

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

**OXIDAÇÃO DIRETA DE METANO A METANOL SOBRE ESPÉCIES [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>]  
INCORPORADAS EM ZEÓLITAS FERRIERITA**

Ricardo José Passini

São Carlos - SP

2021

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

**OXIDAÇÃO DIRETA DE METANO A METANOL SOBRE ESPÉCIES [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>]  
INCORPORADAS EM ZEÓLITAS FERRIERITA**

Ricardo José Passini

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

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

São Carlos - SP

2021



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Ricardo José Passini, realizada em 06/05/2021.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Prof. Dr. Dalmo Mandelli (UFABC)

Prof. Dr. Thiago de Melo Lima (UFF)

Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista (UFSJ)

Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

*Dedico este trabalho à minha noiva, meus pais, meus sogros e aos amigos que contribuíram ao longo de todo o percurso. Todas essas fontes de apoio foram o elemento propulsor de todo o meu incentivo. Obrigado por tudo.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pelo dom da vida.

Às agências de fomento CAPES e FAPESP pela bolsa de pesquisa e auxílio financeiro, respectivamente, para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, pela oportunidade de desenvolver meu doutorado na instituição. E também gostaria de agradecer a todos os professores do departamento que contribuíram com o meu aprendizado.

Ao prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González pela orientação e por oferecer condições de trabalho para o melhor desenvolvimento do meu doutoramento, ao incentivo da aprendizagem em manuseio em diversos equipamentos, bem como por diversas outras contribuições para desenvolvimento profissional e pessoal.

À minha família, José Pedro Passini, Dirlene Passini e Danilo José Passini pelo incentivo e apoio ao longo de toda a minha estadia em São Carlos.

À minha noiva Tainara Gomes Targino por toda ajuda, conselhos, apoio emocional, pela paciência e por se manter a meu lado ao longo desses quatro anos sempre criando esperanças e motivações.

Aos meus sogros Maria Inês G. Targino e Vanderlei A. Targino pelo suporte e palavras de incentivo.

Aos colegas de grupo Vinícius de Macedo, Diógenes H. Piva, Monize Picinini, Domingos Sérgio A. da Silva, Igor M. Rodegheri, Carlos Eduardo V. de Freitas, William Castelblanco, Edilene Deise da Silva, Juliana Floriano, Cristiane A. Pereira e Iago W. Zapelini pelas conversas, momentos de café e principalmente pela contribuição no desenvolvimento desta tese.

Aos demais colegas do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

Aos professores Dra. Janaína Fernandes Gomes (exame de Acompanhamento de Tese e Qualificação), Dr. João Batista Oliveira dos Santos (exame de Acompanhamento de Tese), Dr. Leandro Martins (Qualificação) pelas críticas construtivas e sugestões dadas e aos professores Dr. Dalmo Mandelli, Dr. Thiago M. Lima, Dr. Marcelo S. Batista e Dr. José Maria C. Bueno pela participação na banca examinadora da defesa de tese.

Ao prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues pelas análises de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia, ao Departamento de Engenharia Química e à Universidade Federal de São Carlos.

## RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias para a minimização de emissões de CO<sub>2</sub>, pela queima indiscriminada de combustíveis fósseis, permanece um tópico de pesquisa relevante no contexto da sustentabilidade do planeta. Assim, é estratégico evitar a queima e as próprias emissões de metano, sendo de interesse, portanto, valorizá-lo como matéria prima para a produção de produtos e intermediários químicos. Nesse cenário, a conversão de metano em metanol tem ganhado um forte destaque devido ao amplo espectro de aplicações desse álcool. No entanto, a forte ligação entre o carbono e os hidrogênios na molécula de metano, se torna um desafio na busca por rotas para promover sua reatividade. Um outro desafio a superar, é que os produtos da oxidação parcial do metano são mais reativos do que ele. Levando-se em consideração resultados promissores de conversão e seletividade de metano em metanol sobre espécies catiônicas [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] incorporadas em zeólitas, neste trabalho avaliaram-se zeólitas ferrierita contendo esse tipo de espécie. As Cu-ferrieritas foram caracterizadas por difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por energia dispersiva e redução com hidrogênio à temperatura programada. O processo de avaliação catalítica envolveu: (i) ativação das Cu-ferrieritas sobre fluxo de ar a 550 °C; (ii) reação do metano a metanol a 210 °C e, (iii) extração do metanol adsorvido. Os resultados confirmaram que complexos catiônicos [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] foram as espécies ativas na conversão de metano a metanol, visto que misturas físicas das ferrieritas precursoras com óxido de cobre não apresentaram atividade. Para identificação das espécies ativas, as Cu-ferrieritas foram analisadas *in situ* por FTIR e DRS-UV-Vis, nas mesmas condições utilizadas nas etapas de ativação e reação. Os resultados evidenciaram bandas atribuídas a dímeros de cobre nos espectros de FTIR e bandas correspondentes a complexos catiônicos bis(μ-oxo) dicobre e do precursor μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>)peroxo dicobre da espécie mono(μ-oxo) dicobre, nos espectros de DRS UV-Vis.

