

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MONIZE PICININI

OXIDAÇÃO DE METANO A METANOL SOBRE ZEÓLITAS
Cu.MOR: EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NA
ATIVIDADE CATALÍTICA

São Carlos – SP

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MONIZE PICININI

OXIDAÇÃO DE METANO A METANOL SOBRE ZEÓLITAS
Cu.MOR: EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NA
ATIVIDADE CATALÍTICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-Gonzalez

São Carlos – SP

2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MONIZE PICININI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 14 DE MARÇO DE 2019.

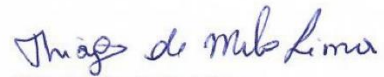
BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, UFSCar



Janaina Fernandes Gomes
UFSCar



Thiago de Melo Lima
UFF

Dedico este trabalho a àqueles que estiveram ao meu lado, comemorando as vitórias e amparando nas quedas, e que acima de tudo me proporcionaram apoio, incentivo e amor incondicional: aos meus pais, Valquíria e Alexandre, e a minha querida avó Ana.

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação não poderia chegar a bom porto sem a colaboração, estímulo e empenho de várias pessoas. Por isso, gostaria de expressar minha gratidão a todos que passaram pelo meu caminho ao longo desses dois anos, e que de algum modo tenham contribuído para a realização deste trabalho.

Primeiramente agradeço a Deus, por renovar a cada momento minhas forças para enfrentar e superar todos os obstáculos, sem nunca desistir.

Aos meus pais e minha avó Ana, por sempre desejarem o melhor para mim, pelo esforço para que eu superasse cada obstáculo e chegasse até aqui, e principalmente por todo amor e carinho ao longo da minha vida. Meu mais sincero obrigado a vocês.

À minha tia Maria de Lurdes e às minhas primas, Aline e Eloisa, pelo acolhimento e ajuda desde o meu primeiro dia em São Carlos. Obrigada por fazerem eu me sentir em casa.

Ao meu orientador, Dr. Ernesto Antônio Urquieta-Gonzalez, pela dedicação, confiança, apoio e orientação, sem a qual não seria possível concretizar este trabalho.

Às professoras participantes das bancas examinadoras Dr^a. Adriana Paula Ferreira (qualificação), Dr^a. Janaína Fernandes Gomes (qualificação e defesa) e ao professor Dr. Thiago de Melo Lima (defesa), pelas correções, sugestões e atenção com este trabalho.

Aos amigos do grupo de pesquisa, Cristiane, Diógenes, Domingos, Genoveva, Rafael, Ricardo, Vinícius e William, agradeço a todos pelo apoio, amizade e principalmente por fazerem dos meus dias mais agradáveis e divertidos. Um muito obrigado em especial ao Diógenes e ao Domingos que não pouparam esforços em me ajudar a concretizar este trabalho.

Aos meus amigos Gustavo, Derick, Caroline e Nicolle, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e torcendo por mim, independente da distância entre nós. A todos vocês, minha eterna gratidão pela nossa amizade.

Ao senhor Raul Lapinkas, que foi a luz no final do túnel para os problemas relacionados à cromatografia em fase gasosa.

Ao professor Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues e a doutoranda Ana Laura Curcio pela colaboração e disponibilidade na realização das análises Raman.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, pela oportunidade dada em me formar mestre em engenharia química. E aos demais professores do Departamento de Engenharia Química pelos ensinamentos.

Por fim, ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP (2018/01258-5) pelo apoio financeiro.

*“Hope lies in dreams, in imagination, and in the courage
of those who dare to make dreams into reality”.*

(Jonas Salk)

RESUMO

A oxidação direta de metano em produtos de maior valor agregado, como o metanol, ganhou notório interesse nos últimos tempos. O desafio é que esse processo ocorra com alto rendimento e menor consumo energético, assim tornando-se economicamente interessante. Devido à dificuldade em quebrar as ligações C-H do metano, é necessário desenvolver catalisadores altamente ativos e seletivos à formação de metanol. Sendo assim, as pesquisas têm sido direcionadas para utilizar zeólitas trocadas com espécies de oxo-cátions metálicos (M-O-M)²⁺, responsáveis pela oxidação do metano, recriando um mecanismo de reatividade similar ao encontrado na enzima metano monooxigenase. Dentro desse contexto, este trabalho teve como objetivo oxidar metano a metanol sobre zeólitas Cu.mordenita com diferentes razões Si/Al, as quais foram preparadas por troca iônica ou impregnação. As amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, redução com hidrogênio à temperatura programada, espectroscopia Raman e espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível. A oxidação do metano foi realizada em três etapas: ativação das zeólitas Cu.mordenita sob fluxo de ar, reação com o metano e extração do metanol gerado adsorvido na zeólita. Analisou-se a influência na atividade catalítica do método de preparação, teor e tipo da espécie de cobre e razão Si/Al. Todas as zeólitas estudadas foram capazes de converter metano a metanol, no entanto, as preparadas por troca iônica apresentaram produção superior às preparadas via impregnação. A produção máxima obtida, com valor de 15,61 $\mu\text{mol de metanol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ está na ordem de resultados encontrados na literatura. Com base nos dados de caracterização e produção de metanol, foi possível confirmar que a presença de espécies de cobre oxidadas ocupando sítios de compensação de carga na zeólita foi um fator determinante na sua atividade, enquanto a formação de óxido de cobre não apresentou atividade. Conforme esperado, a produção de metanol aumentou com o acréscimo do teor de cobre, no entanto, aumentou com a razão Si/Al da zeólita. Nas condições utilizadas, não foi possível identificar as espécies oxo-cátions de cobre pelas técnicas DRS-UV-Vis e espectroscopia Raman.

Palavras-chave: Metano, metanol, zeólita mordenita, oxo-cátions de cobre.

ABSTRACT

The direct oxidation of methane to higher value-added products, such as methanol, has gained notable interest in recent times. The challenge is that this process occurs with high efficiency and lower energy consumption, thus becoming economically interesting. Due to the difficulty in breaking the C-H bonds of methane, it was required to employ catalysts active and selective to methanol. Thus, the researches have been directed to the use of zeolites exchanged with oxo-cations species $(M-O-M)^{2+}$, responsible for the oxidation of methane, recreating a mechanism of reactivity similar to that found in the enzyme methane monooxygenase. In this context, this work had as objective to oxidize methane to methanol on Cu.mordenite zeolites with different Si/Al ratios, which were prepared by ion exchange or impregnation method. The samples were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, hydrogen temperature-programmed reduction, Raman spectroscopy, and diffuse reflectance ultraviolet-visible spectrophotometry. The oxidation of methane was carried out in three steps: activation of Cu.mordenite zeolites under air flow, reaction with methane and extraction of the generated methanol adsorbed on the zeolite. The influence on the catalytic activity of the preparation method, content, and type of copper species and Si/Al ratio were analyzed. All the zeolites studied were able to convert methane to methanol, however, those prepared by ion exchange showed higher production than those prepared by impregnation. The maximum production obtained, with a value of $15.61 \mu\text{mol of methanol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ is in the order of results found in the literature. Based on the methanol production and characterization data, it was possible to confirm that the presence of oxidized copper species occupying charge compensation sites in the zeolite was a determining factor in their activity, whereas the copper oxide formation did not present activity. As expected, methanol production increased with the addition in copper content, however, increased with the Si/Al ratio of the zeolite. Under the conditions used, it was not possible to identify the copper oxo-cations species by the DRS-UV-Vis and Raman spectroscopy techniques.

Keywords: Methane, methanol, mordenite zeolite, copper oxo-cations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Distribuição das jazidas confirmadas em 1996, 2006 e 2016.....	21
Figura 2.2	As principais aplicações para o biogás.....	22
Figura 2.3	Principais produtos obtidos da transformação do metanol.....	24
Figura 2.4	Diferentes rotas para a conversão do metano.....	25
Figura 2.5	Construção de diferentes estruturas zeolíticas (SOD, LTA, FAU e EMT) a partir da unidade sodalita.....	28
Figura 2.6	Abertura dos poros frequentemente encontrada nas zeólitas.....	29
Figura 2.7	Compensação da carga negativa gerada pelo alumínio.....	30
Figura 2.8	Estrutura simplificada do sítio ácido de Brønsted e Lewis em zeólitas.....	31
Figura 2.9	Tipos de seletividade de forma em zeólitas.....	32
Figura 2.10	(a) Estrutura MOR; (b) Sistema de canais MOR.....	32
Figura 2.11	Representação das espécies ativas da enzima: a) sMMO; b) pMMO.....	34
Figura 2.12	Esquema reacional do metano: o metanol é formado através da conversão do intermediário hidroperóxido de metila sobre as espécies de Fe do catalisador.....	35
Figura 2.13	Efeito do cobre sobre a seletividade do Fe/ZSM-5: (▲) Somatória do produtos (Ácido fórmico e Metanol); (■) Ácido fórmico; (◆) Metanol.....	36
Figura 2.14	Efeito da temperatura na: (a) conversão; (b) seletividade a metanol para os catalisadores: 1) Fe-HZSM-5 (45), 2) Fe-HZSM-5 (34), 3) Fe-HZSM-5 (22).....	37
Figura 2.15	Espectros UV-vis-NIR após a ativação em O ₂ (A) e após a reação com CH ₄ (B) para os catalisadores: (a) Cu-MOR; (b) Cu-Y.....	38
Figura 2.16	(a) Extração do metanol em função do tempo; (b) Extração do metanol em função da razão Cu/Al para tempo de extração de (○) 1 h e (▲) 2 h.....	38

Figura 2.17	Espectros Raman (a) catalisadores Cu-ZSM-5 com diferentes razões Cu/Al ativados com oxigênio; (b) Cu-ZSM-5 ativado com oxigênio e após reação com metano.....	39
Figura 2.18	Estrutura esquemática dos oxo-cátions: (a) mono (μ -oxo) dicobre; (b) bis (μ -oxo) dicobre.....	40
Figura 2.19	(a) Espectros Raman do catalisador Cu-MOR coletados em diferentes comprimentos de onda; (b) Os comprimentos de onda utilizados na espectroscopia Raman.....	41
Figura 2.20	(a) Efeito do tempo de contato do catalisador com metano na produção de metanol; (b) Extração de metanol de acordo com a quantidade de ciclos reacionais.....	42
Figura 4.1	Esquema simplificado dos métodos de preparação das zeólitas Cu.mordenita.....	47
Figura 4.2	Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica...	52
Figura 4.3	Esquema simplificado das metodologias reacionais empregadas.....	52
Figura 4.4	Curva analítica para diferentes concentrações de metanol em ppm.....	54
Figura 5.1	Difratogramas de raios X das zeólitas mordenitas: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10), onde os ângulos da mordenita (referência) são representados por 	56
Figura 5.2	Ajuste do plano cristalográfico (300) para as zeólitas mordenitas: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).....	57
Figura 5.3	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das zeólitas mordenitas: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).....	58
Figura 5.4	Micrografia eletrônica de varredura para a zeólita HMOR (6,5) com aumento de: (a) 10000x; (b) 20000x.....	59
Figura 5.5	Micrografia eletrônica de varredura para a zeólita HMOR (10) com aumento de: (a) 10000x; (b) 20000x.....	60
Figura 5.6	Análises de TPD-NH ₃ das zeólitas mordenitas: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).....	62

Figura 5.7	Difratogramas de raios X das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10); (c) NaMOR (6,5), NaMOR (10) e NH ₄ MOR (10), onde os ângulos de CuO (referência) são representados por 65	65
Figura 5.8	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das zeólitas Cu-MOR (6,5) obtidas via troca iônica: (a) Cu-MOR-4 (6,5); (b) Cu-MOR-8 (6,5); (c) Cu-MOR-14 (6,5)..... 66	66
Figura 5.9	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das zeólitas Cu-MOR (10) obtidas via troca iônica: (a) Cu-MOR-4 (10); (b) Cu-MOR-8 (10); (c) Cu-MOR-14 (10)..... 67	67
Figura 5.10	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica: (a) Cu-NaMOR-14 (6,5); (b) Cu-NaMOR-14 (10); (c) Cu-NH ₄ MOR-14 (10)..... 68	68
Figura 5.11	Perfis TPR-H ₂ das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10); (c) NaMOR (6,5), NaMOR (10) e NH ₄ MOR (10)..... 70	70
Figura 5.12	Espectros Raman da zeólita precursora HMOR (10) e da amostra Cu-MOR-14 (10) para os comprimentos de onda: (a) 457 nm; (b) 488 nm; (c) 532 nm..... 72	72
Figura 5.13	Espectros de DRS-UV-Vis da zeólita precursora HMOR (10) e da amostra Cu-MOR-14 (10)..... 74	74
Figura 5.14	Difratogramas de raios X das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10), onde os ângulos de CuO (referência) são representados por e CuO (experimental) identificado por (*)...... 76	76
Figura 5.15	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das zeólitas Cu/MOR (6,5) obtidas via impregnação: (a) Cu/MOR-2,5 (6,5); (b) Cu/MOR-5,0 (6,5)..... 77	77
Figura 5.16	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das zeólitas Cu/MOR (10) obtidas via impregnação: (a) Cu/MOR-2,5 (10); (b) Cu/MOR-5,0 (10)..... 78	78
Figura 5.17	Perfis TPR-H ₂ das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10)..... 79	79

Figura 5.18	Espectros Raman da zeólita precursora HMOR (10) e da amostra Cu/MOR-2,5 (10) para os comprimentos de onda: (a) 457 nm; (b) 488 nm; (c) 532 nm.....	81
Figura 5.19	Espectros de DRS-UV-Vis da zeólita precursora HMOR (10) e das amostras Cu/MOR-2,5 (10) e Cu/MOR-5,0 (10).....	82
Figura 5.20	Produção de metanol sobre as zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).....	84
Figura 5.21	Produção de metanol sobre as zeólitas Cu-NaMOR-14 (6,5), Cu-NaMOR-14 (10) e Cu-NH ₄ MOR-14 (10).....	86
Figura 5.22	Produção de metanol sobre as zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).....	89
Figura A.1	Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 2000x para as zeólitas mordenitas: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10)...	103
Figura B.1	Perfis TPR-H ₂ da zeólita Cu-MOR-4 (10) antes e após o processo de ativação.....	104
Figura C.1	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das zeólitas precursoras: (a) NaMOR (6,5); (b) NaMOR (10); (c) NH ₄ MOR (10).....	105
Figura D.1	Espectros Raman da zeólita precursora HMOR (10) e das amostras Cu-MOR-14 (10) e Cu/MOR-2,5 (10) para o comprimento de onda 488 nm.....	106
Figura AN.1	Espectro Raman da zeólita mordenita após a troca iônica com diferentes metais.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Aumento do consumo de gás natural no mundo.....	20
Tabela 2.2	Propriedades do metano.....	22
Tabela 2.3	Propriedades do metanol.....	23
Tabela 2.4	Processos para produção de gás de síntese.....	26
Tabela 2.5	Energia livre de Gibbs para as reações de oxidação do metano em diferentes temperaturas (K).....	27
Tabela 2.6	Classificação de algumas zeólitas.....	29
Tabela 2.7	Classificação das zeólitas em relação ao teor de sílica na rede....	30
Tabela 2.8	Principais autores e as características reacionais.....	43
Tabela 4.1	Nomenclatura das zeólitas Cu.mordenita provenientes das zeólitas comerciais HMOR (6,5) e HMOR (10).....	47
Tabela 4.2	Nomenclatura das zeólitas Cu.mordenita provenientes das zeólitas comerciais NaMOR (6,5), NaMOR (10) e NH ₄ MOR (10).....	48
Tabela 4.3	Condições operacionais estabelecidas nas análises cromatográficas.....	53
Tabela 5.1	Tamanho do cristalito para as zeólitas mordenita HMOR.....	57
Tabela 5.2	Área externa específica e volume de microporos das zeólitas mordenitas HMOR.....	58
Tabela 5.3	Análise química por EDX das zeólitas mordenitas HMOR.....	61
Tabela 5.4	Resultados das análises de TPD-NH ₃ para zeólitas mordenitas HMOR.....	61
Tabela 5.5	Análise química por FRX-EDX das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica.....	63
Tabela 5.6	Área externa específica e volume de microporos das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica.....	67
Tabela 5.7	Área externa específica e volume de microporos das zeólitas Cu-NaMOR (6,5), Cu-NaMOR (10) e Cu-NH ₄ MOR (10).....	69
Tabela 5.8	Consumo de H ₂ das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica...	71
Tabela 5.9	Análise química por FRX-EDX das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.....	75

Tabela 5.10	Área externa específica e volume de microporos das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.....	78
Tabela 5.11	Consumo de H ₂ das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.	80
Tabela 5.12	Produção de metanol conforme o teor de cobre das zeólitas Cu-MOR.....	85
Tabela 5.13	Conversão de metano sobre as zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica.....	87
Tabela 5.14	Atividade específica das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica.....	88
Tabela 5.15	Conversão de metano sobre as zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.....	90
Tabela 5.16	Atividade específica das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.....	91
Tabela B.1	Diferença do consumo de H ₂ da zeólitas Cu-MOR-4 (10) antes e após a ativação.....	104
Tabela C.1	Área externa específica e volume de microporos das zeólitas NaMOR (6,5), NaMOR (10) e NH ₄ MOR (10).....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BEA	Tipo de estrutura zeolítica - Beta
BP	British Petroleum
C-H	Ligação carbono-hidrogênio
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
Cu.MOR	Zeólita mordenita contendo espécies de cobre
Cu-MOR	Zeólita mordenita contendo espécies de cobre – Troca iônica
Cu/MOR	Zeólita mordenita contendo espécies de cobre - Impregnação
ΔH°	Variação da entalpia
ΔG_r	Energia livre de Gibbs
DFT	Densidade funcional teórica
DRS-UV-Vis	Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível
DRX	Difração de raios X
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EMT	Zeólita com estrutura faujasita
FAU	Tipo de estrutura zeolítica – Faujasita
FER	Tipo de estrutura zeolítica - Ferrierita
FRX	Fluorescência de raios X
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IEA	Agência Internacional de Energia (<i>International Energy Agency</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IZA	Associação Internacional de Zeólitas (<i>International Zeolite Association</i>)
K	Unidade para a grandeza temperatura
LTA	Tipo de estrutura zeolítica – A (<i>Linde Type A</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Tipo de estrutura zeolítica - Mobil Five
MI	Instituto do Metanol (<i>Methanol Institute</i>)
MMO	Enzima metano monooxigenase
pMMO	Enzima metano monooxigenase particulada

sMMO	Enzima metano monooxigenase solúvel
MOR	Tipo de estrutura zeolítica - Mordenita
MR	<i>Membered ring</i>
NADH	Dinucleótido de nicotinamida e adenina (<i>Nicotinamide adenine dinucleotide</i>)
OPM	Oxidação parcial do metano
RAM	Reforma autotérmica do metano
RSM	Reforma autotérmica do metano
RVM	Reforma a vapor do metano
TCD	Detector de condutividade térmica
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia à temperatura programada
TPR-H ₂	Redução com hidrogênio à temperatura programada
SAPO	Zeólita de sílica alumino-fosfato
SOD	Tipo de estrutura zeolítica – Mordenita
SSZ	Zeólita com estrutura chabazita
UV-Vis-NIR	Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta
X	Zeólita com estrutura faujasita
Y	Zeólita com estrutura faujasita
ZSM-5	Zeólita com estrutura MFI

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Gás natural	20
2.2	Metanol	23
2.3	Oxidação do metano	25
2.3.1	Oxidação indireta do metano	26
2.3.2	Oxidação direta do metano	26
2.4	Zeólitas	28
2.4.1	Mordenita	32
2.5	Catalisadores empregados na oxidação direta de metano a metanol	33
2.5.1	Enzima Metano Monooxigenase	33
2.5.2	Catalisadores trocados ou suportados em zeólitas	34
3	OBJETIVOS	44
3.1	Objetivo geral	44
3.2	Objetivos específicos	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	Materiais	45
4.1.1	Preparação de Cu.mordenita	45
4.1.2	Avaliação catalítica	45
4.2	Métodos de preparação de Cu.mordenita (Cu.MOR)	45
4.2.1	Obtenção da forma protônica das zeólitas mordenita (HMOR)	45
4.2.2	Zeólitas Cu.mordenita obtidas por troca iônica (Cu-MOR)	45
4.2.3	Zeólitas Cu.mordenita obtidas por impregnação (Cu/MOR)	46
4.2.4	Nomenclatura das zeólitas Cu.mordenita	47
4.3	Caracterização das zeólitas Cu.mordenita	48

4.3.1	Análise química - Fluorescência de raios X por energia dispersiva	48
4.3.2	Difratometria de raios X	48
4.3.3	Fisissorção de nitrogênio	49
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura	50
4.3.5	Dessorção de amônia à temperatura programada	50
4.3.6	Redução com hidrogênio à temperatura programada	50
4.3.7	Espectroscopia Raman.....	51
4.3.8	Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível	51
4.4	Avaliação catalítica	51
4.4.1	Determinação da atividade catalítica	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Zeólitas mordenitas	56
5.1.1	Difratometria de raios X	56
5.1.2	Fisissorção de nitrogênio	58
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	59
5.1.4	Dessorção de amônia à temperatura programada	61
5.2	Zeólitas Cu-MOR obtidas por troca iônica	62
5.2.1	Análise química - fluorescência de raios X	62
5.2.2	Difratometria de raios X	64
5.2.3	Fisissorção de nitrogênio	66
5.2.4	Redução com hidrogênio à temperatura programada	69
5.2.5	Espectroscopia Raman.....	72
5.2.6	Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível	73
5.3	Zeólitas Cu/MOR obtidas por impregnação	75
5.3.1	Análise química - fluorescência de raios X	75
5.3.2	Difratometria de raios X	75
5.3.3	Fisissorção de nitrogênio	77

5.3.4	Redução com hidrogênio à temperatura programada	79
5.3.5	Espectroscopia Raman.....	80
5.3.6	Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível	82
5.4	Avaliação catalítica	83
5.4.1	Zeólitas Cu-MOR obtidas por troca iônica.....	83
5.4.2	Zeólitas Cu/MOR obtidas por impregnação	88
6	CONCLUSÕES	92
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
	APÊNDICE A.....	103
	APÊNDICE B.....	104
	APÊNDICE C.....	105
	APÊNDICE D.....	106
	ANEXO A	107

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o gás natural fornece 22% da energia utilizada mundialmente, além de desempenhar um papel importante como matéria-prima na indústria para a produção de intermediários químicos. Considerando que a atual produção de gás natural é superior à sua demanda, é crucial o desenvolvimento de novos e eficientes processos para a conversão do metano, seu principal componente, via rotas oxidativas (IEA). Além do mais, o metano é um potente gás de efeito estufa e, assim sendo, sua emissão à atmosfera deve ser minimizada. (BELLUCI et al., 2012). Contudo, o crescimento do consumo de gás natural está ligado em parte aos benefícios ambientais em relação a outros combustíveis fósseis, visto que existe alto potencial de se desenvolver processos ambientalmente mais corretos desde a prospecção até a conversão do gás.

Uma parcela significativa do gás natural produzido é queimada para geração de energia ou re-injetado nos poços de petróleo. A redução gradual das reservas petrolíferas aliada à descoberta de significativas jazidas de gás natural fazem deste economicamente mais atrativo, impulsionando o interesse na valorização do metano, como matéria-prima para a obtenção de produtos de maior valor agregado, como o metanol (SOUSA-AGUIAR et al., 2005). O metanol é um componente chave para a produção de importantes intermediários químicos, como o formaldeído, ácido acético, metil metacrilato, metilamina, clorometano e éter metil-terc-butílico (MOKRANI e SCURRELL, 2009).

Em escala industrial, a oxidação de metano a metanol ocorre pela rota indireta, onde primeiramente há a geração do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) através da reforma a vapor do metano, e em seguida a conversão de gás de síntese para oxigenados, sendo que ambas as etapas ocorrem sob condições operacionais severas (OLIVOS-SUAREZ, et al., 2016). Embora seja um processo desenvolvido e com alta seletividade ao metanol, a rota indireta é um processo de alta energia, dificultando a produção do metano oriundo de jazidas pequenas e/ou remotas, onde geralmente é queimado (OLAH, 2005; WILHELM et al., 2001). Desse modo, é altamente interessante o desenvolvimento de processos economicamente viáveis para a conversão direta de metano em metanol, reduzindo custos operacionais e se constituindo em uma rota ambientalmente mais apropriada (CRABTREE, 1995; SILVA, 2016).

Nos últimos anos houve um aumento no interesse em compreender o método reacional da enzima metano monooxigenase (MMO), com a finalidade de aplicar esse mecanismo na oxidação direta do metano em escala industrial, visto que a mesma é capaz de converter metano em metanol sob condições ambientais e com alta seletividade (SILVA, 2016; ZHANG et al., 2003; CRABTREE, 1995). A enzima monooxigenase está presente nos

microrganismos metanotróficos, os quais consomem o metano e o convertem em água, dióxido de carbono e biomassa celular. No entanto, esses microrganismos são sensíveis a determinados fatores, como pH, temperatura, umidade, além de possuir baixa energia e eficiência de carbono e também culturas com baixa produtividade (HUMER e LACHNER, 1999; BAHR, 2006).

De modo geral, as pesquisas têm sido voltadas para o desenvolvimento de catalisadores que recriem um método reacional similar ao encontrado na enzima MMO, a qual possui centros metálicos que são responsáveis pela ativação e conversão do metano. A partir do conhecimento dos sítios ativos da reação enzimática, o uso de zeólitas trocadas com sítios metálicos oxidados tem sido proposto como catalisadores ativos para a oxidação direta de metano a metanol (GRUNDNER et al., 2015). Desse modo, espécies de oxo-cátions de metais (M-O-M)²⁺ trocadas em zeólitas são potenciais catalisadores capazes de ativar seletivamente as ligações C-H. Sendo assim, a rota direta vem sendo amplamente estudada, empregando principalmente zeólitas trocadas com cátions metálicos, de modo que o metano seja inicialmente ativado e convertido em uma única etapa, sob condições operacionais mais brandas.

No entanto, a produção direta de metano a metanol tem sido um desafio por décadas, visto que a ativação do metano de modo seletivo é um obstáculo devido à sua baixa reatividade na quebra das ligações C-H, além de que os produtos são mais reativos, favorecendo as oxidações consecutivas, ou seja, o metanol é mais facilmente oxidado do que o metano, desse modo conforme há o aumento da conversão, a seletividade é reduzida (HILL, 1989; ZHANG et al., 2003; LABINGER, 2004). Portanto, para um processo sustentável e de custo atraente, é necessário empregar um sistema catalítico eficiente, ou seja, com catalisadores altamente ativos e seletivos.

Considerando os oxo-cátions, espécies cataliticamente ativas para a oxidação direta do metano, é necessário compreender o efeito da estrutura da zeólita e das propriedades de superfície na atividade dessas espécies. Nesse contexto, a pesquisa desenvolvida neste projeto propõe o estudo da atividade da zeólita mordenita trocada com espécies de cobre, de modo a avaliar a influência do método de preparação na formação das espécies ativas, do teor de cobre e da relação Si/Al.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gás natural

O gás natural é composto por uma mistura de hidrocarbonetos leves, em sua maioria metano (CH_4), com teor acima de 70%, e em menores proporções etano (C_2H_6) e propano (C_3H_8), além de impurezas (água, gás carbônico, gás sulfídrico e nitrogênio), no entanto a composição do gás é variável para cada jazida. A classificação está relacionada com a associação do gás natural ao petróleo, podendo estar dissolvido no mesmo ou sob a forma de uma camada de gás (gás associado) ou estar livre do óleo e da água no reservatório (gás não associado) (MATAR e HATCH, 2001; ANP).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), os principais destinos do gás natural no Brasil são os segmentos industriais e a geração de energia termoelétrica. O gás natural possui alto potencial como matéria-prima entre diversos setores industriais, como a petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borracha), fertilizante (ureia, amônia e derivados), entre outros. No entanto, atualmente uma parcela do gás natural produzido é queimado ou re-injetado nos poços de petróleo, como ocorre nas reservas do pré-sal brasileiro (SOUSA-AGUIAR et al., 2005).

Nos últimos anos, em geral o consumo de gás natural no mundo vem aumentando, com exceção da Europa, conforme detalhado na Tabela 2.1, e deve dobrar até 2040, com um acréscimo na participação na demanda energética de 11 para 16%, enquanto a participação do petróleo deve ser reduzida de 40 para 31%, apesar do crescimento da demanda (BP, 2018).

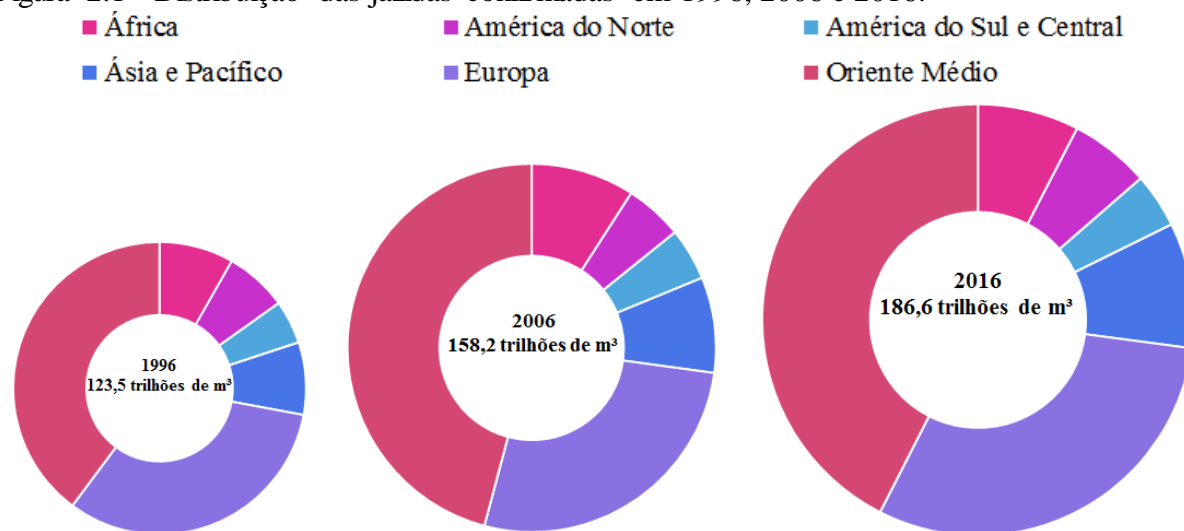
Tabela 2.1 - Aumento do consumo de gás natural no mundo.

Continentes	Consumo (bilhões de metros cúbicos)	
	2006	2016
África	89,6	138,2
América do Norte	778,0	968,0
América do Sul e Central	135,5	171,9
Ásia e Pacífico	436,5	722,5
Europa	1.114,8	1.029,9
Oriente Médio	296,3	512,3

Fonte: Adaptado BP, 2017.

A eminente redução das reservas petrolíferas e a descoberta de jazidas de gás natural, Figura 2.1, fazem deste economicamente mais atrativo, além de preencher a demanda energética e elevar o interesse no desenvolvimento de processos que utilizam o gás natural como matéria-prima (HASHIGUCHI et al., 2011).

Figura 2.1 - Distribuição das jazidas confirmadas em 1996, 2006 e 2016.



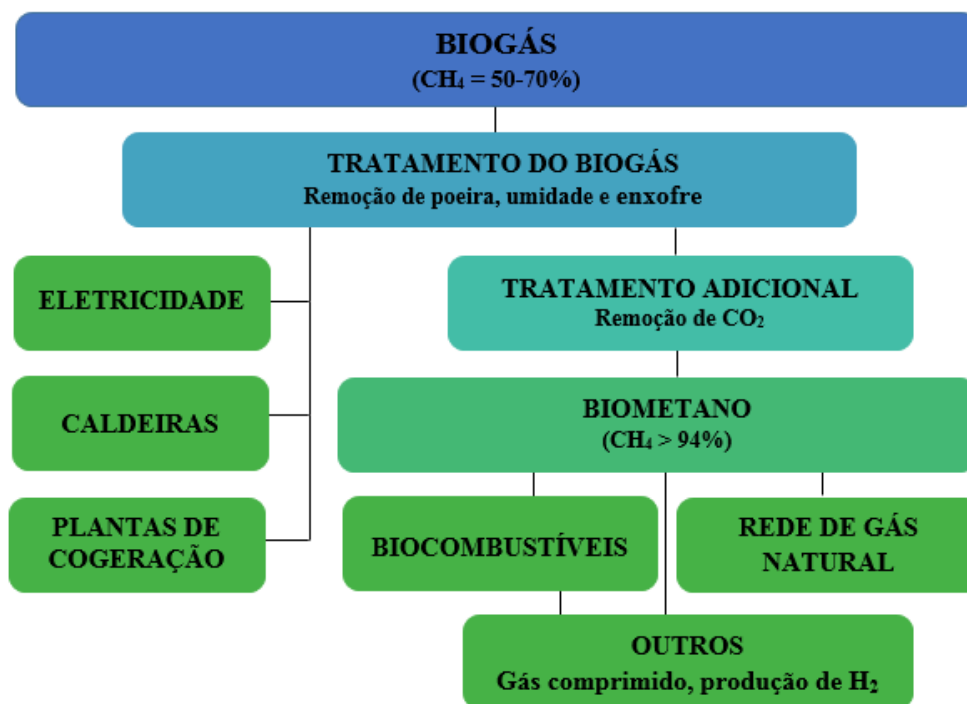
Fonte: Adaptado BP, 2017.

