tubular morphology was not affected (Figure 8b-c).

Catalytic mechanism of the formation reaction of carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides is well described in the literature (MONTEIRO et al., 2017; VIEIRA et al., 2019), where the key step of the CO<sub>2</sub>/epoxide coupling mechanism is epoxide ring opening by the halide action (KARAMÉ et al., 2018). This reaction occurs by a nucleophilic attack of the catalyst on the less hindered carbon atom of the epoxide ring. In the stage 1 occurs the coordination of the catalyst with the CO<sub>2</sub> molecule (Figure 9). The cocatalyst ZnBr<sub>2</sub> act as Lewis acid, assists in opening the epoxide by the coordination with oxygen in epoxide (stage 2). Concomitantly with these step, the CO<sub>2</sub> coordinated with catalyst attack the less hindered carbon producing the alkylcarbonate anions (stage 3) that will be converted in the cyclic carbonate by

intermolecular cyclic elimination and regenerating the catalyst and cocatalyst (MONTEIRO et al., 2017; VIEIRA et al., 2018).

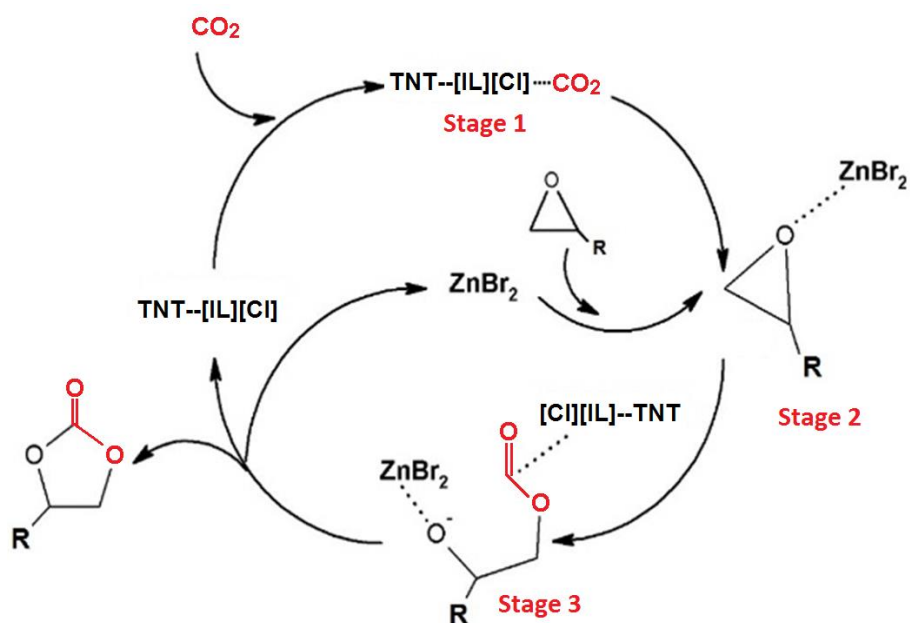

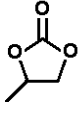
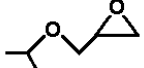
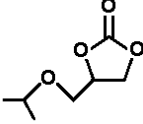
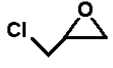
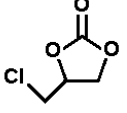
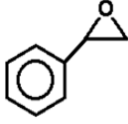
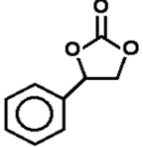


Figure 9: Proposed mechanism for  $\text{CO}_2$  cycloaddition to epoxides to form cyclic carbonates (R is the substituent on the epoxide ring).

Some studies have investigated the formation of cyclic carbonates with different epoxy substrates via  $\text{CO}_2$  cycloaddition (BAJ et al., 2014). Among the main epoxides are the propylene oxide (PO), glycidyl isopropyl ether (GIE), epichlorohydrin (ECH) and styrene oxide (SO). Both steric and electronic effects significantly affect the yields and a tendency of decrease in the reactivity with increasing their alkyl length are related in literature (CHANG et al., 2018). However, few studies investigate more detail about the influence of different epoxides structures are presented in cyclic carbonates formation (BAJ et al., 2014; WU et al., 2018). In this work we proposed the evaluation of four epoxides using computational methods base on frontier molecular orbital and molecular electrostatic potential.

The  $\text{TNT}-[\text{IL}][\text{Cl}]$  hybrid nanostructure was chosen as catalyst to cyclic carbonates formation from different epoxides (Table 2), due it showed the highest efficiency in the reaction with styrene oxide (Figures 7 and 8). The catalytic activity, in 4 h of reaction, for the different epoxides follows the order: epichlorohydrin > styrene oxide > glycidyl isopropyl ether > propylene oxide (Table 2).

Table 2. TON and TOF values of TNT-[IL][Cl] catalyst in the formation reaction of others cyclic carbonates using as epoxide propylene oxide (PO), glycidyl isopropyl ether (GIE), epichlorohydrin (ECH) and styrene oxide (SO).

Substrate	Product	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
 (PO)		11.8	2.95
 (GIE)		24.0	6.0
 (ECH)		86.3	21.6
 (SO)		47.0	11.75

Reaction conditions: 50 mmol of epoxide, 1.5% mol of catalyst, 0.33 mmol of ZnBr<sub>2</sub>, T = 100 °C, initial CO<sub>2</sub> pressure 4.0 MPa, t = 4 h.

As way of investigating on the higher reactivity of these carbonate, in special ECH and SO, it was evaluated the electronic effects of epoxides studied. Results of MEPs are showed in different colors, increasing from red to blue color (Figure 10). The results indicated that, for all epoxides, regions with positive potential are especially near the H atom, in special the H bonding to C2 carbon atom, while the regions with negative potential are near the oxygen atoms of ring. The ring of SO showed a neutral density, while for others carbonated a negative density it's observed. The electron withdrawing effect of chlorine (in the ECH) and oxygen (in the GIE) causes a shift in density toward these atoms and made the H atom bond to the C2 carbon more acid when compared with other epoxides.

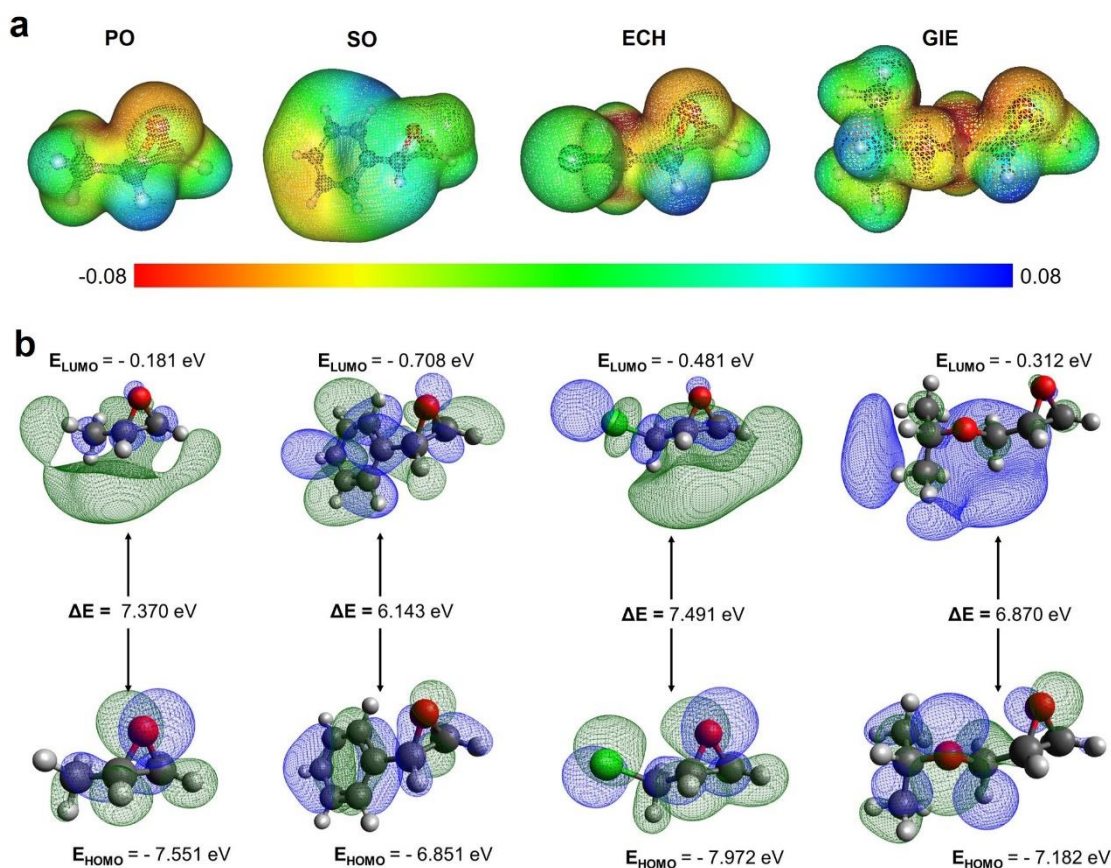


Figure 10: (a) Molecular electrostatic potential and (b) molecular orbital surfaces of propylene oxide (PO), styrene oxide (SO), epichlorohydrin (ECH) and glycidyl isopropyl ether (GIE).

As known, a small energy gap implies low kinetic stability because it is energetically favorable to add electrons to low-lying LUMO and to receive electrons from a high-lying HOMO. Here is a possible explanation of reactivity of SO found in this study. In literature this epoxide shows itself with low reactivity when compared other epoxides due to the steric hindrance (PENG et al., 2018; SANKAR et al., 2015). However, in this study, SO presented high reactivity that can be associated with less stability of structure due to the low energy gap ( $\Delta E = 6.143$  eV) of HOMO-LUMO orbitals (Figure 10). Similarly, GIE and PO present energy gap slightly higher ( $\Delta E = 6.870$  eV and  $7.370$  eV, respectively) than SO leading to relatively lower reactivities. In this line of thought, one would expect that ECH was the least reactive of all tested epoxides, once ECH is the more stable structure since the HOMO-LUMO energy gap is the biggest ( $\Delta E = 7.491$  eV). However, this did not occur. One possible explanation for this behavior lies in the fact that LUMO orbital of ECH are

delocalized over carbon atoms, in particular those belonging to epoxide ring. A highly delocalized LUMO indicates that the electrons can more readily move around the molecule (MAHALAKSHMI; BALACHANDRAN, 2015).

The HOMO-LUMO energy gap possibilities the obtained important global reactivity descriptors, such as chemical hardness ( $\eta$ ), global softness ( $S$ ), chemical potential ( $\mu$ ), electronegativity ( $\chi$ ) and global electrophilicity ( $\omega$ ) that according to the Koopmans' theorem can be express as follows (ZACHARIAS et al., 2018):

$$\eta = \frac{1}{2} (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \quad \text{Eq. (6)}$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad \text{Eq. (7)}$$

$$\chi = -\frac{1}{2} (\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO}) \quad \text{Eq. (8)}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO}) \quad \text{Eq. (9)}$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \text{Eq. (10)}$$

The results of these global reactivity descriptors are presented in table 3. Hardness is indicative of a molecule's ability to be polarized while softness is indicative of its ability to accept electron (HIZADDIN; ANANTHARAJ; HASHIM, 2014). Styrene oxide is the less harness structure, following by GIE, which can explain their activity reactive of the catalyst reacting with these epoxides. Another important parameter to be analyzed is the electronegativity of ECH, which is bigger than other ones epoxides. Electronegativity describe the ability of a molecule to attract electrons to itself (HIZADDIN; ANANTHARAJ; HASHIM, 2014).



Table 3. Frontier molecular orbital parameters for propylene oxide (PO), styrene oxide (SO), epichlorohydrin (ECH) and glycidyl isopropyl ether (GIE).

Parameter (eV)	OP	OS	ECH	GIE
Chemical Potential ( $\mu$ )	-3.866	-3.780	-4.227	-3.747
Electronegativity ( $\chi$ )	3.866	3.780	4.227	3.747
Hardness ( $\eta$ )	3.685	3.072	3.7455	3.435
Softness (S)	0.1356	0.1627	0.1334	0.1455
Electrofilicity ( $\omega$ )	2.279	2.325	2.385	2.044

To gain a deeper insight into the electronic nature of the intramolecular interactions contacts, we have performed a NBO analysis. The interaction or stabilization energy ( $E^{(2)}$ ) is considered as a powerful tool to predict intra and inter-molecular charge transfer interactions in a molecule (AL-AHMARY; HABEEB; ALJAHDALI, 2018). The larger the  $E^{(2)}$  value, the more intensive is the interaction between electron donors and electron acceptors (DEEPHA; PRAVEENA; SADASIVAM, 2015). The higher value energy interaction of atoms in the ring is observed from ( $\sigma$ ) C1-O as donor and ( $\sigma^*$ ) C2-O as acceptor, for all epoxides. The energies (in kcal.mol<sup>-1</sup>) were 5.22 (PO), 5.11 (GIE), 5.01 (ECH) and 5.00 (SO). These results indicate that the ring of ECH and SO present less stability when compared to PO and GIE.

These results showed that SO has high reactivity due to the lower stability, as showed by HOMO-LUMO energy gap, hardness and NBO analyzes. The ECH, even presenting stability of its structure (see energy gap values, Figure 10), has considerable electron withdrawing by chlorine atom that generates the higher molecule electronegativity (SAMIKANNU et al., 2019). Besides that, a less interact energy of donor – acceptor to stabilize the structure is observed which may favor the opening of the ring. However, the electron withdrawing effect by presence of oxygen in the GIE is less significant when compared with chloride effect present in ECH. These results associated with hardness values justify the intermediary stability of GIE.

#### 4. Conclusion

In this study, hybrid nanostructures based on TNT and IL were synthesized and characterized. The influence of anion in the ionic liquid was evaluated and the best results of anchorage were obtained with  $[\text{Cl}^-]$  and  $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ . The functionalization with IL does not promote any change in the tubular morphology. These nanostructured materials were used as catalyst in the synthesis of styrene carbonate and the best results were obtained using TNT- $[\text{IL}][\text{Cl}]$ . Besides that, it showed to be a highly efficient catalyst for other epoxides (*i.e.* propylene oxide, epichlorohydrin, and glycidyl isopropyl ether). By using computational methods it was possible to propose explanations about the reactivity of different epoxides. Styrene oxide, besides presenting a steric hindrance, is the less stable structure. The electron withdrawing effect is decisive to the reactivity of epichlorohydrin and much less pronounced in the structure of glycidyl isopropyl ether.

#### Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. The authors would like to thank the National Research Council (CNPq), Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS) and the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) for technical support, and the Central Laboratory of Microscopy and Microanalysis (LabCEMM/PUCRS) for the morphological analyses.

#### References

- AL-AHMARY, K. M.; HABEED, M. M.; ALJAHDALI, S. H. Synthesis, spectroscopic studies and DFT/TD-DFT/PCM calculations of molecular structure, spectroscopic characterization and NBO of charge transfer complex between 5-amino-1,3-dimethylpyrazole (5-ADMP) with chloranilic acid (CLA) in different solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 453–470, 2018.
- ALLOUCHE, A.-R. Gabedit—A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. **Journal of computational chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2010.
- ANDANA, T. et al. Nanostructured ceria-praseodymium catalysts for diesel soot

combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 125–137, 2016.

APPATURI, J. N.; ADAM, F. ImX-MCM-41 (X = Cl, Br and I): Active catalysts for the solvent free synthesis of phenyl glycidyl carbonate. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, n. January, p. 305–313, 2019.

AQUINO, A. S. et al. A new approach to CO<sub>2</sub> capture and conversion using imidazolium based-ionic liquids as sorbent and catalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2251–2257, 2014.

AQUINO, A. S. et al. Rationalizing the role of the anion in CO<sub>2</sub> capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica. **RSC Advances**, v. 5, n. 79, p. 64220–64227, 2015.

BAJ, S. et al. Catalytic coupling of epoxides and CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates by carbon nanotube-supported quaternary ammonium salts. **Applied Catalysis A: General**, v. 488, p. 96–102, 2014.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

CAMPOSECO, R. et al. Behavior of Lewis and Brønsted surface acidity featured by Ag, Au, Ce, La, Fe, Mn, Pd, Pt, V and W decorated on protonated titanate nanotubes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, p. 235–243, 2016b.

CHANG, H. et al. Conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates using wool powder-KI as catalyst. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 24, n. August 2017, p. 174–179, 2018.

CHATELET, B. et al. Role of pre-organization around the azaphosphatrane catalyst's active site in the conversion of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates. **Catalysis Communications**, v. 52, p. 26–30, 2014.

CHEN, J.-J.; GAN, Z.-L.; YI, X.-Y. Dinuclear Silver Complexes for Solvent-Free Catalytic Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub> at Ambient Temperature and Pressure. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 3, p. 852–856, 2018.

CHENG, W. et al. SBA-15 supported triazolium-based ionic liquids as highly efficient and recyclable catalysts for fixation of CO<sub>2</sub> with epoxides. **Catalysis Today**, v. 200, n. 1, p. 117–124, 2013.

DE CARVALHO, D. C. et al. Titanate nanotubes as acid catalysts for acetalization of glycerol with acetone: Influence of the synthesis time and the role of structure on the catalytic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1454–1467, 2017.

DEEPA, V.; PRAVEENA, R.; SADASIVAM, K. DFT studies on antioxidant mechanisms, electronic properties, spectroscopic (FT-IR and UV) and NBO analysis of C-glycosyl flavone, an isoorientin. **Journal of Molecular Structure**, v. 1082, p. 131–142, 2015.

GUO, L. et al. CO<sub>2</sub> removal from flue gas with amine-impregnated titanate nanotubes. **Nano Energy**, v. 25, p. 1–8, 2016.