**Palavras-chave:** Metano, metanol, ferrierita, espécies catiônicas [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>], análises *in situ*. FTIR e DRS UV-Vis.

## ABSTRACT

The development of technologies to minimize the CO<sub>2</sub> emissions, which are generated by the indiscriminate burning of fossil fuels, remains a relevant research topic in the context of the planet's sustainability. Thus, it is strategic to avoid the methane's burning and even its proper emission, therefore being interesting valorize it as raw material to produce chemical and intermediates. In this scenario, the conversion of methane to methanol has gained strong relevance due to its wide application possibilities. However, the strong carbon and hydrogen bond in the methane molecule becomes a challenge in the search for routes to promote its reactivity. Another drawback to overcome is the methanol overoxidation because it is more reactive than methane itself. Considering the promising results of conversion and selectivity of methane to methanol over cationic clusters [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] incorporated in zeolites, this work evaluated ferrierite zeolites containing those species. The Cu-ferrierites were characterized by X-ray diffraction, nitrogen physisorption, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, and temperature-programmed reduction with hydrogen. The catalytic evaluation involved three steps: (i) activation of the Cu-ferrierites under air flow at 550 °C; (ii) reaction of methane to methanol at 210 °C, and (iii) extraction of the adsorbed methanol. The results confirmed that cationic [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] complexes were the active species in the conversion of methane to methanol, since physical mixtures of copper oxide with the precursor ferrierites did not show methanol yield. With the aim to identify the active species, the Cu-ferrierites were analyzed *in situ* by FTIR and DRS UV-Vis in the same conditions used during the activation and reaction steps. The results showed bands attributed to dimeric copper species in the FTIR spectra and, in the DRS-UV-Vis spectra, bands corresponding to cationic complexes bis(μ-oxo) dicopper and μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>)peroxo dicopper, with the last being the precursor of the active species mono(μ-oxo) dicopper.

**Keywords:** Methane, methanol, ferrierite, cationic clusters [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>], *in situ* analyses: FTIR and DRS UV-Vis.



## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 2.1</b> - Desenvolvimento histórico sobre a produção do metanol .....	25
<b>Quadro 2.2</b> - Catalisadores testados na reação de conversão de metano a metanol e informações referentes aos gases de ativação, temperatura de reação, solvente de extração e produção de metanol, utilizados durante o procedimento experimental (continua). .....	40
<b>Quadro 2.2</b> - Catalisadores testados na reação de conversão de metano a metanol e informações referente aos gases de ativação, temperatura de reação, solvente de extração e produção de metanol, utilizados durante o procedimento experimental. .	41

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> - Propriedades do metanol.....	20
<b>Tabela 4.1</b> – Zeólitas modificadas e suas especificações de concentração de AcCu utilizado, tempo e temperatura do procedimento de troca iônica. ....	51
<b>Tabela 5.1</b> – Cristalinidade relativa das zeólitas modificadas com cobre após etapa de ativação.....	65
<b>Tabela 5.2</b> – Análise química por EDX das zeólitas ferrieritas precursoras e modificadas. ....	67
<b>Tabela 5.3</b> – Proporção entre áreas do consumo de hidrogênio das zeólitas modificadas com cobre e redutibilidade total.....	74
<b>Tabela 5.4</b> - Área externa e volume de microporos das zeólitas H-ferrierita precursoras. ....	76
<b>Tabela 5.5</b> – Propriedades texturais das ferrieritas incorporadas com cobre. ....	77
<b>Tabela 5.6</b> – Produção de metano em metanol sobre as Cu-ferrieritas estudadas. .	82
<b>Tabela 5.7</b> – Atividade das ferrieritas 1,8Cu,H- FER(10) e 4,3Cu,Na- FER(7,9) não ativadas. ....	86
<b>Tabela 5.8</b> – Complexos de cátions de cobre oxidados e as bandas de absorção na região do ultravioleta-visível.....	90
<b>Tabela 5.9</b> - Concentração de sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brønsted nas ferrieritas Na- FER(7,9), 2,4Cu,H-FER(7,9) e 4,3Cu,Na-FER(7,9).....	103