A alta disponibilidade de metano como principal componente do gás natural exige o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para sua conversão em produtos químicos de maior valor agregado e combustíveis líquidos, representando uma alternativa para viabilizar a produção em jazidas menores e/ou remotas (SUSHKEVICH et al., 2017).

O metano proveniente do biogás é intercambiável com o gás natural em todas suas aplicações, sendo uma fonte alternativa desse gás para aplicações industriais. O biogás é obtido a partir da digestão anaeróbica de material orgânico, sendo considerado uma fonte de energia renovável, fato que o difere do gás natural, sendo composto principalmente por metano (50-70%), dióxido de carbono e impurezas (nitrogênio, hidrogênio e monóxido de carbono) (ANP; MILANEZ et al., 2018).

O Brasil possui 126 plantas de biogás, as quais utilizam como principais fontes os aterros sanitários (51%), a indústria de alimentos e bebidas (25%), a suinocultura (14%) e o lodo de esgoto (6%), produzindo cerca de 1.400 m³ por dia de biogás, o qual é aplicado para a geração de energia, biocombustíveis, entre outros, conforme se mostra na Figura 2.2 (IEA, 2014; COELHO, 2017).

Figura 2.2 - As principais aplicações para o biogás.



Fonte: Adaptado RABONI e URBINI, 2014.

O metano (Tabela 2.2) é considerado o hidrocarboneto mais estável pelo fato de possuir ligações C-H fortes quando comparado com outros, sendo assim ele é menos reativo. Para quebrar as ligações é necessário utilizar agentes oxidantes e/ou altas temperaturas. No entanto, estas condições podem levar à oxidação completa do metano, gerando água e gás carbônico, ao invés do produto desejado (CRABTREE, 1995).

Tabela 2.2 - Propriedades do metano.

Propriedades	Valores
Massa molar (g.mol ⁻¹)	16,043
Ponto de fusão (°C)	-182,60
Ponto de ebulição (°C)	-161,60
Densidade relativa (CNTP)	0,5539
Temperatura crítica (°C)	-82,59
Pressão crítica (bar)	45,90

Fonte: CRABTREE, 1995.

Devido à dificuldade em ativar o metano, atualmente sua transformação em escala industrial é viável apenas em determinados processos, como na obtenção do gás de síntese. No

entanto, outras alternativas de transformação vêm sendo estudadas. A conversão direta do metano em derivados líquidos, como o metanol, levaria a significativos avanços, além da valorização do metano e, conseqüentemente do gás natural ou biogás como matéria-prima.

2.2 Metanol

O metanol (CH_3OH), pertencente à família dos álcoois, é caracterizado como um composto orgânico, altamente polar, tóxico, inflamável, volátil e líquido a temperatura ambiente (MATAR e HATCH, 2001). Na Tabela 2.3 estão detalhadas algumas propriedades do metanol.

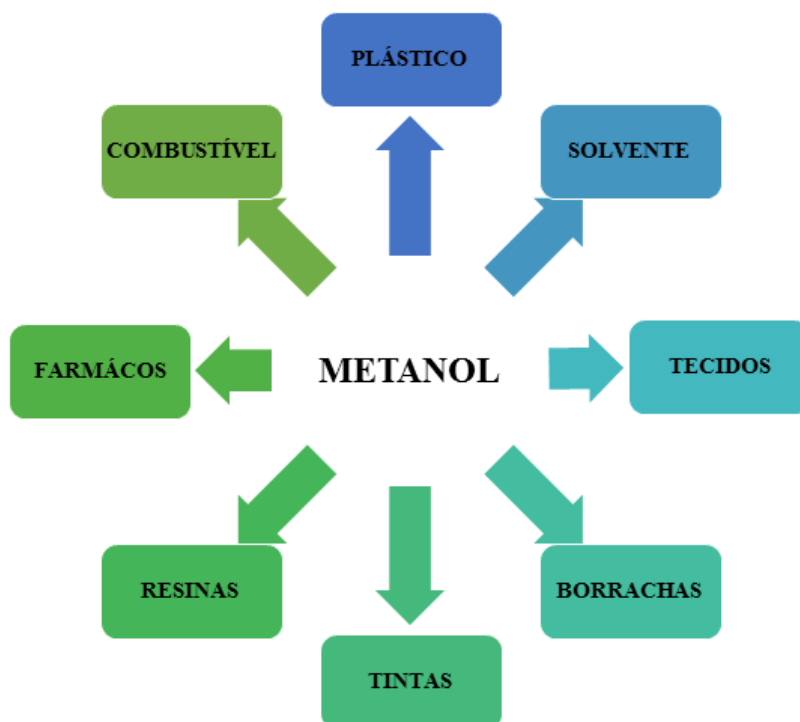
Tabela 2.3 - Propriedades do metanol.

Propriedades	Valores
Massa molar (g.mol^{-1})	32,04
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	-97,80
Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	64,80
Ponto de inflamação ($^{\circ}\text{C}$)	11,00
Densidade (kg.m^{-3})	0,79
Temperatura crítica ($^{\circ}\text{C}$)	240,00
Pressão crítica (bar)	78,70

Fonte: PubChem.

O metanol é um componente chave para a produção de diversos produtos, sendo considerado um importante intermediário químico na indústria de síntese e transformação devido à sua alta versatilidade de manufatura. Entre os principais derivados oriundos do metanol estão o formaldeído, ácido acético, metil metacrilato, metilamina, clorometano e éter metil-terc-butílico, os quais são transformados em produtos que fazem parte do dia-a-dia, conforme apresentado na Figura 2.3 (MOKRANI e SCURRELL, 2009; MI).

Figura 2.3 – Principais produtos obtidos da transformação do metanol.



Fonte: Acervo Pessoal.

Segundo a ANP, o metanol é utilizado na reação de transesterificação, reagindo com os triglicerídeos de óleos vegetais, gorduras animais ou graxas recicladas, produzindo o biodiesel. Além do mais, o metanol vem desempenhando um papel importante na conversão para olefinas – etileno e propileno – que são fundamentais para a indústria do plástico, reduzindo assim, a necessidade dos produtos do craqueamento de hidrocarbonetos – etano e naftas (SOUSA-AGUIAR et al., 2005).

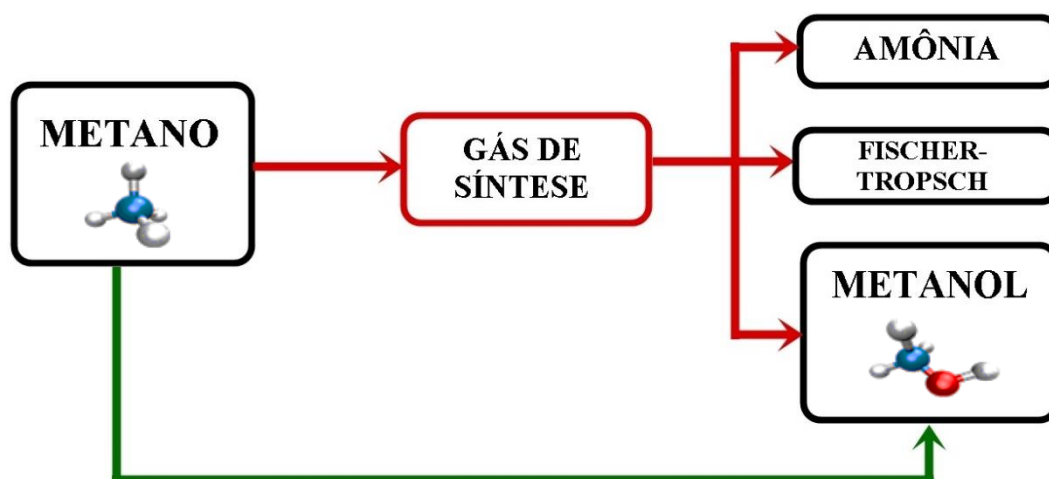
A queima do metanol reduz a emissão de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, quando comparada a outros combustíveis fósseis, como gasolina e diesel, reduzindo assim os impactos ambientais. No entanto, o derramamento de metanol é prejudicial, e em caso de incêndio, há dificuldades no controle da chama, visto que é limpa e clara (NOWELL, 2000).

Embora o metanol seja amplamente utilizado e apresente inúmeras vantagens, sua toxicidade pode acarretar dor de cabeça, náuseas, vômitos, câncer, entre outras consequências. A ingestão de apenas 10 mL de metanol pode causar cegueira permanente e de 30 mL é potencialmente fatal (VALE, 2007).

2.3 Oxidação do metano

O metano pode ser oxidado por duas rotas, indiretamente, através da obtenção do gás de síntese, ou diretamente para o metanol (Figura 2.4). Atualmente, a oxidação em escala industrial ocorre pela rota indireta, com a geração do gás de síntese ($H_2 + CO$) e em seguida a conversão a metanol ou outros produtos (OLIVOS-SUAREZ, et al., 2016). A produção de gás de síntese pode ser obtida por meio de três processos principais ou uma combinação dos mesmos: reforma seca (RSM), reforma a vapor (RVM), oxidação parcial (OPM) ou reforma autotérmica do metano (RAM), cada um apresentando vantagens e desvantagens (AASBERG-PETERSEN et al., 2001).

Figura 2.4 - Diferentes rotas para a conversão do metano.



Fonte: Adaptado OLIVOS-SUAREZ, et al., 2016.

O gás de síntese pode ser matéria-prima em diversos processos na indústria, como formação de amônia, craqueamento, hidrotreatamento, formação de metanol, formação de hidrocarbonetos através do processo *Fisher-Tropsch*, hidrogenação de compostos insaturados, entre outros (SOUSA-AGUIAR et al., 2005). No entanto, devido ao alto capital investido em uma planta de gás de síntese, é necessário que esse processo ocorra em alta escala para que o mesmo seja economicamente viável (GROOHTHAERT et al., 2005).

Uma análise econômica do processo em questão revela que cerca de 50% do custo de capital está associado à planta industrial, dificultando o aproveitamento do metano oriundo de jazidas pequenas e/ou remotas, onde geralmente é queimado (WILHELM et al., 2001). Desse modo, é interessante o desenvolvimento de processos economicamente viáveis que não necessitem da produção de gás de síntese, como ocorre na obtenção do metanol pela rota direta.

A oxidação direta do metano a oxigenados, como o metanol, vem sendo amplamente estudada, utilizando principalmente catalisadores heterogêneos, de modo que o metano seja inicialmente ativado e convertido em uma única etapa, sob condições operacionais brandas.

2.3.1 Oxidação indireta do metano

A conversão do metano a metanol via rota indireta, envolve a geração de gás de síntese como uma reação intermediária, a qual, como já mencionado, pode ser realizada por meio do processo de reforma seca (Reação 2.1), reforma a vapor (Reação 2.2), oxidação parcial (Reação 2.3) e reforma autotérmica do metano (Reações 2.4 e 2.5), conforme detalhado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Processos para produção de gás de síntese.

Processo	Reação	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	
Reforma seca	$\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	247	(2.1)
Reforma a vapor	$\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	206	(2.2)
Oxidação parcial	$\text{CH}_{4(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	-38	(2.3)
Reforma autotérmica	$\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	206	(2.4)
	$\text{CH}_{4(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	-38	(2.5)

Fonte: AASBERG-PETERSEN et al., 2001.

A reação do gás de síntese utiliza um catalisador de níquel suportado em alumina (Ni/Al₂O₃), sob condições operacionais severas: intervalo de pressão entre 15-30 bar e temperatura entre 900-1000 °C. A etapa posterior, denominada síntese do metanol, Reação 2.6, é processada em intervalo de pressão entre 50-100 bar e temperatura de 240-260 °C, empregando catalisador de óxido de cobre e óxido de zinco suportado em alumina (CuO/ZnO/Al₂O₃). Embora seja um processo altamente energético, é um dos mais desenvolvidos com seletividade ao metanol de cerca de 99% (OLAH, 2005).



2.3.2 Oxidação direta do metano

A oxidação direta do metano, Reação 2.7, é uma alternativa à tecnologia convencional, reduzindo custos, pois diminuiria o elevado consumo energético da rota indireta e o número de processos, evitando o investimento necessário para a construção de uma planta de gás de

síntese, além do potencial para se tornar uma rota economicamente viável e ambientalmente melhor que a atual síntese do metanol (CRABTREE, 1995; SILVA, 2016).



A oxidação direta do metano a metanol é termodinamicamente favorável, mesmo à temperatura ambiente (ZHANG et al., 2003). Teoricamente, a maior conversão obtida quando o equilíbrio é atingido à temperatura ambiente seria de 33%, calculada com base na energia livre de Gibbs (KHIRSARIYA e MEWADA, 2013). A Tabela 2.5 apresenta a energia livre de Gibbs para as possíveis reações de oxidação do metano em diferentes temperaturas, indicando que embora a produção do metanol seja termodinamicamente viável, a geração de monóxido e dióxido de carbono são mais favorecidas. Desse modo, é necessário controlar a oxidação do metano de modo seletivo.

Tabela 2.5 - Energia livre de Gibbs para as reações de oxidação do metano em diferentes temperaturas (K).

Reação	ΔG_r (kJ.mol ⁻¹)				
	298	700	800	1000	
$\text{CH}_{4(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	-111	-91	-86	-76	(2.8)
$\text{CH}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{HCHO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-288	-294	-296	-298	(2.9)
$\text{CH}_{4(g)} + 1.5\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-544	-578	-586	-603	(2.10)
$\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-801	-799	-799	798	(2.11)

Fonte: ZHANG et al., 2003.

No entanto, apesar de inúmeras pesquisas, a ativação do metano de modo seletivo é ainda um desafio devido à sua baixa reatividade na quebra das ligações C-H, além de que os seus produtos são mais reativos, favorecendo as oxidações consecutivas. A energia de dissociação da ligação C-H do metano é 440 kJ.mol⁻¹ enquanto a do metanol é de 393 kJ.mol⁻¹, ou seja, o metanol é mais facilmente oxidado do que o metano, desse modo conforme há o aumento da conversão a seletividade é reduzida (HILL, 1989; ZHANG et al., 2003; LABINGER, 2004).

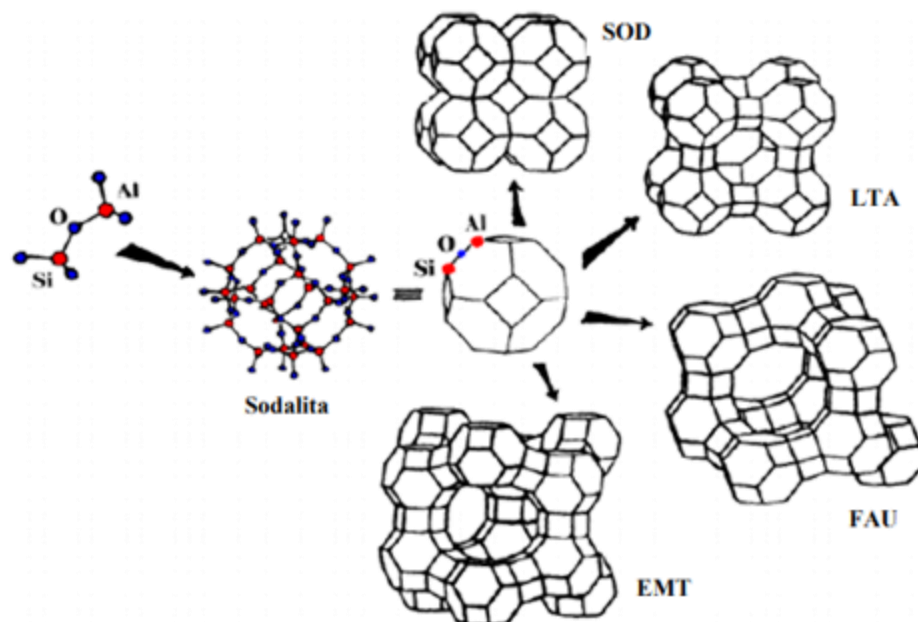
As pesquisas voltadas à conversão direta de metano a metanol não têm apresentado processos economicamente viáveis. No entanto, há progressos encorajadores em relação à

oxidação catalítica, onde a participação de catalisadores promete melhorar a produção de metanol de modo seletivo (SILVA, 2016).

2.4 Zeólitas

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos microporosos ($d \leq 2$ nm), com estrutura constituída por tetraedros de TO_4 , sendo T um átomo de silício ou alumínio, ligados por átomos de oxigênio, formando uma rede polimérica tridimensional. As junções dos tetraedros são denominadas unidades de construção secundária, as quais podem ser combinadas de diferentes modos, dando origem a uma infinidade de estruturas com canais e poros, podendo permitir a difusão molecular de maneira unidimensional, bidimensional ou tridimensional, conforme o tamanho dos mesmos. Na Figura 2.5 é possível analisar a construção de diferentes estruturas zeolíticas a partir da unidade de construção secundária sodalita (BEKKUM, 2001).

Figura 2.5 - Construção de diferentes estruturas zeolíticas (SOD, LTA, FAU e EMT) a partir da unidade sodalita.



Fonte: AUERBACH, 2003.

A classificação das zeólitas está baseada na estrutura zeolítica, e de acordo com a “International Zeolite Association” (IZA) são reconhecidas diversas estruturas diferentes. Uma característica importante é o tamanho dos poros dessas estruturas, os quais podem ser pequenos, médios ou grandes, conforme detalhado na Tabela 2.6.

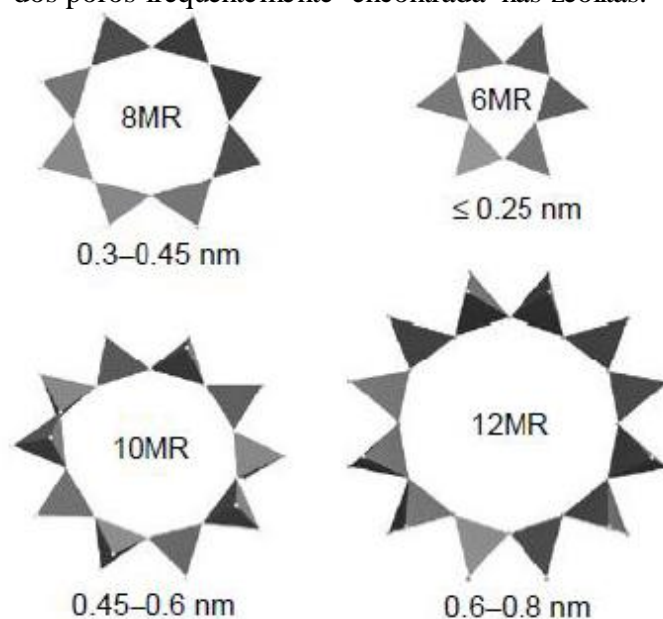
Tabela 2.6 - Classificação de algumas zeólitas.

Estrutura	Geometria - Poros	Tamanho - Poros (Å)	Classificação - Poros	Difusão molecular
FER	8	3,5 x 4,8	Pequeno	Bidimensional
	10	4,2 x 5,4		
MFI	10	5,1 x 5,5	Médio	Tridimensional
	10	5,3 x 5,6		
MOR	8	2,6 x 5,7	Grande	Unidimensional
	12	6,5 x 7,0		
BEA	12	6,6 x 6,7	Grande	Tridimensional
	12	5,6 x 5,6		

Fonte: IZA.

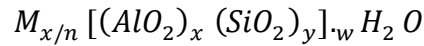
As aberturas dos poros são caracterizadas pelo tamanho do anel, ou seja, o número de unidades TO_4 . Tipicamente os poros das zeólitas consistem em anéis de 6 a 14 membros (MR), esquematizados na Figura 2.6. Os poros pequenos são aqueles que apresentam anéis de até 8 membros ($d = 0,30-0,45$ nm), os médios com anéis de 10 membros ($d = 0,45-0,60$ nm) e os poros grandes com anéis acima de 12 membros ($d = 0,60-0,80$ nm). O tamanho dos poros afeta a distribuição de produtos e a conversão em reações catalíticas. O tamanho, forma e abertura dos poros exerce papel fundamental em relação à seletividade do produto (BEKKUM, 2001).

Figura 2.6 - Abertura dos poros frequentemente encontrada nas zeólitas.



Fonte: SCHMIDT, 2006.

As estruturas zeolíticas podem ser descritas a partir da densidade da rede cristalina, sistema de canais, simetria cristalina e composição da célula unitária cristalográfica, a menor unidade da estrutura, representada por:



Em que n é a valência do cátion M , w o número de moléculas de água por célula unitária, $x + y$ o número total de tetraedros por célula unitária e y/x a razão Si/Al (BEKKUM, 2001). A razão Si/Al das zeólitas é uma definição importante, sendo classificada como baixa, intermediária ou de alta sílica, assim como detalhado na Tabela 2.7.

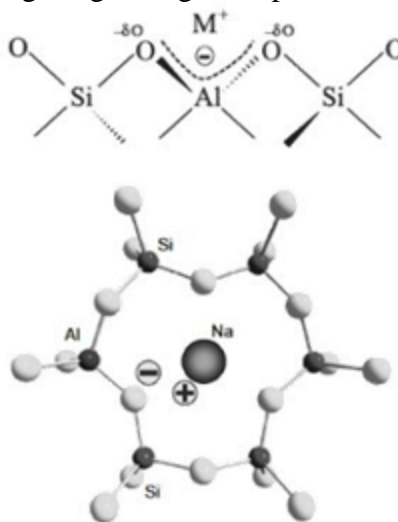
Tabela 2.7 - Classificação das zeólitas em relação ao teor de sílica na rede.

Teor de sílica	Si/Al	Exemplo
Baixa	1 – 1,5	A e X
Intermediária	2 – 8	Y
Alta	10 - ∞	ZSM-5

Fonte: AUERBACH, 2003.

A presença de cátions de alumínio na estrutura zeolítica gera uma carga negativa que deve ser balanceada por cátions (H^+ , NH_4^+ , Na^+ , entre outros), devido ao átomo de alumínio ser trivalente e estar coordenado tetraedricamente na estrutura zeolítica, Figura 2.7.

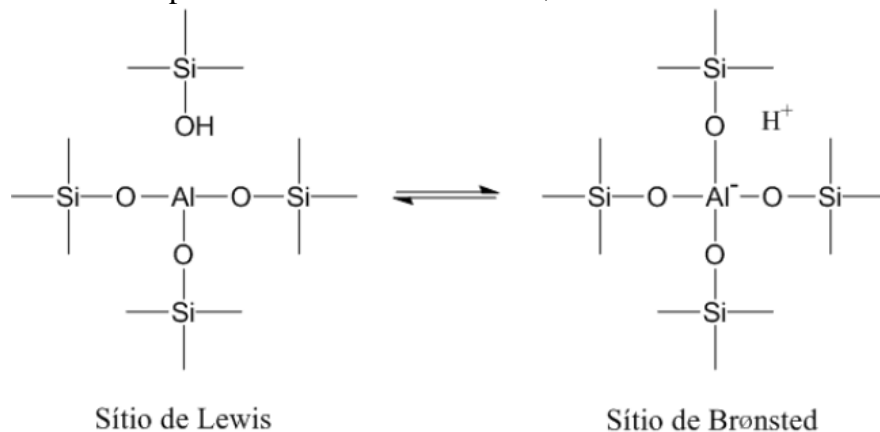
Figura 2.7 - Compensação da carga negativa gerada pelo alumínio.



Fonte: SCHMIDT, 2006.

A atividade das zeólitas em reações de catálise ácida pode estar relacionada com o tipo de sítio ácido presente, podendo ser de Brønsted e/ou de Lewis. Os sítios ácidos de Brønsted são definidos como doadores de prótons e estão relacionados aos átomos de alumínio tetracoordenados referentes a estrutura cristalina. Os sítios ácidos de Lewis são caracterizados como receptores de elétrons e estão associados aos átomos de alumínio com coordenação octaédrica fora da rede cristalina, ou podem ser gerados por defeitos na estrutura, por elementos receptores de um par de elétrons (GROEN et al., 2005). A Figura 2.8 apresenta a estrutura simplificada dos sítios ácidos.

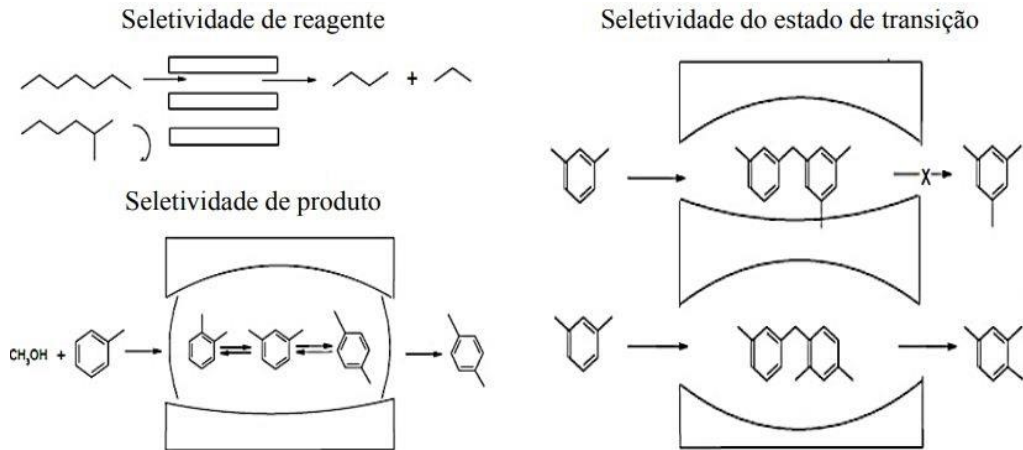
Figura 2.8 - Estrutura simplificada do sítio ácido de Brønsted e Lewis em zeólitas.



Fonte: BOND, 1987.

Nos processos industriais as zeólitas se destacam devido às suas propriedades características, como a alta cristalinidade, estabilidade térmica, grande volume de poros e superfície interna, além de possuir poros e cavidades bem definidos. Uma característica importante das zeólitas é a seletividade de forma, na qual é possível processar determinados reagentes, a formação de estados de transição específicos ou a formação de determinados produtos, evitando reações paralelas, conforme Figura 2.9. Algumas das zeólitas mais importantes aplicadas industrialmente, incluem a zeólita Y, mordenita, chabazita, ZSM- 5, beta, entre outras (SMART e MOORE, 1992)

Figura 2.9 - Tipos de seletividade de forma em zeólitas.

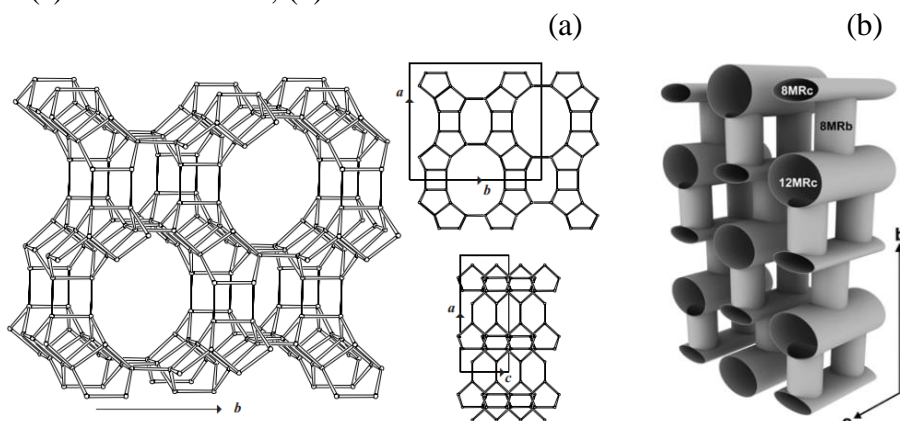


Fonte: SMART e MOORE, 1992.

2.4.1 Mordenita

A zeólita mordenita apresenta parâmetros de célula $a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$, $c = 7,5 \text{ \AA}$, caracterizando uma estrutura cristalina ortorrômbica, enquadrando-se no grupo espacial $Cmcm$. O sistema poroso é definido como bidimensional, com canais principais elípticos paralelos a direção c , formados por anéis de 12 membros ($6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$) e de 8 membros ($2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$) conectados por canais secundários de 8 membros na direção b (Figura 2.10). No entanto, os anéis de 8 membros são estreitos para o transporte da maioria das moléculas, desse modo a mordenita é considerada uma zeólita com sistema unidimensional (IZA; ZHANG et al., 2009).

Figura 2.10 - (a) Estrutura MOR; (b) Sistema de canais MOR.



Fonte: (a) IZA; (b) SIMONCIC e ARMBRUSTER, 2004.

A mordenita é uma zeólita com teor de silício intermediário, sendo sua composição descrita por $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, com razão Si/Al igual ou maior que 5. Apresenta alta estabilidade química e térmica e grande capacidade de adsorção. Por essas características, a

mordenita é empregada em processos industriais de adsorção e catálise, como na alquilação, reforma, hidrocrackeamento ou hidroisomerização de hidrocarbonetos, entre outros processos (ALY, 2012). No geral, a desvantagem do uso dessa zeólita é o tamanho limitado dos seus canais de 8 membros e a falta de interconectividade entre os canais de 12 e 8 membros, limitando a difusão de reagente e produtos, o que interfere na atividade e seletividade (ZHANG et al., 2009).

2.5 Catalisadores empregados na oxidação direta de metano a metanol

2.5.1 Enzima Metano Monooxigenase

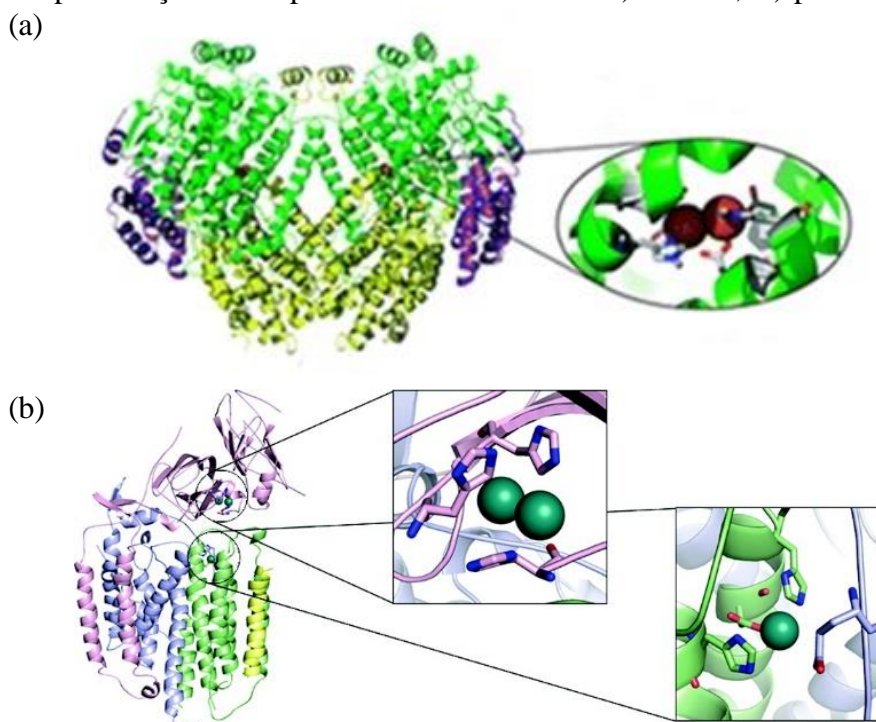
As pesquisas estão voltadas a tentar reproduzir o mecanismo de reatividade das enzimas metano monooxigenase, visto que esta oxida seletivamente o metano a metanol sob condições ambientais (ZHANG et al., 2003; CRABTREE, 1995).