HÉROGUEL, F. et al. Controlled deposition of titanium oxide overcoats by non-hydrolytic sol gel for improved catalyst selectivity and stability. **Journal of Catalysis**, v. 358, p. 50–61, 2018.

HIZADDIN, H. F.; ANANTHARAJ, R.; HASHIM, M. A. A quantum chemical study on the molecular interaction between pyrrole and ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 194, p. 20–29, 2014.

HOSEINI, S. J. et al. Multi-metal nanomaterials obtained from oil/water interface as effective catalysts in reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 513, p. 602–616, 2018.

JAWAD, A.; REZAEI, F.; ROWNAGHI, A. A. Porous polymeric hollow fibers as bifunctional catalysts for CO<sub>2</sub> conversion to cyclic carbonates. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 21, n. August, p. 589–596, 2017.

JI, L. et al. Imidazolium ionic liquids/organic bases: Efficient intermolecular synergistic catalysts for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> and epoxides under atmospheric pressure. **Molecular Catalysis**, v. 446, p. 124–130, 2018.

JIA, B.; TSAU, J. S.; BARATI, R. A review of the current progress of CO<sub>2</sub> injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs. **Fuel**, v. 236, n. July 2018, p. 404–427, 2019.

KARAMÉ, I. et al. New zinc/tetradentate N<sub>4</sub>ligand complexes: Efficient catalysts for solvent-free preparation of cyclic carbonates by CO<sub>2</sub>/epoxide coupling. **Molecular Catalysis**, v. 456, n. June, p. 87–95, 2018.

KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. The CO<sub>2</sub> economy: Review of CO<sub>2</sub> capture and reuse technologies. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 132, p. 3–16, 2018.

KUPGAN, G. et al. Modeling Amorphous Microporous Polymers for CO<sub>2</sub> Capture and Separations. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 11, p. 5488–5538, 2018.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LIMA, G. R. et al. Titanate Nanotubes as New Nanostructured Catalyst for Depolymerization of PET by Glycolysis Reaction. **Materials Research**, v. 20, p. 588–595, 2017.

LIU, J. et al. Polyethyleneimine functionalized protonated titanate nanotubes as superior carbon dioxide adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 392–397, 2012.

LIU, M. et al. Zwitterionic Imidazole-Urea Derivative Framework Bridged Mesoporous Hybrid Silica: A Highly Efficient Heterogeneous Nanocatalyst for Carbon Dioxide Conversion. **ChemCatChem**, v. 9, p. 1–10, 2017.

LIU, W. et al. Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO<sub>2</sub>: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 434, p. 319–328, 2013.

LIU, Y. et al. Mesoporous poly(ionic liquid) supported palladium(II) catalyst for oxidative coupling of benzene under atmospheric oxygen. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 575–583, 2018a.

LIU, Y. F. et al. Effects of operating parameters and ionic liquid properties on fabrication of supported ionic liquid membranes based on mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports. **Journal of Membrane Science**, v. 545, n. September 2017, p. 176–184, 2018b.

MAHALAKSHMI, G.; BALACHANDRAN, V. NBO, HOMO, LUMO analysis and vibrational spectra (FTIR and FT Raman) of 1-Amino 4-methylpiperazine using ab initio HF and DFT methods. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and**

**Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 321–334, 2015.

MONTEIRO, W. F. et al. Preparation of Modified Titanate Nanotubes and Its Application in Polyurethane Nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, v. 368, n. 1, p. 93–97, 2016.

MONTEIRO, W. F. et al. CO<sub>2</sub> conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires. **Applied Catalysis A: General**, v. 544, p. 46–54, 2017a.

MONTEIRO, W. F. et al. Modified Titanate Nanotubes for the Production of Novel Aliphatic Polyurethane Nanocomposites. **Polymer Composites**, p. 1–9, 2018.

NIU, G. et al. Absorption of Cr(VI) onto amino-modified titanate nanotubes using 2-Bromoethylamine hydrobromide through S<sub>N</sub>2 reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 401, p. 133–140, 2013.

PENG, J. et al. Chemical fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonate catalyzed by new environmental- friendly bifunctional bis-β-cyclodextrin derivatives. **Catalysis Today**, n. January, 2018.

PINTON, N. et al. Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO<sub>2</sub>: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability. **Catalysis Today**, v. 296, n. February, p. 135–143, 2017.

RAFIEE, A. et al. Trends in CO<sub>2</sub> conversion and utilization: A review from process systems perspective. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5771–5794, 2018.

RAFIQI, F. A.; RATHER, M. S.; MAJID, K. Doping polyaniline with copper bisglycinate[Cu(gly)<sub>2</sub>] - Synthesis, characterization and thermal study. **Synthetic Metals**, v. 171, p. 32–38, 2013.

SAMIKANNU, A. et al. Renewable N-doped active carbons as efficient catalysts for direct synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 241, n. August 2018, p. 41–51, 2019.

SANKAR, M. et al. Supported imidazole as heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 201–205, 2015.

SONG, L. et al. UTSA-16 as an efficient microporous catalyst for CO<sub>2</sub> conversion to cyclic carbonates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 241, n. 2, p. 36–42, 2017.

SÖNMEZ, Ö. et al. Influence of the addition of various ionic liquids on coal extraction with NMP. **Fuel**, v. 212, n. October 2017, p. 12–18, 2018.

VIEIRA, M. O. et al. Chemical Conversion of CO<sub>2</sub>: Evaluation of Different Ionic Liquids as Catalysts in Dimethyl Carbonate Synthesis. **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 7141–7149, 2017.

VIEIRA, M. O. et al. Surface Active Ionic Liquids as Catalyst for CO<sub>2</sub> Conversion to Propylene Carbonate. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 1, 2018.

VIEIRA, M. O. et al. Chemical fixation of CO<sub>2</sub>: the influence of linear amphiphilic anions on surface active ionic liquids (SAILs) as catalysts for synthesis of cyclic carbonates under solvent-free conditions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 2019.

WANG, T. et al. Acid-base bifunctional catalyst: Carboxyl ionic liquid immobilized on MIL-101-NH<sub>2</sub> for rapid synthesis of propylene carbonate from CO<sub>2</sub> and propylene oxide under facile solvent-free conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 267, n. February, p. 84–92, 2018.

WANG, Y. et al. Hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution using nanostructured Co–Ni–P catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 26, p. 16529–16537, 2017.

WU, Y. et al. 3D-monoclinic M–BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, p. 296–303, 2018.

WU, Y. et al. Zn<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub> MOF as a highly efficient catalyst for chemical fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates and kinetic studies. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 140, p. 272-282, 2018.

ZACHARIAS, A. O. et al. DFT, spectroscopic studies, NBO, NLO and Fukui functional analysis of 1-(1-(2,4-difluorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethylidene) thiosemicarbazide. **Journal of Molecular Structure**, v. 1158, p. 1–13, 2018.

ZENG, Y. et al. Nanostructured ultrathin catalyst layer based on open-walled PtCo bimetallic nanotube arrays for proton exchange membrane fuel cells. **Nano Energy**, v. 34, p. 344–355, 2017.

ZHONG, S. et al. ZnBr<sub>2</sub>/DMF as simple and highly active Lewis acid-base catalysts for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> to propylene oxide. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 6, p. 75–79, 2014.

ZOU, B.; Hu, C. Halogen-free processes for organic carbonate synthesis from CO<sub>2</sub>. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. v. 3, p. 11-16, 2017.



#### 5.4. Modificação dos nanotubos com metais aplicados a reações de DRM

### **Syngas production by dry reforming of methane using sodium and protonated titanate nanotubes catalysts**

Wesley F. Monteiro<sup>1</sup>; Michele O. Vieira<sup>1</sup>; Camila O. Calgaro<sup>2</sup>, Oscar W.P. Lopez<sup>2,3</sup>  
Rosane A. Ligabue<sup>1,4\*</sup>

<sup>1</sup> Graduate Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul - PUCRS, Brazil

<sup>2</sup> Graduate Program in Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul - UFRGS, Brazil

<sup>3</sup>School of Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul – UFRGS, Brazil

<sup>4</sup>School of Sciences, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul - PUCRS, Brazil

\*Corresponding author. Tel.: +55 51 33204492

E-mail addresses: rligabue@pucrs.br (R.A. Ligabue), perez@enq.ufrgs.br (O.W.P. Lopez)

**Abstract.**

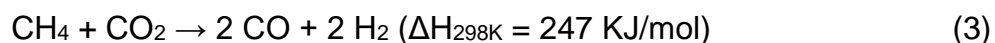
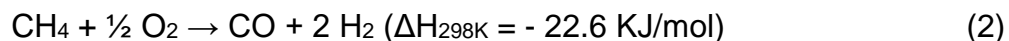
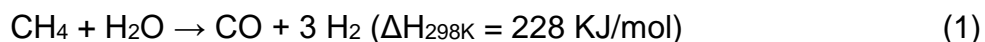
The mitigation of carbon emissions is imperative since it is estimated that climate change could cause a 10% reduction in the annual GDP growth rate of developing countries by the end of century. The most detrimental greenhouse gas is carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), although methane, found in smaller concentrations, also contributes significantly to climate change. The capture and conversion of greenhouses gases, primarily CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, is a highly relevant issue and essential to reducing their environmental impact. Dry reforming of methane (DRM), a promising alternative, generates syngas, a high added-value fuel gas mixture consisting primarily of CO and H<sub>2</sub>. Syngas is an important precursor of several chemical routes, such as the conversion of synthetic fuels via the Fischer-Tropsch reaction and methanol conversion into dimethyl ether and aromatic olefin. In this context, titanate nanotubes (TNT), nanostructures synthesized from titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) using a simple low-cost hydrothermal method, were modified with metals (Co, Cu, Zn and Ni) and evaluated as catalyst for DRM. Zn, Co and Cu showed no catalytic activity for the reaction. Modification with Ni and the presence of sodium or proton (Na<sup>+</sup> or H<sup>+</sup>) in the TNT exhibited two distinct types of behavior, with results of 35 and 25% (Ni-NaTNT) and 70 and 75% (Ni-HTNT) of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion, respectively. Additionally, although conversion values for sodium were lower, its presence provides great resistance to coke formation.

**Keywords:** Dry methane reforming, syngas production, titanate nanotubes, nanoparticles.

## 1. Introduction

In recent years, the concentration of greenhouse gases (GHG) in the atmosphere has increased at an alarming rate due to anthropogenic activities such as the burning of fossil fuels to generate energy [1]. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is the most detrimental greenhouse gas to environmental and it reached an emissions record of 410 ppm in 2018 [2,3]. Gases found in lower concentrations, such as methane (CH<sub>4</sub>), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and volatile organic compounds (VOCs), also contribute significantly to climate change [3,4]. Faced with this scenario, there is significant global mobilization to reduce emissions of these gases. In 2017, the United Nations Climate Change Conference in Bonn found that despite efforts and planning to lower CO<sub>2</sub> emissions, the average temperature of the planet is still 2 °C above the ideal and could increase to 3 °C by 2020 [5]. On the other hand, the US, followed by Canada and China, are the leading producers of shale gas [6], with a production that increased more than 30% in the last 10 years [7]. Methane (CH<sub>4</sub>), the major component of shale gas, plays a significant role in global warming [8]. According to the Intergovernmental Panel on Climate Change [9], urgent changes are needed to mitigate carbon emissions, since it is estimated that climate change could lead to a 10% decline in the annual GDP growth rate of developing countries by the end of century. In this context, research on the capture and conversion of greenhouse gases, primarily CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, is highly relevant and essential to reducing their environmental impact [10–14].

Methane reforming technologies include steam methane reforming (SMR), partial oxidation (POM) and dry reforming of methane (DRM) [15]. Steam methane reforming (SMR) (Eq. 1) is the most common route for industrial hydrogen production [16], the main disadvantage being the constant deactivation of catalysts [17] and high incidence of equipment corrosion [18] due to the presence of water. The main drawbacks of POM (Eq. 2) are its high risk caused by the use of O<sub>2</sub> [19] and high cost owing to the origin of the chemical element (cryogenic air separation) [18]. Dry reforming of methane (DRM) (Eq. 3) is a beneficial chemical process involving reaction between two primary greenhouse gases (methane and carbon dioxide) to produce hydrogen (H<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO) [20].



These methane-reforming products (CO and H<sub>2</sub>) form a valuable gas mixture known as syngas. Syngas is an important precursor of several chemical routes, such as the conversion of synthetic fuels via the Fischer-Tropsch reaction, and methanol conversion into dimethyl ether and aromatic olefin [21,22].

In addition for increasing syngas yield and quality, DRM requires stable catalysts because of the high reaction temperatures (600 – 900 °C). Catalyst deactivation due to sintering and the formation of a carbon layer (coke) is a significant concern [23]. Nanostructured catalysts modified with metals such as mixed cerium and lanthanum oxides [24], Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with La, Ce and Zr [25] and, Rh-based catalysts [26] have been studied as alternatives to minimize this barrier. However, the high cost associated to these catalysts synthesis can be a disadvantage. With the same purpose, metals such as copper, zinc, cobalt and nickel have been used to modify nanostructures, such as perovskite and magnesium or zirconium oxide, among others [27–31]. Several studies have used different catalysts in methane reforming, and systems based on Ni nanoparticles have shown promising results. Phan *et al.* (2018) and Daoura *et al.* (2018) developed catalysts based on hydroxyapatite modified with cobalt/nickel-containing mesocellular silica foam, obtaining excellent CH<sub>4</sub> conversion results (approximately 80%) [32,33]. Furthermore, Zhang *et al.* (2018) studied nanostructured catalysts with nickel nanoparticles embedded in AISBA-15 mesopores and reported CH<sub>4</sub> conversion values >60% and good catalyst stability [34].

One of the problems encountered in DRM reaction is the deactivation of the catalyst by coke formation, that is dependent of temperature [35]. Studies are showed that the use of supports with basic characteristics or modified with basic promoters (alkali and alkaline earths metal oxides) help in adsorption and activation of CO<sub>2</sub> species on the catalysts, suppressing the carbon formation through CO

disproportionation, making it an interesting strategy [36]. Shiraz, Rezaei and Meshkani (2016) showed that modification of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with K, Mg, Ca and Ba, reduced the coke formation when compared with unmodified catalyst [37]. In a recent publication, Zhang *et al.* (2018) evaluated the influence of MgO in the Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst [38]. The results showed that the catalyst modified presented a high reduction on the coke formation.

Within this context, titanate nanotubes (TNT), nanostructures synthesized from titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) using a simple low-cost hydrothermal method, [39] are potential catalysts for DRM. Classic titanate nanotubes present Na atoms (NaTNT), in their structure, or by acid wash process, are converted in its protonated form (HTNT). TNT have a large specific surface area and high concentration of acid sites (Brönsted and Lewis acids). Due high concentration of activity sites in TNT, they have been shown to be efficient catalysts in a variety of reactions, including PET glycolysis [40], biodiesel synthesis [41], acetylation of glycerol [42], among others. Besides that, some works, include a previous work of our group, showed that NaTNT are capable to adsorved and activate CO<sub>2</sub> molecule [43,44].

The present study aims to enrich debate in DRM area evaluating the interaction of different metals with TNTs as support and applying these catalysts to DRM reaction. In this context, some questions were guiding for this work, such as: How does the interaction between TNT with metals occur? What is the influence on the presence or not of sodium atoms in TNT nanostructure in relation to coke formation?

## **2. Methodology**

### **2.1. Materials**

Sodium hydroxide (Vetec, 99.0%), titanium dioxide (JB Química, TiO<sub>2</sub>, 98.0% anatase phase), zinc nitrate (Vetec, 99.0%), copper nitrate (Vetec, 99.0%), cobalt nitrate (Vetec, 98.0%), nickel nitrate (Vetec, 97.0%) and hydrochloric acid (Anidrol, 37.0%) were used as reactants, as received.

### **2.2. Catalysts syntheses**

Sodium titanate nanotubes (NaTNT) were prepared according to the method described in the literature [45,46]. In a typical synthesis reaction, 1.5 g (18.8 mmol) of TiO<sub>2</sub> powder was mixed with 120 mL of 10 mol.L<sup>-1</sup> NaOH solution under magnetic

stirring for 30 min. Next, the suspension was hydrothermally treated in a 100 mL Teflon-lined autoclave at 130 °C for 72 h. The white precipitate obtained was washed with distilled water until pH = 7, then centrifuged and dried at 80 °C for 6 h. The NaTNTs were modified by impregnation with the excess solvent. Aqueous solutions were prepared using salt containing 10% (w/w) of the metal of interest. Next, 1 g (3.3 mmol) of NaTNT was added to the metal-containing solutions under magnetic stirring for 24 h, at room temperature. The solid was dried at 80 °C for 12 h to obtain the nanostructures Zn-NaTNT, Cu-NaTNT, Co-NaTNT and Ni-NaTNT. Protonated titanate nanotubes (HTNT) were obtained from 1 g (3.3 mmol) of NaTNT mixed in an acid solution (HCl 0.5 mol.L<sup>-1</sup>) for 30 min, washed with distilled water, centrifuged and dried at 80 °C for 6 h. Ni-HTNT was obtained from HTNT and a nickel nitrate solution, using the same procedure described above (impregnation with excess solvent). All the catalysts were calcined in a tubular quartz reactor with synthetic air (50 mL/min) and a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup>, at 600 °C for 2 h, as described in the literature [47].

### 2.3. Dry reforming of methane tests

The catalytic tests were performed in a fixed-bed quartz reactor (½ in. diameter) heated in an electric oven, under atmospheric pressure. Quartz wool was used to support the catalyst bed and silicon carbide as diluent. Temperature was measured using a K-type thermocouple and gas flow rates were established with digital mass flow controllers (Sierra Instruments). The flow rate used in the tests was 100 mL.min<sup>-1</sup> at a CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> volume ratio of 1:1:8. System pressure was monitored using a manometer. Runs were carried out at temperatures between 500 – 700 °C (molar ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1). The products were analyzed by online gas chromatography (Varian 3600cx), with a packed column (Porapak Q), thermal conductivity detector, and N<sub>2</sub> as carrier gas.

Reaction runs were performed with approximately 100 mg of catalysts. For the nonreduced sample (NaTNT), the reactor was heated to the desired temperature at 10 °C.min<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub> flow. For reduced sample runs, the catalysts were activated *in situ* at 700 °C, under a mixture of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> (100 mL.min<sup>-1</sup>, volume ratio of 1:9, 10°C.min<sup>-1</sup>). Methane and carbon dioxide conversion were calculated according to Eq. (4) and (5), respectively. The H<sub>2</sub>/CO ratios were estimated using Eq. (6).

$$\text{CH}_4 \text{ conversion (\%)} = \frac{(\text{CH}_{4(\text{in})} - \text{CH}_{4(\text{out})})}{\text{CH}_{4(\text{in})}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{CO}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{(\text{CO}_{2(\text{in})} - \text{CO}_{2(\text{out})})}{\text{CO}_{2(\text{in})}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{H}_2/\text{CO ratio} = \frac{\text{H}_{2(\text{out})}}{\text{CO}_{(\text{out})}} \quad (6)$$

#### 2.4. Characterization of catalysts

All characterizations were performed using powdered calcined catalysts. Morphological analysis of the nanostructured catalysts was performed by field emission scanning electron microscopy (FESEM, FEI Inspect F50) in secondary electron beam and dispersive energy spectroscopy (EDS) mode. The samples were coated with a thin gold film using ion beam sputtering. Transmission electron microscopy (TEM, FEI Tecnai G2 T20) was also used for morphological analysis, with samples deposited on 300 mesh carbon film coated copper grids.

Temperature-programmed reduction (TPR) analyses were performed in a multipurpose system (SAMP3), at a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup> up to 850 °C, under a H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> mixture (1:9 volume ratio), with a total flow rate of 30 mL.min<sup>-1</sup>.

Thermogravimetric analyses (TGA) and temperature program oxidation (TPO) were conducted in an SDT Q600 device (TA Instruments) at a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup> from room temperature to 800 °C, under air flow.

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained for the fresh and spent catalysts using a BRUKER D2-Phaser diffractometer under Cu-Kα radiation, at 30 kV and 10 mA. The average crystallite size was determined using the Scherer equation, with a constant K of 0.9 [47].

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Catalyst properties

The XRD patterns for calcined catalysts are shown in Figure 1. The NaTNT nanostructure exhibits characteristic diffraction peaks for lamellar titanate structures at  $2\theta = 10^\circ, 24^\circ, 28^\circ, 48^\circ$  and  $62^\circ$  [42,43], while HTNT shows peaks at  $2\theta = 25.4^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.8^\circ, 55.1^\circ$  and  $69^\circ$ , similar to described in the literature and in agreement with anatase XRD patterns [44]. The Ni-NaTNT and Ni-HTNT samples presented a small peak at  $33^\circ$ , attributed to interaction between Ni and the support [48].

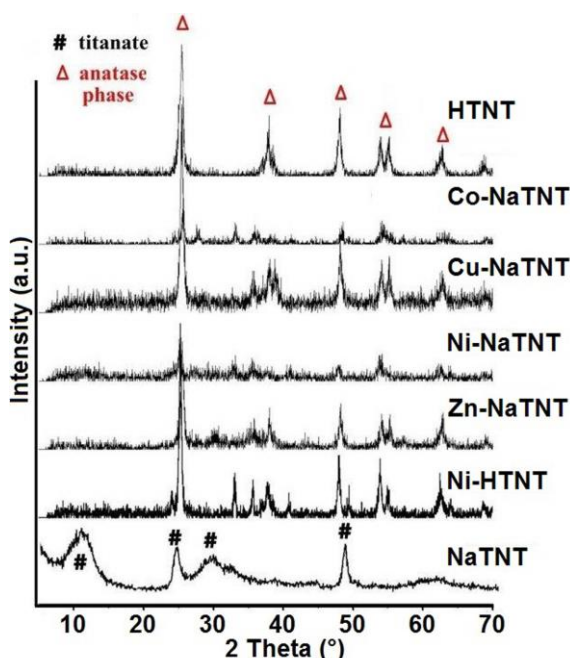


Figure 1. XRD results of calcined samples.

H<sub>2</sub>-TPR analyses were performed to investigate the reducibility of the calcined samples and interaction between different metal particles and the support. The results are presented in Figure 2. A peak was observed above 700 °C for the Co-NaTNT nanostructure, corresponding to two-stage of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduction (Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup>) with strong interaction with support, which is well described in the literature [47]. In the present study, this peak to high temperature indicating that cobalt showed a strong interaction with the NaTNT when compared to others supports, like alumina [49] and silica [50], that showed reduction peaks below 500 °C. On the other hand, Cu-NaTNT showed a single intense peak at low temperature



(maximum  $\approx 300$  °C), related to the reduction of CuO species that exhibit weak interaction with the support [51,52]. No reduction signal was observed for the Zn-NaTNT nanostructure, but an interesting behavior was noted for the Ni-NaTNT and Ni-HTNT catalysts. The first exhibited two peaks, one at 630 °C, corresponding to NiO<sub>x</sub> reduction ( $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$ ), showing strong interaction with the support (NaTNT), and another at 790 °C, which may be associated with the reduction of Ni<sup>2+</sup> on in the NaTNT structure or small crystals of NiO that are difficult to reduce. The first signal for Ni-HTNT is located at 450 °C and can be attributed to the reduction of NiO<sub>x</sub> species in a weaker interaction with the tubular structure. The second signal (600 °C) is associated with the reduction of small difficult-to-reduce NiO crystals [53–55].

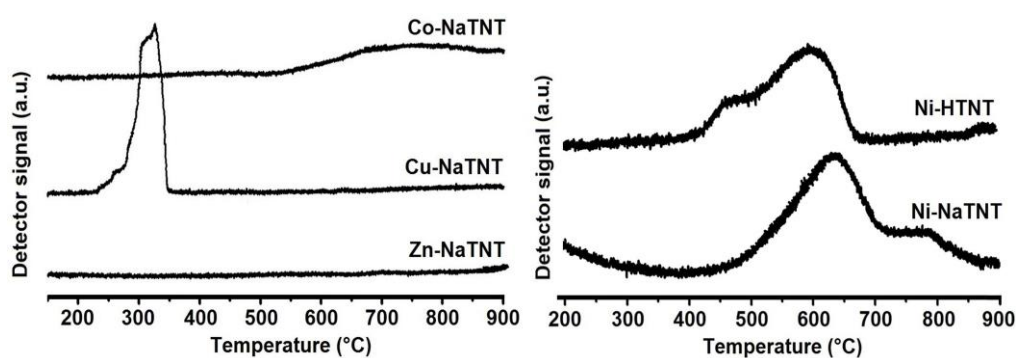


Figure 2. TPR results for different nanostructure catalysts.

This behavior can be better assessed by deconvolution the TPR profiles (Figure 3). Deconvolution of the TPR profiles for the Ni-NaTNT and Ni-HTNT samples showed three peaks corresponding to NiO reduction to Ni<sup>0</sup>, where the rise in temperature is related to greater interaction between NiO and support [55]. Rui *et al.* (2014) also reported strong interaction between NiO species and TiO<sub>2</sub> [56]. Figure 3 indicates that the reduction temperatures of the deconvoluted peaks were significantly lower for the Ni-HTNT sample than for Ni-NaTNT, indicating the higher interaction of the Ni particles with support in this last nanostructure.

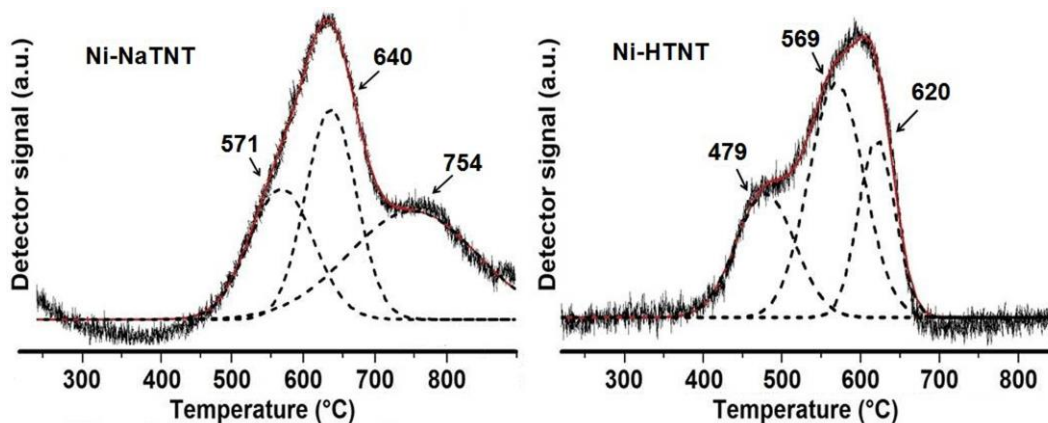


Figure 3. Deconvolution of TPR profiles: a) Ni-NaTNT, b) Ni-HTNT.

TEM images for Co-NaTNT and Zn-NaTNT demonstrated that metallic nanoparticles were not well dispersed in the NaTNT (Figure 4). This is due to the heterogeneous distribution of the nanoparticles, with areas containing nanotubes and others exhibiting nanoparticles. Nanoparticle distribution in the nanotube was more homogeneous for the Cu-NaTNT catalyst, showing better dispersion when compared to Co-NaTNT and Zn-NaTNT. EDS mapping obtained from SEM images (supplementary material S1) for Co (purple), Cu (red) and Zn (blue) showed signs of metal atoms in all the samples. The Ni-NaTNT and Ni-HTNT nanostructures exhibited a homogeneous nanoparticle distribution perfectly supported over the nanotubes (Figure 4).

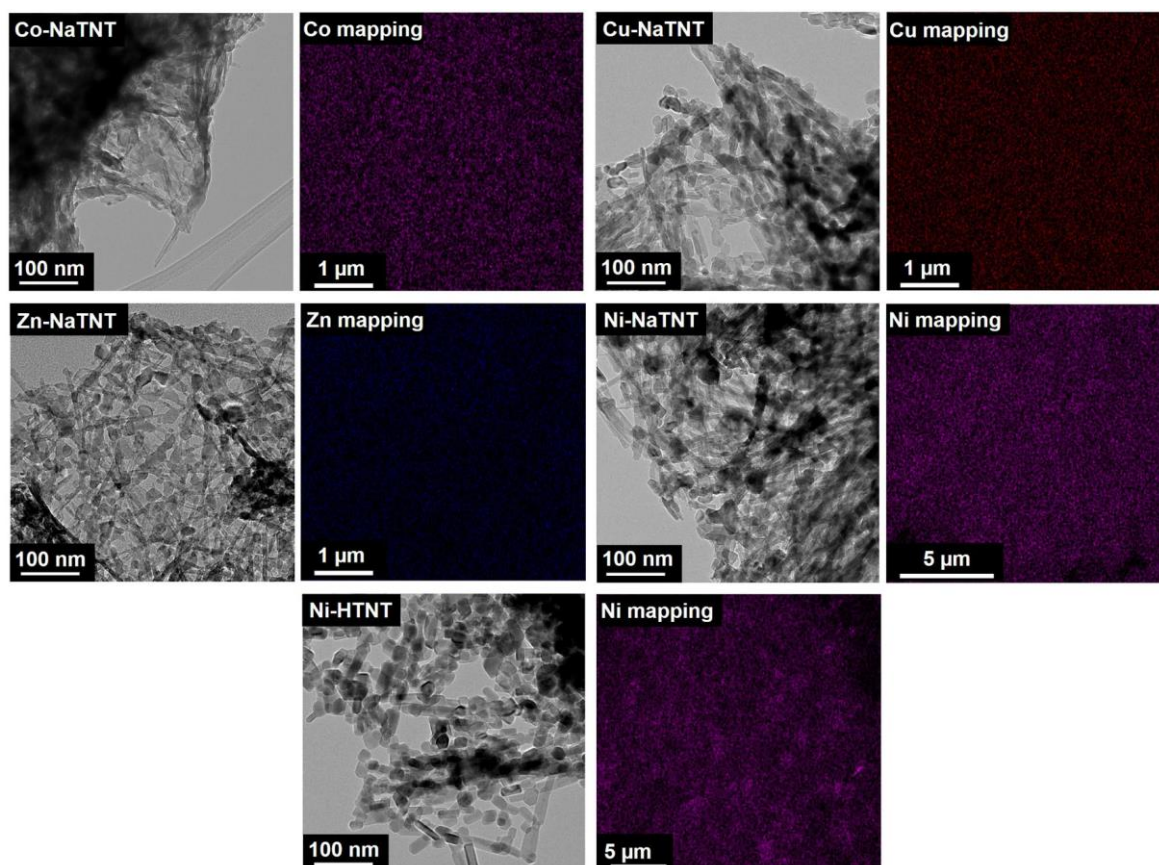


Figure 4. TEM images and EDS mapping of nanostructures.

These results present a contribution about the modification of titanate nanotubes with some low cost metals. Use of classic impregnation method to modify the support with Zn and Co generated a heterogeneous distribution of nanoparticles over the nanotubes. Modification with Cu nanoparticles although having homogeneous distribution, has a low reduction temperature, showing weak interaction with support. Ni nanoparticles were shown a homogeneous distribution and great interaction with support.

### 3.2. Catalytic activity in DRM reactions

Temperature is a too important parameter for this reaction and as such, the influence of this parameter in NaTNT and HTNT nanostructures were assessed first. NaTNT exhibited low activity, not exceeding 11% CO<sub>2</sub> conversion and 13% CH<sub>4</sub> conversion, whereas HTNT displayed negligible CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion rates. The Co-NaTNT, Cu-NaTNT and Zn-NaTNT catalysts showed very low activity (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion < 5%) (Figure 5). The low activity observed for the Co and Zn

catalysts can be attributed to the heterogeneity of nanoparticles dispersion over the support (Figure 4). The case of Cu-NaTNT, although the Cu particles are well distributed, this metal has a lower interaction with support, evidenced by TPR analyses. This easy reducibility can lead to the agglomeration of the metal particles, which can result in the low catalytic activity [27]. Ni-NaTNT was the best catalyst among the samples using NaTNT as support, exhibiting greater CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion with an increase in the reaction temperature (35% and 27% at 700 °C, respectively). For this catalyst, CO<sub>2</sub> conversion was slightly higher than CH<sub>4</sub> conversion due to the reverse water–gas shift reaction ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , RWGS) that occurs in DRM [58].

In light of these results, only Ni was used to modify the protonated titanate nanotubes (HTNT). Results obtained with Ni-HTNT were far higher than those observed with Ni-NaTNT nanostructure. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion were 47 and 41% at 600 °C, respectively, and reaching 70 and 74% of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion at 700 °C.

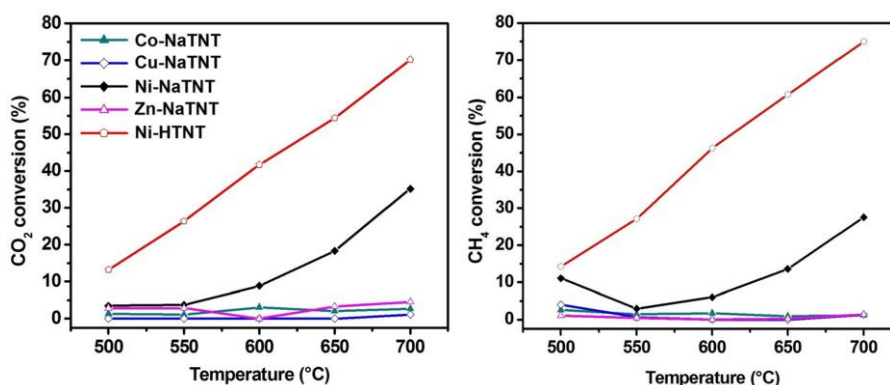


Figure 5. Influence of reaction temperature on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion during DRM reactions.

The deactivate of DRM catalysts due to the formation of coke, which blocks the active metal sites been widely reported in literature [59]. As such, the stability tests for Ni-NaTNT and Ni-HTNT were performed at 700 °C (Figure 6).

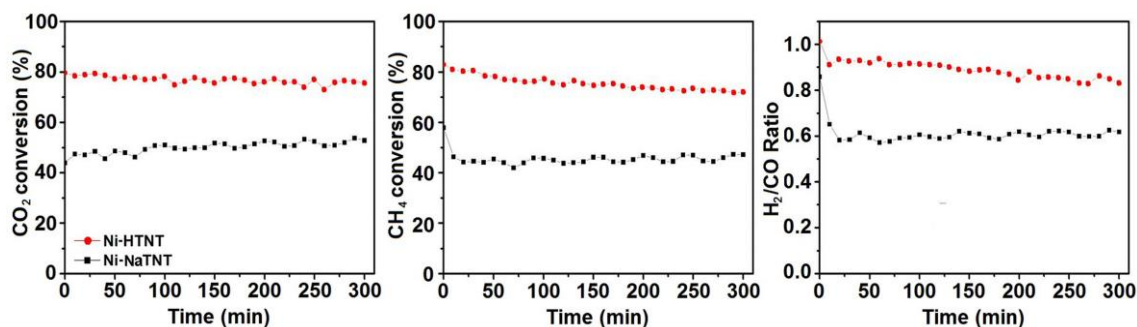


Figure 6. Stability of Ni-NaTNT and Ni-HTNT catalysts in DRM reaction at 700 °C.