As enzimas monooxigenases incorporam um átomo de oxigênio ao substrato (CH₄), formando o metanol, e o outro átomo de oxigênio é reduzido por um doador de prótons, denominado NADH (Dinucleótido de nicotinamida e adenina) para a geração de água, conforme Reação 2.12 (SILVA et al., 2008).



Durante o mecanismo de reação da enzima MMO, moléculas de oxigênio reagem sobre os centros metálicos da estrutura enzimática, gerando espécies oxidantes fortes o suficiente para quebrar as ligações C-H do metano. Esses centros metálicos são espécies de ferro ou cobre, pertencentes à enzima metano monooxigenase solúvel (sMMO) ou particulada (pMMO), respectivamente, conforme Figura 2.11 (CHIDAMBARAMPADMAVATHY, et al., 2015).

Figura 2.11 - Representação das espécies ativas da enzima: a) sMMO; b) pMMO.



Fonte: (a) CHIDAMBARAMPADMAVATHY, et al., 2015; (b) HAKEMIAN, et al., 2008.

O emprego de enzimas como catalisadores em escala industrial possui diversas vantagens e desvantagens. Entre as vantagens estão o fato de serem catalisadores eficientes, extremamente seletivos, que atuam sob condições brandas de reação e que podem ser utilizados em inúmeras reações. No entanto, são sensíveis às condições operacionais, como temperatura, pressão e pH, podendo interferir na atividade catalítica. Além do mais, o alto custo das enzimas, acaba limitando o emprego das mesmas em processos em escala industrial (FABER, 2000).

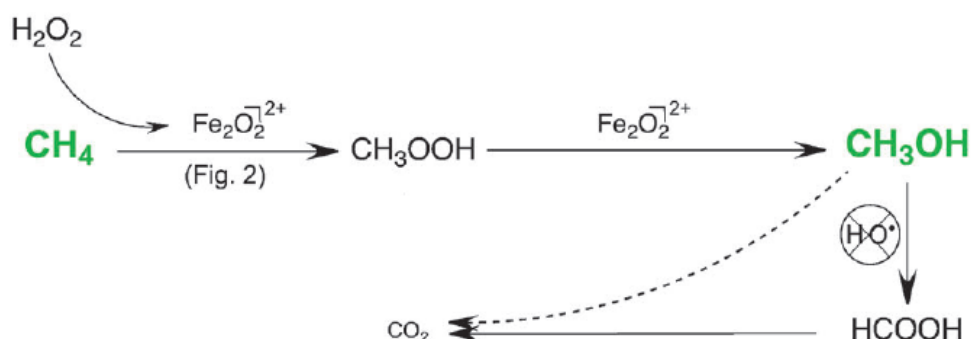
A função desenvolvida pelas enzimas está sendo utilizada como incentivo para o desenvolvimento de catalisadores, como é o caso da oxidação direta do metano, onde a natureza das espécies ativas da enzima MMO fornece inspiração para o desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos. Nos últimos anos houve um aumento no interesse em compreender o mecanismo de reação da enzima pMMO e sMMO, com a finalidade de aplicar esse mecanismo na oxidação direta de metano em maior escala, principalmente empregando zeólitas trocadas com cátions metálicos oxidados, de modo a formar as espécies ativas nos poros da estrutura zeolítica (SILVA, 2016).

2.5.2 Catalisadores trocados ou suportados em zeólitas

No âmbito da catálise heterogênea, estudos reportaram a produção de metanol a partir do uso de oxidantes líquidos, como é o caso da pesquisa de Hammond et al. (2012) e

Kalamaras et al. (2016), que oxidaram o metano em uma única etapa utilizando peróxido de hidrogênio e ZSM-5 trocada com cátions de ferro e/ou cobre. Segundo Hammond et al. (2012), conforme ilustrado na Figura 2.12, o peróxido de hidrogênio reage nos centros de ferro, produzindo espécies capazes de ativar as ligações C-H do metano, gerando um intermediário, o hidroperóxido de metila, que se converte sobre as espécies de ferro a metanol. Os radicais hidroxila produzidos durante a reação são responsáveis pela oxidação posterior do metanol em ácido fórmico.

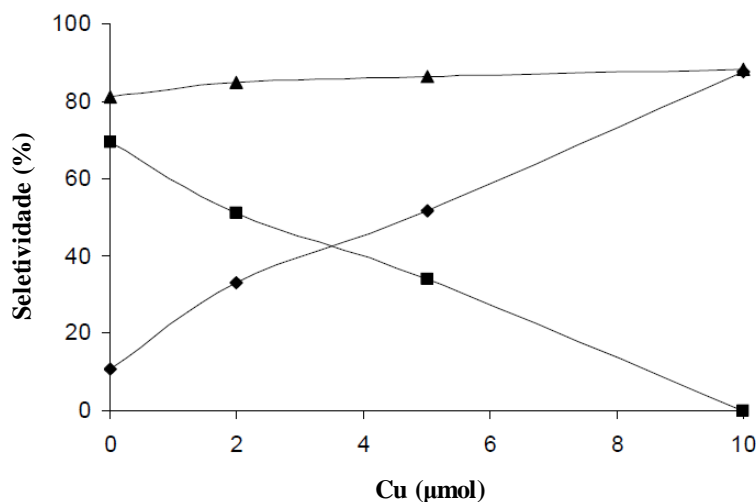
Figura 2.12 - Esquema reacional do metano: o metanol é formado através da conversão do intermediário hidroperóxido de metila sobre as espécies de Fe do catalisador.



Fonte: HAMMOND et al., (2012).

Além da zeólita ZSM-5, Kalamaras et al. (2016) empregou cátions de ferro e/ou cobre trocados nas zeólitas beta e Y para estudar as relações entre o tipo da zeólita e a razão Si/Al com a produção de metanol, sendo os melhores resultados referentes ao catalisador Cu-Fe/ZSM-5 com menor razão Si/Al, e sem produção considerável para as demais zeólitas. Os autores também constataram que a adição de cobre aumentou a seletividade ao metanol, confirmando os resultados obtidos por Hammond et al. (2012), conforme Figura 2.13.

Figura 2.13 - Efeito do cobre sobre a seletividade do Fe/ZSM-5: (▲) Somatória do produtos (Ácido fórmico e Metanol); (■) Ácido fórmico; (◆) Metanol.



Fonte: HAMMOND et al., (2012).

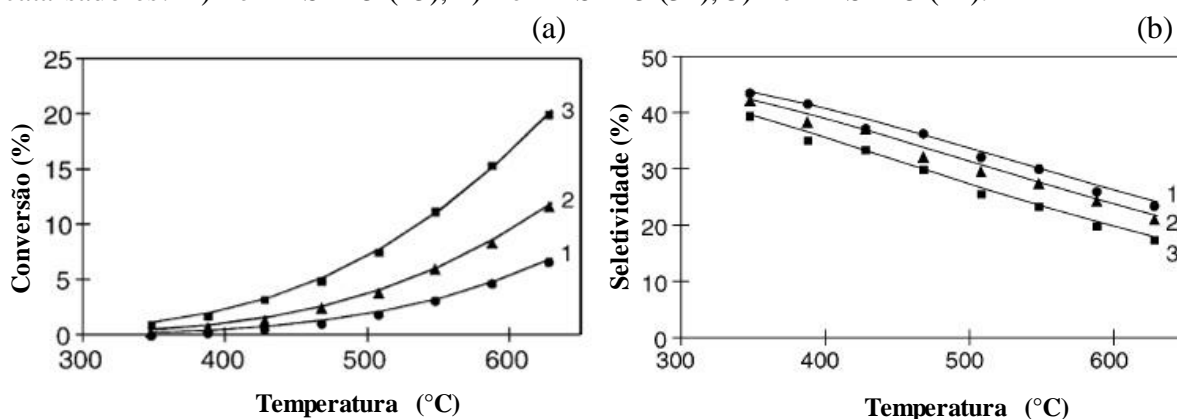
Embora os estudos com peróxido de hidrogênio tenham demonstrando bons resultados, o processo é economicamente inviável, pois o peróxido é um produto mais caro que o próprio metanol, desse modo o uso de oxigênio gasoso como agente oxidante se torna inevitável para aplicações industriais (HAMMOND et al., 2012; KALAMARAS et al., 2016).

Os processos reacionais que ativam os catalisadores sob fluxo de oxidantes na fase gasosa seguem um processo em três etapas: (i) a ativação do catalisador em altas temperaturas (450-650 °C) sob fluxo do oxidante (O₂, N₂O, Ar, entre outros), para a formação dos oxo-cátions, responsáveis pela conversão do metano a metanol, (ii) reação com o metano em temperaturas mais baixas (125–200 °C), durante a redução de temperatura é inserido fluxo de hélio para remover traços de oxigênio da linha, e (iii) extração do metanol do catalisador, usando água no estado líquido ou como vapor (ALAYON et al., 2012). A reação do metano ocorre no catalisador, especificamente nos oxo-cátions, de modo que o produto fica adsorvido, por isso é necessária a etapa de extração.

Michalkiewicz (2004) oxidou metano com oxigênio molecular utilizando ferrosilicatos com estrutura ZSM-5, a qual foi sintetizada na forma protônica e sódica. As amostras obtidas apresentaram razão Si/Fe de 22, 34 e 45. A reação foi conduzida sob pressão atmosférica e em diferentes temperaturas (350-650 °C). Os produtos obtidos foram metanol, formaldeído e gás carbônico, sendo que o melhor resultado obtido foi conversão de 31% e seletividade de 10% a metanol, para o catalisador Fe-HZSM-5. De acordo com os autores, tais catalisadores apresentaram o mesmo padrão de oxidação metano-metanol e metano-dióxido de carbono, enquanto a oxidação metanol-formaldeído-dióxido de carbono ocorre lentamente. Com as

amostras Fe-NaZSM-5 a produção de metanol é mais rápida do que a de dióxido de carbono, mas a oxidação metanol-formaldeído-dióxido de carbono é favorecida, ocorrendo mais rápido do que no caso anterior. O estudo constatou que o aumento da temperatura e do teor de ferro nos catalisadores aumentava a conversão de metano a metanol, Figura 2.14, mas também reduzia a seletividade ao metanol.

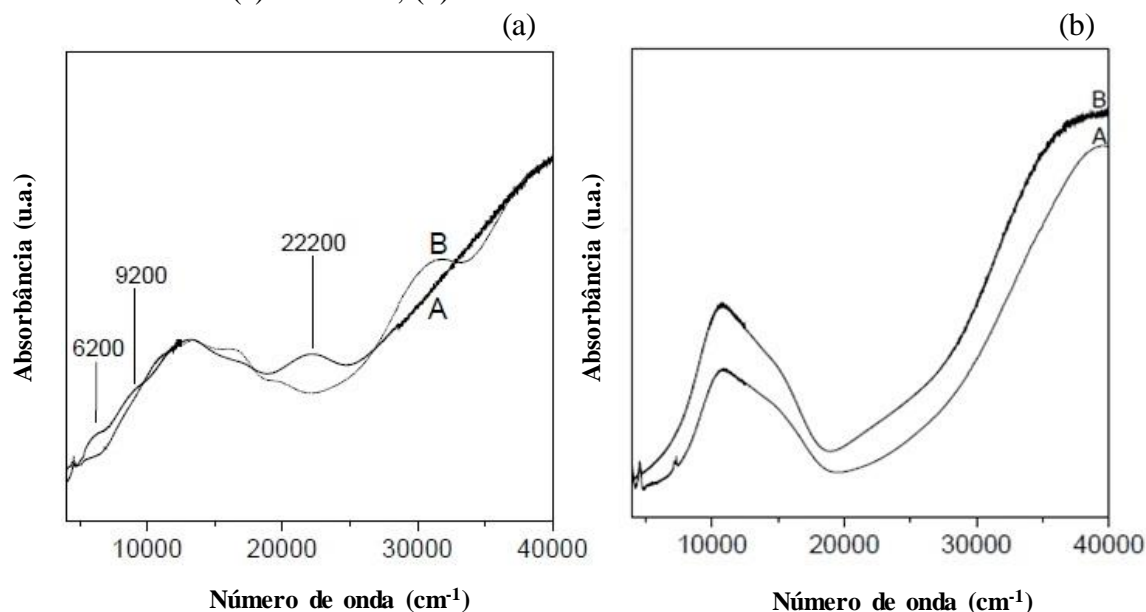
Figura 2.14 - Efeito da temperatura na: (a) conversão; (b) seletividade a metanol para os catalisadores: 1) Fe-HZSM-5 (45), 2) Fe-HZSM-5 (34), 3) Fe-HZSM-5 (22).



Fonte: MICHALKIEWICZ, 2004.

As zeólitas ZSM-5 e mordenita trocadas com cobre oxidado foram empregadas na reação direta de metano a metanol pela primeira vez por Groothaert et al. (2005), os quais analisaram as bandas de absorção UV-vis-NIR dos materiais para especificar as espécies ativas da reação. Foram determinadas bandas de absorção a 22.700 cm^{-1} e 22.200 cm^{-1} para os catalisadores Cu-ZSM-5 e Cu-MOR, respectivamente, as quais foram atribuídas pelos autores às espécies bis (μ -oxo) dicobre. Conforme detalha a Figura 2.15 (a), as espécies características dessas bandas são formadas durante a ativação em oxigênio, no caso 22.200 cm^{-1} para a zeólita mordenita, e desaparecem ao longo da reação com metano, ou seja, com a formação do metanol. Os autores constataram que catalisadores sem atividade catalítica para a reação não exibem as bandas de absorção designadas como espécies ativas, como é o caso do catalisador Cu-Y, conforme Figura 2.15 (b).

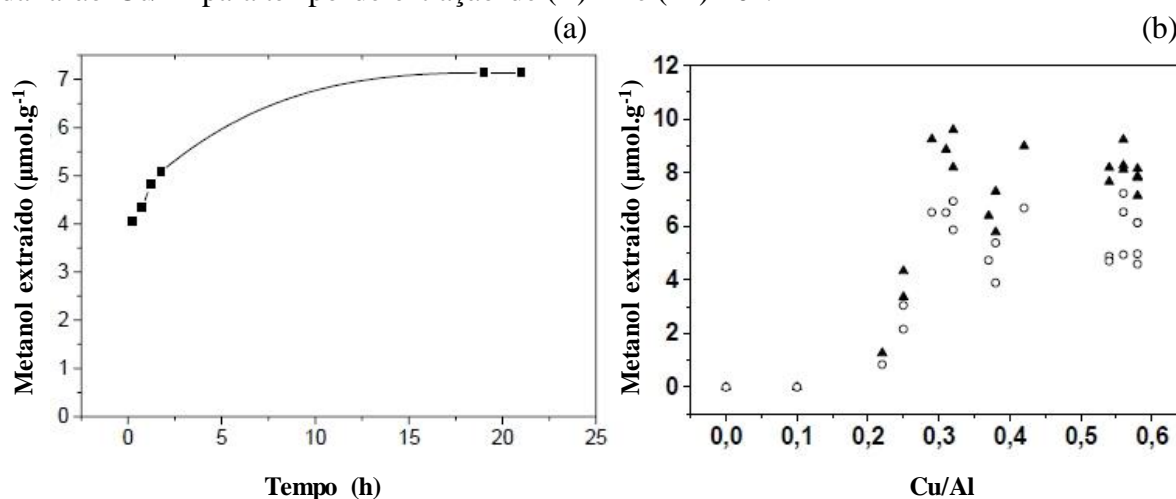
Figura 2.15 - Espectros UV-vis-NIR após a ativação em O₂ (A) e após a reação com CH₄ (B) para os catalisadores: (a) Cu-MOR; (b) Cu-Y.



Fonte: Groothaert et al., (2005).

Conforme detalhado na Figura 2.16 (a), a produção de metanol aumentou com o tempo de extração, alcançando um patamar após 15 h, e de acordo com os autores em discussão, para ambas as extrações, foi observado um aumento na produção de metanol para as amostras com razão Cu/Al acima de 0,22, Figura 2.16 (b).

Figura 2.16 - (a) Extração do metanol em função do tempo; (b) Extração do metanol em função da razão Cu/Al para tempo de extração de (○) 1h e (▲) 20h.



Fonte: Groothaert et al., (2005).

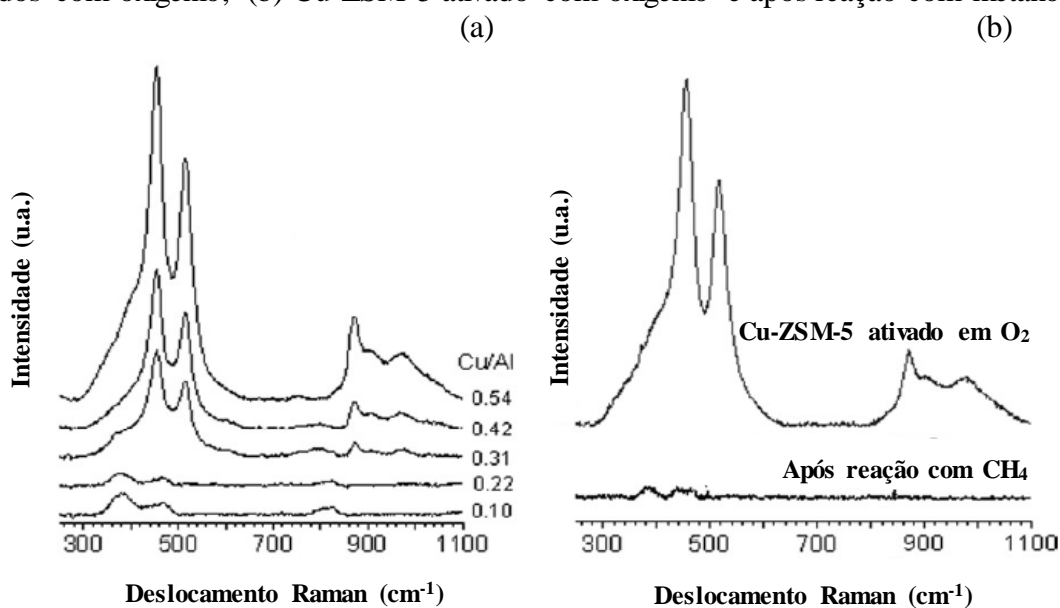
Considerando que as espécies ativas da reação em discussão eram bis (μ -oxo) dicobre, Smeets et al., (2005) tentou estabilizá-las em diferentes zeólitas (ZSM-5, MOR, FER e BEA).

Os autores avaliaram diferentes temperaturas de ativação das espécies ativas, concluindo que há uma região ótima entre 450-650 °C. Foi necessário uma temperatura próxima a 350 °C para formar as espécies de cobre responsáveis pela banda de absorção no UV-vis de 22.700 cm⁻¹ e a intensidade máxima da banda foi atingida em 650 °C. A amostra ativada a 450 °C produziu 8,1 μmol de metanol por grama de catalisador, enquanto a mesma amostra ativada a 750 °C produziu 0,7 μmol.g⁻¹.

Em relação à temperatura de reação, os autores constataram que em menores temperaturas (150 °C), apenas as zeólitas Cu-ZSM-5 e Cu-MOR estabilizaram o sítio ativo e produziram metanol. Em temperaturas mais elevadas (200 °C) houve um aumento do rendimento da amostra Cu-MOR, enquanto as amostras Cu-FER e Cu-BEA apresentaram rendimentos comparáveis à Cu-ZSM-5. No entanto, não houve a formação da banda de absorção do UV-vis em 22.700 cm⁻¹, podendo ser indício de que outras espécies ativas estejam presentes e sejam capazes de oxidar o metano.

A partir da combinação das informações obtidas por espectroscopia Raman e do cálculo de densidade funcional teórica (DFT), Woertink et al. (2009) estudaram a espécie ativa associada à banda de absorção 22.700 cm⁻¹, evidenciada por meio da técnica UV-vis-NIR. A espectroscopia Raman mostrou que ocorre um aumento na intensidade das bandas do espectro conforme aumenta-se a razão Cu/Al, e essas bandas desaparecem após a reação com metano, como ilustra a Figura 2.17, assim como ocorre com a banda em 22.700 cm⁻¹.

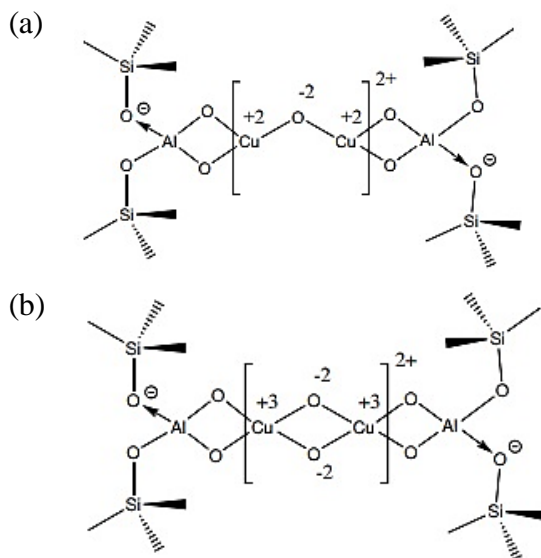
Figura 2.17 - Espectros Raman: (a) catalisadores Cu-ZSM-5 com diferentes razões Cu/Al ativados com oxigênio; (b) Cu-ZSM-5 ativado com oxigênio e após reação com metano.



Fonte: Woertink et al., 2009.

Até então acreditava-se que as espécies ativas da reação eram bis (μ -oxo) dicobre, no entanto, os autores concluíram que o sítio ativo representado pela banda de absorção obtida na análise UV-Vis em 22.700 cm^{-1} e pelas bandas de deslocamento Raman em 456 e 870 cm^{-1} , é definido como um aglomerado de mono (μ -oxo) dicobre, esquematizado na Figura 2.18 (a).

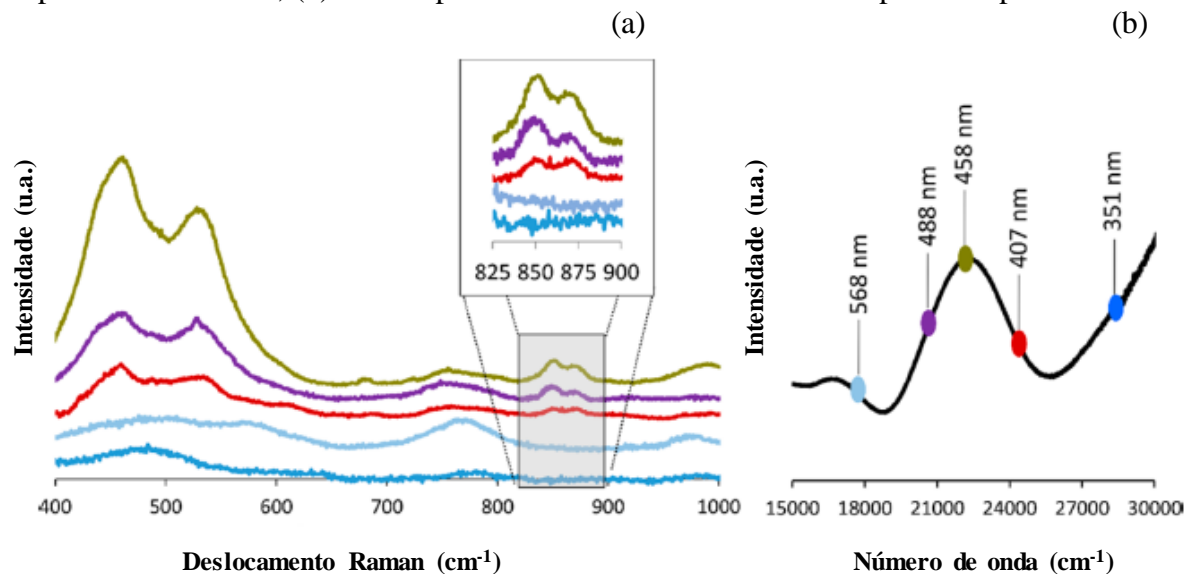
Figura 2.18 - Estrutura esquemática dos oxo-cátions: (a) mono (μ -oxo) dicobre; (b) bis (μ -oxo) dicobre.



Fonte: PALAGIN et al., 2017.

Seguindo os estudos com espectroscopia Raman, Vanelderren et al. (2015) estudaram a espécie ativa de cobre formada na zeólita mordenita. De acordo com os autores, as espécies são semelhantes às encontradas na zeólita ZSM-5, com bandas de deslocamento Raman em 465 e 850 cm^{-1} . As análises foram realizadas com lasers de diferentes comprimentos de onda, com a finalidade de se observar a influência da energia de excitação nos espectros. Conforme detalhado na Figura 2.19, o comprimento de onda ideal da análise foi de 458 nm , visto que a intensidade relativa dos espectros foi reduzida conforme o aumento da energia de excitação. No entanto, comprimentos de ondas muito baixos, como no caso 351 e 407 nm , não apresentaram resultados satisfatórios.

Figura 2.19 – (a) Espectros Raman dos catalisadores Cu-MOR coletados em diferentes comprimentos de onda; (b) Os comprimentos de onda utilizados na espectroscopia Raman.



Fonte: VANELDEREN et al., 2015.

Visando estudar outros metais na oxidação do metano, Beznis et al. (2009) e Shan et al. (2014) empregaram a zeólita ZSM-5 trocada com cátions de cobalto e níquel, respectivamente. No primeiro caso, a natureza das espécies de cobalto influenciaram a seletividade ao metanol, sendo que as amostras preparadas pelo método de troca iônica apresentaram espécies de cobalto em posições de troca e foram mais favoráveis à produção de formaldeído, com seletividade de 75%, e para o metanol de 25%. No entanto, as amostras contendo espécies de cobalto oxidadas (CoO e Co_3O_4) inseridas pelo método de impregnação, foram mais favoráveis em relação ao metanol, apresentando 100% de seletividade. O catalisador Ni-ZSM-5 também foi capaz de ativar o metano e produziu $5 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de metanol. A espécie ativa da reação foi determinada como mono (μ -oxo) diníquel, caracterizado pela banda de absorção na análise de UV-Vis em 22.800 cm^{-1} .

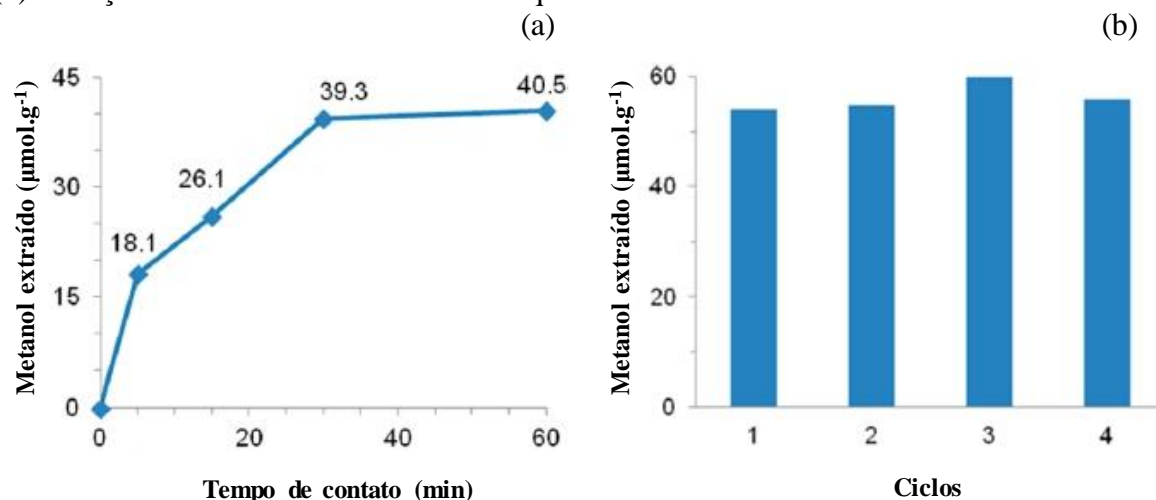
Entre todos os catalisadores empregados até então, a zeólita mordenita, caracterizada por poros de 12 e 8 membros, apresentou produção de metanol superior às demais zeólitas estudadas. Desse modo, Wulfers et al. (2015) avaliaram zeólitas e zeotipos com anéis de 8 membros trocadas com cobre (Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-16, Cu-SSZ-39 e SAPO-34). A produtividade de metanol obtida foi de 28 a $39 \mu\text{mol.g}^{-1}$, sendo um resultado próximo ao encontrado utilizando o catalisador Cu-MOR, cerca de $30 \mu\text{mol.g}^{-1}$, mas superior à produção de $16 \mu\text{mol.g}^{-1}$ oriunda do catalisador Cu-ZSM-5, destacando a importância dos poros de oito membros nessa reação, ideais para estabilizar as espécies ativas.

Um problema da metodologia reacional estudada é a necessidade da etapa de extração, na qual o catalisador é colocado sob agitação com água e então filtrado. No entanto, Alayon et al. (2012) empregaram a extração *online*, onde após a reação com metano, foi alimentado um fluxo de água em hélio por 7 h para dessorção do produto, obtendo $16 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de metanol, contra $13 \mu\text{mol.g}^{-1}$ no método convencional. A partir dessa metodologia foi demonstrado uma viabilidade de dessorção de metanol, fechando um ciclo reacional pois foi possível a regeneração do catalisador para consecutivas reações.

Contudo, Le et al. (2017) realizaram a extração *online* com fluxo de nitrogênio úmido por 8 h, produzindo cerca de $8 \mu\text{mol.g}^{-1}$ em comparação aos $55,3 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de metanol obtido a partir da extração convencional. Após a extração *online* o catalisador sofreu uma extração adicional, a qual ainda extraiu metanol, confirmando a forte adsorção do mesmo no catalisador.

O tempo de interação entre o catalisador e a corrente de metano é um parâmetro que interfere na produção de metanol. Como detalhado na Figura 2.20, ao longo dos primeiros trinta minutos a produção é crescente, e em seguida entra em patamar constante, com melhorias mínimas de rendimento. No entanto, os autores observaram também, que o tempo necessário de reação é dependente da concentração de cobre e da corrente do gás metano.

Figura 2.20 - (a) Efeito do tempo de contato do catalisador com metano na produção de metanol; (b) Extração de metanol de acordo com a quantidade de ciclos reacionais.



Fonte: LE et al., 2017.

Baseado no estado da arte desta reação, é possível perceber características em comum entre as metodologias aplicadas, como temperatura de ativação e reação, agentes oxidantes e catalisadores. A Tabela 2.8 apresenta um resumo da literatura com os principais parâmetros da oxidação do metano a metanol, simplificando o estado da arte.

Tabela 2.8 - Principais autores e as características reacionais.

Autor	Catalisador	Oxidante	Temperatura (°C)	Cu/Al	Produção ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
Groothaert et al. (2005)	Cu-MOR	O ₂	225	0,43	11,34
Smeets et al. (2005)	Cu-MOR	O ₂	220	0,50	16,00
Woertink et al. (2009)	Cu-ZSM-5	O ₂	200	0,54	14,00
Beznis et al. (2010)	Cu-ZSM-5	Ar	150	2,40 ^a	1,75
Alayon et al. (2012)	Cu-MOR	O ₂	200	0,38	13,00
Hammond et al. (2012)	Cu-ZSM-5	H ₂ O ₂	50	2,50 ^a	65,30
Wulfers et al. (2015)	Cu-SSZ-16	O ₂	200	0,34	39,00
Kalamaras et al. (2016)	Cu-ZSM-5	H ₂ O ₂	50	2,64 ^a	47,40
Ipek e Lobo (2016)	Cu-SSZ-13	N ₂ O	200	0,40	35,00
Kim et al. (2017)	Cu-MOR	N ₂ O	150	0,40	97,00
Le et al. (2017)	Cu-MOR	O ₂	200	2,66 ^a	59,40

^a Teor de cobre em % (m/m)

Fonte: Acervo Pessoal.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Em função do estado da arte apresentado e da importância de se utilizar o metano oriundo do gás natural, este trabalho teve como objetivo o estudo de zeólitas mordenita contendo espécies oxidadas de cobre preparadas por troca iônica ou impregnação, para serem avaliadas na oxidação direta de metano a metanol.

3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos se relacionam a:

- Preparação dos catalisadores baseados em Cu.MOR por meio de troca iônica ou impregnação.
- Caracterização das amostras preparadas quanto às propriedades físico-químicas.
- Avaliação catalítica na oxidação direta de metano a metanol.
- Verificação da influência dos seguintes parâmetros na atividade catalítica: método de preparação, teor e natureza das espécies de cobre, razão Si/Al da zeólita e o tempo de contato dos reagentes com o catalisador.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Preparação de Cu.mordenita

- Acetato de cobre monohidratado (Merck);
- Mordenita CBV10A (Zeolyst International);
- Mordenita CBV21A (Zeolyst International).