Figure 6 shows that the catalysts remained stable after 5 h of reaction. The CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion results were 45% for Ni-NaTNT and 79% for Ni-HTNT. A slight decline (less than 5%) in conversion rates was observed for Ni-HTNT, although its activity was noticeably superior to that of the Ni-NaTNT sample. The H<sub>2</sub>/CO ratios for Ni-NaTNT and Ni-HTNT were approximately 0.6 and 0.8, respectively. These low values also suggest inhibition of the reverse water gas shift reaction (RWGS) [60].

### 3.3. Spent catalyst characterization and coke formation

Coke formation was initially assessed based on the XRD patterns of spent catalysts (Figure 7). The spent Ni-HTNT catalyst exhibited new diffraction peaks at  $2\theta = 27, 44.6$  and  $54^\circ$ , whereas Ni-NaTNT showed two small peaks at  $2\theta = 27.5$  and  $44^\circ$ . The diffraction peak at  $27^\circ$  was attributed to the carbon produced during DRM [38]. A comparison of the spent Ni-NaTNT and Ni-HTNT samples demonstrated that the more intense peak carbon diffraction peak for Ni-HTNT suggests greater carbon deposition. On the other hand, the carbon peak for Ni-NaTNT was small, indicating that this sample showed high resistance to carbon formation, which can be attributed to the presence of Na<sup>+</sup> in the support nanostructure.

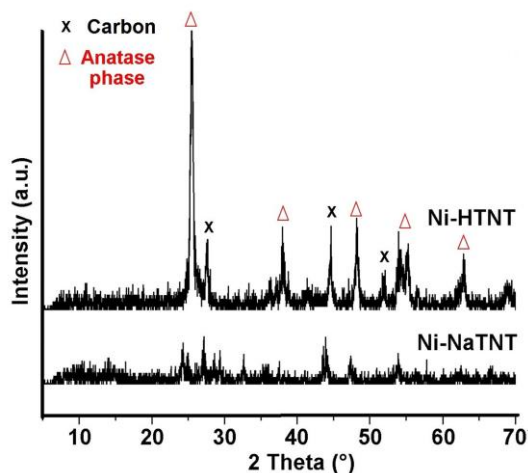


Figure 7. XRD results of the spent Ni-NaTNT and Ni-HTNT catalysts.

TPO analysis of spent catalysts was also used to evaluate the amount of carbon produced in DMR. According to Figure 8a, Ni-NaTNT exhibited only a small weight increase between 300 and 400 °C, corresponding to the oxidation of nickel particles supported on the spent catalysts [61]. However, weight loss ( $\approx 21\%$ ) was also observed for Ni-HTNT between 500 and 650 °C, due to the oxidation of carbon deposited on the catalyst. The TPO results for both catalysts indicated oxidation at lower temperatures ( $< 400$  °C), corresponding to the amorphous carbon phase (Figure 8b). Considering the low weight variation in this range, the amount of amorphous carbon was small and similar for both samples. Additionally, an intense peak was observed at 580 °C for Ni-HTNT, attributed to filamentous carbon or carbon nanotube oxidation [62]. The TPO results corroborate the findings of XRD, demonstrating low carbon deposition in Ni-NaTNT nanostructures and that using NaTNT as support may suppress carbon formation on the Ni surface.

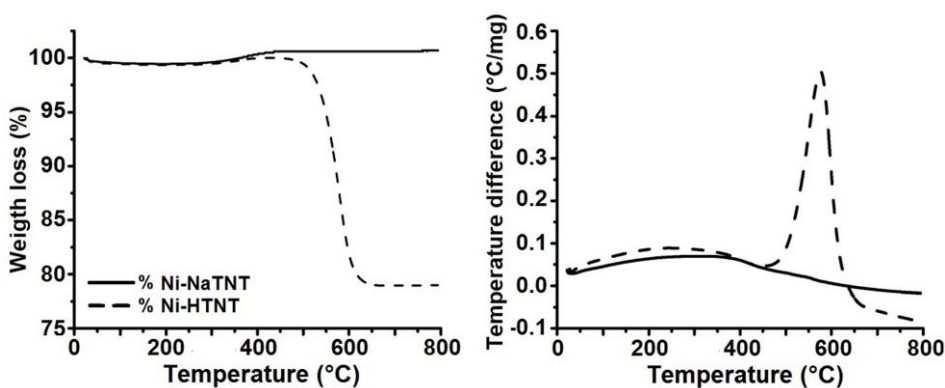


Figure 8. (a) TG and (b) TPO results for Ni-NaTNT and Ni-HTNT catalysts.

The SEM and TEM images of the spent catalysts are shown in Figure 9. Three types of carbons are commonly reported in the literature, *i.e.*: (i) amorphous carbon, (ii) graphitic carbon and (iii) carbon nanotubes [47]. As shown in the TPO and XRD analyses, the Ni-NaTNT nanostructure (Figure 7 and 8) does not favor carbon deposition in the form of carbon filaments, but rather a low level of amorphous carbon. The morphology of spent catalysts after 300 min of reaction showed nanoparticles homogeneously dispersed on the nanotubes and covered by amorphous carbon (Figure 9 c-d). Figure 9d shows small dark spots on the catalysts associated with the sintering of Ni nanoparticles at high temperatures, similar to behavior described in literature [59]. The SEM and TEM images of Ni-HTNT are presented in Figure 9 (e-h), indicating the presence of carbon filaments (Figure 9h) around the Ni nanoparticles formed by multiple walls.

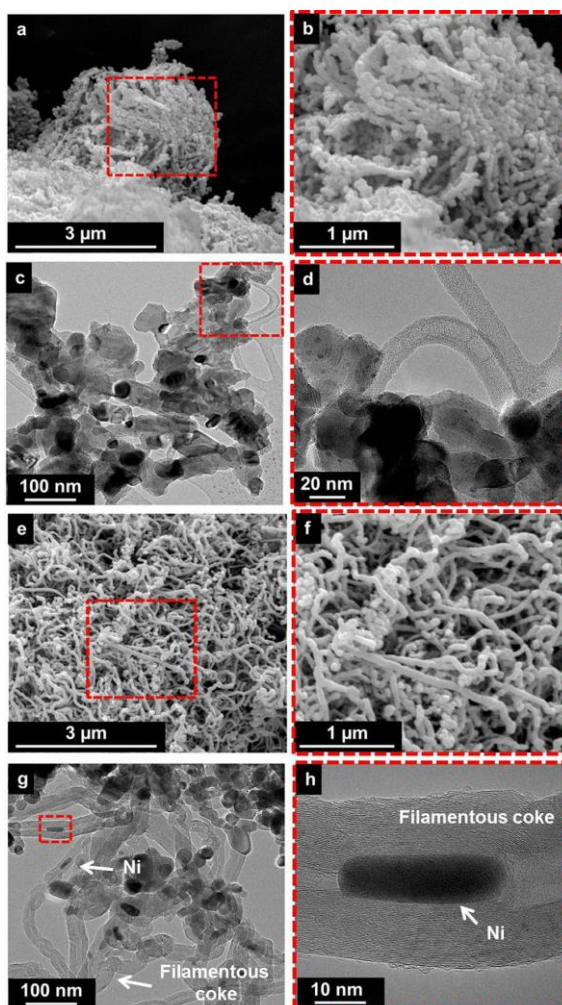


Figure 9. SEM and TEM images of spent catalysts: Ni-NaTNT (a-d) and Ni-HTNT (e-h).

The presence of  $\text{Na}^+$  in the nanostructure of Ni-NaTNT confers coking resistance properties, evident in the low carbon content observed in TPO analyses. Dry methane reforming involves  $\text{CH}_4$  decomposition followed by carbon species oxidation. The DRM mechanism requires metal-supported catalysts capable of catalyzing  $\text{CH}_4$  adsorption and decomposition and hindering or removing carbon species. In a recent study, Dama *et al.* (2018) found that the presence of alkaline earth metals such as calcium (Ca) in the bimetallic catalyst  $\text{MZr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  resulted in high coking resistance [63]. This effect is similar to that obtained by the presence of Na in the support.

#### 3.4. Proposed schematic mechanism for Ni-NaTNT and Ni-HTNT

A schematic diagram of the catalytic system was proposed (Figure 10) based on the results obtained in this study. The first step corresponds to  $\text{CH}_4$  activation and dissociation on the surface of Ni nanoparticles to form  $\text{CH}_x$  and H species. These species when combined, leave the surface as  $\text{H}_2$  [63,64]. The TNTs exhibit good interaction and  $\text{CO}_2$  activation capacity [43,44,65]. As such, the second step corresponds to  $\text{CO}_2$  adsorption and decomposition on the TNT surface to form CO species. The Ni-HTNT catalyst showed carbon formation. The filamentous carbon results from the diffusion/elimination pathway, which separates the Ni nanoparticles from the support. This occurs because the growth of carbon nanotubes around the nanoparticles toward the exterior of the catalyst causes Ni nanoparticles to separate from the support, as shown in Figure 9 g-h. However, some Ni nanoparticles remain active for the reaction.



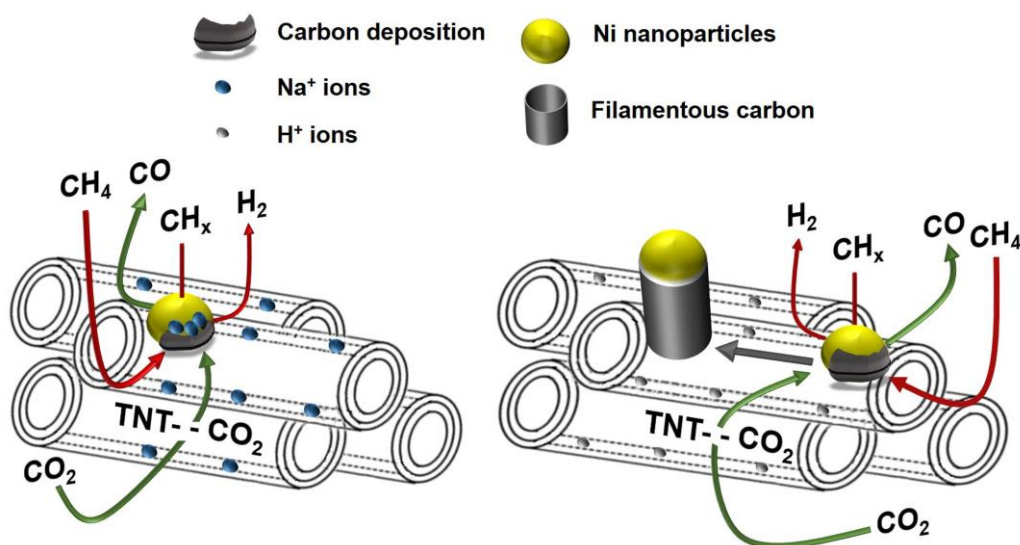


Figure 10. Schematic diagram of the DRM catalyzed by Ni-NaTNT (left) and Ni-HTNT (right).

The Ni-NaTNT nanostructure displayed good coking resistance, without the presence filamentous carbon. This effect can be explained by the presence of Na<sup>+</sup> ions in the nanostructure, which can migrate from the support to nickel particles, inhibiting coke formation. By contrast, the interaction of Na<sup>+</sup> and Ni nanoparticles may reduce the active sites, thereby lowering conversion values [66,67].

#### 4. Conclusion

In this study, sodium and protonated titanate nanotubes (NaTNT and HTNT, respectively) were synthesized and modified. First, NaTNT was used as support for Co, Cu, Zn and Ni metals. TEM analyses showed poor distribution for Co and Zn, whereas Cu exhibited poor interaction with the support, despite being well distributed. Ni was the most promising metal in NaTNT modification and was therefore chosen to modify HTNT. TEM analyses indicated good distribution of metals and TPR results demonstrated high interaction between Ni and titanate nanotubes. Ni-NaTNT and Ni-HTNT catalysts proved to be highly efficient in DRM. The presence of sodium in Ni-NaTNT decreased the activity of the catalyst, but provided resistance to coke formation.

## Acknowledgments

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. The authors would like to thank the National Research Council (CNPq) and the Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS) and the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) for technical support, and the Central Laboratory of Microscopy and Microanalysis (LabCEMM/PUCRS) for the morphological analyses.

## References

- [1] Zoundi Z. CO<sub>2</sub> emissions, renewable energy and the Environmental Kuznets Curve, a panel cointegration approach. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;72:1067–75. doi:10.1016/j.rser.2016.10.018.
- [2] NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration. <https://www.noaa.gov/>, 2018 (accessed 05 august 2018).
- [3] EPA, United States Environmental Protection Agency. <https://nepis.epa.gov>, 2012 (accessed 10 september 2018).
- [4] Hoehne CG, Chester M V. Greenhouse gas and air quality effects of auto first-last mile use with transit. *Transp Res Part D Transp Environ* 2017;53:306–20. doi:10.1016/j.trd.2017.04.030.
- [5] COP23, 23rd Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change. Bonn - Alemanha. <https://unfccc.int/prior-your-arrival-z> (accessed 15 august 2018).
- [6] Yu CH, Huang SK, Qin P, Chen X. Local residents' risk perceptions in response to shale gas exploitation: Evidence from China. *Energy Policy* 2018;113:123–34. doi:10.1016/j.enpol.2017.10.004.
- [7] Bădileanu M, Bulearcă MFR, Russu C, Muscalu M-S, Neagu C, Bozga R, et al. Shale Gas Exploitation– Economic Effects and Risks. *Procedia Econ Financ* 2015;22:95–104. doi:10.1016/S2212-5671(15)00231-2.

- [8] Cui G, Liu J, Wei M, Feng X, Elsworth D. Evolution of permeability during the process of shale gas extraction. *J Nat Gas Sci Eng* 2018;49:94–109. doi:10.1016/j.jngse.2017.10.018.
- [9] IPCC. IPCC. (2014). *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press. 2014.
- [10] Aquino AS, Bernard FL, Vieira MO, Borges J V., Rojas MF, Vecchia FD, et al. A new approach to CO<sub>2</sub> capture and conversion using imidazolium based-ionic liquids as sorbent and catalyst. *J Braz Chem Soc* 2014;25:2251–7. doi:10.5935/0103-5053.20140176.
- [11] Cuéllar-Franca RM, Azapagic A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *J CO<sub>2</sub> Util* 2015;9:82–102. doi:10.1016/j.jcou.2014.12.001.
- [12] Aquino AS, Bernard FL, Borges J V., Mafra L, Vecchia FD, Vieira MO, et al. Rationalizing the role of the anion in CO<sub>2</sub> capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica. *RSC Adv* 2015;5:64220–7. doi:10.1039/C5RA07561K.
- [13] Vieira MO, Aquino AS, Schütz MK, Vecchia FD, Ligabue R, Seferin M, et al. Chemical Conversion of CO<sub>2</sub>: Evaluation of Different Ionic Liquids as Catalysts in Dimethyl Carbonate Synthesis. *Energy Procedia* 2017;114:7141–9. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1876.
- [14] Vieira MO, Monteiro WF, Neto BS, Ligabue R, Chaban VV, Einloft S. Surface Active Ionic Liquids as Catalyst for CO<sub>2</sub> Conversion to Propylene Carbonate. *Catal Letters* 2018;148. doi:10.1007/s10562-017-2212-4.
- [15] Abdullah B, Abd Ghani NA, Vo DVN. Recent advances in dry reforming of

- methane over Ni-based catalysts. *J Clean Prod* 2017;162:170–85. doi:10.1016/j.jclepro.2017.05.176.
- [16] Fan J, Zhu L, Jiang P, Li L, Liu H. Comparative exergy analysis of chemical looping combustion thermally coupled and conventional steam methane reforming for hydrogen production. *J Clean Prod* 2016;131:247–58. doi:10.1016/j.jclepro.2016.05.040.
- [17] Carvalho LS, Martins AR, Reyes P, Oportus M, Albonoz A, Vicentini V, et al. Preparation and characterization of Ru/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane steam reforming. *Catal Today* 2009;142:52–60. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.010.
- [18] Djinović P, Osojnik črnivec IG, Erjavec B, Pintar A. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. *Appl Catal B Environ* 2012;125:259–70. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.049.
- [19] Asencios YJO, Assaf EM. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of nickel content. *Fuel Process Technol* 2013;106:247–52. doi:10.1016/j.fuproc.2012.08.004.
- [20] Aramouni NAK, Touma JG, Tarboush BA, Zeaiter J, Ahmad MN. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:2570–85. doi:10.1016/j.rser.2017.09.076.
- [21] Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Servili S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy* 2008;33:554–70. doi:10.1016/j.energy.2007.10.018.
- [22] Bahari MB, Phuc NHH, Abdullah B, Alenazey F, Vo DVN. Ethanol dry reforming for syngas production over Ce-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J Environ Chem Eng* 2016;4:4830–8. doi:10.1016/j.jece.2016.01.038.
- [23] Jeong MG, Kim SY, Kim DH, Han SW, Kim IH, Lee M, et al. High-performing