4.1.2 Avaliação catalítica

- Água ultra pura Milli-Q;
- Ar sintético (99,999% - White Martins);
- Hélio (99,999% - Linde);
- Mistura Metano/Hélio (8% (V/V) - White Martins).

4.2 Métodos de preparação de Cu.mordenita (Cu.MOR)

Para a obtenção das amostras Cu.MOR estudadas, utilizaram-se as zeólitas comerciais NaMOR (Si/Al = 6,5) e NH₄MOR (Si/Al = 10) adquiridas da empresa Zeolyst International. As zeólitas foram utilizadas na forma protônica, conforme descrito no item 4.2.1. A introdução das espécies ativas de cobre se deu pelo método de troca iônica ou impregnação, utilizando acetato de cobre como sal precursor.

4.2.1 Obtenção da forma protônica das zeólitas mordenita (HMOR)

Para obtenção da forma protônica da zeólita mordenita a partir da forma amoniacal (NH₄MOR), foi necessário apenas a calcinação à temperatura de 550 °C durante 5 h (taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹), sob condições de ar estático. Para a mordenita comercial na forma sódica (NaMOR), foram realizadas três trocas iônicas consecutivas com solução de cloreto de amônio 0,1 mol.L⁻¹ (50 mL/g_{zeólita}), com duração de 1 h cada, à temperatura ambiente sob agitação magnética. Ao final o material foi filtrado, lavado com água deionizada, seco em estufa a 110 °C e posteriormente calcinado como descrito acima (GONÇALVES, 2012).

4.2.2 Zeólitas Cu.mordenita obtidas por troca iônica (Cu-MOR)

Para a preparação das zeólitas Cu-MOR via troca iônica, utilizou-se uma solução aquosa de acetato de cobre II (Cu(CH₃COO)₂ · H₂O) com concentração 0,05 mol.L⁻¹. Com a finalidade de se obter catalisadores com diferentes teores de cobre, variou-se o tempo de troca em 4, 8 e

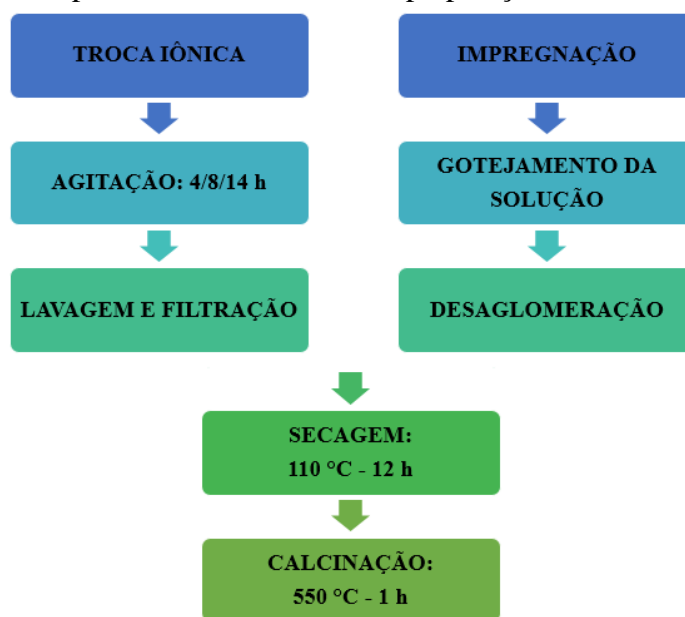
14 h. Ao final de cada troca, o material foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 110 °C por 12 h. Por fim, as amostras foram calcinadas por 1 h sob fluxo de ar sintético (50 mL.min⁻¹) a 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹), conforme esquematizado na Figura 4.1.

Desse modo, foram obtidos inicialmente seis catalisadores provenientes das zeólitas protônicas. No entanto, para fins de comparação, prepararam-se duas zeólitas mordenita na forma sódica (Si/Al = 6,5 e 10) trocadas com cobre, sendo que para a zeólita NH₄MOR foi necessário realizar três trocas iônicas consecutivas com solução de nitrato de sódio 0,1 mol.L⁻¹ (50 mL/g_{zeólita}), com duração de 1 h cada, à temperatura ambiente sob agitação magnética. Ao final o material foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 110 °C, de modo a obter a forma sódica da mesma. Além do mais, também preparou-se a zeólita mordenita amoniacal trocada com cobre (Si/Al = 10). Todas as trocas iônicas com cobre foram realizadas conforme procedimento descrito acima, com tempo de agitação de 14 h.

4.2.3 Zeólitas Cu.mordenita obtidas por impregnação (Cu/MOR)

Essas amostras foram preparadas de modo a inserir um teor de cobre de 2,5 e 5,0% (m/m). Para isso, a massa necessária de acetato de cobre II (Cu(CH₃COO)₂. H₂O) foi dissolvida em quantidade mínima de água deionizada, e então gotejada sobre a zeólita, e posteriormente desaglomerada para obtenção de uma impregnação homogênea. O material foi seco em estufa a 110 °C por 12 h e calcinado por 1 h sob fluxo de ar sintético (50 mL.min⁻¹) a 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹) (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Esquema simplificado dos métodos de preparação das zeólitas Cu.mordenita.



Fonte: Acervo Pessoal.

4.2.4 Nomenclatura das zeólitas Cu.mordenita

Os catalisadores foram denominados de acordo com o método de preparação e parâmetros utilizados em cada procedimento, conforme detalhado na Tabela 4.1. Nessa tabela, *h* se refere ao número total de horas de troca iônica e *w* o teor nominal de cobre incorporado por impregnação.

Tabela 4.1 – Nomenclatura das zeólitas Cu.mordenita provenientes das zeólitas comerciais HMOR (6,5) e HMOR (10).

	Cu-MOR-4 (6,5)
	Cu-MOR-8 (6,5)
Obtidas por troca iônica	Cu-MOR-14 (6,5)
Cu-MOR-h (Si/Al)	Cu-MOR-4 (10)
	Cu-MOR-8 (10)
	Cu-MOR-14 (10)
	Cu/MOR-2,5 (6,5)
Obtidas por impregnação	Cu/MOR-5,0 (6,5)
Cu/MOR-w (Si/Al)	Cu/MOR-2,5 (10)
	Cu/MOR-5,0 (10)

Fonte: Acervo Pessoal.

A Tabela 4.2 apresenta a nomenclatura das zeólitas Cu.mordenita oriundas das mordenitas comerciais na forma sódica ($\text{Si/Al} = 6,5$ e 10) e amoniacal ($\text{Si/Al} = 10$). Do mesmo modo h se refere ao número total de horas de troca iônica e X o cátion original da zeólita comercial empregada (Na ou NH_4).

Tabela 4.2 - Nomenclatura das zeólitas Cu.mordenita provenientes das zeólitas comerciais NaMOR (6,5), NaMOR (10) e NH_4MOR (10).

	Cu-NaMOR-14 (6,5)
Cu-XMOR-h (Si/Al)	Cu-NaMOR-14 (10)
	Cu- NH_4MOR -14 (10)

Fonte: Acervo Pessoal.

4.3 Caracterização das zeólitas Cu.mordenita

As zeólitas Cu.MOR foram caracterizadas pelas técnicas de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-EDX), difratometria de raios X (DRX), fissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), dessorção de amônia à temperatura programada (TPD- NH_3), redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR- H_2), espectroscopia Raman e espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível (DRS-UV-Vis), as quais são descritas a seguir.

4.3.1 Análise química - Fluorescência de raios X por energia dispersiva

O teor de cobre presente nas amostras estudadas foi determinado por fluorescência de raios X utilizando um equipamento Shimadzu, modelo EDX-720, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar).

4.3.2 Difratometria de raios X

A técnica de DRX foi utilizada para identificar e caracterizar as fases cristalinas presentes nos catalisadores preparados. As análises foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex), com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), o qual está instalado no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp) localizado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE). A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2° (2θ). min^{-1} , com variação do ângulo na faixa de 5

a 60° (2θ). A identificação das fases foi realizada por intermédio do *software* Crystallographica® Search-match.

O tamanho médio aparente do cristalito foi obtido a partir dos dados de DRX por meio da equação de Scherrer, representada pela equação 4.1 (AZAROFF e BUERGER, 1958).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Em que d é o tamanho médio dos cristalitos, k é a constante de Scherrer, 0,89 para partículas esféricas, e β a largura medida à meia altura do pico de difração. O comprimento de onda da radiação utilizada está representada por λ , sendo 0,15418 nm para a radiação $\text{CuK}\alpha$, e o ângulo de Bragg por θ .

Assumindo que o pico de difração apresenta perfil Lorentziano, a convolução destas variáveis de alargamento de pico pode ser descrita conforme Equação 4.2 (PIVA, 2017).

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{medido}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2} \quad (4.2)$$

Onde β_{medido} é a largura total à meia altura do pico de difração e $\beta_{\text{instrumental}}$ é o alargamento instrumental, calculado em 0,002424 rad (PIVA, 2017). Os valores de β_{medido} e θ foram obtidos nos planos de difração (300) para ambas zeólitas mordenita.

4.3.3 Fisissorção de nitrogênio

A área externa específica e o volume de microporos dos catalisadores foram obtidos com base nos dados das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio (-196°C), utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2420, instalado no Laboratório de Instrumentação (LabIn) localizado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE). As amostras foram previamente tratadas sob vácuo à temperatura de 200°C por 2 h, eliminando água e gases adsorvidos, e posteriormente transferidas para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com a amostra sob pressões relativas (P/P_0) variando entre 0 a 1. A área externa específica e o volume de microporos foram quantificados pelo método *t-plot*.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia de varredura foi utilizada com o objetivo de se investigar a morfologia das zeólitas precursoras. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar). O equipamento estava acoplado com sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), obtendo-se análise química da zeólita analisada. As amostras foram previamente dispersas em álcool isopropílico e submetidas ao tratamento de ultrassom para desaglomeração das partículas. Posteriormente foram depositadas em um porta-amostra de alumínio, e após a completa evaporação do solvente submetidas a um tratamento de metalização com ouro.

4.3.5 Dessorção de amônia à temperatura programada

O objetivo da análise de dessorção de amônia à temperatura programada foi determinar a acidez das zeólitas HMOR (6,5) e HMOR (10), utilizando um equipamento Micromeritics modelo AutoChem II 2920, equipado com detector de condutividade térmica (TCD), instalado no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp) localizado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE).

Para essas medidas, a amostra (100 mg) foi acondicionada em um reator de quartzo tipo “U” e pré-tratada termicamente sob fluxo de hélio até 450 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹), mantida nesta temperatura por 45 minutos. Após esse período, a temperatura foi reduzida a 120 °C para a adsorção de amônia, alimentando um fluxo de 10% de NH₃/He (V/V) por 30 minutos. Após a saturação, o excesso de amônia foi retirado sob fluxo de hélio, e por fim, realizou-se a dessorção à temperatura programada até 600 °C (taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹) sob o mesmo fluxo de hélio.

4.3.6 Redução com hidrogênio à temperatura programada

A partir da redução com hidrogênio à temperatura programada obtiveram-se informações sobre as espécies redutíveis de cobre existentes no catalisador, sua temperatura de redução e estado de oxidação (NIEMANTSVERDIET, 2007).

As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem II 2920, equipado com detector de condutividade térmica (TCD), localizado no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp) situado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE). Inicialmente a amostra (50 mg) foi acondicionada em um reator de quartzo tipo “U” e pré-tratada até 350 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹) sob

fluxo de nitrogênio por 30 minutos. Posteriormente a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e aquecida novamente até 800 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹), sob fluxo de uma mistura de 10% de H₂/N₂ (V/V).

4.3.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman teve como objetivo a investigação de espécies de cobre nas zeólitas Cu.MOR. Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente no intervalo de 60-900 cm⁻¹, com resolução de 5 cm⁻¹ e em diferentes comprimentos de onda. As análises para os comprimentos de onda de 457 e 488 nm foram realizadas em um espectrofotômetro Jobin-Yvon T64000, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (DF/UFSCar), e para o comprimento de onda de 532 nm utilizou-se um micro espectrofotômetro CRAIC 20/30 PV, localizado no Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

4.3.8 Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível

A natureza das espécies de cobre formadas nos catalisadores também foi estudada através da espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível, de modo a complementar os estudos da espectroscopia Raman. As análises foram realizadas à temperatura ambiente na região espectral compreendida entre 200-800 nm (comprimento de onda), utilizando um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5G, com porta amostra de teflon e janela de quartzo, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ/UFSCar).

Aos resultados obtidos por reflectância foi aplicado a função Kubelka-Munk (F(R)), a qual está representada pela Equação 4.3.

$$F(R) = \frac{100 (1 - R)^2}{2R} \quad (4.3)$$

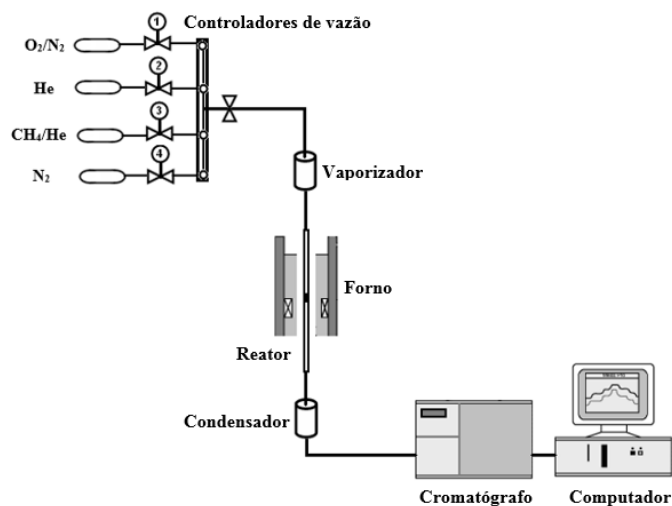
Em que R é a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade de radiação refletida pela referência, obtida diretamente pelo espectrofotômetro (SIERRA-PEREIRA, 2012).

4.4 Avaliação catalítica

A reação de oxidação direta do metano foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica localizada no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia

Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar), a qual está esquematizada na Figura 4.2.

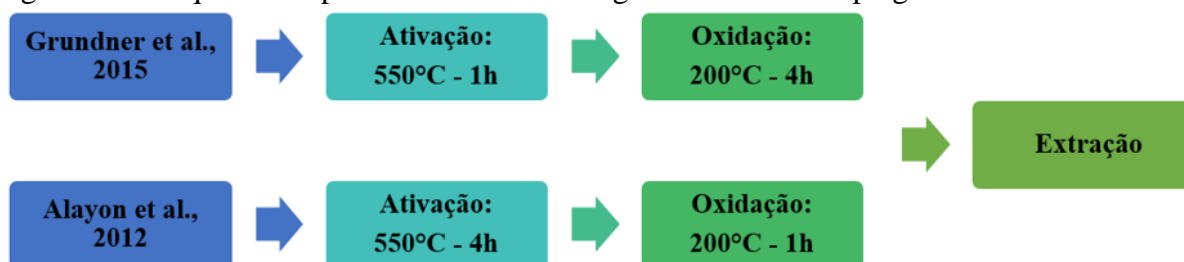
Figura 4.2 – Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica.



Fonte: ARAÚJO, 2008.

Os testes foram realizados utilizando 0,4 g de catalisador em um micro reator tubular de leito fixo sob pressão atmosférica. Foram utilizadas duas metodologias reacionais adaptadas da literatura (GRUNDNER et al., 2015; ALAYON et al., 2012), detalhadas na Figura 4.3, ambas seguindo o mesmo procedimento: ativação do catalisador, oxidação do metano e extração do produto formado, variando a duração de cada etapa. Primeiramente o catalisador foi ativado sob fluxo de ar sintético ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) por 1 ou 4 h. Em seguida, a temperatura foi reduzida a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de hélio ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), removendo o excesso de ar sintético do sistema, e então alimentado um fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma mistura 8% de metano em hélio (V/V) por 1 ou 4 h, em que ocorre a oxidação do mesmo.

Figura 4.3 - Esquema simplificado das metodologias reacionais empregadas.



Fonte: Acervo Pessoal.

A extração dos produtos adsorvidos no catalisador foi realizada por 15 h em um vial com 2 mL de água ultra pura Milli-Q sob agitação. A amostra foi filtrada e injetada em um cromatógrafo a gás modelo Clarus Perkin Elmer 680, localizado na sala de Reatores do Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp) no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE), equipado com uma coluna capilar Elite-Q PLOT (30 m x 0,53 mm x 20 µm) e detector de condutividade térmica (TCD). As condições de análise utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Condições operacionais estabelecidas nas análises cromatográficas.

Parâmetros	Condições operacionais
Quantidade de amostra injetada	1 µL
Temperatura do TCD	220 °C
Temperatura do injetor	200 °C
Vazão do gás de arraste (He)	7 mL.min ⁻¹
Programação do forno	A coluna foi aquecida inicialmente até 60 °C, permanecendo por 5 min, e em seguida até 200 °C (taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹) mantendo-se por 3 min.
Tempo de análise	15 min

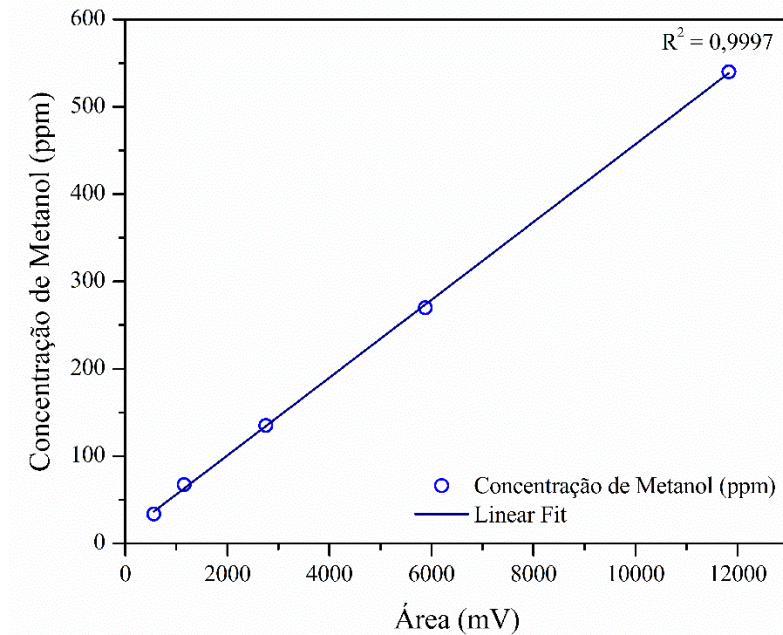
Fonte: Acervo Pessoal.

4.4.1 Determinação da atividade catalítica

A concentração de metanol em ppm (C_{MeOH}) em água após a extração foi calculada utilizando a equação 4.4, que foi obtida a partir de uma curva analítica (Figura 4.4) para diferentes concentrações de metanol injetados no cromatógrafo.

$$C_{MeOH} = 0,0447 \cdot \text{Área}_{pico} + 11,709 \quad (4.4)$$

Figura 4.4 - Curva analítica para diferentes concentrações de metanol em ppm.



Fonte: Acervo Pessoal.

A produção de metanol foi expressa pela unidade $\mu\text{mol.g}_{\text{catalisador}}^{-1}$, utilizando a Equação 4.5 para converter o resultado obtido, sendo C_{MeOH} a concentração de metanol em ppm, $m_{\text{água}}$ a massa de água utilizada para a extração, MM_{MeOH} a massa molar do metanol e $m_{\text{catalisador}}$ a massa de catalisador empregado nas reações.

$$Produtividade_{\text{MeOH}} = \frac{\left(\frac{C_{\text{MeOH}} \cdot m_{\text{água}}}{MM_{\text{MeOH}}} \right)}{m_{\text{catalisador}}} \quad (4.5)$$

A seletividade ao metanol foi determinada através da Equação 4.6, onde a produtividade para o metanol é representada por P_{MeOH} e a total por P_{total} , que é obtida por meio da soma da produção de todos os possíveis produtos formados na reação.

$$Seletividade_{\text{MeOH}} = \frac{P_{\text{MeOH}}}{P_{\text{total}}} \cdot 100\% \quad (4.6)$$

A conversão de metano a metanol (X_{CH_4}) foi calculada a partir da Equação 4.7, sendo que $[\text{MeOH}]_f$ é a concentração molar de metanol formado e $[\text{CH}_4]_a$ a concentração molar total do metano alimentado (IPEK e LOBO, 2016).

$$X_{CH_4} = \frac{[MeOH]_f}{[CH_4]_a} \cdot 100\% \quad (4.7)$$

A atividade específica das amostras foi calculada seguindo definições da literatura (DAVIS e DAVIS, 2003). A Equação 4.8 determina a atividade específica em função do produto formado, massa de catalisador e tempo de reação ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

$$r = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta\phi}{\Delta t} \quad (4.8)$$

Em que r é a atividade específica dos catalisadores, m a massa da amostra empregado nas reações e $\frac{\Delta\phi}{\Delta t}$ a taxa de produção da reação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

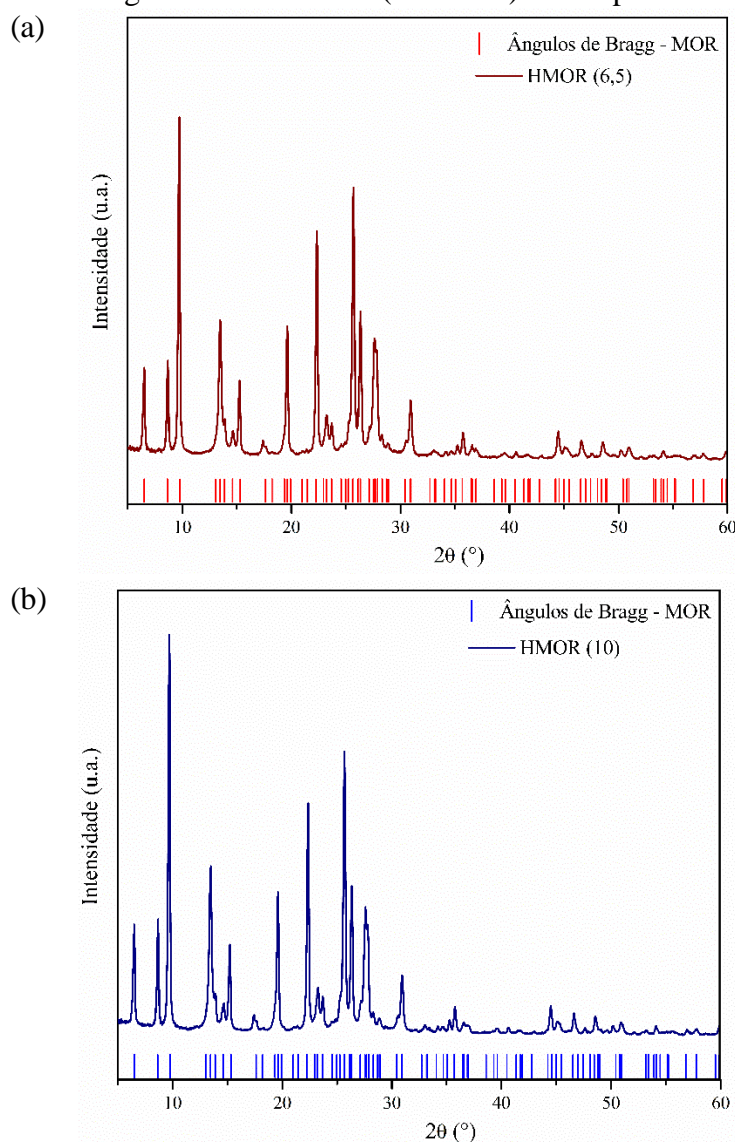
5.1 Zeólitas mordenitas

5.1.1 Difratomia de raios X

As zeólitas mordenitas protônicas em estudo foram caracterizadas por difração de raios X. Os difratogramas obtidos, exibidos na Figura 5.1, apresentaram picos atribuídos às reflexões características dos planos da estrutura mordenita, não sendo identificadas outras fases cristalinas.

Entre os principais planos cristalinos da zeólita mordenita podem ser citados (110), (200), (111), (130), (330), (150), (202), (350), (511) e (530), os quais são correspondentes aos picos de difração observados em $2\theta = 6,51^\circ, 9,77^\circ, 13,45^\circ, 13,83^\circ, 19,61^\circ, 22,20^\circ, 25,63^\circ, 26,25^\circ, 27,67^\circ$ e $27,87^\circ$, respectivamente (IZA; SIMONCIC e ARMBRUSTER, 2004).

Figura 5.1 - Difratogramas de raios X das zeólitas mordenitas: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10), onde os ângulos da mordenita (referência) são representados por |.



O tamanho dos cristaltos determinados a partir da equação de Scherrer (Equação 4.1) e considerando o plano (300), apresentados na Tabela 5.1, foram calculados com a finalidade de verificar a possível diferença entre o tamanho dos mesmos nas zeólitas analisadas.

Tabela 5.1 – Tamanho do cristalito para as zeólitas mordenitas HMOR.

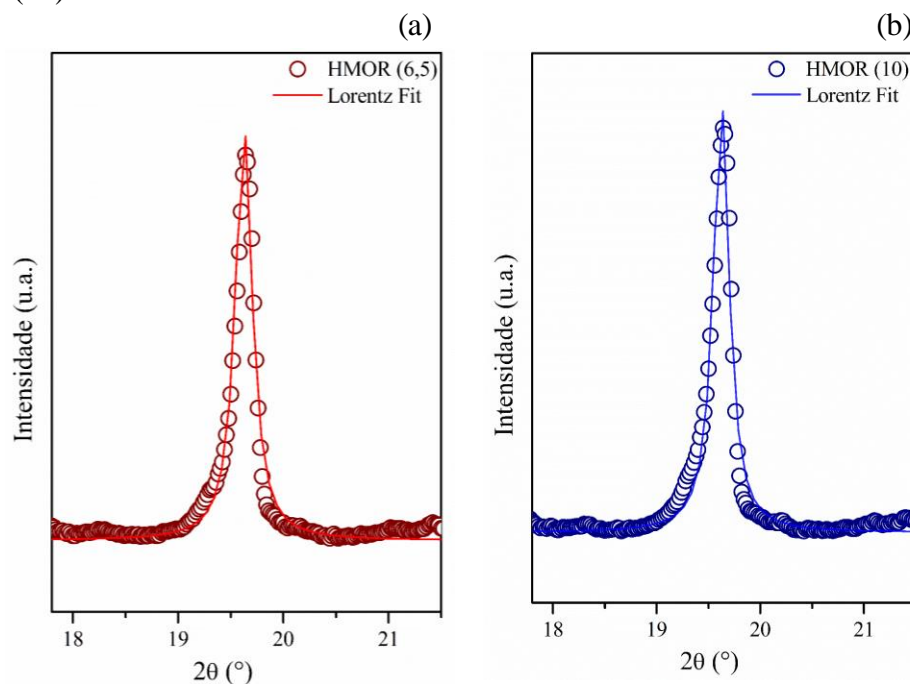
Amostra	$\beta_{\text{medido}} (^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	d (nm)
HMOR (6,5)	0,1922	9,8125	60,07
HMOR (10)	0,1822	9,8125	66,92

Fonte: Acervo Pessoal.

De acordo com Cambor et al. (1998), os cristais das zeólitas diminuem sensivelmente com o aumento do teor de alumínio, ou seja, com a redução da razão Si/Al. De modo que ocorra o favorecimento da formação de mais núcleos, e conseqüentemente cristais menores. Sendo assim, a zeólita HMOR (10) apresenta cristais um pouco maiores quando comparado a zeólita HMOR (6,5), justificando os resultados apresentados.

O ajuste para o plano cristalográfico (300) utilizado para calcular a largura à meia altura (β) pode ser observado na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Ajuste do plano cristalográfico (300) para as zeólitas mordenitas: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).

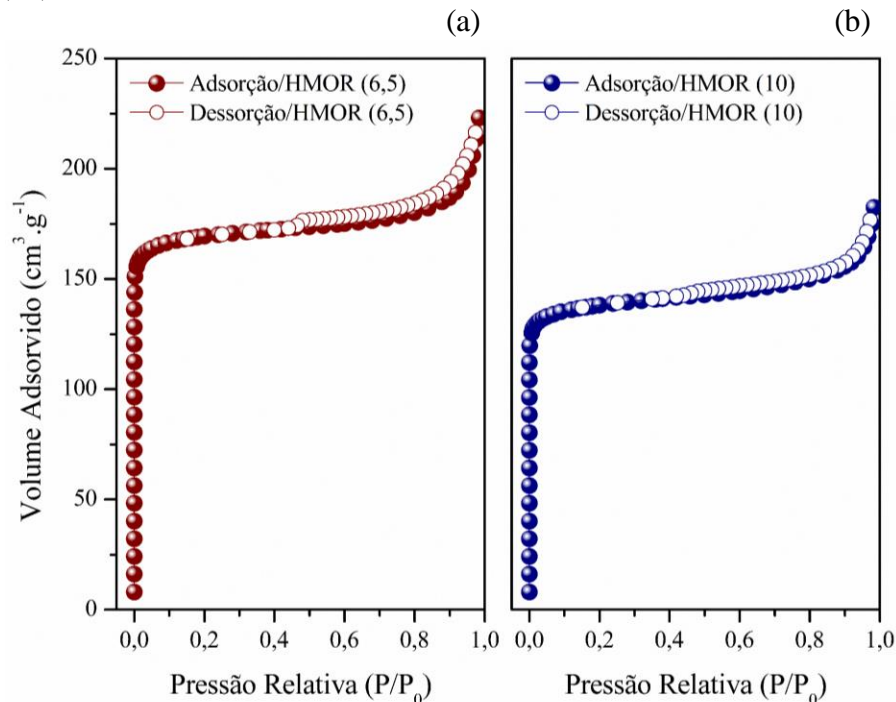


Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2 Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas HMOR (6,5) e HMOR (10) são apresentadas na Figura 5.3. De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), as isotermas são classificadas como do tipo I, características de materiais microporosos, os quais adsorvem grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas, o que está relacionado ao preenchimento dos microporos do material.

Figura 5.3 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das zeólitas mordenitas: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10)



Fonte: Acervo Pessoal.

A partir do tratamento dos dados de adsorção/dessorção de nitrogênio de acordo com o método *t*-plot foi determinada a área externa específica (S_{ext}) e o volume de microporos (V_{mic}) das zeólitas HMOR em estudo, como apresentado na Tabela 5.2 (LIPPENS e BÔER, 1965).

Tabela 5.2 – Área externa específica e volume de microporos das zeólitas mordenitas HMOR.

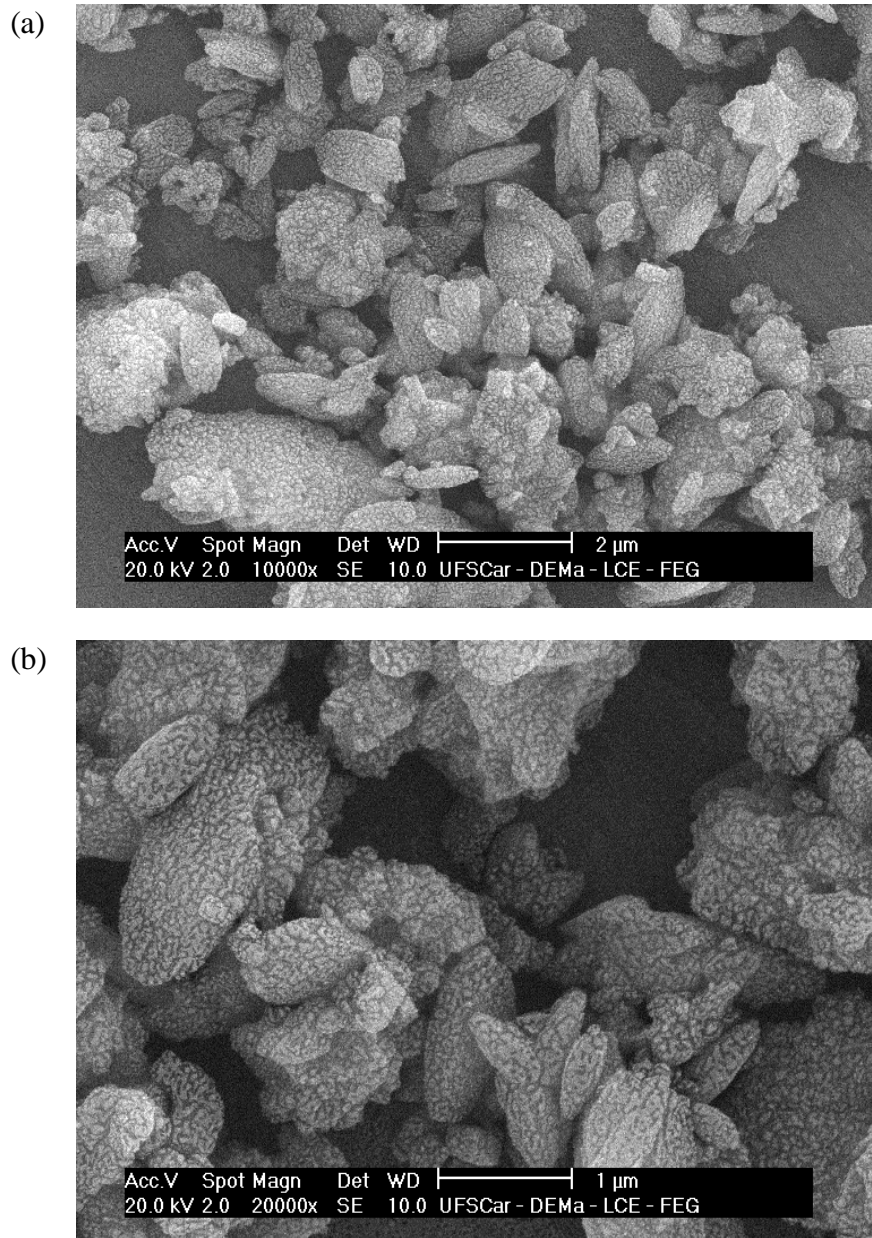
Amostra	S_{ext} (m ² .g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ .g ⁻¹)
HMOR (6,5)	30,8	0,248
HMOR (10)	37,0	0,196

Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

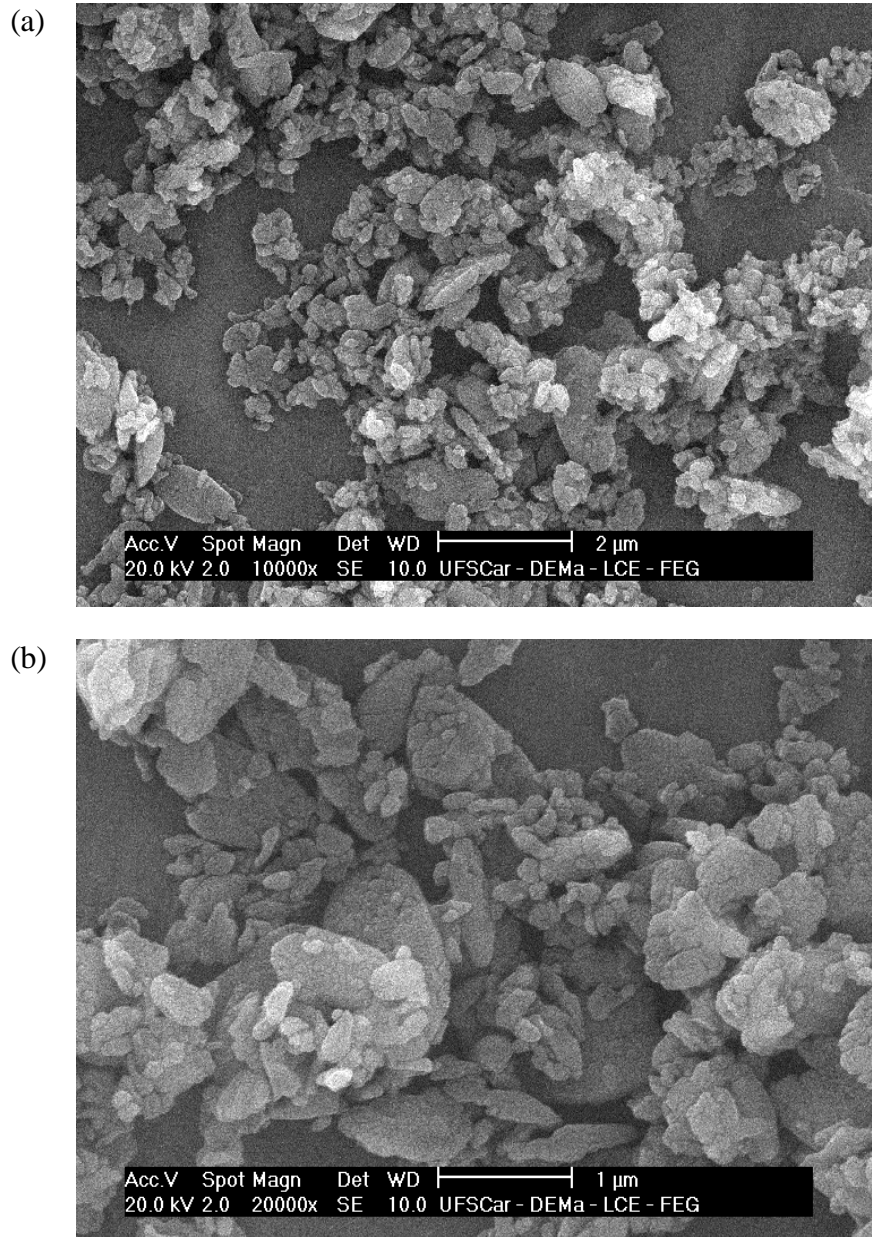
A morfologia da mordenita é caracterizada tipicamente pela presença de aglomerados de cristais em formato de agulhas, pois o crescimento dos cristais ocorre preferencialmente em uma direção (SAMANTA et al., 2004; ZHANG et al., 2011). A partir das micrografias das zeólitas HMOR (6,5) e HMOR (10) exibidas nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente, com ampliação de 10000x e 20000x, nota-se que as zeólitas se apresentam na forma de aglomerados formados por cristalitos sem forma definida.

Figura 5.4 - Micrografia eletrônica de varredura para a zeólita HMOR (6,5) com aumento de: (a) 10000x; (b) 20000x.



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.5 - Micrografia eletrônica de varredura para a zeólita HMOR (10) com aumento de: (a) 10000x; (b) 20000x.



Fonte: Acervo Pessoal.

Analisando informações obtidas a partir das análises de fisissorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura, pode-se concluir que a zeólita HMOR (6,5) apresenta maior tendência a aglomeração, justificando a menor área externa específica quando comparada com a zeólita HMOR (10), conforme apresentado anteriormente na Tabela 5.2.

As zeólitas HMOR foram submetidas à análise química via EDX, onde determinou-se as porcentagens atômicas de silício (Si) e alumínio (Al) na região selecionada para a análise. A razão Si/Al determinada pela técnica de EDX e a nominal são apresentadas na Tabela 5.3, onde

nota-se uma diferença entre as razões, que em parte pode ser atribuída ao fato da técnica analisar apenas a superfície do material, que se apresentou enriquecida em silício (ASTM, 2003).

Tabela 5.3 – Análise química por EDX das zeólitas mordenitas HMOR.

Amostra	% Si (mol/mol)	% Al (mol/mol)	Si/Al ^a	Si/Al ^b
HMOR (6,5)	47,23	5,73	8,24	6,5
HMOR (10)	50,99	4,11	12,41	10

^aRelação determinada por EDX; ^bRelação nominal.

Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.4 Dessorção de amônia à temperatura programada

A técnica de TPD-NH₃ não permite diferenciar os sítios de Brønsted e sítios de Lewis, podendo existir ambos, fornecendo apenas informações da força ácida dos sítios. Normalmente as análises de dessorção de amônia são complementadas por outras técnicas, como FT-IR da zeólita com piridina adsorvida. Os picos em temperaturas inferiores são referentes aos sítios de força ácida fraca ou moderada, enquanto que as temperaturas superiores estão relacionados aos sítios de força ácida forte (LÓNYI e VALYON, 2001).

A Tabela 5.4 apresenta os valores quantitativos de amônia dessorvida das zeólitas, onde pode-se observar que a zeólita HMOR (6,5) apresentou acidez superior quando comparada a zeólita HMOR (10). A distribuição da força ácida nas zeólitas pode ser influenciada por diversos fatores, como razão Si/Al, área externa, estrutura porosa do material, entre outros.

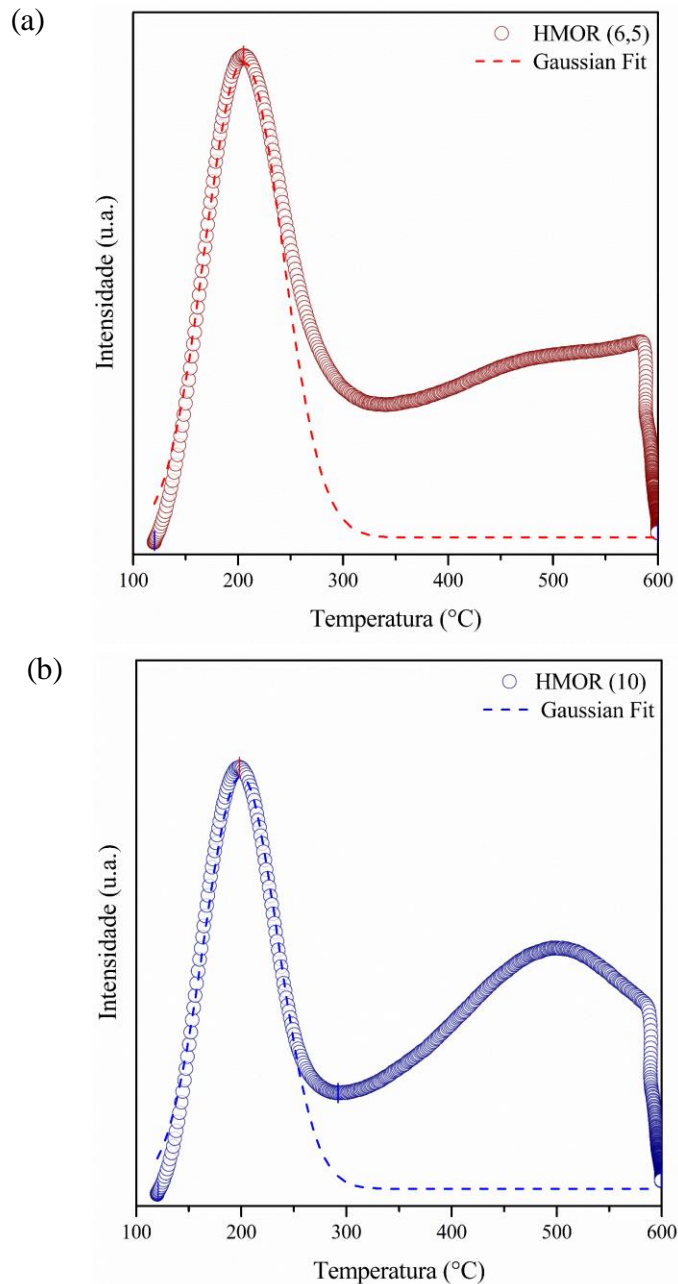
Tabela 5.4 - Resultados das análises de TPD-NH₃ para as zeólitas mordenitas HMOR.

Amostra	Temperatura (°C)	NH ₃ dessorvida (mmol.g ⁻¹)	NH ₃ total dessorvida (mmol.g ⁻¹)
HMOR (6,5)	205	0,782	1,760
	470	0,978	
HMOR (10)	198	0,568	1,482
	495	0,914	

Fonte: Acervo Pessoal.

As análises dos picos deconvoluídos de dessorção de amônia estão representadas na Figura 5.6. A deconvolução dos picos de dessorção é uma forma qualitativa de avaliar a força dos materiais, facilitando comparações.

Figura 5.6 - Análises de TPD-NH₃ das zeólitas mordenita: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10)



Fonte: Acervo Pessoal.

5.2 Zeólitas Cu-MOR obtidas por troca iônica

5.2.1 Análise química - fluorescência de raios X

A Tabela 5.5 apresenta os resultados da análise química de cobre obtidos para as zeólitas Cu-MOR preparadas via troca iônica, determinados pela técnica FRX-EDX, e os valores da relação Cu/Al. Os dados obtidos mostram que a variação do tempo de troca foi eficaz em aumentar a inserção do metal nas zeólitas. Contudo, essa variação foi coerentemente mais eficiente nas amostras Cu-MOR (6,5), gerando um aumento de cobre nessa zeólita de 11,6 e 39,5% quando comparado o teor obtido no tempo de troca de 4 e 8 h, e 8 e 14 h, respectivamente,

resultando em uma adição de 51,2% de metal. Enquanto para as zeólitas Cu-MOR (10) o aumento foi de apenas 6,2 e 6,8% para os mesmos tempos, obtendo um acréscimo de 13% de cobre nos mesmos.

A atividade do metal na zeólita está relacionada com a porcentagem de troca iônica, sendo que a relação $\text{Cu}^{2+}/\text{Al} = 0,5$ é definida como 100% de troca (LI e ARMOR, 1999). Sendo assim, apenas as amostras provenientes da zeólita HMOR (10) apresentaram alto grau de troca iônica. Para a obtenção de 100% de troca, seria necessário um teor de cobre de 6,1 e 4,2% para as zeólitas com razão $\text{Si}/\text{Al} = 6,5$ e 10, respectivamente.

Tabela 5.5 - Análise química por FRX-EDX das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica.

Amostra	% Cu (m/m)	Cu/Al ^a
Cu-MOR-4 (6,5)	1,29	0,11
Cu-MOR-8 (6,5)	1,44	0,12
Cu-MOR-14 (6,5)	1,95	0,16
Cu-MOR-4 (10)	3,38	0,42
Cu-MOR-8 (10)	3,59	0,44
Cu-MOR-14 (10)	3,82	0,48
Cu-NaMOR-14 (6,5)	2,52	0,21
Cu-NaMOR-14 (10)	2,91	0,36
Cu-NH ₄ MOR-14 (10)	3,73	0,46

^a Relação determinada utilizando o valor nominal de Al.

Fonte: Acervo Pessoal.

As zeólitas Cu-MOR (6,5) apresentaram teor de cobre inferior quando comparadas as zeólitas Cu-MOR (10), porém, esperava-se que tais amostras apresentassem maior teor de cobre, pelo fato de possuir menor razão Si/Al , e conseqüentemente mais alumínio para compensação de carga. Porém, para transformar a zeólita NaMOR (6,5) em protônica foram necessárias três trocas iônicas consecutivas, às quais a zeólita HMOR (10) não foi submetida. Pelo fato de estar na forma amoniacal, só foi realizada a calcinação da mesma, sendo assim, tal processo pode ter influenciado a troca iônica com cobre.

De acordo com Mongkolsiri et al. (2000), as zeólitas na forma protônica apresentam maior dificuldade de troca com íons metálicos, quando comparado com zeólitas na forma sódica ou amoniacal, devido a acidez do material, e como a zeólita HMOR (6,5) apresentou maior quantidade de sítios ácidos (Tabela 5.4), isso pode ter dificultado a troca com o metal.

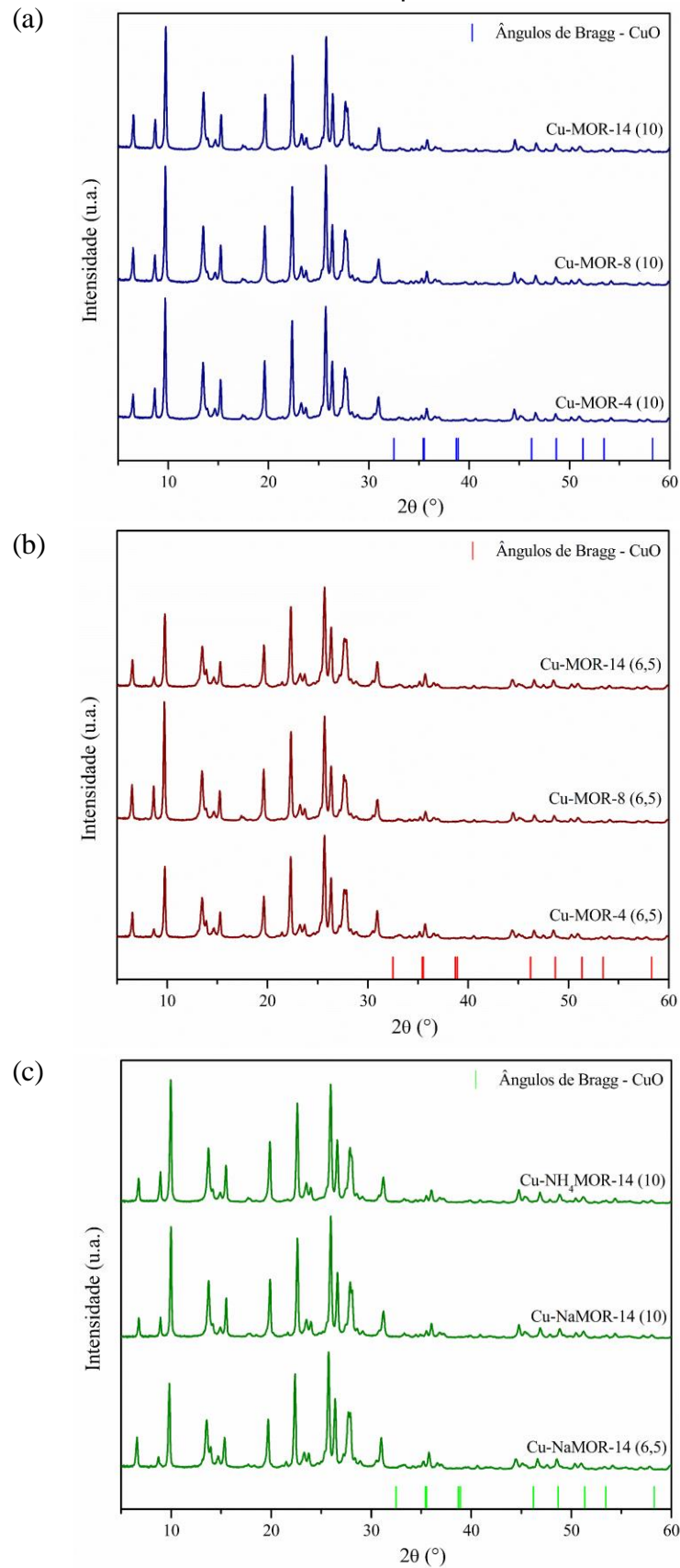
Ao analisar a zeólita Cu-NaMOR-14 (6,5), nota-se que o mesmo apresentou teor de cobre superior a amostra Cu-MOR (6,5) oriundo de HMOR (6,5), ou seja, a acidez de tais amostras de fato influenciou a troca iônica com o metal. Enquanto as zeólitas Cu-NaMOR-14 (10) e Cu-NH₄MOR-14 (10) exibiram teor inferior quando comparado à amostra protônica.

5.2.2 Difratomia de raios X

Os padrões de raios X das zeólitas Cu-MOR, obtidas via troca iônica com cobre, apresentados na Figura 5.7, exibiram picos de difração referentes a estrutura mordenita, o que era esperado, visto que as condições do procedimento empregado não seriam capazes de modificar a estrutura zeolítica. Utilizando o *software* Crystallographica® Search-match, notou-se a ausência de picos de difração referentes aos óxidos de cobre, o que pode estar relacionado ao baixo teor do metal e/ou alta dispersão no material, ou pequeno tamanho de cristalito.

Entre os principais planos do óxido de cobre (CuO) estão (110), (002), (-111), (111), (200), (-112), (-202), (112), (020) e (202), os quais apresentam picos de difração intensos e são observados em $2\theta = 32,52^\circ, 35,49^\circ, 35,53^\circ, 38,77^\circ, 38,97^\circ, 46,25^\circ, 48,70^\circ, 51,44^\circ, 53,48^\circ$ e $58,42^\circ$, respectivamente (ASBRINK e WASKOWSKA, 1991; VOLANTI et al., 2008).

Figura 5.7 - Difratoogramas de raios X das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10); (c) NaMOR (6,5), NaMOR (10) e NH₄MOR (10), onde os ângulos de CuO (referência) são representados por |.

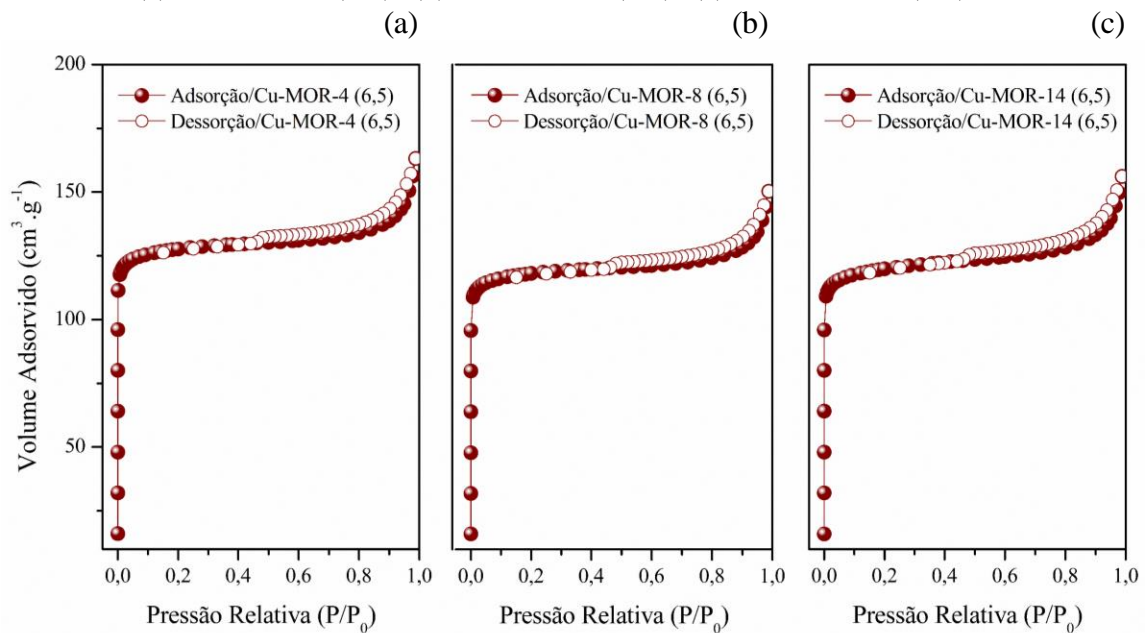


Observando a Figura 5.7, é possível notar que os picos nos ângulos $35,53^\circ$ e $48,70^\circ$ referente ao óxido de cobre, coincidem com picos de difração das zeólitas. No entanto, quando comparado com o difratograma da HMOR (Figura 5.1), verifica-se que os picos estão relacionados com a estrutura zeolítica e não com a formação de uma fase cristalina de cobre.

5.2.3 Fisissorção de nitrogênio

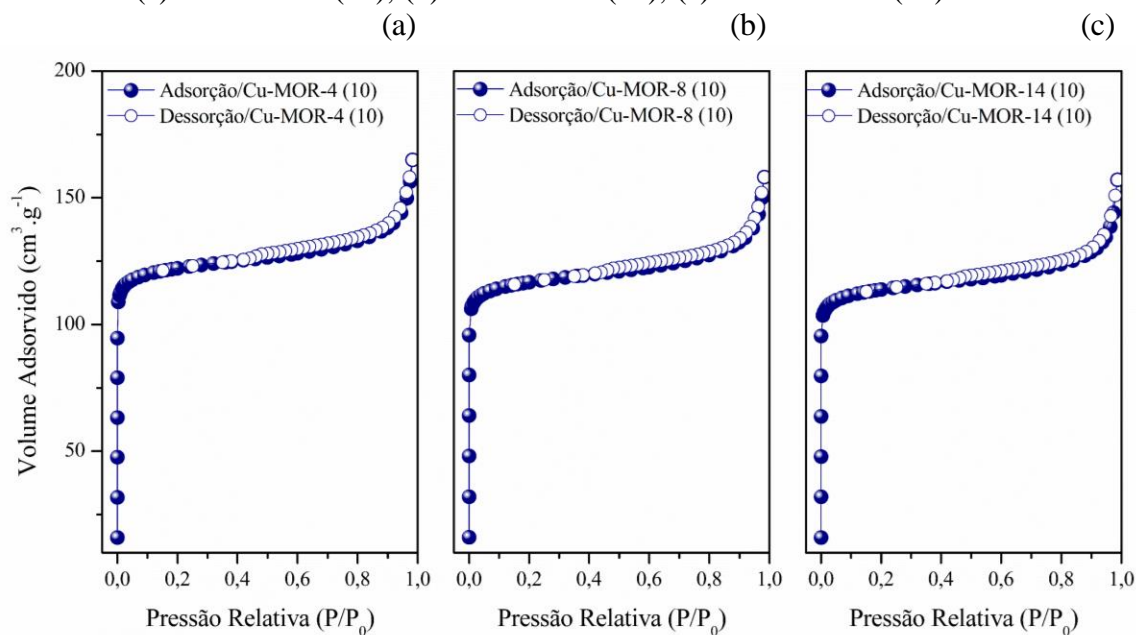
As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica são apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9. Pode-se observar que as amostras analisadas apresentaram o mesmo perfil das zeólitas HMOR, com isotermas do tipo I, características de sólidos microporosos.

Figura 5.8 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas Cu-MOR (6,5) obtidas via troca iônica: (a) Cu-MOR-4 (6,5); (b) Cu-MOR-8 (6,5); (c) Cu-MOR-14 (6,5).



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.9 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das zeólitas Cu-MOR (10) obtidas via troca iônica: (a) Cu-MOR-4 (10); (b) Cu-MOR-8 (10); (c) Cu-MOR-14 (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

A Tabela 5.6 detalha os dados de área externa específica e volume de microporos das zeólitas Cu-MOR em análise. Os dados revelam uma diminuição das áreas e dos volume de microporos em relação as zeólitas precursoras. A redução do volume de microporos é um indício da troca entre os cátions H⁺ e Cu²⁺ (FATHIMA et al., 2008). Enquanto a redução da área externa específica é devido ao aumento gradativo do teor de cobre nas amostras.

Tabela 5.6 – Área externa específica e volume de microporos das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica.

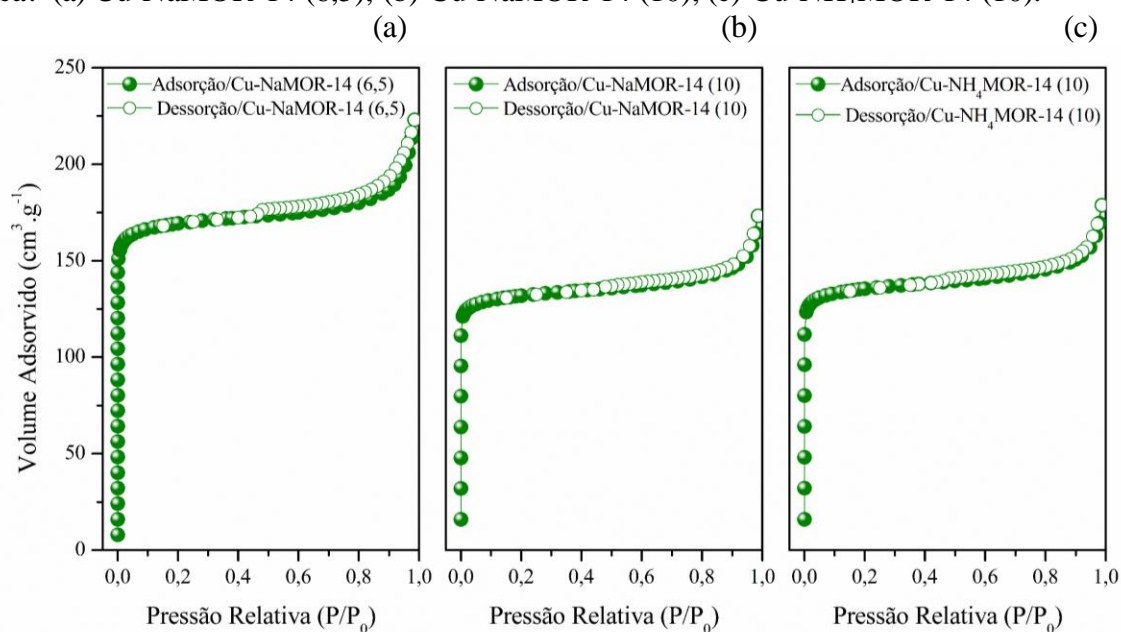
Amostra	S _{ext} (m ² .g ⁻¹)	V _{mic} (cm ³ .g ⁻¹)
HMOR (6,5)	30,8	0,248
Cu-MOR-4 (6,5)	24,7	0,185
Cu-MOR-8 (6,5)	23,3	0,171
Cu-MOR-14 (6,5)	21,4	0,168
HMOR (10)	37,0	0,196
Cu-MOR-4 (10)	34,4	0,172
Cu-MOR-8 (10)	34,1	0,164
Cu-MOR-14 (10)	31,6	0,161

Fonte: Acervo Pessoal.

A partir das informações exibidas acima, nota-se que as zeólitas Cu-MOR com menor razão Si/Al apresentaram uma redução brusca da área externa específica, cerca de 30%, sendo que o mesmo não ocorreu com as demais amostras, que exibiram redução de 14%. Tais resultados podem ser justificados utilizando os dados de análise química (vide item 5.2.1), pois as zeólitas Cu-MOR (6,5) apresentaram significativo aumento do teor de cobre de acordo com a variação do tempo, enquanto, que com as amostras Cu-MOR (10) esse aumento foi mais brando. Sendo assim, a redução discrepante da área externa específica foi ocasionada devido ao elevado acréscimo de cobre ao longo das trocas.

A Figura 5.10 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras Cu-MOR obtidas a partir das zeólitas NaMOR e NH₄MOR. Assim como as amostras exibidas nas Figuras 5.8 e 5.9, as isotermas são características do tipo I.

Figura 5.10 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica: (a) Cu-NaMOR-14 (6,5); (b) Cu-NaMOR-14 (10); (c) Cu-NH₄MOR-14 (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

Os dados referentes a área externa específica e volume de microporos das amostras Cu-MOR obtidas a partir das zeólitas NaMOR e NH₄MOR são apresentados na Tabela 5.7. Os resultados obtidos seguem o padrão das amostras citados na Tabela 5.6, ou seja, houve a redução da área específica e do volume de microporos quando comparado com as zeólitas precursoras (APÊNDICE C).

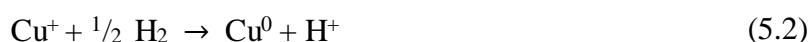
Tabela 5.7 - Área externa específica e volume de microporos das zeólitas Cu-NaMOR-14 (6,5), Cu-NaMOR-14 (10) e Cu-NH₄MOR-14 (10).

Amostra	S _{ext} (m ² .g ⁻¹)	V _{mic} (cm ³ .g ⁻¹)
Cu-NaMOR-14 (6,5)	31,1	0,168
Cu-NaMOR-14 (10)	32,5	0,188
Cu-NH ₄ MOR-14 (10)	37,8	0,195

Fonte: Acervo Pessoal.