- and durable MgO/Ni catalysts via atomic layer deposition for CO<sub>2</sub> reforming of methane (CRM). *Appl Catal A Gen* 2016;515:45–50. doi:10.1016/j.apcata.2016.01.032.
- [24] Wang M, Zhao T, Dong X, Li M, Wang H. Effects of Ce substitution at the A-site of LaNi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> perovskite on the enhanced catalytic activity for dry reforming of methane. *Appl Catal B Environ* 2018;224:214–21. doi:10.1016/j.apcatb.2017.10.022.
- [25] Rahbar Shamskar F, Meshkani F, Rezaei M. Preparation and characterization of ultrasound-assisted co-precipitated nanocrystalline La-, Ce-, Zr -promoted Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dry reforming reaction. *J CO<sub>2</sub> Util* 2017;22:124–34. doi:10.1016/j.jcou.2017.09.014.
- [26] Moral A, Reyero I, Alfaro C, Bimbela F, Gandía LM. Syngas production by means of biogas catalytic partial oxidation and dry reforming using Rh-based catalysts. *Catal Today* 2018;299:280–8. doi:10.1016/j.cattod.2017.03.049.
- [27] Sutthiumporn K, Maneerung T, Kathiraser Y, Kawi S. CO<sub>2</sub>dry-reforming of methane over La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> perovskite (M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe): Roles of lattice oxygen on C-H activation and carbon suppression. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:11195–207. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.059.
- [28] Song K, Lu M, Xu S, Chen C, Zhan Y, Li D, et al. Effect of alloy composition on catalytic performance and coke-resistance property of Ni-Cu/Mg(Al)O catalysts for dry reforming of methane. *Appl Catal B Environ* 2018;239:324–33. doi:10.1016/j.apcatb.2018.08.023.
- [29] Mirzaei F, Rezaei M, Meshkani F, Fattah Z. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over Co-MgO mixed oxide nanocatalysts. *J Ind Eng Chem* 2015;21:662–7. doi:10.1016/j.jiec.2014.03.034.
- [30] Moradi GR, Rahmanzadeh M, Khosravian F. The effects of partial substitution of Ni by Zn in LaNiO<sub>3</sub> perovskite catalyst for methane dry reforming. *J CO<sub>2</sub> Util*

- 2014;6:7–11. doi:10.1016/j.jcou.2014.02.001.
- [31] Park JH, Yeo S, Kang TJ, Shin HR, Heo I, Chang TS. Effect of Zn promoter on catalytic activity and stability of Co/ZrO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of CH<sub>4</sub>. *J CO<sub>2</sub> Util* 2018;23:10–9. doi:10.1016/j.jcou.2017.11.002.
- [32] Phan TS, Sane AR, Rêgo de Vasconcelos B, Nzihou A, Sharrock P, Grouset D, et al. Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane. *Appl Catal B Environ* 2018;224:310–21. doi:10.1016/j.apcatb.2017.10.063.
- [33] Daoura O, Kaydouh MN, El-Hassan N, Massiani P, Launay F, Boutros M. Mesocellular silica foam-based Ni catalysts for dry reforming of CH<sub>4</sub> (by CO<sub>2</sub>). *J CO<sub>2</sub> Util* 2018;24:112–9. doi:10.1016/j.jcou.2017.12.010.
- [34] Zhang X, Zhang L, Peng H, You X, Peng C, Xu X, et al. Nickel nanoparticles embedded in mesopores of AISBA-15 with a perfect peasecod-like structure: A catalyst with superior sintering resistance and hydrothermal stability for methane dry reforming. *Appl Catal B Environ* 2018;224:488–99. doi:10.1016/j.apcatb.2017.11.001.
- [35] Jang WJ, Jeong DW, Shim JO, Kim HM, Roh HS, Son IH, et al. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. *Appl Energy* 2016;173:80–91. doi:10.1016/j.apenergy.2016.04.006.
- [36] Kawi S, Kathiraser Y, Ni J, Oemar U, Li Z, Saw ET. Progress in Synthesis of Highly Active and Stable Nickel-Based Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane. *ChemSusChem* 2015;8:3556–75. doi:10.1002/cssc.201500390.
- [37] Shiraz MHA, Rezaei M, Meshkani F. The effect of promoters on the CO<sub>2</sub> reforming activity and coke formation of nanocrystalline Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by microemulsion method. *Korean J Chem Eng* 2016;33:3359–66. doi:10.1007/s11814-016-0203-6.

- [38] Zhang Q, Feng X, Liu J, Zhao L, Song X, Zhang P, et al. Hollow hierarchical Ni/MgO-SiO<sub>2</sub> catalyst with high activity, thermal stability and coking resistance for catalytic dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:11056–68. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.010.
- [39] Erjavec B, Kaplan R, Pintar A. Effects of heat and peroxide treatment on photocatalytic activity of titanate nanotubes. *Catal Today* 2015;241:15–24. doi:10.1016/j.cattod.2014.04.005.
- [40] Lima GR, Monteiro WF, Ligabue R, Santana RMC. Titanate Nanotubes as New Nanostructured Catalyst for Depolymerization of PET by Glycolysis Reaction. *Mater Res* 2017;In press:588–95. doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-0645.
- [41] Hernández-Hipólito P, García-Castillejos M, Martínez-Klimova E, Juárez-Flores N, Gómez-Cortés A, Klimova ET. Biodiesel Production with Nanotubular Sodium Titanate as a Catalyst. *Catal Today* 2014;220–222:4–11. doi:10.1557/adv.2015.52.
- [42] de Carvalho DC, Oliveira AC, Ferreira OP, Filho JM, Tehuacanero-Cuapa S, Oliveira AC. Titanate nanotubes as acid catalysts for acetalization of glycerol with acetone: Influence of the synthesis time and the role of structure on the catalytic performance. *Chem Eng J* 2017;313:1454–67. doi:10.1016/j.cej.2016.11.047.
- [43] Monteiro WF, Vieira MO, Aquino AS, de Souza MO, de Lima J, Einloft S, et al. CO<sub>2</sub> conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires. *Appl Catal A Gen* 2017;544:46–54. doi:10.1016/j.apcata.2017.07.011.
- [44] Chen A, Zhao T, Gao H, Chen L, Chen J, Yu Y. Titanate nanotube-promoted chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonate: a combined experimental and computational study. *Catal Sci Technol* 2016;6:780–90. doi:10.1039/C5CY01024A.

- [45] Monteiro WF, dos Santos CAB, Einloft S, Oberson M, Carone CLP, Ligabue RA. Preparation of Modified Titanate Nanotubes and Its Application in Polyurethane Nanocomposites. *Macromol Symp* 2016;368:93–7. doi:10.1002/masy.201500146.
- [46] Monteiro WF, Santos CAB, Hoffmann MS, Carone CLP, Einloft SMO, Souza MO De, et al. Modified Titanate Nanotubes for the Production of Novel Aliphatic Polyurethane Nanocomposites. *Polym Compos* 2018:1–9. doi:10.1002/pc.25038.
- [47] Calgaro CO, Perez-Lopez OW. Decomposition of methane over  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0-2$ ) coprecipitated catalysts: The role of Co phases in the activity and stability. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:29756–72. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.082.
- [48] Pegios N, Bliznuk V, Theofanidis S., Galvita V., Marin G., Palkovits R, et al. Ni nanoparticles and the Kirkendall effect in dry reforming of methane. *Appl Surf Sci* 2018. doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.229.
- [49] Wang HY, Ruckenstein E. Conversions of methane to synthesis gas over  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  by  $\text{CO}_2$  and / or  $\text{O}_2$  2001;75:13–8.
- [50] Li H, Li J, Ni H, Song D. Studies on cobalt catalyst supported on silica with different pore size for Fischer-Tropsch synthesis. *Catal Letters* 2006;110:71–6. doi:10.1007/s10562-006-0086-y.
- [51] Nataj SMM, Alavi SM, Mazloom G. Modeling and optimization of methane dry reforming over  $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst using Box-Behnken design. *J Energy Chem* 2017;0:1–14. doi:10.1016/j.jechem.2017.10.002.
- [52] Tahay P, Khani Y, Jabari M, Bahadoran F, Safari N. Highly porous monolith/ $\text{TiO}_2$ supported Cu, Cu-Ni, Ru, and Pt catalysts in methanol steam reforming process for  $\text{H}_2$  generation. *Appl Catal A Gen* 2018;554:44–53. doi:10.1016/j.apcata.2018.01.022.



- [53] Benrabaa R, Barama A, Boukhrouf H, Guerrero-Caballero J, Rubbens A, Bordes-Richard E, et al. Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:12989–96. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.030.
- [54] Gurav HR, Dama S, Samuel V, Chilukuri S. Influence of preparation method on activity and stability of Ni catalysts supported on Gd doped ceria in dry reforming of methane. *J CO<sub>2</sub> Util* 2017;20:357–67. doi:10.1016/j.jcou.2017.06.014.
- [55] Berndt FM, Perez-Lopez OW. Catalytic decomposition of methane over  $\text{Ni/SiO}_2$ : influence of Cu addition. *React Kinet Mech Catal* 2017;120:181–93. doi:10.1007/s11144-016-1096-4.
- [56] Rui Z, Feng D, Chen H, Ji H. Anodic  $\text{TiO}_2$  nanotube array supported nickel e noble metal bimetallic catalysts for activation of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  to syngas. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:16252–61. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.150.
- [57] Sokolov S, Radnik J, Schneider M, Rodemerck U. Low-temperature  $\text{CO}_2$  reforming of methane over Ni supported on ZnAl mixed metal oxides. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:9831–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.013.
- [58] Park JH, Yeo S, Kang TJ, Heo I, Lee KY, Chang TS. Enhanced stability of Co catalysts supported on phosphorus-modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for dry reforming of  $\text{CH}_4$ . *Fuel* 2018;212:77–87. doi:10.1016/j.fuel.2017.09.090.
- [59] Zhang Q, Zhang T, Shi Y, Zhao B, Wang M, Liu Q, et al. A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane. *J CO<sub>2</sub> Util* 2017;17:10–9. doi:10.1016/j.jcou.2016.11.002.
- [60] Izquierdo-Colorado A, Dębek R, Da Costa P, Gálvez ME. Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas. *Int J Hydrogen Energy* 2018:1–9.

doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.237.

- [61] Li X, Li D, Tian H, Zeng L, Zhao ZJ, Gong J. Dry reforming of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles. *Appl Catal B Environ* 2017;202:683–94. doi:10.1016/j.apcatb.2016.09.071.
- [62] Zardin L, Perez-Lopez OW. Hydrogen production by methane decomposition over Co-Al mixed oxides derived from hydrotalcites: Effect of the catalyst activation with H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:7895–907. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.153.
- [63] Dama S, Ghodke SR, Bobade R, Gurav HR, Chilukuri S. Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane. *Appl Catal B Environ* 2018;224:146–58. doi:10.1016/j.apcatb.2017.10.048.
- [64] Du X, Zhang D, Shi L, Gao R, Zhang J. Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO<sub>2</sub> Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane. *J Phys Chem C* 2012;116:10009–16. doi:10.1021/jp300543r.
- [65] Ntho TA, Anderson JA, Scurrrell MS. CO oxidation over titanate nanotube supported Au: Deactivation due to bicarbonate. *J Catal* 2009;261:94–100. doi:10.1016/j.jcat.2008.11.009.
- [66] Castro Luna AE, Iriarte ME. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl Catal A Gen* 2008;343:10–5. doi:10.1016/j.apcata.2007.11.041.
- [67] Snoeck J-W, Froment GF, Fowles M. Steam/CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. Carbon Formation and Gasification on Catalysts with Various Potassium Contents. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:3548–56. doi:10.1021/ie010665p.

### 5.5. Influência da morfologia na interação metal - suporte

A partir dos resultados descritos no artigo “*Syngas production by dry reforming of methane using sodium and protonated titanate nanotubes catalysts*” apresentados no item 5.4 e considerando os resultados apresentados na primeira parte de resultados desta tese (item 5.2) onde diferentes estruturas foram obtidas variando a temperatura de calcinação dos NaTNT, outras perguntas norteadoras surgiram: Qual a influência da morfologia na interação metal – suporte? Existe diferença desta interação se utilizarmos um método de incorporação *in situ*?

Com isto, foram incorporadas às nanoestruturas NaTNT500 e NaTNT700 o metal Ni (gerando as amostras Ni-NaTNT500 e Ni-NaTNT700, respectivamente) e, além disso, foi realizada a síntese *in situ* da nanoestrutura Ni-NaTNT (gerando a nanoestrutura Ni-NaTNT *in situ*). Inicialmente foram realizadas análises por MEV focando no mapeamento por EDS para avaliar a dispersão do metal sobre o suporte (Figura 5.16). As nanoestruturas Ni-NaTNT *in situ* e NaTNT700 apresentam uma dispersão homogênea do metal sobre todo o suporte. A nanoestrutura NaTNT500 embora apresente o metal Ni disperso sobre o suporte (Figura 5.16d) mostra uma diferença, sendo perceptível áreas contendo sinal referente aos átomos de Ti e O, demonstrando que o suporte não está completamente recoberto pelo metal.

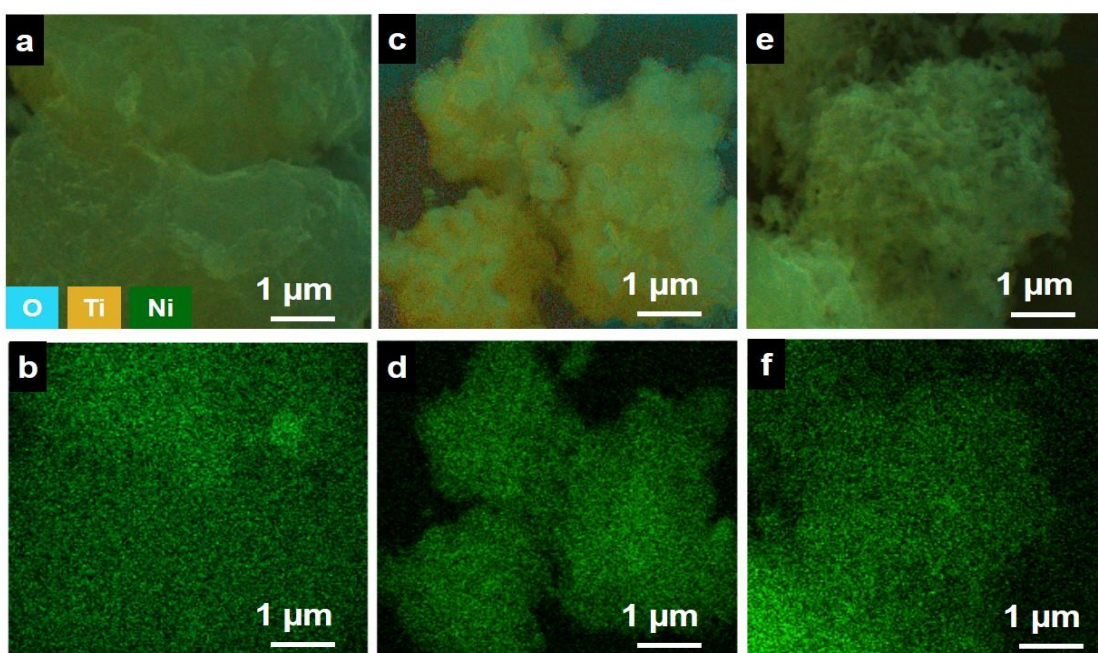


Figura 5.16. Mapeamento por EDS e distribuição do elemento Ni, respectivamente, para (a,b) Ni-NaTNT *in situ*, (c,d) Ni-NaTNT500 e (e,f) Ni-NaTNT700.

Também foram realizadas análises por MET destas nanoestruturas afim de avaliar a morfologia e diâmetros. A nanoestrutura Ni-NaTNT *in situ* (Figura 5.17 a,b) mantém a morfologia tubular similar ao gerado pelo processo hidrotérmico tradicional utilizado para a síntese dos NaTNT. No entanto, observa-se uma camada recobrendo os nanotubos. Estas nanoestruturas apresentam um diâmetro externo de  $10,7 \pm 0,7$  nm, superior ao diâmetro dos NaTNT ( $8,5 \pm 0,5$  nm). A nanoestrutura Ni-NaTNT500 (Figura 5.17c,d) apresenta uma morfologia tubular, porém com pontos de maior densidade sobre a superfície, correspondendo ao metal depositado. Esta nanoestrutura possui um diâmetro de  $9,8 \pm 0,5$  nm, valor similar a nanoestrutura NaTNT500 ( $11,0 \pm 2$  nm). A maior diferença em relação aos tamanhos é observada para a nanoestrutura Ni-NaTNT700, com largura de  $60 \pm 15$  nm, aproximadamente 64% superior a nanoestrutura NaTNT700 ( $38,3 \pm 0,3$  nm). Este resultado indica que o método de incorporação formou nanobastões com uma heterogeneidade, observada pelo desvio padrão das medidas.

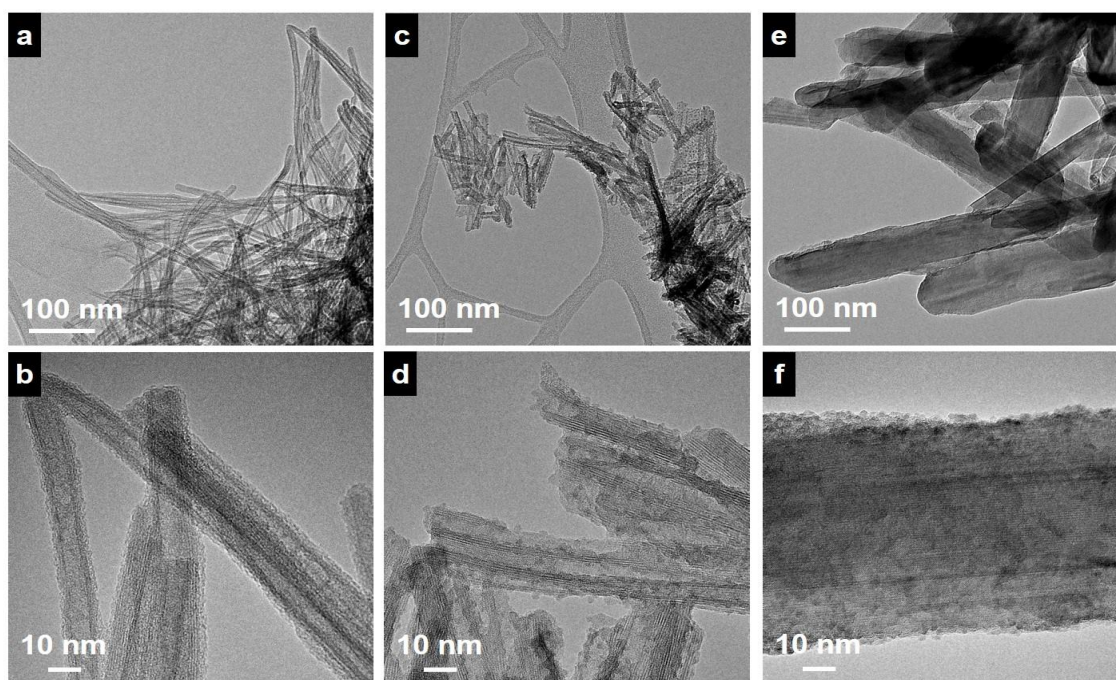


Figura 5.17. Análises por MET para (a,b) Ni-NaTNT *in situ*, (c,d) Ni-NaTNT500 e (e,f) Ni-NaTNT700.