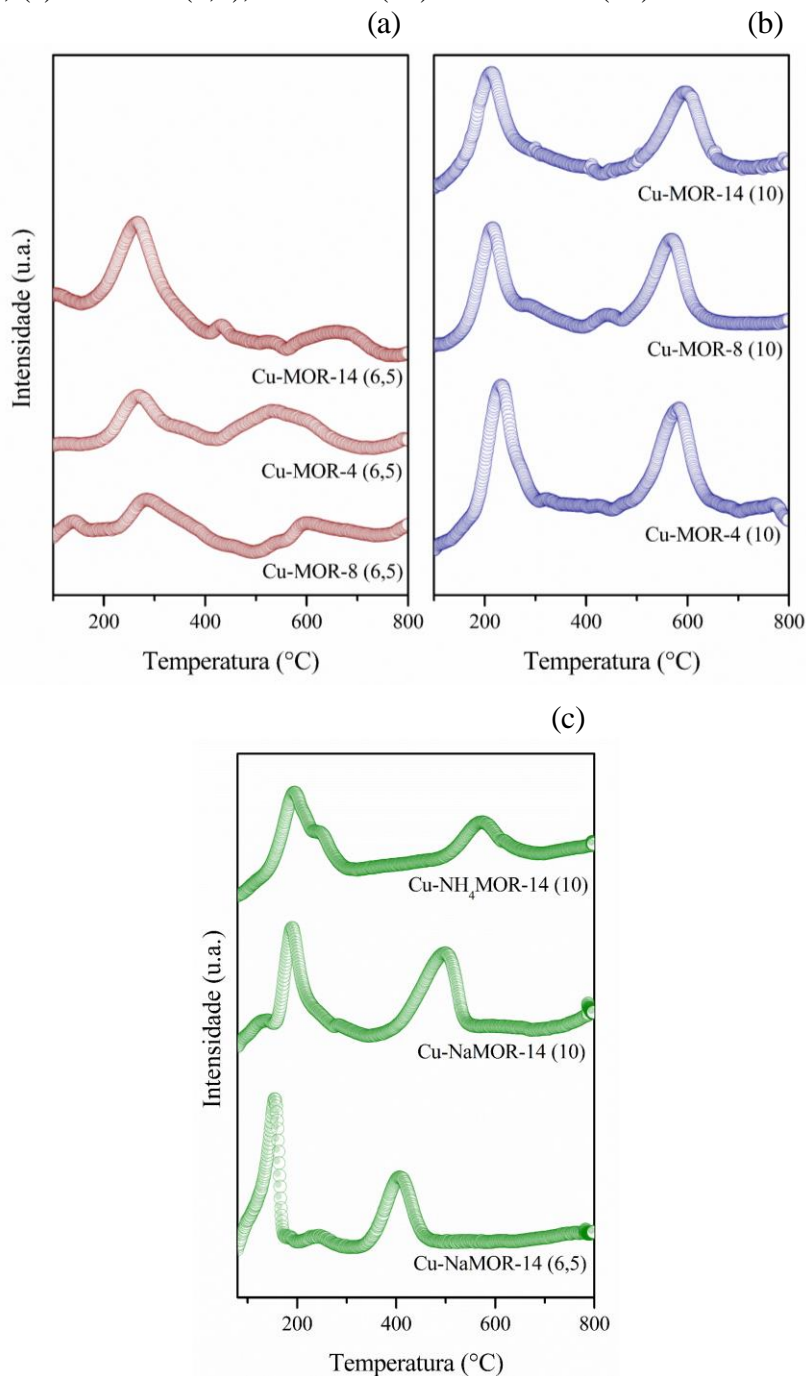
5.2.4 Redução com hidrogênio à temperatura programada

De acordo com a literatura, a redução da espécie Cu²⁺ compensando carga em uma zeólita, ocorre em duas etapas, onde inicialmente Cu²⁺ é reduzido a Cu⁺ (Reação 5.1) e em seguida reduzido a cobre metálico Cu⁰ (Reação 5.2) (TORRE-ABREU et al., 1999; BERTHOMIEU et al., 2006).



A Figura 5.11 apresenta os perfis de TPR-H₂ das zeólitas Cu-MOR preparados via troca iônica, onde os picos de redução podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo observado em temperaturas mais baixas pode ser associado à redução de Cu²⁺ a Cu⁺, em sítios de compensação (Reação 5.1), enquanto o segundo grupo em temperaturas mais elevadas está relacionado a redução de Cu⁺ a Cu⁰ (Reação 5.2). No primeiro grupo de picos pode estar ocorrendo simultaneamente a redução dos íons Cu²⁺, íons Cu²⁺ como espécies oxo-cátions, ambos compensando carga, além da redução de Cu²⁺ de óxido de cobre em Cu⁰, formado no tratamento térmico e distribuído em diferentes posições da zeólita (RICHTER et al., 2007; URQUIETA-GONZÁLEZ et al., 2002).

Figura 5.11 - Perfis TPR-H₂ das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10); (c) NaMOR (6,5), NaMOR (10) e NH₄MOR (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

As zeólitas Cu-MOR (6,5) apresentaram picos de redução similares, Figura 5.11 (a), indicando que as espécies de cobre estão compensando carga. Sendo que a baixa intensidade dos picos é decorrente do baixo teor de cobre nas amostras. No entanto, a zeólita Cu-MOR-14 (6,5) apresentou um consumo de hidrogênio superior no primeiro pico, sendo um indício da presença de óxido de cobre, que pode estar relacionado a traços de metal na superfície da zeólita, formando óxidos durante o tratamento térmico (SÁRKÁNY et al., 1992).

A Figura 5.11 (b) apresenta os perfis de redução das amostras Cu-MOR (10), os quais apresentam picos de redução com consumo de hidrogênio próximos, ou seja, a maior parte das espécies de cobre presentes nas amostras se encontram compensando carga na zeólita, assim indicando a ausência de óxido. Já a Figura 5.11 (c) exibe os picos de redução das zeólitas Cu-NaMOR (6,5), Cu-NaMOR (10) e Cu-NH₄MOR (10), as quais seguem o padrão apresentado pelas demais amostras, onde as espécies estão na sua maioria compensando carga, no entanto, aparentemente as amostras Cu-NaMOR-14 (6,5) e Cu-NH₄MOR-14 (10) exibem consumo de hidrogênio superior no primeiro pico de redução, podendo ser um indicativo da presença de óxido.

A Tabela 5.8 apresenta o consumo de hidrogênio dos perfis TPR-H₂ para todas as zeólitas Cu-MOR obtidas por troca iônica, de modo a analisar a diferença do consumo nos picos de redução e assim identificar as amostras que podem possuir óxido.

Tabela 5.8 - Consumo de H₂ das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica.

Amostra	Consumo de H ₂ (mmol.g ⁻¹)	
	1° Pico	2° Pico
Cu-MOR-4 (6,5)	0,099	0,065
Cu-MOR-8 (6,5)	0,124	0,136
Cu-MOR-14 (6,5)	0,166	0,068
Cu-MOR-4 (10)	0,136	0,159
Cu-MOR-8 (10)	0,157	0,178
Cu-MOR-14 (10)	0,172	0,188
Cu-NaMOR-14 (6,5)	0,139	0,128
Cu-NaMOR-14 (10)	0,112	0,150
Cu-NH ₄ MOR-14 (10)	0,174	0,084

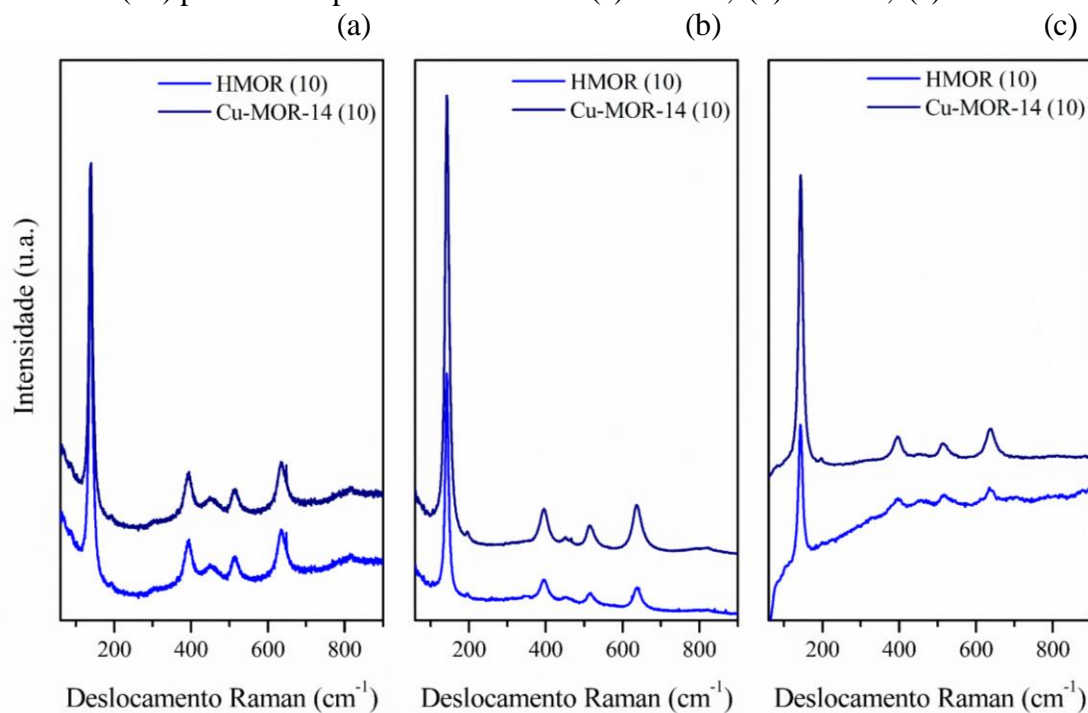
Fonte: Acervo Pessoal.

Os dados exibidos acima revelam que como esperado o consumo de hidrogênio aumentou conforme o teor de cobre nas amostras. Além disso, as zeólitas Cu-MOR-4 (6,5), Cu-MOR-14 (6,5), Cu-NaMOR-14 (6,5) e Cu-NH₄MOR-14 (10) apresentaram consumo de hidrogênio superior no primeiro pico, confirmando o perfil TPR-H₂, sendo as únicas amostras trocadas que possuem vestígios de óxido.

5.2.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram adquiridos com a finalidade de investigar a presença das espécies de cobre nas amostras, principalmente os oxo-cátions. Os espectros foram obtidos nos comprimentos de onda de 457, 488 e 532 nm, visto que conforme detalhado na literatura, há um comprimento de onda ideal para se observar as espécies ativas de cobre na zeólita mordenita, as quais são associadas às bandas de deslocamento Raman em 465 e 850 cm^{-1} (VANELDEREN et al., 2015). Os resultados obtidos nos diferentes comprimentos de onda para a zeólita precursora HMOR (10) e para a amostra Cu-MOR-14 (10) são apresentados na Figura 5.12.

Figura 5.12 – Espectros Raman da zeólita precursora HMOR (10) e da amostra Cu-MOR-14 (10) para os comprimentos de onda: (a) 457 nm; (b) 488 nm; (c) 532 nm.



Fonte: Acervo Pessoal.

Em todos os espectros a amostra Cu-MOR-14 (10) apresentou bandas de deslocamento Raman em 140, 400, 520 e 630 cm^{-1} . No espectro obtido utilizando comprimento de onda de 457 nm, Figura 5.12 (a), é possível observar também bandas em 450 e 815 cm^{-1} , as quais também podem ser observadas em 488 nm, mas não são perceptíveis em 532 nm. Tais bandas poderiam ser associadas às espécies ativas de cobre, no entanto, quando comparado ao espectro da zeólita HMOR (10) nota-se a presença das mesmas, levando-se a acreditar que essas bandas de deslocamento Raman são características da zeólita.

Król et al. (2013) obtiveram espectros Raman da zeólita mordenita trocada com diferentes cátions de compensação (H^+ , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}), sendo que todas apresentaram bandas de deslocamento Raman em 146, 397, 453, 470, 514, 638 e 816 cm^{-1} (ANEXO A). De acordo com os autores, ocorreram algumas alterações na faixa de $250\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, no entanto foram mínimas. Comparando os resultados da Figura 5.12 com os obtidos pelos autores, é possível concluir que as bandas dos espectros Raman que acreditava-se ser das espécies oxo-cátions, conforme reportado por Vanelderren et al. (2015), na verdade são bandas características da zeólita mordenita.

Segundo Vanelderren et al. (2015), as bandas de deslocamento Raman em 465 e 850 cm^{-1} só foram observadas utilizando comprimento de onda na faixa de 407 a 488 nm, sendo 458 nm a melhor condição para a análise. Enquanto os espectros adquiridos com o comprimento de onda de 351 e 568 nm não apresentaram resultados satisfatórios. Li et al. (2001) utilizaram três lasers com diferentes comprimentos de onda (244, 325 e 488 nm) para a obtenção de espectros Raman da titânia na estrutura da zeólita silicalita (TS-1), sendo que determinadas bandas foram observadas apenas quando excitadas com o laser de 244 nm. De acordo com os autores, isso ocorre devido ao efeito Raman ressonante, ou seja, quando a energia da luz incidente coincide com uma transição eletrônica do material, isto é, o laser está na faixa de absorvância eletrônica, de modo que o espalhamento Raman é intensificado, revelando bandas nos espectros que não eram observados em outros comprimentos de onda.

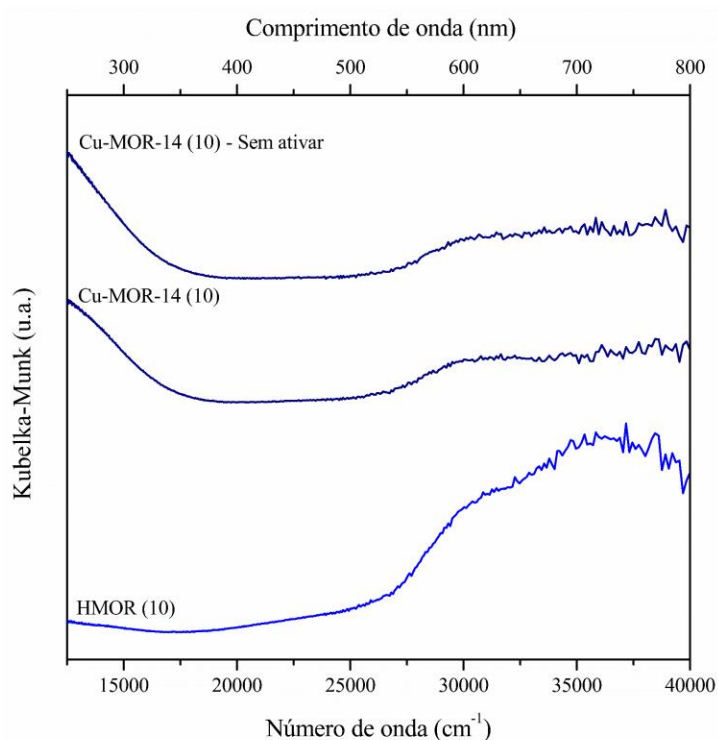
5.2.6 Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível

Os espectros obtidos por reflectância difusa na região do ultravioleta para a zeólita precursora HMOR (10) e para a amostra Cu-MOR-14 (10) são apresentados na Figura 5.13. A análise foi realizada antes e após o processo de ativação sob fluxo de ar sintético, com a finalidade de investigar a presença de oxo-cátion de cobre, formado na ativação. De acordo com Wulfers et al. (2015), utilizando número de onda a banda de absorção em 22.200 cm^{-1} é referente ao oxo-cátion de cobre na mordenita, no entanto, quando é empregado comprimento de onda, como é o caso do resultado apresentado, a banda de absorção deveria ser observada em 450 nm.

Como pode-se observar, as amostras apresentaram bandas de absorção em 270, 330 e 760 nm. A banda em 270 nm foi observada somente na zeólita HMOR (10), podendo ser atribuída à banda de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$ da zeólita (GARBOWSKI e MIRODATOS, 1982). De acordo com Teraoka et al. (2000), as bandas em 330 e 760 nm estão relacionadas com Cu^{2+} , sendo que a primeira está relacionada à transferência de carga do ligante

para o metal ($O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$), que ocorre independente da simetria do cobre na zeólita. Já a banda em 760 nm corresponde a transição eletrônica d-d dos cátions Cu^{2+} em coordenação hexagonal com átomos de oxigênio da estrutura zeolítica (CARVALHO et al., 2000). Segundo Vanelderren et al. (2014) bandas de absorção em torno de 800 nm podem ser referentes ao cobre coordenado com dois átomos de alumínio da zeólita mordenita.

Figura 5.13 - Espectros de DRS-UV-Vis da zeólita precursora HMOR (10) e da amostra Cu-MOR-14 (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

Analisando os espectros obtidos para a amostra Cu-MOR-14 (10), nota-se que não houve diferença com o processo de ativação, ou seja, não foi constatado a formação de bandas específicas das espécies oxo-cátions de cobre. Groothaert et al. (2005) ressaltam que para estabilizar a espécie ativa de cobre, o espectro deve ser registrado *in-situ*, visto que qualquer vestígio de água pode converter a espécie ativa em uma espécie inativa (μ -hidroxo) dicobre. No entanto, Wulfers et al. (2015) realizaram a análise *in-situ* para a amostra Cu-mordenita e obteve resultado semelhante ao apresentado acima, não identificando bandas de absorção específicas da espécie ativa.

5.3 Zeólitas Cu/MOR obtidas por impregnação

5.3.1 Análise química - fluorescência de raios X

A Tabela 5.9 apresenta os resultados da análise química de cobre obtidos para as zeólitas Cu/MOR preparadas via impregnação, determinados pela técnica FRX-EDX, e os valores da relação Cu/Al.

Tabela 5.9 - Análise química por FRX-EDX das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.

Amostra	% Cu (m/m)	Cu/Al ^a
Cu/MOR-2,5 (6,5)	3,37	0,27
Cu/MOR-5,0 (6,5)	5,19	0,42
Cu/MOR-2,5 (10)	3,29	0,39
Cu/MOR-5,0 (10)	5,93	0,71

^aRelação determinada utilizando o valor nominal de Al.

Fonte: Acervo Pessoal.

Os resultados mostram que os teores metálicos determinados experimentalmente foram superiores aos teores nominais (2,5 e 5%). Entretanto, essa diferença pode estar relacionada ao erro intrínseco na determinação da análise e também durante a preparação das amostras.

De acordo com Li e Armor (1999), a relação $M^{2+}/Al = 0,5$ é definida como 100% de troca, enquanto a relação $M^{2+}/Al > 0,5$, ocorre provavelmente devido a formação de outras espécies do metal, como óxidos, por exemplo. Apenas a zeólita Cu/MOR-5,0 (10) apresentou relação metal/alumínio superior a 0,5, justificável pelo elevado teor de cobre na amostra, além de possuir menos alumínio para compensação de carga, visto que o mesmo não ocorreu com a amostra Cu/MOR-5,0 (6,5), a qual possui mais alumínio. A inserção efetiva de cobre em posições de troca nas zeólitas preparadas por impregnação deverá ser verificada por DRX e TPR-H₂.

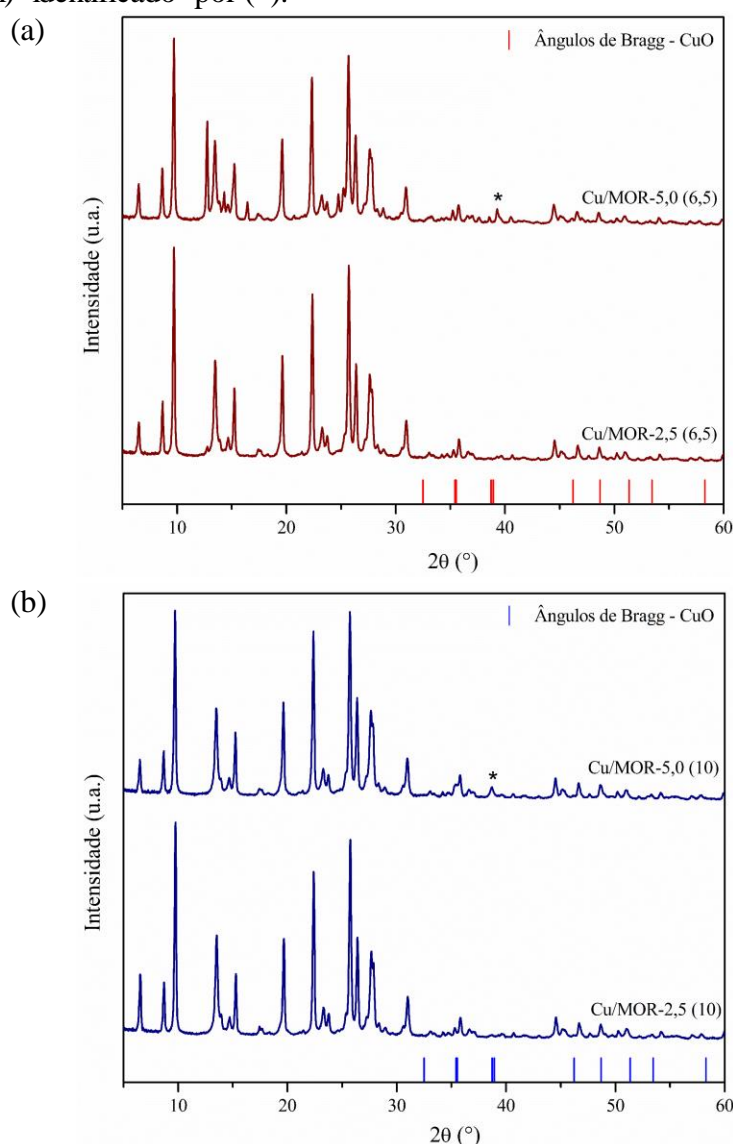
5.3.2 Difratomia de raios X

A Figura 5.14 apresenta os padrões de raios X das amostras impregnadas com cobre, os quais exibem picos de difração característicos da estrutura mordenita, o que era esperado, visto que o procedimento empregado não era capaz de modificar a estrutura zeolítica. Como já citado, os principais planos cristalinos do óxido de cobre (CuO) são (110), (002), (-111), (111), (200), (-112), (-202), (112), (020) e (202), os quais apresentam picos de difração intensos e são

observados em $2\theta = 32,52^\circ, 35,49^\circ, 35,53^\circ, 38,77^\circ, 38,97^\circ, 46,25^\circ, 48,70^\circ, 51,44^\circ, 53,48^\circ$ e $58,42^\circ$, respectivamente (ASBRINK e WASKOWSKA, 1991; VOLANTI et al., 2008).

Utilizando o *software* Crystallographica® Search-match, notou-se a ausência de picos de difração referentes ao óxido de cobre nas zeólitas Cu/MOR-2,5 (6,5) e Cu/MOR-2,5 (10), podendo estar relacionado ao baixo teor do metal e/ou alta dispersão no material, ou pequeno tamanho de cristalito.

Figura 5.14 - Difratogramas de raios X das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10), onde os ângulos de CuO (referência) são representados por | e CuO (experimental) identificado por (*).



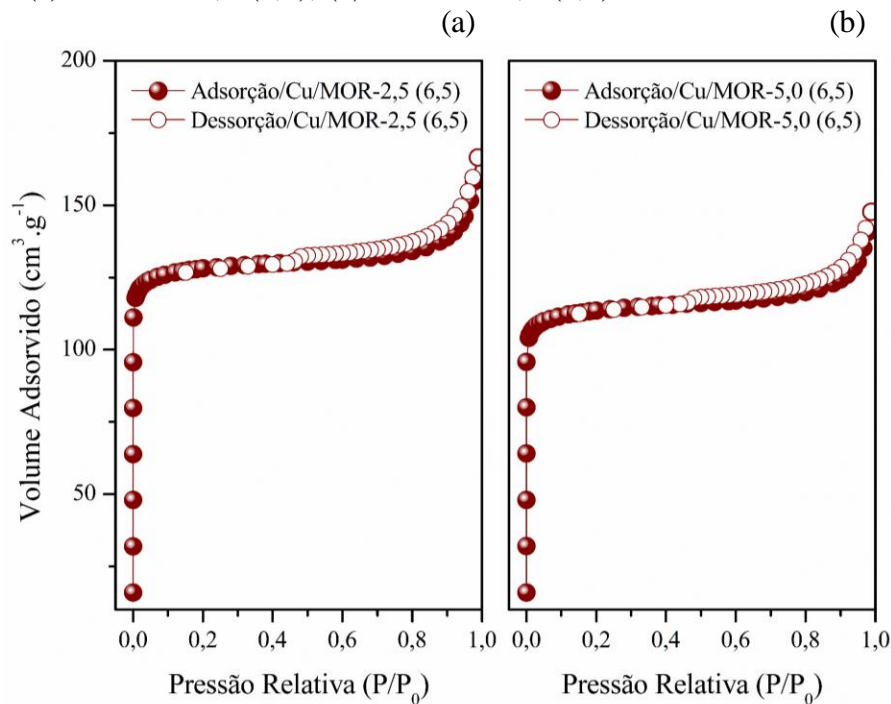
Fonte: Acervo Pessoal.

No entanto, as zeólitas Cu/MOR-5,0 (6,5) e Cu/MOR-5,0 (10) apresentaram picos de difração referentes ao óxido de cobre em $2\theta = 38,97^\circ$ e $38,77^\circ$, respectivamente, os quais podem estar relacionados ao elevado teor de metal na amostras.

5.3.3 Fisissorção de nitrogênio

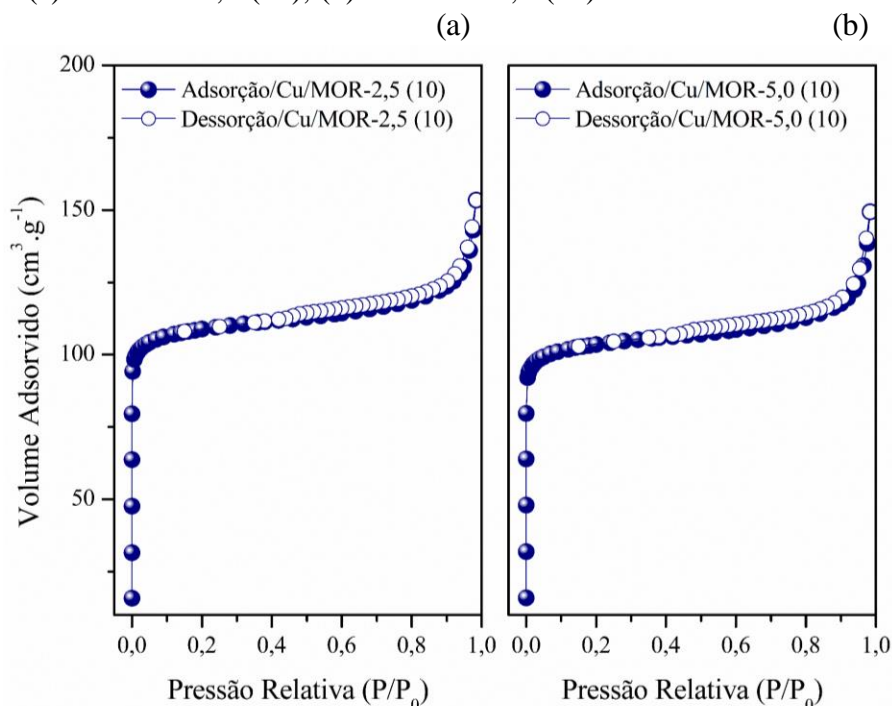
As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras impregnadas Cu/MOR (6,5) e Cu/MOR (10) são exibidas nas Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente, as quais apresentam comportamento similar ao das zeólitas HMOR, com as isoterma do tipo I, características de sólidos microporosos.

Figura 5.15 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das zeólitas Cu/MOR (6,5) obtidas via impregnação: (a) Cu/MOR-2,5 (6,5); (b) Cu/MOR-5,0 (6,5).



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.16 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das zeólitas Cu/MOR (10) obtidas via impregnação: (a) Cu/MOR-2,5 (10); (b) Cu/MOR-5,0 (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

Assim como ocorreu com as amostras preparadas via troca iônica, a adição de cobre pelo método da impregnação também afetou os valores da área externa específica e volume de microporos, conforme detalhado na Tabela 5.10. A presença de espécies extraestruturais impregnadas pode ter ocasionado a obstrução dos poros zeolíticos, afetando a acessibilidade, e consequentemente a área externa e volume de microporos (MERG et al., 2010).

Tabela 5.10 – Área externa específica e volume de microporos das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.

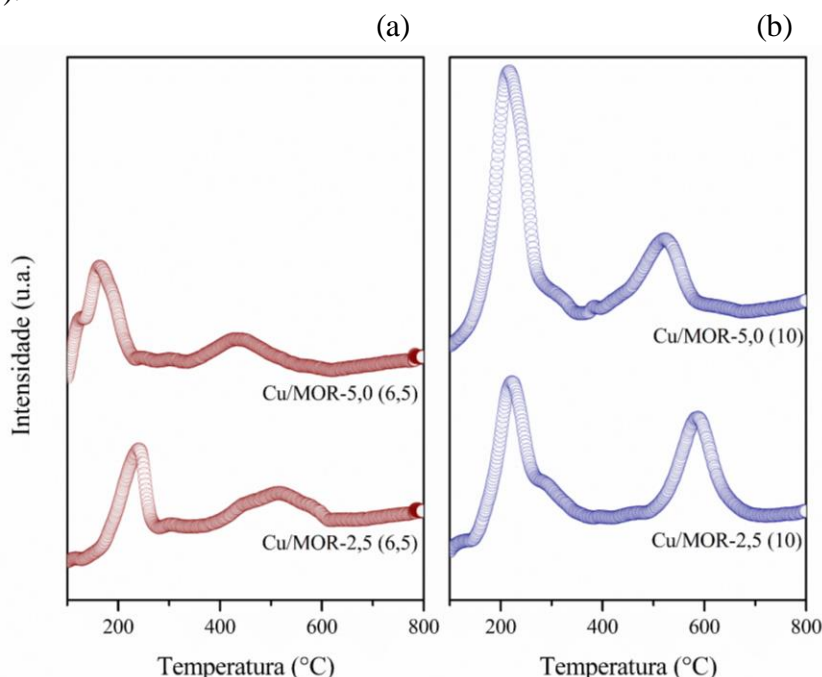
Amostra	S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3.g^{-1}$)
HMOR (6,5)	30,8	0,248
Cu/MOR-2,5 (6,5)	19,4	0,203
Cu/MOR-5,0 (6,5)	17,3	0,168
HMOR (10)	37,0	0,196
Cu/MOR-2,5 (10)	30,8	0,154
Cu/MOR-5,0 (10)	28,8	0,146

Fonte: Acervo Pessoal.

5.3.4 Redução com hidrogênio à temperatura programada

A Figura 5.17 apresenta os perfis de TPR-H₂ das zeólitas Cu/MOR preparadas pelo método de impregnação, onde os picos de redução podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo observado em temperaturas mais baixas (100-300 °C) inclui a redução de Cu²⁺ a Cu⁺ (Reação 5.1) em sítios de compensação de carga da zeólita, e o segundo grupo em temperaturas mais elevadas (400-650 °C) está relacionado a redução de Cu⁺ a Cu⁰ (Reação 5.2).

Figura 5.17 - Perfis TPR-H₂ das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

As amostras Cu/MOR-5,0 (6,5) e Cu/MOR-5,0 (10) apresentaram consumo de hidrogênio superior no primeiro pico, podendo considerar que o óxido de cobre é a espécie mais abundante nessas amostras. Esse resultado sustenta os dados obtidos na análise de DRX, onde apenas nessas amostras observaram-se picos referentes ao óxido de cobre.

De acordo com o perfil de redução, a zeólita Cu/MOR-2,5 (6,5) aparenta possuir maior consumo de hidrogênio no primeiro pico, no entanto, provavelmente por possuir menor teor de metal, não foi constatado por DRX a presença de óxido. Enquanto a amostra Cu/MOR-2,5 (10), exibiu perfil similar as amostras Cu-MOR preparadas pelo método da troca iônica, ou seja, os picos possuem consumo de hidrogênio similar. Ao longo do processo de impregnação e posterior calcinação pode ter ocorrido a troca iônica.

O consumo de hidrogênio, referente aos perfis de TPR-H₂ das zeólitas Cu/MOR obtidas por impregnação exibidos na Tabela 5.11, revelam que as amostras Cu/MOR-5,0 (6,5) e Cu/MOR-5,0 (10) de fato possuem consumo maior no primeiro pico, diferença bem superior quando comparadas as zeólitas Cu-MOR obtidas por troca iônica que apresentaram vestígios de óxido (vide item 5.2.4), confirmando assim os resultados que apontam a presença de óxidos obtidos nos perfis de redução e DRX de tais amostras.

As amostras Cu/MOR-2,5 (6,5) e Cu/MOR-2,5 (10) apresentaram perfis de consumo de hidrogênio similares, o que indica a presença das espécies de cobre na sua maioria compensando carga, visto que a diferença no consumo entre os picos foi relativamente baixa.

Tabela 5.11 - Consumo de H₂ das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.