A interação metal – suporte foi avaliada por análises de TPR (Figura 5.18). Todas as nanoestruturas apresentaram forte interação entre o metal Ni e o suporte, tendo sua redução referente a espécies  $\text{NiO}_x$  ( $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$ ) (Gurav *et al.*, 2017). Estes deslocamentos em relação ao pico principal de redução, comparando entre si as

nanoestruturas Ni-NaTNT500 e Ni-NaTNT700, bem como a comparação entre as nanoestruturas Ni-NaTNT e Ni-NaTNT *in situ* podem estar relacionados a diferentes tamanhos de cristalitos de NiO. Cristais maiores dificultam a difusão do H<sub>2</sub>, gerando este deslocamento (Gurav et al., 2017). A nanoestrutura obtida pelo método *in situ* (Ni-NaTNT *in situ*) tem um pico de redução localizado em 575 °C, sendo inferior quando comparado a nanoestrutura Ni-NaTNT. A utilização do suporte NaTNT700 apresentou a menor interação, tendo dois picos de redução. O primeiro e mais significativo localizado em 512 °C e o segundo, de baixa intensidade em 615 °C. A nanoestrutura Ni-NaTNT500 apresenta um resultado inverso ao Ni-NaTNT700, tendo o pico intenso localizado em 610 °C e um ombro de menor intensidade em 507 °C.

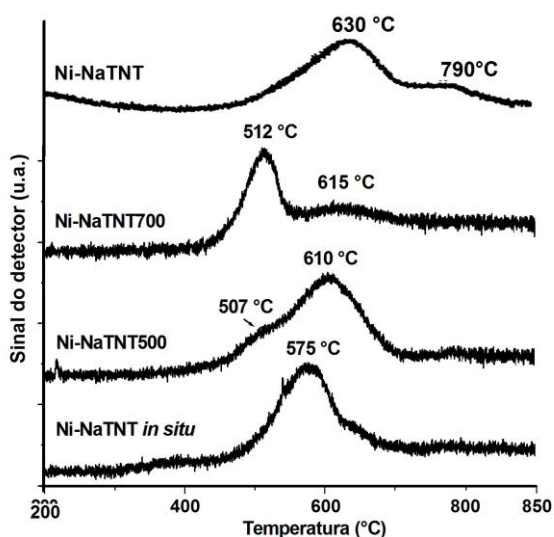


Figura 5.18. Resultados de TPR obtidos para as diferentes nanoestruturas modificadas com o metal Ni.

Os resultados utilizando como catalisador a nanoestrutura Ni-NaTNT500 (Figura 5.19) nas reações de DRM são promissores. O estudo da nanoestrutura Ni-NaTNT como catalisador mostraram que o melhor resultado foi obtido em uma temperatura de 700 °C (valores de 35% e 27%, para conversão de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente). Esta nanoestrutura se mostrou interessante, pois apresentou resistência a deposição de carbono, um dos principais problemas relacionados as reações de DRM, o que leva a desativação dos catalisadores (Liu *et al.*, 2018). O catalisador Ni-NaTNT obtido por processo *in situ* não e mostrou ativo para esta reação. A utilização da nanoestrutura NaTNT500 como suporte promoveu um

aumento nestas conversões. A utilização da nanoestrutura NaTNT500 como suporte promoveu um aumento nas conversões, quando comparada a nanoestrutura Ni-NaTNT. Utilizando uma temperatura de 500 °C são alcançadas conversão de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> de 33 e 32%, respectivamente, chegando aos valores de 70 e 60% (CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente) à 700 °C. A utilização da nanoestrutura NaTNT700 como suporte gerou resultados ainda mais promissores, obtendo conversões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> de 85 e 70%, respectivamente. Estes resultados são superiores a trabalhos publicados recentemente utilizando catalisadores baseados em perovskita, apresentando conversões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ≈ 60% (Touahra *et al.*, 2019) ou Ni suportados em KIT-6, com conversões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ≈ 55% (Swirk *et al.*, 2019).

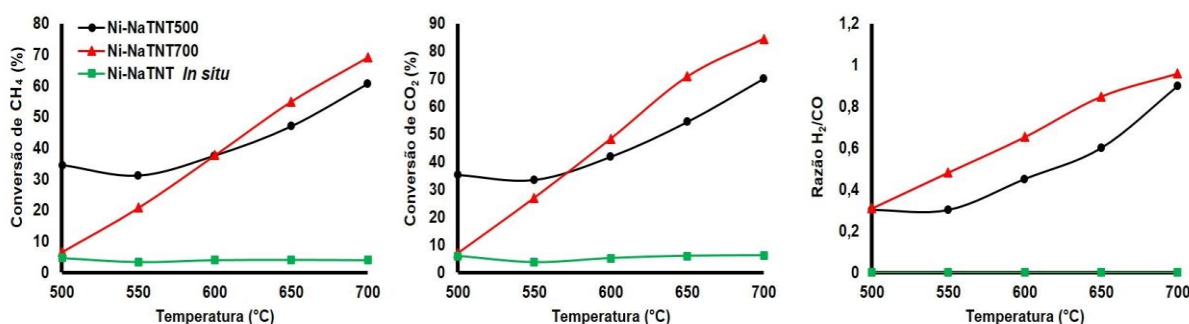


Figura 5.19. Resultados preliminares para reação de DRM e utilizando as nanoestruturas Ni-NaTNT *in situ*, Ni-NaTNT500 e Ni-NaTNT700 como catalisadores.

Os valores em relação à razão H<sub>2</sub>/CO (Figura 5.19) indicam que, embora as conversões a baixas temperaturas (500-550 °C) sejam interessantes, o gás de síntese gerado apresenta uma razão H<sub>2</sub>/CO menor. Na temperatura reacional 700 °C esta razão é próxima de 1, gerando um gás de síntese considerado mais indicado para utilização em reações de Fischer-Tropsch (Touahra *et al.*, 2019).

Os resultados de TG e TPO (Figura 5.20) dos catalisadores pós-reação mostraram boa resistência a deposição de carbono. As análises por TPO mostraram dois picos de oxidação. O primeiro localizado entre 300 – 400 °C referente a oxidação das nanopartículas de níquel e o segundo pico, localizado entre 500 – 650 °C referente a oxidação do carbono. A nanoestrutura Ni-NaTNT500 não apresentou perda de massa referente ao carbono depositado, enquanto que a nanoestrutura Ni-NaTNT700 apresentou 5% de perda de massa.

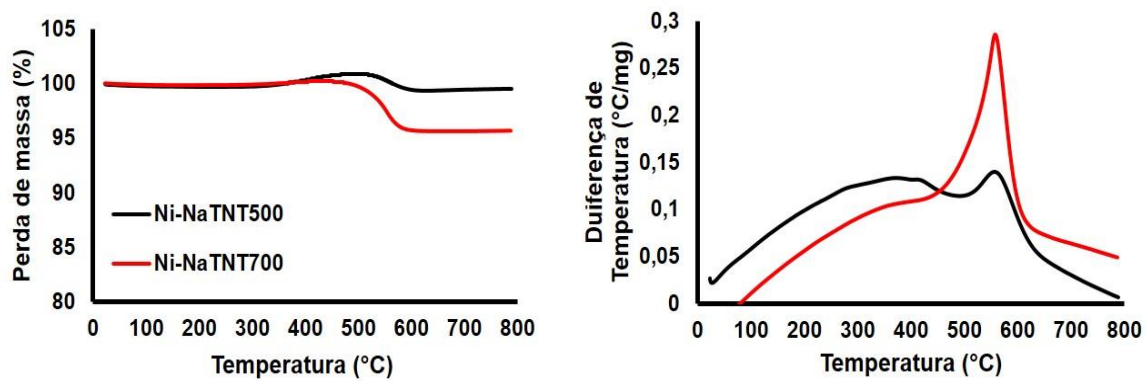


Figura 5.20. Resultados obtidos por TG e TPO para as reações de DRM utilizando as nanoestruturas Ni-NaTNT500 e Ni-NaTNT700 como catalisadores.

## 6. CONCLUSÕES

Neste item estão descritas as principais conclusões obtidas a partir dos resultados desta tese. A primeira parte refere-se aos estudos relacionados a morfologia das nanoestruturas de titanatos, partindo dos nanotubos de titanatos. A segunda parte esta relacionada ao desenvolvimento de nanoestruturas híbridas baseadas em nanoestruturas de titanatos e LI, aplicando estes catalisadores na síntese de carbonatos orgânicos. Por último, a terceira parte envolve o estudo relacionado à modificação dos nanotubos de titanatos com diferentes metais, avaliando a interação metal – suporte bem como, a aplicação destas nanoestruturas na reação de reforma a seco de metano.

### → Síntese de nanoestruturas de titanatos:

As caracterizações mostraram que a troca iônica pela lavagem ácida foi bem sucedida e os HTNT (nanotubos protonados) apresentaram morfologia tubular, porém com diferenças de cristalinidade e distância interlamelar quando comparados aos NaTNT. A partir da calcinação dos TNT, obteve-se a modificação da morfologia tubular (abaixo de 500 °C) para uma mistura de morfologias de tubos e fitas (600 °C), chegando a morfologia de bastões (700 °C). As duas nanoestruturas (NaTNT600 e 700) apresentaram, além da fase titanato, a fase anatase e rutilo. Comparando os NaTNT padrão, NaTNT500 e NaTNT700 são observadas diferentes concentrações para os estados de oxidação do Ti ( $Ti^{+2}$  e  $Ti^{+4}$ ), bem como redução na área superficial específica.

### → Nanoestruturas híbridas aplicadas à síntese de carbonatos orgânicos:

Os resultados mostraram que as nanofitas possuem comprimento superior aos nanotubos e uma menor área superficial específica. No entanto, ambas as nanoestruturas foram eficientes ao interagir com o LI, obtendo valores em torno de 28% para a quantidade ancorada. A principal diferença entre elas se dá na



dispersão do LI pela superfície da nanoestrutura, sendo o melhor resultado obtido com os TNT. Em relação à atividade catalítica, as duas nanoestruturas apresentaram resultados promissores e se mostraram catalisadores estáveis, mantendo sua atividade após 4 ciclos.

Em relação a interação LI – suporte, os melhores resultados foram obtidos com os ânions  $\text{NTf}_2^-$  e  $\text{Cl}^-$  (43,5 e 31,5%, respectivamente). Quanto a atividade catalítica nas reações de conversão do óxido de estireno em carbonato de estireno utilizando  $\text{CO}_2$ , a nanoestrutura TNT-[IL][Cl] apresentou melhores resultados, seguida pelo catalisador TNT-[IL][ $\text{BF}_4$ ]. Os testes de reciclo para o catalisador TNT-[IL][Cl] mostraram que após o primeiro reciclo, torna-se necessária uma etapa de purificação do catalisador para manter sua atividade catalítica. O catalisador apresentou resultados promissores para todos os substratos, sendo os melhores resultados obtidos com os substratos epíclorohidrina e o óxido de estireno. A elevada eletronegatividade da molécula de epíclorohidrina associada ao efeito indutor pela presença do Cl explica sua reatividade, enquanto que o valor de dureza bem como, a energia de estabilização do anel epóxido são indicativos da reatividade do óxido de estireno.

→ Modificação dos nanotubos com diferentes metais aplicados a reações de DRM:

Através da utilização do método de impregnação foram desenvolvidas nanoestruturas de titanatos modificadas com os metais Co, Cu, Zn e Ni. Os melhores resultados apresentados para interação metal – suporte foram obtidas utilizando o Ni, sendo este o catalisador que apresentou maior atividade para as reações de DRM. A presença do sódio na estrutura do suporte diminuiu a atividade catalítica, porém forneceu resistência a deposição de carbono.

A utilização das nanoestruturas NaTNT500 e NaTNT700 como suporte para as nanopartículas de Ni bem como, a síntese de uma nanoestrutura Ni-NaTNT por um processo *in situ* produziram resultados promissores quando a dispersão do metal sobre o suporte, bem como a interação metal – suporte. Os resultados preliminares obtidos para a reação de DRM utilizando a nanoestrutura Ni-NaTNT500 como catalisador apresentou valores de conversão superiores aos testes realizados

anteriormente com a nanoestrutura Ni-NaTNT. Além disso, a resistência à deposição de carbono foi mantida, indicando um catalisador promissor para esta aplicação.

Os conjuntos de resultados que compõem esta tese mostram que as nanoestruturas de titanatos são promissoras para aplicação em catálise. Através de diferentes modificações foi possível desenvolver catalisadores eficientes, seletivos e resistentes, para reações de conversão de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ .

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Funcionalizar os nanotubos protonados, bem como, os NaTNT500 e 700 com o LI;
- Avaliar a influência do método de modificação dos TNT com metais, utilizando, por exemplo, processo de mistura física ou *sputtering*.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, B.; Ghani, N.A.A.; Vo, D.V.N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 170-185, 2017.

ADAM, F.; Batagarawa, M.S. Tetramethylguanidine–silica nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for the synthesis of cyclic propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 164-171, 2013.

AHMED, M.; Sakthivel, A. Preparation of cyclic carbonate via cycloaddition of CO<sub>2</sub> on epoxide using amine-functionalized SAPO-34 as catalyst. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 22, p. 392-399, 2017.

Al, Q.; Yang, D.; Li, Y.; Shi, J.; Wang, X.; Jiang, Z. Highly efficient covalent immobilization of catalase on titanate nanotubes. **Biochemical Engineering Journal**. v 83, p. 8-15, 2014.

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 20, p. 2858-2863, 2014.

ALLOUCHE, A.R. Gabedit—A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. **Journal of Computational Chemistry**. v. 32, p. 174-182, 2010.

ANTHOFER, M.H.; Wilhelm, M.E.; Cokoja, M.; Drees, M.; Herrmann, W.A.; Kühn, F.E Hydroxy-functionlized imidazolium bromides as catalysts for the cycloaddtion of CO<sub>2</sub> and epoxides to cyclic carbonates. **Chemcatchem**. v 7, p. 94-98, 2015.

ALPER, E.; Orhan, O.Y. CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes. **Petroleum**. v. 3, p. 109-126, 2017.

AQUINO, A.S.; Bernard, F.L.; Vieira, M.O.; Borges, J.V.; Rojas, M.F.; Vecchia, F.D.; Ligabue, R.A.; Seferin, M.; Menezes, S.; Einloft, S. A new approach to CO<sub>2</sub> capture and conversion using imidazolium based-ionic liquids as sorbent and catalyst. *Journal of Brazilian Chemical Society*. v. 25, p. 2251-2257, 2014.

AQUINO, A.S.; Bernard, F.L.; Borges, J.V.; Mafra, L.; Vecchia, F.D.; Vieira, M.O.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Chaban, V.V.; Carbita, E.J.; Einloft, S. Rationalizing the role of the anion in CO<sub>2</sub> capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous sílica. **RSC Advance**. v 5, p. 64220-64227, 2015.

ARAMOUNI, N.A.K.; Touma, J.G.; Tarboush, B.A.; Zeaiter, J.; Ahmad, M.N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 82, p. 2570-2585, 2018.

ARESTA, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. State of the art and perspectives in catalytic processes for CO<sub>2</sub> conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. **Journal of Catalysis**. v. 343, p. 2-45, 2016.

ÁVILA, S.G.; Logli, M.A.; Silva, L.C.; Fantini, M.C.A.; Matos, J.R. Incorporation of monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) and methyldiethanolamine (MDEA) in mesoporous silica: An alternative to CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v 4, p. 4514-4524, 2016.

AZIMI, B.; Tahmasebpour, M.; Sanchez-Jimenez, P.E.; Perejon, A.; Valverde, J.M. Multicycle CO<sub>2</sub> capture activity and fluidizability of Al-based synthesized CaO sorbents. **Chemical Engineering Journal**. v. 358, p. 679-690, 2019.

BAJ, S.; Krawczyk, T.; Jasiak, K.; Siewniak, A.; Pawlyta, M. Catalytic coupling of epoxides and CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates by carbon nanotube-supported quaternary ammonium salts. *Applied Catalysis A*. v. 488, p. 96-102, 2014.

BARROCAS, B.; Nunes, C.D.; Carvalho, M.L.; Monteiro, O.C. Titanate nanotubes sensitized with silver nanoparticles: Synthesis, characterization and in-situ pollutants photodegradation. **Applied Surface Science**. v 385, p. 18-27, 2016.

BAVYKIN, D.V. Parmon, V.N.; Lapkin, A.A.; Walsh, F.C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**. v 14, p. 3370-3377, 2004.

BECKE, A.A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**. v. 98, p. 5648-5652, 1993.

BEM, V.; Neves, M.C.; Nunes, M.R.; Silvestre, A.J.; Monteiro, O.C. Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v 232, p. 50-56, 2012.

BHAGIYALAKSHMI, M.; Yun, L.J.; Anuradha, R.; Jang, H.T. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous sílicas and their application to CO<sub>2</sub> adsorption through TREN/TEPA grafting. **Journal of Hazardous Materials**. v 175, p. 928-938, 2010.

BUONERBA, A.; Nisi, A.D.; Grassi, A.; Milione, S.; Capacchione, C.; Vagin, S.; Rieger, B. Novel iron III) catalyst for the efficient and selective coupling of carbon dioxide and epoxides to form cyclic carbonates. **Catalysis Science e Technology**, v. 5, p. 118-123, 2015.

BRUNATOVA, T.; Popelkova, D.; Wan, W.; Oleynikov, P.; Danis, S.; Zou, X.; Kuzel, R. Study of titanate nanotubes by X-ray and electron diffraction and electron microscopy. **Materials Characterization**. v 87, p. 166-171, 2014.

CAMPOS, C.H.; Torres, C.C.; Vargas, P.O.; 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.

CAMPOSECO, R.; Catillo, S.; Navarrete, J.; Gomez, R. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires

and nanoparticles. **Catalysis Today**. v 266, p. 90-101, 2016a.

CAMPOSECO, R.; Castillo, S.; Centeno, I.M.; Navarrete, J.; Gonzalez, V.R. Behavior of Lewis and Brønsted surface acidity featured by Ag, Au, Ce, La, Fe, Mn, Pd, Pt, V and W decorated on protonated titanate nanotubes. **Microporous and Mesoporous Materials**. v 236, p. 235-243, 2016b.

CARVALHO, D.C.; Oliveira, A.C.; Ferreira, O.P.; Filho, J.M.; Cuapa, S.T.; Oliveira, A.C. Titanate nanotubes as acid catalysts for acetalization of glycerol with acetone: Influence of the synthesis time and the role of structure on the catalytic performance. **Chemical Engineering Journal**. v 313, p. 1454-1467, 2016.

CHEN W.; Chen, X.; Sun, J.; Wang, J.; Zhang, S. SBA-15 supported triazolium-based ionic liquids as highly efficient and recyclable catalysts for fixation of CO<sub>2</sub> with epoxides. **Catalysis Today**. v. 200, p. 117-124, 2013.

CHEN, H.; Wang, F.; Zhao, C.; Khalili, N. The effect of fly ash on reactivity of calcium based sorbents for CO<sub>2</sub> capture. **Chemical Engineering Journal**. v 309, p. 725-737, 2017.

CHEN, K.; Zhu, L.; Yang, K. Acid-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> from titanate nanotubes: Influence of acids on the photodegradation of gaseous toluene. **Journal of Environmental Sciences**. v 27, p. 232-240, 2015.

CHEN, A.; Zhao, T.; Gao, H.; Chen, L.; Chen, J.; Yu, Y. Titanate nanotube-promoted chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonate: a combined experimental and computational study. **Catalysis Science and Technology**. v. 6, p. 780-790, 2016.

CHENG, W.; Che, X.; Sun, J.; Wang, J.; Zhang, S. SBA-15 supported triazolium-based ionic liquids as highly efficient and recyclable catalysts for fixation of CO<sub>2</sub> with epoxides. **Catalysis Today**, v. 200, p. 117-124, 2013.

CHANG, T.; Gao, X.; Bian, L.; Fu, X.; Yuan, M.; Jing, H. Coupling of epoxides and carbon dioxide catalyzed by Brønsted acid ionic liquids. **Chinese Journal of Catalysis**. v 36, p. 408-413, 2015.

COELHO, D.C.; Oliveria, A.C.; Filho, J.M.; Oliveira, A.C.; Lucredio, A.F.; Assaf, E.M.; Castellón, E.R. Effect of the active metal on the catalytic activity of the titanate nanotubes for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**. v. 290, p. 438-453, 2016.

CROUSE, C.A.; Dillon, E.P.; Barron, A.R. Synthesis and characterization of covalently attached polyethyleneimine functionalized single-wall carbon nanotubes. **ACS Nano**. v. 2, p. 156-164, 2008.

DAI, W.L.; Yin, A.F.; Guo, R.; Luo, S.L.; Du, X. Au, C.T. Synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide using zn-mg-al composite oxide as high-efficiency catalyst. **Catalysis Letters**, v. 136, p. 35-44, 2010.

DAI, W.; Yang, W.; Zhang, Y.; Wang, D.; Luo, X.; Tu, X. Novel isothiuronium ionic liquid as efficient catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 17, p. 256-262, 2017.

DAMA, S.; Ghodke, S.R.; Bobade, R.; Gurav, H.R.; Chilukuri, S. Active and durable alkaline earth metal substituted perovskite catalysts for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 224, p. 146-158, 2018.

DARENSBOURG, D.J.; Ulusoy, M.; Karroonnirum, O.; Poland, R.R.; Reibenspies, J.H.; Cetinkaya, B. Highly selective and reactive (salan)CrCl catalyst for the copolymerization and block copolymerization of epoxides with carbon dioxide. **Macromolecules**, v. 42, p. 6992-6998, 2009.

DECORTES, A.; Belmonte, M.M.; Buchholz, J.B.; Kleij, A.W. Efficient carbonate synthesis under mild conditions through cycloaddition of carbon dioxide to oxiranes using a Zn(salphen) catalyst. **Chemical Communication**, v. 46, p. 4580-4582, 2010.

DIAS, J.A.C.; Assaf J.M. Influence of calcium content in Ni/CaO/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> -reforming of methane. **Catalysis Today**. v. 85, p. 59-68, 2003.

DIAZ, E.; Munoz, E.; Veja, A.; Ordonez, S. Enhancement of the CO<sub>2</sub> retention capacity of Y zeolites by Na and Cs treatments: effect of adsorption temperature and water treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v 47, p. 412-418, 2008.



DILLON, E.P.; Crouse, C.A.; Barron, A.R. Synthesis, characterization, and carbon dioxide adsorption of covalently attached polyethyleneimine-functionalized single-wall carbon nanotubes. **ACS Nano**. v 2, p. 156-164, 2008

DU, Y.; Cai, F.; Kong, D.L.; He, L.N. Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins. **Green Chemistry**, v. 7, p. 518-523, 2005.

DU, Y.; Ma, W.; Liu, P.; Zou, B.; Ma, J. Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles supported on titanate nanotubes ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TNTs}$ ) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**. v 308, p. 58-66, 2016.

DUTCHER, B.; Fan, M.; Leonard, B.; Dyar, M.D.; Tang, J.; Speicher, E.A.; Liu, P.; Zhang, Y. Use of Nanoporous  $\text{FeOOH}$  as a catalytic support for  $\text{NaHCO}_3$  decomposition aimed at reduction of energy requirement of  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  Based  $\text{CO}_2$  separation technology. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 115, p. 15532-15544, 2011.

ERJAVEC, B.; Kaplan, R.; Pintar, A. Effects of heat and peroxide treatment on photocatalytic activity of titanate nanotubes. **Catalysis Today**. v 241, p. 15-24, 2015.

EŞME, Sağdıncı. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Vis) analysis, conformational, HOMO-LUMO, NBO and NLO calculations on monomeric and dimeric structures of 4-pyridazinecarboxylic acid by HF and DFT methods. **Journal of Molecular Structure**. v. 1147, p. 322-334, 2017.

FARIA, M. ; Navas, J.M. ; Soares, A.M.V.M. ; Barata, C. Oxidative stress effects of titanium dioxide nanoparticle aggregates in zebrafish embryos. **Science of the Total Environment**. p. 379-389, 2014.

FISCHER, J.C.; Tanthana, J.; Chuang, S.C. Oxide-supported tetraethylenepentamine for  $\text{CO}_2$  capture. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v 28, p. 589-598, 2009.

GAO, X.; Zhu, Y.; Zhao, X.; Wang, Z.; An, D.; Ma, Y.; Guan, S.; Du, Y.; Zhou, B. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Applied Surface Science**. v 257, p. 4719-4724, 2011.

GHARNATI, L.; Musko, N.E.; Jensen, A.D.; Kontogeorgis, G.M.; Grunwaldt, J.D. Fluid phase equilibria during propylene carbonate synthesis from propylene oxide in carbon dioxide médium. **The Journal of Supercritical Fluids**. v 82, p. 106-115, 2013.

GOMES, I.S.; Carvalho, D.C. Oliveira, A.C.; Castellón, E.R.; Cuapa, S.T.; Freire, P.T.C.; Filho, J.M.; Saraiva, G.D.; Sousa, F.F.; Lang, R. n the reasons for deactivation of titanate nanotubes with metals catalysts in the acetalization of glycerol with acetone. **Chemical Engineering Journal**. v. 334, p. 1927-1942, 2018.

GUO, L.; Yang, J.; Hu, G.; Hu, X.; DaCosta, H.; Fan, M. CO<sub>2</sub> removal from flue gás with amine-impregnated titanate nanotubes. **Nano Energy**. v 25, p. 1-8, 2016.

GURAV, H.R.; Dama, S.; Samuel, V.; Chilukuri, S. Influence of preparation method on activity and stability of Ni catalystssupported on Gd doped ceria in dry reforming of methane. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 20, p. 357-367, 2017.

HAGHTALAB, A.; Mohammadi, M.; Fakhroueian, Z. Absorption and solubility measurement of CO<sub>2</sub> in water-based ZnO and SiO<sub>2</sub> nanofluids. **Fluid Phase Equilibria**. v 392, p. 33-42, 2015.

HARTADI, Y.; Widmann, D.; Behm, R.J. Methanol formation by CO<sub>2</sub> hydrogenation on Au/ZnO catalysts – Effect of total pressure and influence of CO on the reaction characteristics. **Journal of Catalysis**. v 333, p. 238-250, 2016.

HIPÓLITO, P.H.; Castillejos, M.G.; Klimova, E.M.; Flores, N.J.; Cortés, A.G.; Klimova, T.E. Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst. **Catalysis Today**. v 220-222, p. 4-11, 2014.

HIÓLITO, P.H.; Flores, N.J.; Klimova, E.M.; Cortés, A.G.; Bokhimi, X.; Alarcón, L.E.; Klimova, T.E. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. **Catalysis Today**. v 250, p. 187-196, 2015.

HIYOSHI, N.; Yogo, K.; Yashima, T. Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**. v 84, p. 357-365, 2005.

HIZADDIN, H.F.; Anantharaj, R.; Hashim, M.A. A quantum chemical study on the molecular interaction between pyrrole and ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**. v. 194, p. 20-29, 2014.

HONGHUI, T.; Shukun, X.; Jiku, W. Ultrasonication-Assisted Hydrothermal Synthesis of Ultralong TiO<sub>2</sub> Nanotubes. **Rare Metal Materials and Engineering**. v 43, p. 2326-2329, 2014.

HOU, Z.; Yokota, O.; Tanaka, T.; Yashima, T. Characterization of Ca-promoted Ni/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**. v. 253, p. 381-387, 2003.

HUANG, J.; Cao, Y.; Deng, Z.; Tong, H. Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment. **Journal of Solid State Chemistry**. v 184, p. 712-719, 2011.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018.

JANG, W.J.; Jeong, D.W.; Shim, J.O.; Kim, H.M.; Roh, H.S.; Son, I.H.; Lee, S.J. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. **Applied Energy**. V. 173, p. 80-91, 2016.

JANG, W.J.; Shim, J.O.; kim, H.M.; Yoo, S.Y.; Roh, H.S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. **Catalysis Today**. v. 324, p. 15-26, 2019.

JAWAD, A.; Rezaei, F.; Rownaghi, A.A. Porous polymeric hollow fibers as bifunctional catalysts for CO<sub>2</sub> conversion to cyclic carbonates. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 21, p. 589-596, 2017.

JIN, S.; Wang, Z.; Tao, G.; Zhang, S.; Liu, W.; Fu, W.; Zhang, B.; Sun, H.; Wang, Y.; Yang, W. UV resonance Raman spectroscopic insight into titanium species and

structure-performance relationship in boron-free Ti-MWW zeolite. **Journal of Catalysis**. v. 353, p. 305-314, 2017.

KAMALI, A. R.; Divitini, G.; Ducati, C.; Fray, D. J. Transformation of molten SnCl<sub>2</sub> to SnO<sub>2</sub> nano-single crystals. **Ceramics International**. v 40, p. 8533-8538, 2014.

KANUNGO, S.; Keshri, K.S.; Hoof, A.J.F.V.; Angelo, N.; Schouten, J.C.; Nijhuis, T.A.; Hensen, E.J.M.; Chowdhury, B. Silylation enhances the performance of Au/Ti-SiO<sub>2</sub> catalysts in direct epoxidation of propene using H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**. v 344, p. 434-444, 2016.

KARAMÉ, I.; Zaher, S.; Eid, N.; Christ, L. New zinc/tetradentate N<sub>4</sub> ligand complexes: Efficient catalysts for solventfree preparation of cyclic carbonates by CO<sub>2</sub>/epoxide coupling. **Molecular Catalysis**. v. 456, p. 87-95, 2018.

KASUGA, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**. v 14, p. 3160-3163, 1998.

KAWI, S.; Kathiraser, Y.; Ni, J.; Oemar, U.; Li, Z.; Saw, E.T. Progress in Synthesis of Highly Active and Stable Nickel-Based Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane. **ChemSusChem**. v. 8, p. 3556-3575.

KLIMOV, M.E.M.; Hipólito, P.H.; Klimova, T.E.; Casados, D.A.S.; García, M.M. Development of reusable palladium catalysts supported on hydrogen titanate nanotubes for the Heck reaction. **Journal of Catalysis**. v 342, p. 138-150, 2016.

KUKOVECZ, A.; Hodos, M.; Horváth, E.; Radnoczi, G.; Konya, Z.; Kiricsi, I. Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B Letters**. v 109, p. 17781-17783, 2005.

KUMAR, P.; Srivastava, V.C.; Mishra, I.M. Dimethyl carbonate synthesis by transesterification of propylene carbonate with methanol: Comparative assessment of Ce-M (M=Co, Fe, Cu and Zn) catalysts. **Renewable Energy**. v 88, p. 457-464, 2016.

KURINSINGAL, J.F.; Rachuri, Y.; Gu, Y.; Kim, G.H.; Park, D.W. Binary metal-organic frameworks: Catalysts for the efficient solvent-free CO<sub>2</sub> fixation reaction via cyclic carbonates synthesis. **Applied Catalysis A: General**. v. 571, p. 1-11, 2019.

LA, K.W.; Jung, J.C.; Kim, H.; Baeck, S.H.; Song, I.K. Effect of acid–base properties of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/CexTi<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts on the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide: A TPD study of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/CexTi<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v 269, p. 41-45, 2007.

LÁSZLÓ, B., Baán, K.; Varga, E.; Oszkó, A.; Erdöhelyi, A., Kónya, Z.; Kiss, J. Photo-induced reactions in the CO<sub>2</sub>-methane system on titanatenanotubes modified with Au and Rh nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**. v 199, p. 473-484, 2016.

LEE, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**. v. 37, p. 785-789, 1988.

LEE, E.J.; Lee, J.; Seo, Y.J.; Lee, J.W.; Ro, Y.; Yi, J.; Song, I.K. Direct epoxidation of propylene to propylene oxide with molecular oxygen over Ag–Mo–W/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Communications**. v 89, p. 156-160, 2017.

LEE, S.C.; Chae, H.J.; Lee, S.J.; Choi, B.Y.; Yi, C.K.; Lee, J.B.; Ryu, C.K.; Kim, J.C. Development of regenerable MgO-based sorbent promoted with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> capture at low temperatures. **Environmental Science & Technology**. v 42, p. 2736-2741, 2008.

LI, X.; Li, D.; Tian, H.; Zeng, L.; Zhao, Z.J.; Gong, J. Dry reforming of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nanorod catalysts withstabilized Ni nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 202, p. 683-694, 2017.

LI, H.; Tang, Z.; Xing, X.; Guo, D.; Cui, L. Study of CO<sub>2</sub> capture by seawater and its reinforcement. **Energy**. v. 164, p. 1135-1144, 2018.

LIU, X.M.; Lu, G.Q.; Yan, Z.F.; Beltrami, J. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. **Industrial e Engeneering Chemistry Research**. v. 42, p. 6518-6530, 2003.

LIU, S.S.; Lee, C.K.; Chen, H.C.; Wang, C.C.; Juang, L.C. Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**. v 147, p. 188-193, 2009.

LIU, C.J.; Y, J.; Jiang, J.; Pan, Y. Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. **ChemCatChem**. v. 3, p. 529-541, 2011.

LIU, J.; Liu, Y.; Wu, Z.; Chen, X.; Wang, H.; Weng, X. Polyethyleneimine functionalized protonated titanate nanotubes as superior carbon dioxide adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**. v 386, p. 392-397, 2012.

LIU, Y.; Liu, J.; Yao, W.; Cen, W.; Wang, H.; Weng, X.; Wu, Z. The effects of surface acidity on CO<sub>2</sub> adsorption over amine functionalized protonated titanate nanotubes. **RSC Advances**. v 3, p. 18803-18810, 2013.

LIU, M.; Gao, K.; Liang, L.; Wang, F.; Shi, L.; Sheng, L.; Sun, J. Insights into hydrogen bond donor promoted fixation of carbon dioxide with epoxides catalyzed by ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v 17, p. 5959-5965, 2015.

LIU, J.; Huo, J.; Zhang, M.; Dong, X. Branched TiO<sub>2</sub> nanorod arrays owning the surface anatase/rutile junctions for dye sensitized solar cells. **Thin Solid Films**. v 623, p. 25-30, 2017.

LIU, W.; Li, L.; Zhang, X.; Wang, Z.; Wang, X.; Peng, H. Design of Ni-ZrO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> catalyst with ultra-high sintering and coking resistance for dry reforming of methane to prepare syngas. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 27, p. 297-307, 2018.