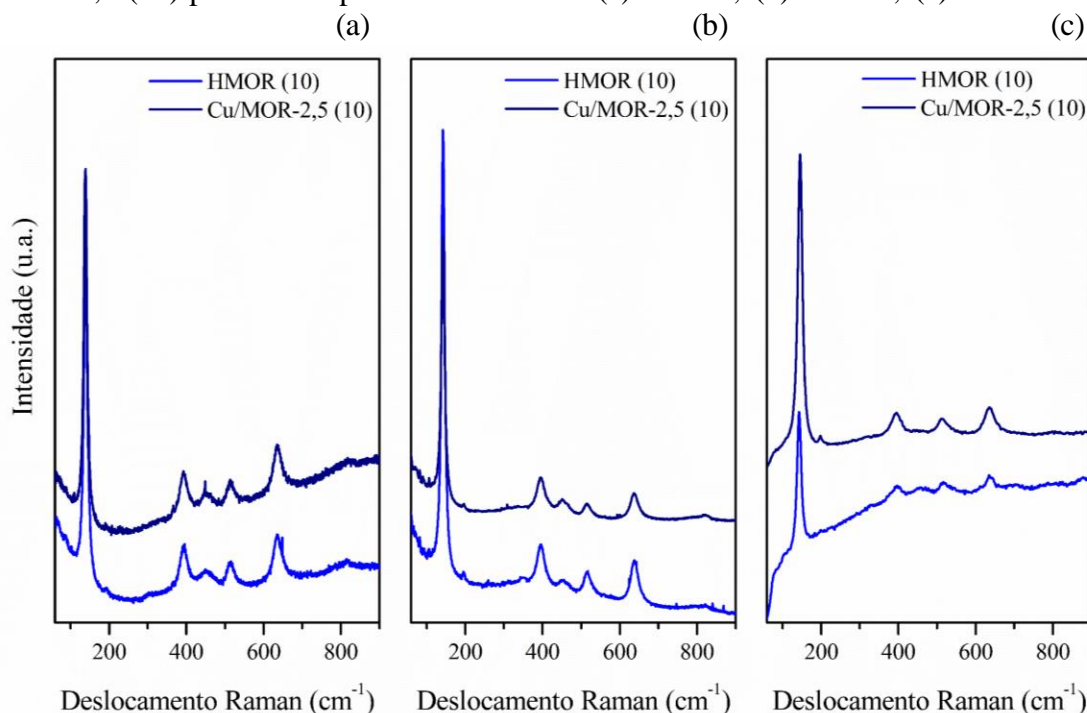
Amostra	Consumo de H ₂ (mmol.g ⁻¹)	
	1° Pico	2° Pico
Cu/MOR-2,5 (6,5)	0,109	0,100
Cu/MOR-5,0 (6,5)	0,237	0,064
Cu/MOR-2,5 (10)	0,194	0,175
Cu/MOR-5,0 (10)	0,383	0,168

Fonte: Acervo Pessoal.

5.3.5 Espectroscopia Raman

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman nos comprimentos de onda de 457, 488 e 532 nm para a zeólita precursora HMOR (10) e para a amostra Cu/MOR-2,5 (10) são apresentados na Figura 5.18. Segundo Vanelderen et al. (2015), os oxo-cátions de cobre na zeólita mordenita, as espécies ativas da reação, possuem bandas de deslocamento Raman características em 465 e 850 cm⁻¹.

Figura 5.18 – Espectros Raman da zeólita precursora HMOR (10) e da amostra Cu/MOR-2,5 (10) para os comprimentos de onda: (a) 457 nm; (b) 488 nm; (c) 532 nm.



Fonte: Acervo Pessoal.

Assim, como ocorreu com a amostra Cu-MOR-14 (10) preparada por troca iônica, em todos os espectros a amostra impregnada apresentou bandas de deslocamento Raman em 140, 400, 520 e 630 cm^{-1} . No espectro com comprimento de onda de 457 nm, Figura 5.18 (a), é possível observar também bandas em 450 e 815 cm^{-1} , as quais também foram perceptíveis com a zeólita Cu-MOR-14 (10), sendo próximas às bandas, que de acordo com a literatura são referentes aos oxo-cátions de cobre.

Quando analisado o espectro obtido da zeólita precursora HMOR, nota-se a presença das bandas exibidas pela amostra Cu/MOR-2,5 (10), mesmo que mínimas (450 e 815 cm^{-1}), ou seja, as bandas podem ser características da estrutura zeolítica e não das espécies de metal formadas. Comprovando os resultados obtidos, de acordo com Król et al. (2013), independente do cátion trocado com a mordenita, as bandas exibidas nos espectros foram 146, 397, 453, 470, 514, 638 e 816 cm^{-1} , com pequenas alterações.

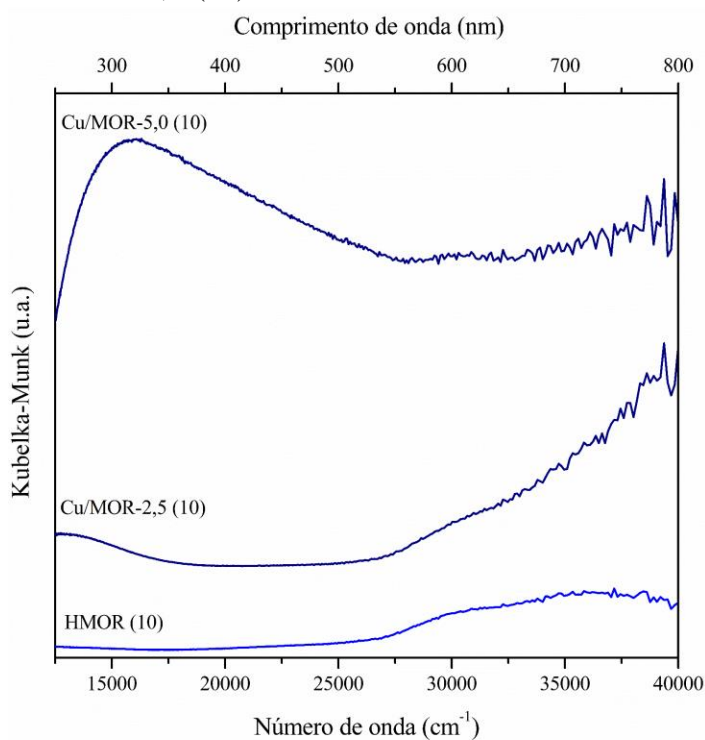
As bandas de deslocamento Raman em 450 e 815 cm^{-1} , começaram a ficar mais visíveis com o comprimento de onda de 488 nm, e sendo ainda mais intensas e perceptíveis com o comprimento de onda de 457 nm devido ao efeito Raman ressonante, ou seja, quando a energia da luz incidente, coincide com uma transição eletrônica do material, ou seja, o laser está na faixa de absorvância eletrônica do material, de modo que o espalhamento Raman é

intensificado, revelando bandas que não eram observados em outros comprimentos de onda (LI et al., 2001).

5.3.6 Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível

A Figura 5.19 apresenta os espectros obtidos por reflectância difusa na região do ultravioleta para a zeólita precursora HMOR (10) e para as amostras Cu/MOR-2,5 (10) e Cu/MOR-5,0 (10), ambos após o processo de ativação, de modo que fosse possível observar a banda característica do oxo-cátion de cobre, a qual está localizada na faixa de 22.220 cm^{-1} ou 450 nm (WULFERS et al. 2015).

Figura 5.19 - Espectros de DRS-UV-Vis da zeólita precursora HMOR (10) e das amostras Cu/MOR-2,5 (10) e Cu/MOR-5,0 (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

A zeólita precursora HMOR (10) apresentou banda de absorção em 270 nm , a qual de acordo com Garbowski e Mirodatos (1982) é referente à unidade estrutural Al-O da zeólita. Ambas amostras impregnadas exibiram bandas em 330 nm , que está relacionada com a transferência de carga do ligante para o metal ($\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$), que ocorre independente da simetria do cobre na zeólita (TERAOKA et al., 2000).

A amostra Cu/MOR-2,5 (10) apresentou uma faixa de absorção entre 650 e 800 nm, enquanto Cu/MOR-5,0 (10) revelou absorção entre 350 a 800 nm, com máximo em torno de 650 nm. De acordo com Ramaswamy et al. (2004) a forte absorção entre 400 e 800 nm pode ser atribuída à transição eletrônica d-d do Cu^{2+} . Analisando o espectro do óxido de cobre (CuO) obtido por Sierra-Pereira (2012), nota-se a semelhança com o espectro da amostra Cu/MOR-5,0 (10), podendo ser considerado um indicativo adicional da presença de óxido nessa amostra.

Assim como ocorreu com as zeólitas Cu-MOR obtidas por troca iônica, não foi possível identificar a banda referente ao oxo-cátion de cobre, possivelmente pelo fato da ativação das amostras não terem sido realizadas ao longo da análise, ou seja, *in-situ*, visto que Groothaert et al. (2005) ressaltam que para estabilizar a espécie ativa de cobre, o espectro deve ser registrado *in-situ*, visto que qualquer vestígio de água pode converter a espécie ativa em uma espécie inativa (μ -hidroxo) dicobre.

5.4 Avaliação catalítica

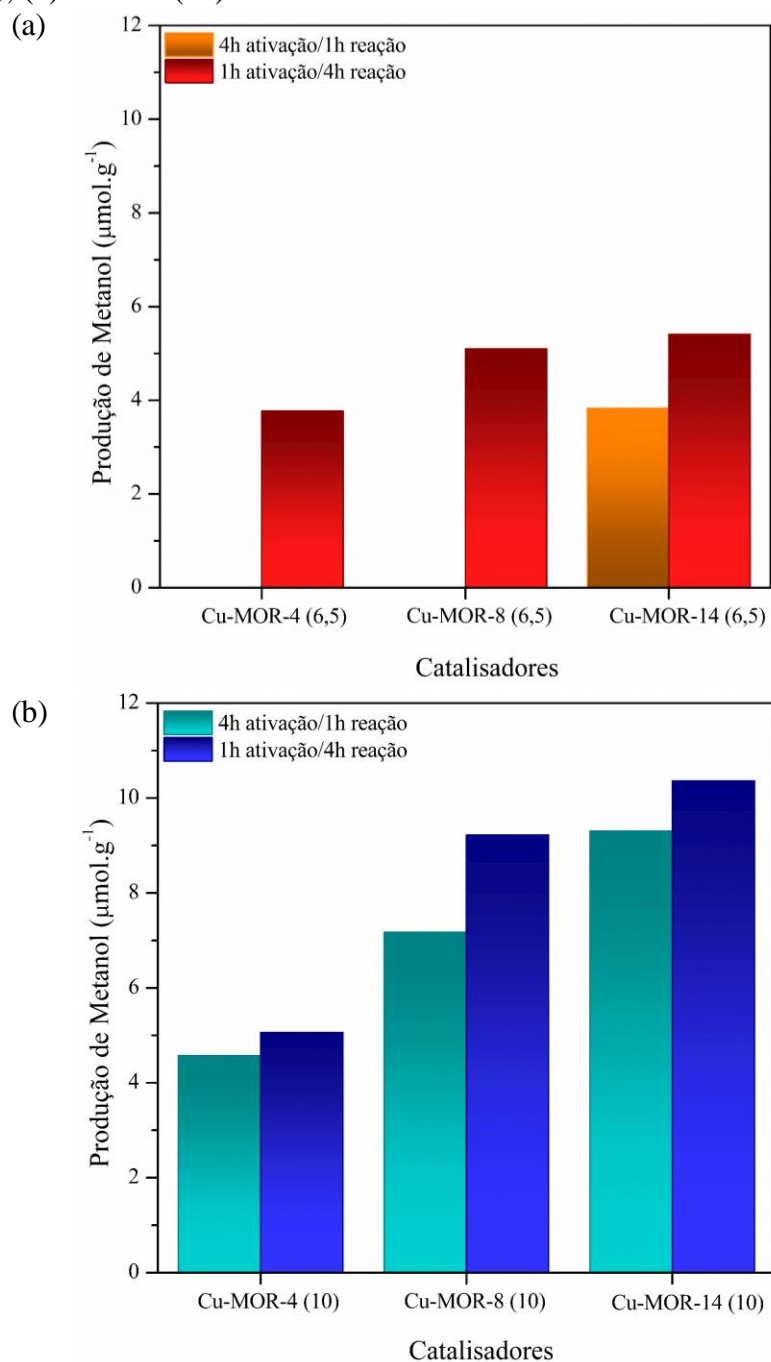
Todas as zeólitas Cu.MOR estudadas foram capazes de ativar o metano e convertê-lo a metanol nas condições experimentais investigadas, apenas as zeólitas precursoras HMOR não exibiram atividade catalítica, revelando a importância do metal nas amostras. O metanol foi o único produto detectado por cromatografia gasosa, sendo assim, foi considerada seletividade ao mesmo de 100%. No entanto, pode ter ocorrido a formação de outros produtos, os quais não foram determinados e quantificados, devido ao método de extração não ser *online*.

5.4.1 Zeólitas Cu-MOR obtidas por troca iônica

A Figura 5.20 apresenta a produção de metanol das zeólitas preparadas por troca iônica para os diferentes métodos reacionais estudados. As amostras exibiram produção de metanol superior para a reação com 1 h de ativação e 4 h de reação com o metano, isso se deve ao sistema reacional equivalente em oxigênio e metano, enquanto com 4 h de ativação e 1 h de reação com o metano foi gerado um sistema reacional rico em oxigênio.

Os resultados mostram que a saturação das amostras com oxigênio pode ter induzido a oxidação consecutiva do metanol, gerando produtos indesejados, como água e gás carbônico, e assim reduzindo a produção de interesse. Ou seja, há um limite de oxidante que deve ser aplicado nas amostras, e a concentração do mesmo e o tempo de ativação são fatores importantes que influenciam diretamente na reação.

Figura 5.20 - Produção de metanol sobre as zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

A produção de metanol foi diretamente influenciada pelo teor de cobre nas amostras, visto que o aumento da produção foi proporcional ao acréscimo de metal, conforme detalhado na Tabela 5.12. Além do mais, as zeólitas precursoras, sem conteúdo de cobre, não apresentaram produção, confirmando a importância do cobre para a reação. No entanto, esperava-se que a produção sobre as amostras Cu-MOR (6,5) fosse superior, considerando que

a menor razão Si/Al possibilitaria maior grau de troca iônica com o metal, porém, devido ao baixo teor de cobre, tais amostras exibiram produtividade inferior.

Tabela 5.12 - Produção de metanol conforme o teor de cobre das zeólitas Cu-MOR.

Amostra	% Cu (m/m)	Produção de metanol ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) ^a
Cu-MOR-4 (6,5)	1,29	3,77
Cu-MOR-8 (6,5)	1,44	5,10
Cu-MOR-14 (6,5)	1,95	5,41
Cu-MOR-4 (10)	3,38	5,06
Cu-MOR-8 (10)	3,59	9,22
Cu-MOR-14 (10)	3,82	10,36

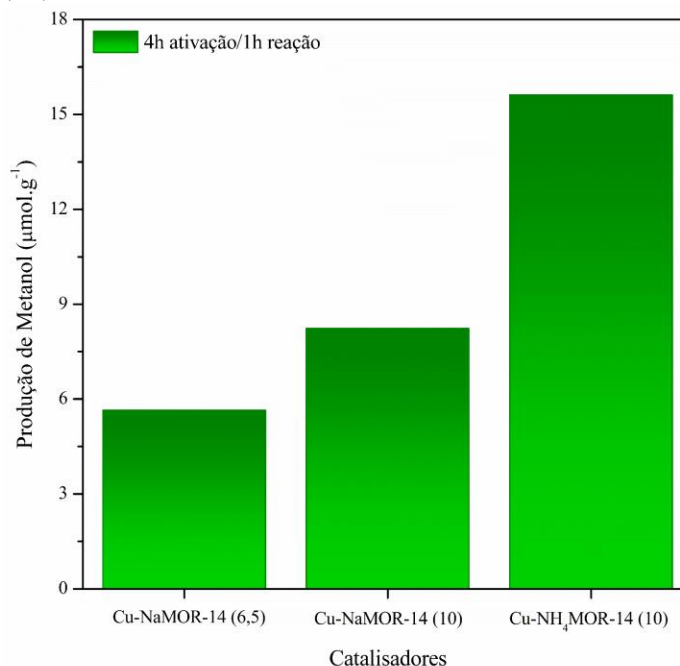
^a 1 h ativação/4 h reação.

Fonte: Acervo Pessoal.

Devido ao baixo grau de troca das zeólitas Cu-MOR (6,5), e conseqüentemente do inferior teor de cobre, não foi possível analisar a influência da razão Si/Al na atividade catalítica. Sendo assim, foram preparadas as seguintes amostras Cu-NaMOR (6,5), Cu-NH₄MOR (10) e Cu-NaMOR (10), suas respectivas produções são apresentadas na Figura 5.21.

Analisando a produção de metanol das zeólitas Cu-NaMOR-14 (6,5) e Cu-NaMOR-14 (10), 5,65 e 8,23 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente, observa-se que a amostra com maior razão Si/Al apresentou o melhor resultado novamente, sendo que era esperado o contrário. Le et al. (2017) utilizaram catalisadores preparados pelo método da troca iônica no estado líquido, oriundos de zeólitas mordenita na forma sódica com razão Si/Al de 6,5 e 10, e obteve resultados similares aos apresentados pelas amostras Cu.MOR investigadas. Os autores ressaltam que o catalisador com menor razão Si/Al possuía teor de cobre superior, e mesmo assim a produção foi inferior, de modo que os autores desconsideraram o efeito da razão Si/Al no desempenho catalítico. No entanto, quando os catalisadores foram preparados pelo método da troca iônica no estado sólido, a amostra com razão Si/Al = 6,5 apresentou produção superior, visto que a troca no estado sólido pode ter promovido a difusão dos íons metálicos para todos os sítios de compensação da zeólita (SAINZ-VIDAL et al., 2014).

Figura 5.21 – Produção de metanol sobre as zeólitas Cu-NaMOR-14 (6,5), Cu-NaMOR-14 (10) e Cu-NH₄MOR-14 (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

As zeólitas Cu-MOR-14 (10), Cu-NaMOR-14 (10) e Cu-NH₄MOR-14 (10) são resultantes da mesma zeólita precursora, porém com diferentes cátions, resultando nas seguintes produções 10,36, 8,23 e 15,61 µmol.g⁻¹ de metanol, respectivamente. Comparando os resultados obtidos, constata-se que a troca do cátion da mordenita precursora exerceu influência no desempenho catalítico, seguindo a respectiva ordem de produção Na⁺ < H⁺ < NH₄⁺. Beznis et al. (2010), avaliaram a influência dos cátions das zeólitas precursoras, sendo que os melhores resultados foram obtidos a partir da zeólita sódica, seguido pela amoniacal e protônica. De acordo com os autores, os diferentes cátions influenciaram a troca iônica com o metal, e conseqüentemente alteraram o teor do mesmo e a produção de metanol.

A conversão do metano a metanol foi calculada utilizando a Equação 4.7, empregando a concentração molar obtida de metanol, e a concentração molar total de metano. A Tabela 5.13 exibe a conversão de metano para as amostras obtidas por troca iônica, empregando ambas metodologias reacionais.

Tabela 5.13 – Conversão de metano sobre as zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica.

Amostra	Conversão (%) ^a	Conversão (%) ^b
Cu-MOR-4 (6,5)	0	0,010
Cu-MOR-8 (6,5)	0	0,014
Cu-MOR-14 (6,5)	0,042	0,015
Cu-MOR-4 (10)	0,044	0,014
Cu-MOR-8 (10)	0,078	0,025
Cu-MOR-14 (10)	0,102	0,028
Cu-NaMOR-14 (6,5)	n.r.	0,015
Cu-NaMOR-14 (10)	n.r.	0,022
Cu-NH ₄ MOR-14 (10)	n.r.	0,042

^a 4 h ativação/1 h reação; ^b 1 h ativação/4 h reação; n.r. Não realizado.

Fonte: Acervo Pessoal.

A conversão aumentou de acordo com a produção de metanol para ambas metodologias, sendo a máxima conversão de 0,102 para a amostra Cu-MOR-14 (10) com 4h de ativação e 1h de reação. A metodologia com 1 h de reação com metano apresentou os maiores valores de conversão, devido a concentração do metano ser significamente inferior à metodologia com 4 h de reação. Os dados de conversão encontrados na literatura são similares aos obtidos, por exemplo, Ipek e Lobo, (2016) atingiram conversão de 0,013% utilizando Cu-HMOR como catalisador, e a máxima conversão obtida pelos autores foi de 0,75% empregando o catalisador Cu-HSSZ-13.

A atividade específica das amostras foi calculada empregando a Equação 4.8, considerando a duração da reação de 5,5 h e utilizando os resultados de produção de metanol obtidos com o método reacional de 1 h de ativação e 4 h de reação, ou seja, a metodologia que apresentou as produções mais significantes. A Tabela 5.14 apresenta a produção de metanol e a respectiva atividade específica das zeólitas Cu-MOR preparadas pelo método de troca iônica.

Tabela 5.14 - Atividade específica das zeólitas Cu-MOR obtidas via troca iônica.

Amostra	Produção de metanol ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Atividade específica ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
Cu-MOR-4 (6,5)	3,77	0,69
Cu-MOR-8 (6,5)	5,10	0,93
Cu-MOR-14 (6,5)	2,19	0,98
Cu-MOR-4 (10)	5,41	0,92
Cu-MOR-8 (10)	9,22	1,68
Cu-MOR-14 (10)	10,36	1,88
Cu-NaMOR-14 (6,5)	5,65	1,03
Cu-NaMOR-14 (10)	8,23	1,50
Cu-NH ₄ MOR-14 (10)	15,61	2,84

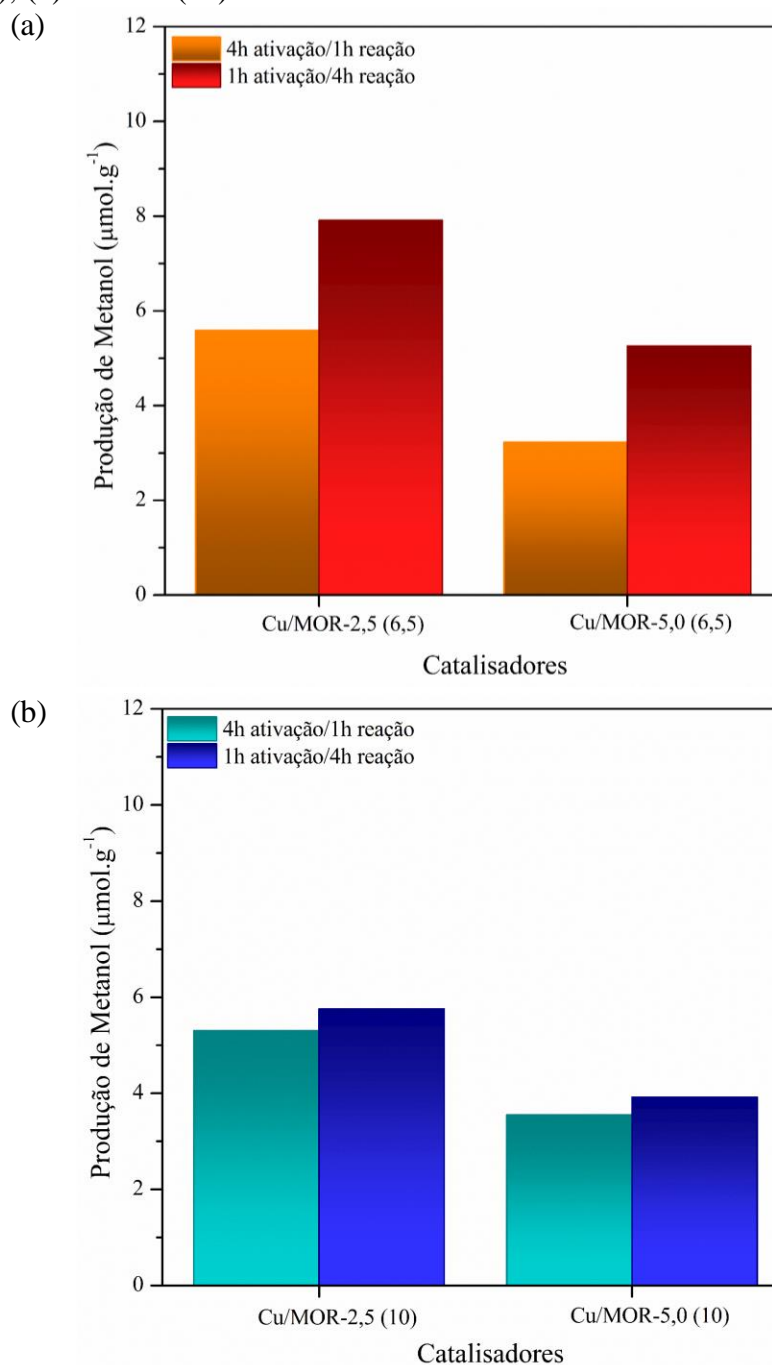
Fonte: Acervo Pessoal.

Narsimhan et al. (2016) avaliaram a atividade específica dos catalisadores Cu-NaMOR e Cu-HMOR, obtendo 0,30 e 0,84 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectivamente, utilizando 300 mg de catalisador e tempo de reação de aproximadamente 6 h. Esse resultado é comparável aos obtidos pelas amostras analisadas. A atividade catalítica obtida de 0,69 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, proveniente da amostra Cu-MOR-4 (6,5), foi a menor dentre os materiais investigados, podendo ser justificado pelo baixo teor de cobre da mesma. A atividade específica das demais zeólitas Cu-MOR aumentou conforme o teor de cobre das amostras. O melhor resultado obtido foi de 2,84 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, proveniente da zeólita Cu-NH₄MOR-14 (10), o qual é cerca de três vezes superior ao determinado por Narsimhan et al. (2016).

5.4.2 Zeólitas Cu/MOR obtidas por impregnação

A produção de metanol sobre as zeólitas Cu/MOR preparadas pelo método de impregnação para as diferentes metodologias reacionais aplicadas são apresentadas na Figura 5.22. Assim como ocorreu com as amostras obtidas por troca iônica, os melhores resultados de produção de metanol são provenientes da reação com 1 h de ativação e 4 h de reação com o metano, isso se deve ao sistema reacional equivalente em oxigênio e metano, enquanto com 4 h de ativação e 1 h de reação com o metano foi gerado um sistema reacional rico em oxigênio. O tempo de ativação é um fator importante que influencia diretamente na reação, visto que pode ocorrer a saturação da amostra, induzindo a oxidação consecutiva do metanol.

Figura 5.22 - Produção de metanol sobre as zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

A produção de metanol sobre as amostras obtidas via impregnação não aumentou conforme o teor de cobre, visto que o acréscimo de metal acarretou a formação de óxidos, os quais podem ter reduzido o desempenho catalítico. As amostras com elevado teor de metal (Cu/MOR-5,0 (6,5) e Cu/MOR-5,0 (10)) exibiram os menores resultados de produção de metanol, provavelmente por possuírem espécies de cobre como óxido, conforme dados de DRX e TPR-H₂. A zeólita Cu/MOR-2,5 (6,5) apresentou significativa produção de

7,91 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, sendo a amostra Cu-MOR (6,5) com maior produtividade. Já a amostra Cu/MOR-2,5 (10) apresentou produtividade próxima da amostra Cu-MOR-4 (10), as quais possuem teor de cobre similar. Estes resultados podem estar relacionados ao fato das amostras não apresentarem óxido nos resultados das análises de DRX e TPR-H₂.

A Tabela 5.15 apresenta os dados de conversão do metano a metanol das zeólitas Cu/MOR obtidas por impregnação, empregando diferentes metodologias reacionais. A conversão foi calculada utilizando a Equação 4.7, empregando a concentração molar de metanol e a concentração molar total de metano.

Tabela 5.15 – Conversão de metano sobre as zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.

Amostra	Conversão (%)^a	Conversão (%)^b
Cu/MOR-2,5 (6,5)	0,061	0,022
Cu/MOR-5,0 (6,5)	0,035	0,014
Cu/MOR-2,5 (10)	0,058	0,016
Cu/MOR-5,0 (10)	0,039	0,011

^a 4 h ativação/1 h reação; ^b 1 h ativação/4 h reação.

Fonte: Acervo Pessoal.

Os maiores valores de conversão do metano são referentes as zeólitas Cu/MOR-2,5 (6,5) e Cu/MOR-2,5 (10), com resultados semelhantes aos obtidos pelas amostras preparadas via troca iônica, visto que não houve indício de óxidos e o teor metálico foi significativo. Enquanto as amostras com elevado teor de cobre exibiu conversões inferiores, no entanto, os resultados são similares ou superiores aos apresentados por Ipek e Lobo, (2016) empregando catalisadores Cu-HMOR (0,013%). Conforme detalhado para as amostras via troca iônica (vide item 5.4.1), as conversões mais elevadas são referentes a metodologia com 1 h de reação com metano devido a concentração do mesmo ser consideravelmente inferior à metodologia com 4 h de reação.

A atividade específica das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação, Tabela 5.16, foi calculada empregando a Equação 4.8, considerando a duração da reação de 5,5 h e utilizando os resultados de produção de metanol obtidos com o método reacional de 1 h de ativação e 4 h de reação, ou seja, a metodologia que apresentou as produções mais significantes.

Tabela 5.16 - Atividade específica das zeólitas Cu/MOR obtidas via impregnação.

Amostra	Produção de metanol ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Atividade específica ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
Cu/MOR-2,5 (6,5)	7,91	1,44
Cu/MOR-5,0 (6,5)	5,26	0,59
Cu/MOR-2,5 (10)	5,76	1,05
Cu/MOR-5,0 (10)	3,92	0,71

Fonte: Acervo Pessoal.

As zeólitas Cu/MOR impregnadas com alto teor de cobre (5%) apresentaram baixa atividade específica, sendo inferior em relação a literatura ($0,84 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$), o que era esperado, visto que as amostras possuíam espécies de cobre na forma de óxido e não compensando carga. Os resultados mais relevantes foram oriundos das amostras Cu/MOR-2,5 (6,5) e Cu/MOR-2,5 (10), ou seja, aquelas que de acordo com as caracterizações, não possuíam óxido de cobre como espécies majoritárias. Os resultados referentes a essas amostras estão equivalentes aos obtidos pelo método de troca iônica e são superiores aos determinados pela literatura.

6 CONCLUSÕES

Todas as zeólitas Cu.mordenita preparadas apresentaram picos de difração característicos da zeólita mordenita, o que era esperado, visto que as condições dos procedimentos de preparação utilizados não foram capazes de modificar a estrutura zeolítica.

A partir dos perfis de redução com hidrogênio foi possível observar que as zeólitas Cu-MOR, preparadas por troca iônica, evidenciaram uma predominância de cátions de cobre em sítios de compensação de carga. Por outro lado, os perfis de redução das zeólitas Cu/MOR, preparadas por impregnação, revelaram que as amostras além da formação de óxido de cobre possuíam, também, cátions de cobre compensando carga, resultantes de troca iônica que pode ter ocorrido no decorrer do processo de impregnação, ou no estado sólido durante o tratamento térmico. Os perfis de TPR-H₂ das zeólitas Cu/MOR-5,0 evidenciaram a formação majoritária de óxido de cobre, confirmando dados de DRX, onde foi identificado pico de difração referente ao óxido de cobre (CuO) em tais amostras. A ausência de difrações do óxido de cobre nas demais amostras pode ser justificada pelo baixo teor ou a alta dispersão do mesmo na superfície da zeólita.

Para a identificação das espécies ativas, ou seja, os oxo-cátions de cobre, realizaram-se análises de espectroscopia Raman e DRS-UV-Vis. Bandas em deslocamentos típicos foram identificadas nos espectros Raman das zeólitas Cu.mordenita obtidas por ambas metodologias de preparação. No entanto, as referidas bandas, que são designadas na literatura para as espécies oxo-cátions de cobre, na realidade estão associadas à zeólita mordenita, visto que os espectros da zeólita mordenita precursora e das zeólita Cu.mordenita apresentam bandas nos mesmos deslocamentos Raman. A partir dos resultados dos espectros DRS-UV-Vis não foi possível a identificação de bandas referentes as espécies oxo-cátions de cobre. Na literatura se recomenda que essa análise seja realizada *in-situ*.

Todas as zeólitas Cu.mordenita estudadas foram capazes de ativar o metano e convertê-lo a metanol. O metanol foi o único produto da reação detectado por cromatografia gasosa, desse modo, foi considerado para o mesmo seletividade de 100%, com máxima conversão no valor de 0,102%, o qual é similar a resultados disponíveis na literatura. As maiores conversões obtidas foram provenientes da composição reacional com baixa concentração de metano, que se deve ao fato da conversão ser inversamente proporcional à concentração desse reagente na alimentação, assim, quando a composição de alimentação é rica em metano, a conversão é mais baixa.

A composição reacional também interferiu na seletividade, visto que a ativação com ar dos cátions de cobre durante 4 h poderá, também, saturar a zeólita de oxigênio molecular,

induzindo à ocorrência de oxidações paralelas. Ou seja, o metanol formado sobre oxidação, podendo levar à formação de outros produtos, dióxido de carbono e água, reduzindo, assim, sua produção. Por essa razão, as zeólitas Cu-MOR-4 (6,5) e Cu-MOR-8 (6,5) não apresentaram atividade para a formação de metanol. Concluiu-se, então, que há um limite ótimo de oxigênio que deve ser alimentado durante a ativação, o qual dependerá do tempo de ativação, fluxo e diluição do gás utilizado.