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.

MA, R.; Bando, Y.; Sasaki, T. Directly rolling nanosheets into nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry**. v 108, p. 2115-2119, 2004.

MA, Y.; Wang, Z.; Xu, X.; Wang, J. Review on porous nanomaterials for adsorption and photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub>. **Chinese Journal of Catalysis**. v. 38, p. 1956-1969, 2017.

MAHALAKSHMI, G.; Balachandran, V. NBO, HOMO, LUMO analysis and vibrational spectra (FTIR and FT Raman) of 1-Amino 4-methylpiperazine using ab initio HF and DFT methods. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 135, p. 321-334, 2015.

MARQUES, T.M.F.; Ferreira, O.P.; Costa, J.A.P.; Fujisawa, K.; Terrones, M.; Viana, B.C. Study of the growth of CeO<sub>2</sub> nanoparticles onto titanate nanotubes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v 87, p. 213-220, 2015.

MARTINEZ-KLIMOV, M.E.; Hernandez-Hipólito, P.; Klimova, T.E.; Solís-Casados, D.A.; Martínez-García, M. Development of reusable palladium catalysts supported on hydrogen titanate nanotubes for the Heck reaction. **Journal of Catalysis**. v. 342, p. 138-150, 2016.

MEIRI, N.; Radus, R.; Herskowitz, M. Simulation of novel process of CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 17, p. 284-289, 2017.

MISHRA, A.; Mehta, A.; Basu, S. Clay supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, p. 6088-6107, 2018.

MODAK, A.; Jana, S. Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 276, p. 107-132, 2019.

MONTEIRO, W.F.; Vieira, M.O.; Aquino, A.S.; Souza, M.O.; Lima, J.; Einloft, S.; Ligabue, R. CO<sub>2</sub> conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires. **Applied Catalysis A**. v. 544, p. 46-54, 2017.

MORGAN, D.L.; Liu, H.W.; Frost, R.L.; Waclawik, E.R. Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**. v 114, p. 101-110, 2010.

MORGAN, D.L.; Triani, G.; Blackord, M.G., Raftery, N.A.; Frost, R.L.; Waclawik, E.R. Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation. **Journal of Material Science**. v 46, p. 548-557, 2011.

MOZIA, S.; Palén, E.B.; Przepiorski, J.; Grzmil, B.; Tsumura, T.; Toyoda, M.; Damszel, J.G.; Morawski, A.W. Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. **Journal of Physics and Chemistry os Solids**. v 71, p. 263-272, 2010.

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

NIU, G.; Liu, W.; Wang, T.; Ni, J. Absorption of Cr(VI) onto amino-modified titanate nanotubes using 2-Bromoethylamine hydrobromide through  $SN_2$  reaction. **Journal of Colloids and Interface Science**. v. 401, p. 133-140, 2013.

NORTH, M.; Pasquale, R.; Young, C. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and  $CO_2$ . **Green Chemistry**. v. 12, p. 1514-1539, 2010.

OMWOMA, S.; Gore, C.T.; Ji, Y.; Hu, C. Environmentally benign polyoxometalate materials. **Coordination Chemistry Reviews**. v 286, p. 17-29, 2015.

OU, H.H.; Lo, S.L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification of Technology**. v 58, p. 179-191, 2007.

OSAKI T.; Mori, T. Role of potassium in carbon-free  $CO_2$  reforming of methane on K-Promoted Ni/ $Al_2O_3$  catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 204, p. 89-97, 2001.

PARK, S. Acetone gas detection using  $TiO_2$  nanoparticles functionalized  $In_2O_3$  nanowires for diagnosis of diabetes. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 696, p. 655-662, 2017.

PENG, J.; Wang, S.; Yang, H.J.; Ba, B.; Wei, Z.; Wang, L.; Bo, L. Chemical fixation of  $CO_2$  to cyclic carbonate catalyzed by new environmental- friendly bifunctional bis- $\beta$ -cyclodextrin derivative. **Catalysis Today**. In Press. 2018.



RAFIEE, A.; Khalilpour, K.R.; Milani, D.; Panahi, M. Trends in CO<sub>2</sub> conversion and utilization: A review from process systems perspective. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, p. 5771-5794, 2018.

RÓNAVÁRI, A.; Buchholcz, B.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z. Structure and stability of pristine and Bi and/or Sb decorated titanate nanotubes. **Journal of Molecular Structure**. v 1044, p. 104-108, 2013.

SAMIKANNU, A.; Konwar, L.J.; Mäki-Arvela, P.; Mikkola, J.P. Renewable N-doped active carbons as efficient catalysts for direct synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B**. v. 241, p. 41-51, 2019.

SANDOVAL, A.; Ventura, C.H.; Klimova, T.E. Titanate nanotubes for removal methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**. v 198, p. 22-30, 2016.

SANTOS, S.R.A.; Jardim, I.S.; Bicalho, H.A.; Binatti, I.; Sousa, E.M.B.; Peres, A.M.; Resende, R.R.; Lorençon, E. Multifunctional catalysts based on carbon nanotubes and titanate nanotubes for oxidation of organic compounds in biphasic systems. **Journal of Colloid and Interface Science**. v 483, p. 211-219, 2016.

SAPTAL, V.B.; Bhanage, B.M. Current advances in heterogeneous catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. v 3, p. 1-10, 2017.

ŞENER, A.N.; Günay, M.E.; Leba, A.; Yildirim, R. Statistical review of dry reforming of methane literature using decision tree and artificial neural network analysis. **Catalysis Today**. v. 299, p. 289-302, 2018.

SHEN, Y.; Lua, A.C. Sol-gel synthesis of titanium oxide supported nickel catalysts for hydrogen and carbon production by methane decomposition. **Journal of Power Sources**. v 280, p. 467-475, 2015.

SHI, Z.; Niu, G.; Han, Q.; Shi, X.; Li, M. A molybdate-incorporated cooperative catalyst: High efficiency in the assisted tandem catalytic synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and olefins. **Molecular Catalysis**. v. 461, p. 10-18, 2018.

SHIRAZ, M.H.; Rezaei, M.; Meshkani, F. The effect of promoters on the CO<sub>2</sub> reforming activity and coke formation of nanocrystalline Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by microemulsion method. **Korean Journal of Chemical Engineering**. v. 33, p. 3359-3366, 2016.

SIM, S.; Cho, E.B.; Chatterjee, S. H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> uptake for hydrogen titanate (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) nanotubes and nanorods at ambient temperature and pressure. **Chemical Engineering Journal**. v 303, p. 64-72, 2016.

SINGH, M.P.; Singh, S. Chandra, Studies on imidazolium-based ionic liquids having a large anion confined in a nanoporous silica gel matrix. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 115, p. 7505-7514, 2011.

SON, W.J.; Choi, J.S.; Ahn, W.S. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. v 113, p. 31-40, 2008.

SONG, F.; Zhao, Y.; Cao, Y.; Ding, J.; Bu, Y.; Zhong, Q. Capture of carbon dioxide from flue gases by amine-functionalized TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Applied Surface Science**. v 268, p. 124-128, 2013.

SUN, X.; Li, Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. **Chemical European Journal**. v 9, p. 2229-2238, 2009.

SUN, X.; Su, H.; Lin, Q.; Han, C.; Zheng, Y.; Sun, L.; Qi, C. Au/Cu-Fe-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A highly active, selective and stable catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide. **Applied Catalysis A: General**. v 527, p. 19-29, 2016.

SWIRK, K.; Gávez, M.E.; Motak, M.; Grzybek, T.; Ronning, M.; Costa, P. Syngas production from dry methane reforming over yttrium-promoted nickel-KIT-6 catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 44, p. 274-286, 2019.

THENNARASU, S.; Rajasekar, K.; Ameen, K.B. Hydrothermal temperature as a morphological control factor: Preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons. **Journal of Molecular Structure**. v. 1049, p. 446-457, 2013.

TKATCHENKO, D.B.; Douteau, O.; Stutzmann, S. Reactivity of carbon dioxide with n-butyl(phenoxy)-,(alkoxy)-, and (oxo)stannanes: insight into dimethyl carbonate synthesis. **Organometallics**. v 19, p. 4563-4567, 2000.

TKATCHENKO, D.B.; Jerphagnon, T.; Ligabue, R.; Plasseraud, L.; Poinot, D. The role of distannoxanes in the synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**. v 255, p. 93-99, 2003.

TOMISHIGE, K.; Kunimori, K. Catalytic and direct synthesis of dimethyl carbonate starting from carbon dioxide using CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution heterogeneous catalyst: effect of H<sub>2</sub>O removal from the reaction system. **Applied Catalysis A: General**. v 237, 103-109, 2002.

TOUAHRA, F.; Chebout, R.; Lerari, D.; Halliche, D.; Bachari, K. Role of the nanoparticles of Cu-Co alloy derived from perovskite in dry reforming of methane. **Energy**. v. 171, p. 465-474, 2019.

TSAI, C.C.; Chen, L.C.; Yeh, T.F.; Teng, H. In situ Sn<sup>2+</sup> incorporation synthesis of titanate nanotubes for photocatalytic dye degradation under visible light illumination. **Journal of Alloys and Compounds**. v 546, p. 95-101, 2013.

TURKI, A.; Kochkar, H.; Guillard, C.; Berhault, G.; Ghorbel, A. Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 138-139, p, 401-415, 2013.

VEIGA, P.M.; Veloso, C.O.; Henriques, C.A. Synthesis of Zn,La-catalysts for biodiesel production from edible and acid soybean oil. **Renewable Energy**. v 99, p. 543-562, 2016.

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, p. 183-187, 2011.

VIEIRA, M.O.; Monteiro, W.F.; Neto, B.S.; Ligabue, R.; Chaban, V.V.; Einloft, S. Surface Active Ionic Liquids as Catalyst for CO<sub>2</sub> Conversion to Propylene Carbonate. **Catalysis Letters**. v. 148, p. 108-118, 2018.

WANG, Y.Q.; Hu, G.Q.; Duan, X.F.; Sun, H.L.; Xue, Q.K. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. **Chemical Physics Letters**. v 365, p. 427-431, 2002.

WANG, T.; Liu, W.; Xu, N.; Ni, J. Adsorption and desorption of Cd(II) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures. **Journal of Hazardous Materials**. v 250-251, p. 379-386, 2013.

WANG, J.Q.; Cheng, W.G.; Sun, J.; Shi, T.Y.; Zhang, X.P.; Zhang, S.J. Efficient fixation of CO<sub>2</sub> into organic carbonates catalyzed by 2-hydroxymethyl-functionalized ionic liquids. **RSC Advances**. v 4, p. 2360-2367, 2014.

WANG, S.; Wang, C.; Wang, H.; Chen, X.; Wang, S. Sodium titanium tris(glycolate) as a catalyst for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis and repolycondensation. **Polymer Degradation and Stability**. v 114, p. 105-114, 2015.

WANG, Y.; Yao, L.; Wang, S.; Mao, D.; Hu, C. Low-temperature catalytic CO<sub>2</sub> dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**. V. 169, p. 199-206, 2018.

WANG, L.; Liu, X.; Dang, Y.; Xie, H.; Zhao, Q.; Ye, L. Enhanced solar induced photo-thermal synergistic catalytic CO<sub>2</sub> conversion by photothermal material decorated TiO<sub>2</sub>. **Solid State Sciences**. v. 89, p. 67-73, 2019.

WU, Y.; Song, X.; Li, S.; Zhang, J.; Yang, X.; Shen, P.; Gao, L.; Wei, R.; Zhang, J.; Xiao, G. 3D-monoclinic M–BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 58, p. 296-303, 2018.

XIONG, Z.; Lei, Z.; Kuang, C.C.; Chen, X.; Gong, B.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Zheng, C.; Wu, J.C.S. Selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> over Pt-Cu<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> nanocrystals: The interaction between Pt and Cu<sub>2</sub>O cocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v 202, p. 695-703, 2017.

YABE, T.; Sekine, Y. Methane conversion using carbon dioxide as an oxidizing agent: A review. **Fuel Processing and Technology**. v. 181, p. 187-198, 2018.

YANG, J.; Jin, Z.; Wang, X.; Li, W.; Zhang, J.; Zhang, S.; Guo, X.; Zhang, Z. Study on composition, structure and formation process of nanotube  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ . **Dalton Transition**. P. 3898-3901, 2003.

YANG, X., Wu, L.; Ma, L.; Wang, T.; Liao, S. Pd nano-particles (NPs) confined in titanate nanotubes (TNTs) for hydrogenation of cinnamaldehyde. **Catalysis Communications**. v 59, p. 184-188, 2015.

YAO, L.; Shi, J.; Xu, H.; Shen, W.; Hu, C. Low-temperature  $\text{CO}_2$  reforming of methane on Zr-promoted Ni/ $\text{SiO}_2$  catalyst. **Fuel Processing Technology**. V. 144, p. 1-7, 2016.

YARALI, M.; Biçer, E.; Gürsel, A.; Yürüm, A. Expansion of titanate nanotubes by the use of a surfactant and its improved performance as an anode in Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**. v 220, p. 453-464, 2016.

YU, B.; Zou, B.; Hu, C.W. Recent applications of polyoxometalates in  $\text{CO}_2$  capture and transformation. **Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization**. v. 26, p. 314-322, 2018.

YUE, M.B.; Sun, L.B.; Cao, Y.; Wang, Y.; Wang, Z.J.; Zhu, J.H. Efficient  $\text{CO}_2$  capturer derived from as-synthesized MCM-41 modified with amine. **Chemistry a European Journal**. v 14, p. 3442-3451, 2008.

YUE, C.; Su, D.; Zhang, X. Amino-functional imidazolium ionic liquids for  $\text{CO}_2$  activation and conversion to form cyclic carbonate. **Catalysis Letters**. v 144, p. 1313-1321, 2014.

YUE, S.; Hao, X.J.; Wang, P.P.; Li, J. Amino acid-based ionic liquids for  $\text{CO}_2$  conversion to form cyclic carbonate under solvent-free conditions. **Molecular Catalysis**. v. 433, p. 420-429, 2017.

ZACHARIAS, A.O.; Varghese, A.; Akshaya, K.B.; Savitha, M.S.; George, L. DFT, spectroscopic studies, NBO, NLO and Fukui functional analysis of 1-(1-(2,4-difluorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)ethylidene) thiosemicarbazide. **Journal of Molecular Structure**. v. 1158, p. 1-13, 2018.

ZHANG, S.; Chen, Q.; Peng, L.M. Structure and formation of  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes in an alkali environment. **Physical Review B**. v 71, p. 0141041-01410411, 2005.

ZHANG, H.; ZHANG, X.; YANG, X. Facile synthesis of monodisperse polymer/SiO<sub>2</sub>/polymer/TiO<sub>2</sub> tetra-layer microspheres and the corresponding double-walled hollow SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> microspheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, ed.2, p. 431 – 440, 2010.

ZHANG, Q.; Zhang, T.; Shi, Y.; Zhao, B.; Wang, M.; Liu, Q.; Wang, J.; Long, K.; Duan, Y.; Ning, P. A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 17, p. 10-19, 2017.

ZHANG, Q.; Feng, X.; Liu, J.; Zhao, L.; Song, X.; Zhang, P.; Gao, L. Hollow hierarchical Ni/MgO-SiO<sub>2</sub> catalyst with high activity, thermal stability and coking resistance for catalytic dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 43, p. 11056-11068, 2018.

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, Y.; Qi, X.; Dong, Y.; Ma, J.; Zhang, Q.; Song, L.; Yang, Y.; Yang, Q. Mechanical, thermal and tribological properties of polyamide/nano-SiO<sub>2</sub> composites synthesized using an *in-situ* polymerization. **Tribology International**. v 103, p. 599-608, 2016.

ZHAO, Y.; Zhu, Y.; Zhu, T.; Lin, G.; Huo, J. Creviced titanate nanotube modified with stearyl trimethyl ammonium bromide as a support for amine-based CO<sub>2</sub> sorbent. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 275, p. 122-130, 2019.

ZHAO, L.Y.; Chen, J.Y.; Li, W.C.; Lu, A.H. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A heterogeneous metal-free Lewis acid catalyst for carbon dioxide fixation into cyclic carbonates. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 29, p. 172-178, 2019.

ZHIRONG, L.; Uddin, M.A.; Zhanxue, S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. **Spectrochimica Acta Part A**. v 79, p. 1013-1016, 2011.

ZHONG, S.; Liang, L.; Liu, B.; Sun, J. ZnBr<sub>2</sub>/DMF as simple and highly active Lewis acid–base catalysts for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> to propylene oxide. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v 6, p. 75-79, 2014.

ZHONG, S.; Liang, L.; Liu, M.; Liu, B.; Sun, J. DMF and mesoporous Zn/SBA-15 as synergistic catalysts for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> to propylene oxide. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 9, p. 58-65, 2015.

ZHU, J.; He, B.; Huang, J.; Li, C.; Ren, T. Effect of immobilization methods and the pore structure on CO<sub>2</sub> separation performance in silica-supported ionic liquids. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 260, p. 190-200, 2018.

## APÊNDICES

Neste apêndice é apresentado o Supplementary Information do artigo apresentado no item 5.2.

### **Syngas production through dry reforming of methane using sodium and protonated titanate nanotubes catalysts**

Wesley F. Monteiro<sup>1</sup>; Michele O. Vieira<sup>1</sup>; Camila O. Calgaro<sup>2</sup>, Oscar W. P. Lopez<sup>2,3</sup>,  
Rosane A. Ligabue<sup>1,4</sup>

S1: SEM images of Co-NaTNT, Cu-NaTNT, Zn-NaTNT, Ni-NaTNT and Ni-HTNT.