Desse modo, e com base nos dados de caracterização e produção de metanol, foi possível concluir que as espécies de cobre oxidadas ocupando sítios de compensação de carga na zeólita mordenita foi um dos fatores determinantes na sua atividade, visto que o óxido de cobre não apresentou atividade nessa reação. Sendo assim, o método de preparação por troca iônica foi mais adequado, pois em geral, não houve indícios de formação considerável de óxido de cobre. Porém, quando as amostras foram preparadas pelo método da impregnação com moderado teor de metal, os resultados foram semelhantes aos obtidos sobre as zeólitas Cu-MOR, preparadas por troca iônica. Outros parâmetros devem, também, ser levados em consideração para elevar a produtividade de metanol, como a composição reacional e as propriedades das zeólitas Cu.mordenita, pois como citado, esses fatores exerceram significativa influência nos resultados obtidos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- Explorar o uso de outros metais como fase ativa, como ferro, níquel e cobalto, de modo a melhorar a atividade catalítica.
- Realizar análises *in-situ*, como UV-Vis, para acompanhar a formação e consumo dos oxo-cátions.
- Aplicar zeólitas de poros pequenos (ferrierita), médios (ZSM-5) e grandes (Y e Beta), verificando o efeito dos poros na reação em questão.
- Estudar outras zeólitas com anéis de oito membros que ainda não foram aplicadas para essa reação, e avaliar a variação da produtividade.
- Avaliar a difusão dos metais e dos reagentes (oxigênio e metano) nas zeólitas com sistema de poros unidimensional, bidimensional e tridimensional.
- Realizar a reação em altas pressões e analisar a influência na produtividade.
- Analisar o efeito dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis dos catalisadores para a reação estudada.
- Aplicar o método de extração online, com a finalidade de comparar qual a melhor metodologia de extração.
- Estudar a regeneração dos catalisadores, o processo de desativação e estabilidade dos mesmos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K.; HANSEN, J. H. B.; CHRISTENSEN, T. S.; DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, P. S.; NIELSEN, C. S.; MADSEN, S. E. L. W.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Technologies for large-scale gas conversion. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, p. 379-387, 2001.

ALAYON, E. M.; NACHTEGAAL, M.; RANOCCHIARI, M.; BOKHOVEN, J. A. Catalytic conversion of methane to methanol over Cu-mordenite. *Chem. Commun.*, v. 48, p. 404-406, 2012.

ALY, H. M.; MOUSTAFA, M. E.; ABDELRAHMAN, E. A. Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template. *Advanced Powder Technology*, v. 23, p. 757-760, 2012.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Gás natural. Disponível em: <www.anp.gov.br/gas-natural> Acesso em: 29 de Maio de 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biometano. Disponível em: <www.anp.gov.br/biocombustiveis/biometano> Acesso em: 08 de Janeiro de 2019.

ARAUJO, J. C. C. Efeito do teor de Pt e La₂O₃ no desempenho catalítico de catalisadores de Pt/La₂O₃-Al₂O₃ na reforma a vapor e oxidação parcial do metano, 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.

ASBRINK, S.; WASKOWSKA, A. CuO: X-ray single-crystal structure determination at 196 K and room temperature. *Physics: Condensed Matter*, v. 42, p. 8173-8180, 1991.

ASTM INTERNATIONAL. E1508: Standard guide for quantitative analysis by energy dispersive spectroscopy. Philadelphia, 2003.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of zeolite science and technology. 1 ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

AZAROFF, L. V.; BUERGER, M. J. The powder method in X-ray crystallography. 1 ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1958.

BAHR, T.; FRICKE, K.; HILLEBRECHT, K.; KÖLSCH, F.; REINHARD, B. Clean development mechanism – Tratamento de resíduos sólidos e oxidação de gás metano para minimização de emissões. In: Simpósio Internacional de Tecnologias e Tratamento de Resíduos Sólidos, 2006, Rio de Janeiro, Brasil.

BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. Introduction to zeolite science and practice. 2 ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.

BELLUCI, F.; BOGNER, J. E.; STURCHIO, N. C. Greenhouse gas emissions at the urban scale. *Elements*, v. 8, p. 445-449, 2012.

BERTHOMIEU, D.; JARDILLIER, N.; DELAHAY, G.; COQ, B.; GOURSOT, A. Experimental and theoretical approaches to the study of TMI-zeolite (TM = Fe, Co, Cu). *Catalysis Today*, v. 110, p. 294-302, 2006.

BEZNIŠ, N. V.; WECKHUUSEN, B. M.; BITTER, J. H. Partial oxidation of methane over Co-ZSM-5: Tuning the oxygenate selectivity by altering the preparation route. *Catal. Letters*, v. 136, p. 52-56, 2009.

BEZNIŠ, N. V.; WECKHUUSEN, B. M.; BITTER, J. H. Cu-ZSM-5 zeolites for the formation of methanol from methane and oxygen: Probing the active sites and spectator species. *Catal. Letters*, v. 138, p. 14-22, 2010.

BOND, G. C. *Heterogeneous catalysis: Principles and applications*. 2 ed. Oxford: Clarendon Press, 1987.

BP - British Petroleum. BP Energy Outlook 2018 - Brazil. Disponível em: www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html Acesso em: 5 de Julho de 2018.

BP - British Petroleum. BP Statistical Review of World Energy 2017. Disponível em: www.bp.com/statisticalreview Acesso em: 05 de Junho de 2018.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 25, p. 59-74, 1998.

CARVALHO, M. C. N. A.; PASSOS, F. B.; SCHMAL, M. The behavior of Cu/ZSM-5 in the oxide and reduced form in the presence of NO and methanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 193, p. 265-276, 2000.

CHIDAMBARAMPADMAVATHY, K.; KARTHIKEYAN, O. P.; HEIMANN, K. Role of copper and iron in methane oxidation and bacterial biopolymer accumulation. *Eng. Life Sci.*, vol. 15, p. 387-399, 2015.

COELHO, J. M. Impactos da participação do biogás e do biometano na matriz brasileira. In: IV Fórum do Biogás, 2017, São Paulo.

CRABTREE, R. H. Aspects of methane chemistry. *Chemical Review*, v. 95, p. 987-1007, 1995.

DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. 1 ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

FABER, K. *Biotransformation in Organic Chemistry*. 4 ed. Berlin: Ed. Springer-Verlag, 2000.

FATHIMA, N. N.; ARAVINDHAN, R.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-exchanged Y zeolite: A heterogeneous catalytic approach. *Chemosphere*, v. 70, p. 1146-1151, 2008.

GARBOWSKI, E. D.; MIRODATOS, C. Investigation of structural charge transfer in zeolites by UV spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 86, p. 97-102, 1982.

GONÇALVES, A. A. S. Craqueamento de ciclohexano sobre zeólitas ácidas: Atividade, seletividade e influência da presença de mesoporosidade, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilications-dealumination. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 87, p. 153-161, 2005.

GROOTHAERT, M. H.; SMEETS, P. J.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A.; SCHOONHEYDT, R. A. J. Selective oxidation of methane by the bis (μ -oxo) dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites. *J Am. Chem. Soc.*, v. 127, p. 1394–1395, 2005.

GRUNDNER, S.; MARKOVITS, M. A. C.; LI, G.; TROMP, M.; PIDKO, E. A.; HENSEN, E. J. M.; JENTYS, A.; SANCHEZ-SANCHEZ, M.; LERCHER, J. A. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol. *Nature Communications*, v. 6, p. 7546-7555, 2015.

HAKEMIAN, A. S.; KONDAPALLI, K. C.; TELSER, J.; HOFFMAN, B. M.; STEMMLER, T. L.; ROSENZWEIG, A. C. The metal centers of particulate methane monooxygenase from *Methylosinus trichosporium* OB3b. *Biochemistry*, v. 47, p. 6793–6801, 2008.

HAMMOND, C.; FORDE, M. M.; AB RAHIM, M. H.; THETFORD, A.; HE, Q.; JENKINS, R. L.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; DUMMER, N. F.; MURPHY, D. M.; CARLEY, A. F.; TAYLOR, S. H.; WILLOCK, D. J.; STANGLAND, E. E.; KANG, J.; HAGEN, H.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Direct catalytic conversion of methane to methanol in an aqueous medium by using copper-promoted Fe-ZSM-5. *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 51, p. 5129–5133, 2012.

HASHIGUCHI, B. G.; HOVELMANN, C. H.; BISCHOF, S. M.; LOKARE, K. S.; LEUNG C. H.; PERIANA, R. A. Methane to methanol conversion, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., p. 1-41, 2011.

HILL, L. *Activation and functionalization of alkanes*. Ed. John Wiley and Sons, 1989.

HUMER, M.; LECHNER, P. Alternative approach to the elimination of greenhouse gases from old landfills. *Waste Management Research*, v. 17, p. 443-452, 1999.

IEA – International Energy Agency. Bioenergy Task 37 Country Reports Summary 2014. Disponível em: <www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2015/01/IEA-Bioenergy-Task-37-Country-Report-Summary-2014_Final.pdf>. Acesso em: 10 de Janeiro de 2019.

IEA – International Energy Agency. Natural gas. Disponível em: <www.iea.org/topics/naturalgas>. Acesso em: 05 de Fevereiro de 2019.

IPEK, B.; LOBO, R. F. Catalytic conversion of methane to methanol on Cu-SSZ-13 using N₂O as oxidant. *Chem. Commun.*, v. 52, p. 13401-13404, 2016.

IZA – International Zeolite Association. Structure Databases. Disponível em: <www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 07 de Maio de 2018.

KALAMARAS, C.; PALOMAS, D.; BOS, R.; HORTON, A.; CRIMMIN, M.; HELLGARDT K. Selective oxidation of methane to methanol over Cu - and Fe-exchanged zeolites: The effect of Si/Al molar ratio. *Catalysis Letters*, v. 146, p. 483–492, 2016.

KHIRSARIYA, P.; MEWADA, R. K. Single step oxidation methane to methanol – Towards better understanding. *Procedia Engineering*, v. 51, p. 409-415, 2013.

KIM, Y.; KIM T. Y.; LEE H.; YI, J. Distinct activation of Cu-MOR for direct oxidation of methane to methanol. *Chem. Commun.*, v. 53, p. 4116-4119, 2017

KRÓL, M.; MOZGAWA, W.; BAREZYK, K.; BAJDA, T.; KOZANECKI, M. Changes in the vibrational spectra of zeolites due to sorption of heavy metal cations. *Journal of Applied Spectroscopy*, v. 80, p. 644-650, 2013.

LABINGER, J. A. Selective alkane oxidation: Hot and cold approaches to a hot problem. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 220, p. 27-35, 2004.

LE, H. V.; PARISHAN, S.; SAGALTCHIK, A.; GOBEL, C.; SCHLESIGER, C.; MALZER, W.; TRUNSCHKE, A.; SCHOMACKER, R.; THOMAS, A. Solid-state ion-exchanged Cu/Mordenite catalysts for the direct conversion of methane to methanol. *ACS Catalysis*, v. 7, p. 1403-1412, 2017.

LI, C.; XIONG, G.; LIU, J.; YING, P.; XIN, Q.; FENG, Z. Identifying framework titanium in TS-1 zeolite by UV resonance Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 105, p. 2993-2997, 2001.

LI, Y.; ARMOR J. N. Ammoxidation of ethane to acetonitrile. IV: substantial differences between Y and dealuminated Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*, v. 183, p. 107-120, 1999.

LIPPENS, B. C.; BÔER, J. H. Studies on pore systems in catalysts: V. The *t* method. *Journal of catalysis*, v. 4, p. 319-323, 1965.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 47, p. 293-301, 2001.

MATAR, S.; HATCH, L. F. *Chemistry of Petrochemical Processes*. 2 ed., Gulf Professional Publishing, 2001.

MERG, J. C.; ROSSETT, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; PATKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Titanium oxide incorporation on zeolites for heterogeneous photocatalysis. *Quim. Nova*, v. 33, p. 1525-1528, 2010.

MI – Methanol Institute. The Chemical. Disponível em: <www.methanol.org/> Acesso em: 03 de Junho de 2018.

MICHALKIEWICZ, B. Partial oxidation of methane to formaldehyde and methanol using molecular oxygen over Fe-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, v. 277, p. 147-153, 2004.

MILANEZ, A. Y.; GUIMARÃES, D. D.; MAIA, G. B. S.; SOUZA, J. A. P.; LEMOS, M. L. F. Biogas from agroindustrial wastes: panorama and perspectives. *BNDS Setorial*, n. 47, p. 221-275, 2018.

MOKRANI, T.; SCURRELL, M. Gas conversion to liquid fuels and chemicals: The methanol route-catalysis and processes development. *Catalysis Reviews*, v. 51, p. 1-145, 2009.

MONGKOLSIRI, N.; PRASERTHDAM, P.; SILVESTON, P. L.; HUDGINS, R. R. Transient study of the effect of residual cations in Cu/ZSM-5 for SCR of NO by hydrocarbon. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 2249-2256, 2000.

NARSIMHAN, K.; IYOKI, K.; DINH, K.; ROMÁN-LESHKOV, R. Catalytic oxidation of methane into methanol over copper-exchanged zeolites with oxygen at low temperature. *ACS Cent. Sci.*, v. 2, p. 424-429, 2016.

NIEMANTSVERDIET, J. W. *Spectroscopy in catalysis: An introduction*. 3 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

NOWELL, G. P. *The Promise of Methanol Fuel Cell Vehicles*, American Methanol Institute, 2000.

OLAH, G. A. Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angew. Chem. Int.*, ed. 44, p. 2636-2639, 2005.

OLIVOS-SUAREZ, A. I.; SZÉCSÉNYI, A.; HENSEN, E. J. M.; RUIZ-MARTINEZ, J.; PIDKO, E. A.; GASCON J. Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: Challenges and opportunities. *ACS Catalysis*, v. 6, p. 2965-2981, 2016.

PALAGIN, D.; KNORPP, A. J.; PINAR, A. B.; RANOCCHIARI M.; BOKHOVEN, J. A. V. Assessing the relative stability of copper oxide clusters as active sites of a CuMOR zeolite for methane to methanol conversion: Size matters? *Nanoscale*, v. 9, p. 1144-1153, 2017.

PIVA, D. H. Estudo do método de mistura das suspensões precipitadas (MPS) para a síntese de catalisadores de tungstênio suportados em zircônia (WO_x/ZrO_2), 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos.

PubChem – Open Chemistry Database. Methanol. Disponível em: <pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methanol> Acesso em: 05 de Junho de 2018.

RAMASWAMY, V.; BHAGWAT, M.; SRINIVAS, D.; RAMASWAMY, A. V. Structural and spectral features of nano-crystalline copper-stabilized zirconia. *Catalysis Today*, v. 97, p. 63–70, 2004.

RABONI, M.; URBINI, G. Production and use of biogas in Europe: a survey of current status and perspectives. *Revista Ambiente & Água*, v. 9, n. 2, 2014.

RICHTER, M.; FAIT, M. J. G.; ECKELT, R.; SCHNEIDER, M.; RADNIK, J.; HEIDEMANN, D.; FRICKE, R. Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure. *Journal of Catalysis*, v. 245, p. 11-24, 2007.

SAINZ-VIDAL, A.; BALMASEDA, J.; LARTUNDO-ROJAS, L.; REGUERA, E. Preparation of Cu–mordenite by ionic exchange reaction under milling: A favorable route to form the mono-(μ -oxo) dicopper active species. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 185, p. 113–120, 2014.

SAMANTA, S.; MAL, N. K.; KUMAR, P.; BHAUMIK, A. Hydrothermally synthesized high silica mordenite as an efficient catalyst in alkylation reaction under liquid phase condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 215, p. 169-175, 2004.

SÁRKÁNY, J.; D'ITRI, J. L.; SACHTLER, W. M. H. Redox chemistry in excessively ion-exchanged Cu/Na-ZSM-5. *Catalysis Letters*, v. 16, p. 241-249, 1992.

SCHMIDT, W. Microporous and mesoporous catalysts. In: RICHARDS, R. (Ed). *Surface and nanomolecular catalysis*. Boca Raton, FL: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2006

SHAN, J.; HUANG, W.; NGUYEN, L.; YU, Y.; ZHANG, S.; LI, Y.; FRENKEL, A. I.; TAO, F. Conversion of methane to methanol with a bent mono (μ -oxo) dinickel anchored on the internal surfaces of micropores. *Langmuir*, v. 30, p. 8558-8569, 2014.

SIERRA-PEREIRA, C. A. Catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou Co₃O₄ suportados em TiO₂, CeO₂ ou ZrO₂ – Preparação via sol-gel in situ ou impregnação e avaliação na redução de NO com CO, 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.

SILVA, G. C.; PARRILHA, G. L.; CARVALHO, N. M. F.; DRAGO, V.; FERNANDES, C.; HORN, A.; ANTUNES, O. A. C. A bio-inspired Fe(III) complex and its use in the cyclohexane oxidation. *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 684-688, 2008.

SILVA, M. J. Synthesis of methanol from methane: challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). *Fuel Processing Technology*, v. 145, p. 42-61, 2016.

SIMONCIC P.; ARMBRUSTER, T. Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: A single-crystal X-ray study. *American Mineralogist*, v. 89, p. 421-431, 2004.

SMART, L.; MOORE, E. Solid state chemistry: An introduction. 1 ed. New York: Chapman & Hall, 1992.

SMEETS, P. J.; GROOETHAERT, M. H.; SCHOONHEYDT, R. A. Cu based zeolites: A UV-vis study of the active site in the selective methane oxidation at low temperatures. *Catalysis Today*, v. 110, p. 303-309, 2005.

SOUZA-AGUIAR, E. F.; APPEL, L. G.; MOTA, C. Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future, *Catalysis Today*, v. 101, p. 3-7, 2005.

SUCHKEVICH, V. L.; PALAGIN, D.; RANOCCHIARI, M.; BOKHOVEN, J. A.; Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. *Science*, v. 356, p. 523-527, 2017.

TERAOKA, Y.; TAI, C.; OGAWA, H.; FURUKAWA, H.; KAGAWA, S. Characterization and NO decomposition activity of Cu-MFI zeolite in relation to redox behavior. *Applied Catalysis A: General*, v. 200, p. 167-176, 2000.

TORRE-ABREU, C.; RIBEIRO, M.; HENRIQUES, C.; DELAHAY, G. Characterization of CuMFI catalysts by temperature programmed desorption of NO on copper-exchanged zeolites: the role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites. *Catalysis Today*. v. 54, p. 407-418, 1999.

URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; MARTINS, L.; PEGUIN, R.P. S.; BATISTA, M. S. Identification of extra-framework species on Fe/ZSM-5 and Cu-ZSM-5 catalysts typical microporous molecular sieves with zeolitic structure. *Material Research*, v. 5, p. 321-327, 2002.

VALE, A. Poisonous substances - Methanol. *Medicine*, v. 35, p. 633-634, 2007.

VANELDEREN, P.; VANCAUWENBERGH, J.; TSAI, M.; HADT, R. G.; E. I. SOLOMON, SCHOONHEYDT, R. A.; SELS, B. R. Spectroscopy and redox chemistry of copper in mordenite. *ChemPhysChem*, v. 15, p. 91-99, 2014.

VANELDEREN, P.; SNYDER, B. E. R.; TSAI M. L.; HADT, R. G.; VANCAUWENBERGH, J. COUSSENS, O.; SCHOONHEYDT, R. A.; SELS, B. F.; SOLOMON, E. I. Spectroscopic definition of the copper active sites in mordenite: selective methane oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 137, p. 6383-6392, 2015.

VOLANTI, D. P.; KEYSON, D.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; JOYA, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; SOUZA, A. G. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, p. 537-542, 2008.

WILHELM, D. J.; SIMBECK, D. R.; KARP, A. D.; DICKENSON, R. L. Syngas production for gas-to-liquids applications: Technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*, v. 71, p. 139-148, 2001.

WOERTINK, J. S.; SMEETS P. J.; GROOHTHAERT M. H.; VANCE, M. A.; SELS, B. F.; SCHOONHEYDT, R. A.; SOLOMON, E. I. A $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 106, p. 18908-18913, 2009.

WULFERS, M. J.; TEKETEL, S.; IPEK, B.; LOBO, R. F. Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes. *Chem. Commun.*, v. 51, p. 4447-4450, 2015.

ZHANG, Q.; HE, D.; ZHU, Q. Recent progress in direct partial oxidation of methane to methanol. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.12, p. 81-89, 2003.

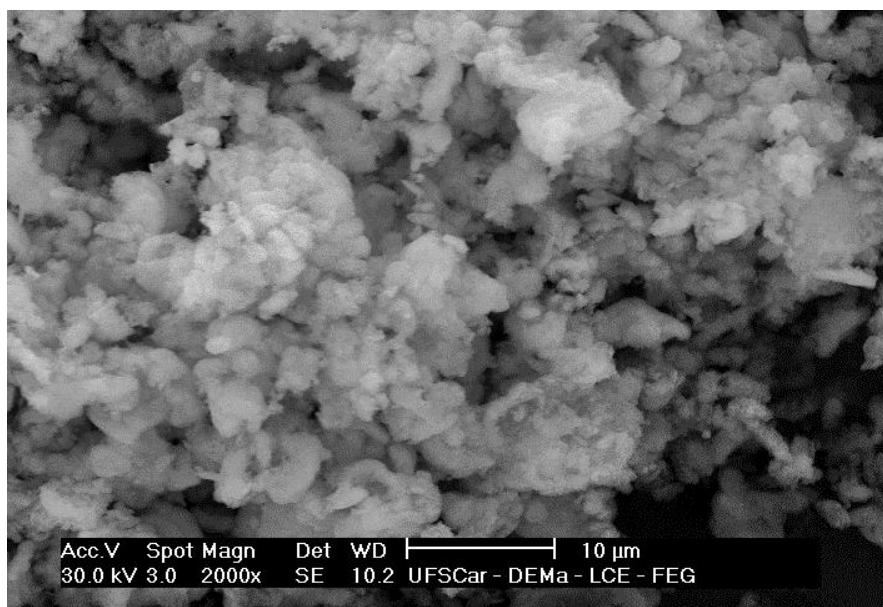
ZHANG, L.; VAN LAAK, A. N. C.; JONGH, P. E. D.; JONG, K. P. Synthesis of large mordenite crystals with different aspect ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 126, p. 115-124, 2009.

ZHANG, L.; XIE, S.; XIN, W.; LI, X.; LIU, S.; XU, L. Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis. *Materials Research Bulletin*, v. 46, p. 894-900, 2011.

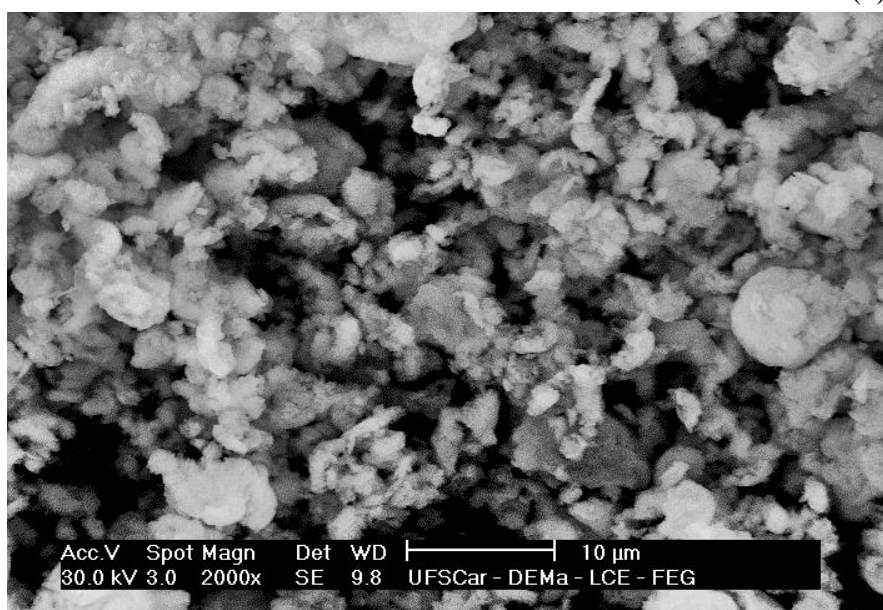
APÊNDICE A

Figura A.1 – Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 2000x para as zeólitas mordenitas: (a) HMOR (6,5); (b) HMOR (10).

(a)



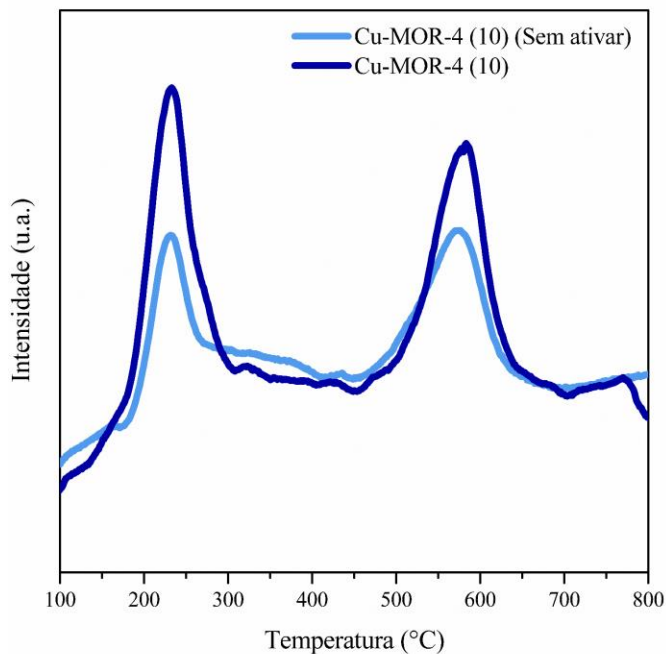
(b)



Fonte: Acervo Pessoal.

APÊNDICE B

Figura B.1 – Perfis TPR-H₂ da zeólita Cu-MOR-4 (10) antes e após o processo de ativação.



Fonte: Acervo Pessoal.

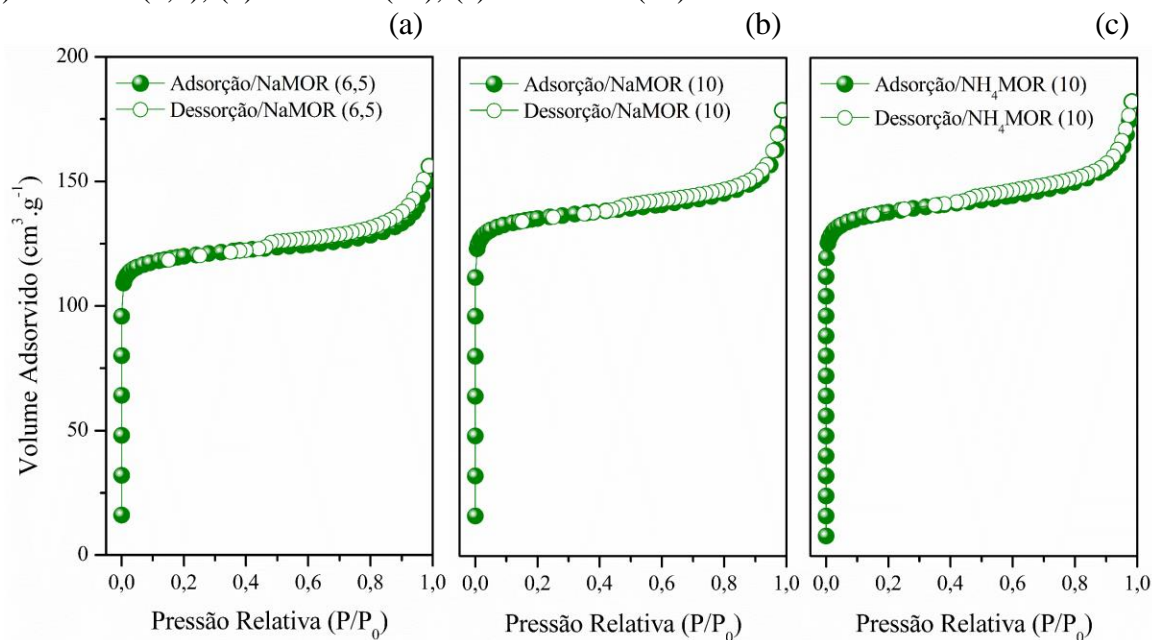
Tabela B.1 – Diferença do consumo de H₂ da zeólita Cu-MOR-4 (10) antes e após a ativação.

Amostra	Consumo de H ₂ (mmol.g ⁻¹)	
	1° Pico	2° Pico
Cu-MOR-4 (10) – Sem ativar	0,091	0,135
Cu-MOR-4 (10)	0,136	0,159

Fonte: Acervo Pessoal.

APÊNDICE C

Figura C.1 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das zeólitas precursoras: (a) NaMOR (6,5); (b) NaMOR (10); (c) NH₄MOR (10).



Fonte: Acervo Pessoal.

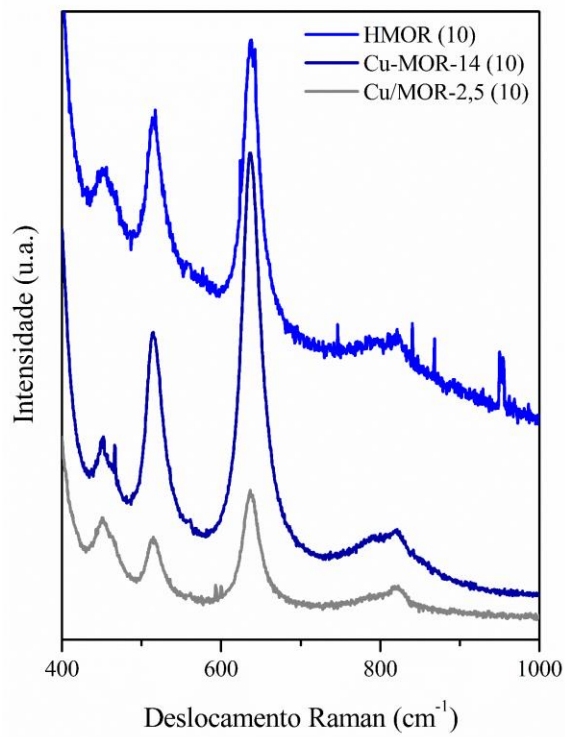
Tabela C.1 – Área externa específica e volume de microporos das zeólitas NaMOR (6,5), NaMOR (10) e NH₄MOR (10).

Amostra	S _{ext} (m ² .g ⁻¹)	V _{mic} (cm ³ .g ⁻¹)
NaMOR (6,5)	34,9	0,249
NaMOR (10)	35,3	0,196
NH ₄ MOR (10)	45,1	0,190

Fonte: Acervo Pessoal.

APÊNDICE D

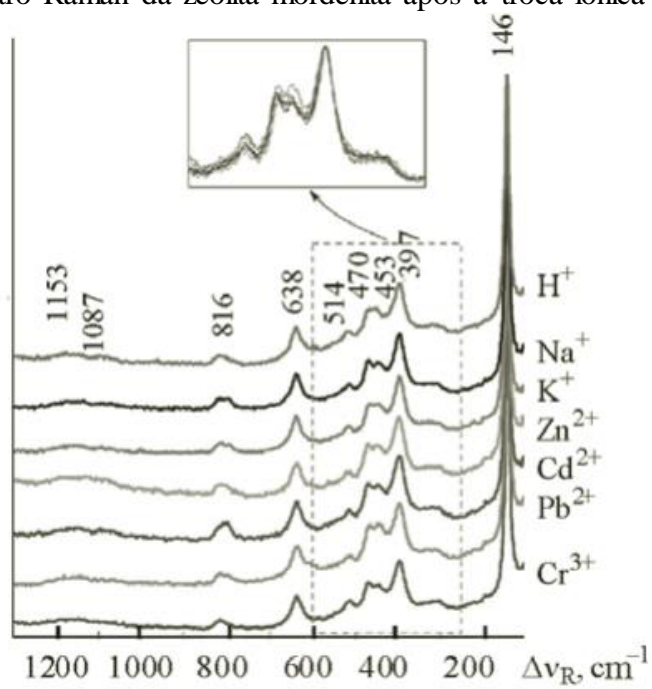
Figura D.1 – Espectros Raman da zeólita precursora HMOR (10) e das amostras Cu-MOR-14 (10) e Cu/MOR-2,5 (10) para o comprimento de onda 488 nm.



Fonte: Acervo Pessoal.

ANEXO A

Figura AN.1 – Espectro Raman da zeólita mordenita após a troca iônica com diferentes metais.



Fonte: KRÓL et al., 2013.