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> - Distribuição percentual de reservas de gás natural ao redor do mundo. ....	18
<b>Figura 1.2</b> - Rotas de conversão de metano a diferentes produtos. ....	20
<b>Figura 1.3</b> – Principais compostos químicos obtidos a partir do metanol. ....	21
<b>Figura 1.4</b> – Oferta e demanda global no uso de metanol para a produção de outros compostos químicos. ....	21
<b>Figura 2.1</b> - Ilustração das unidades primárias de construção tetraédricas de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$ . ....	29
<b>Figura 2.2</b> - Representação das unidades de construção de estruturas zeolíticas. ....	30
<b>Figura 2.3</b> - Representação bidimensional da estrutura da zeólita em que $\text{Me}^{n+}$ representa um cátion arbitrário de compensação extraestrutural. ....	31
<b>Figura 2.4</b> - Esquemática da ação de troca dos cátions de compensação de carga da estrutura de zeólitas. ....	32
<b>Figura 2.5</b> - Localização dos sítios catiônicos na estrutura FER de zeólitas ferrieritas. ....	34
<b>Figura 2.6</b> - Complexos de cátions de cobre oxidados distribuídos nas zeólitas de estrutura MOR e MFI, em que os átomos de cobre são caracterizados pelas esferas laranjas, os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas, os átomos de silício são as esferas bege e os átomos de alumínio as esferas cinzas. ....	35
<b>Figura 2.7</b> – Mecanismo proposto de geração de espécies ativas de cátions de cobre oxidados incorporados em zeólitas. ....	36
<b>Figura 2.8</b> - Mecanismo reacional de oxidação parcial do metano em metanol sobre cátions de cobre oxidados em zeólita baseado em estudos de DFT. ....	38
<b>Figura 2.9</b> – Mecanismo reacional proposto de acordo análises de espectroscopia no infravermelho in situ, modelos termodinâmicos e estudos de DFT. ....	39
<b>Figura 4.1</b> - Ilustração da unidade de avaliação catalítica. ....	59
<b>Figura 4.2</b> - Curva analítica de concentrações de metanol. ....	60
<b>Figura 5.1</b> - Difrátogramas de raios X das zeólitas ferrieritas: (a) H-FER(10); (b) H-FER(7,9). Em linhas laranja se indicam os ângulos de Bragg correspondentes à estrutura FER (IZA, 2020). ....	62
<b>Figura 5.2</b> - Difrátogramas de raios X das zeólitas $m\text{Cu},\text{Na}$ -FER(10): (a) ativadas em ar sintético; (b) região ampliada entre $30^\circ$ e $40^\circ$ ( $2\theta$ ). Para comparação é apresentado	

os padrões de difração do CuO de acordo com o <i>card</i> JCPDS – 45-0937. ....	63
<b>Figura 5.3</b> - Difratogramas de raios X das zeólitas mCu,H-FER(10): (a) ativada em ar sintético; (b) região ampliada entre 30° e 40° (2θ). Para comparação é apresentado os padrões de difração do CuO de acordo com o <i>card</i> JCPDS – 45-0937. ....	63
<b>Figura 5.4</b> - Difratogramas de raios X das zeólitas mCu,X-FER(7,9): (a) ativadas em ar sintético e a mistura física 4%Cu/FER(7,9); (b) região ampliada entre 30° e 40° (2θ). ....	64
<b>Figura 5.5</b> - Mapeamento químico obtido a partir de análises de EDX da zeólita 3,2Cu,Na-FER(10) após ativação. ....	68
<b>Figura 5.6</b> - Mapeamento químico obtidos a partir de análises de EDX da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após ativação. ....	69
<b>Figura 5.7</b> - Micrografia da zeólita 3,2Cu,Na-FER(10) com amplificação de: (a) 20,000x; (b) 40,000x. ....	70
<b>Figura 5.8</b> - Micrografia da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) com amplificação de: (a) 20,000x; (b)40,000x. ....	70
<b>Figura 5.9</b> - Perfis de TPR-H <sub>2</sub> das zeólitas mCu,Na-FER(10) após etapa de ativação em ar sintético. ....	72
<b>Figura 5.10</b> - Perfis de TPR-H <sub>2</sub> das zeólitas mCu,H-FER(10) após ativação em ar sintético. ....	72
<b>Figura 5.11</b> - Perfis de TPR-H <sub>2</sub> das zeólitas 4,3Cu,Na-FER(7,9), 2,4Cu,H-FER(7,9) e 4%Cu/FER(7,9) após ativação em ar sintético. ....	73
<b>Figura 5.12</b> - Isotermas de adsorção e dessorção das zeólitas H-FER(10) e H-FER(7,9).....	75
<b>Figura 5.13</b> - Isotermas de adsorção e dessorção das ferrieritas incorporadas com cobre após ativação: (a) mCu,H-FER(10); (b) mCu,Na-FER(10). ....	76
<b>Figura 5.14</b> - Isotermas de adsorção e dessorção das ferrieritas 4,3Cu,Na-FER(7,9) e 2,4Cu,H-FER(7,9) ativadas. ....	76
<b>Figura 5.15</b> – Aumento da produção de metanol em função do aumento da razão cobre/alumínio. ....	79
<b>Figura 5.16</b> – (a) Produção de metanol; (b) produção de metanol por unidade de cobre, sobre as ferrieritas mCuH-FER(10) preparados em 4 h, 8 h e 24 h de TI. ....	79
<b>Figura 5.17</b> - Produção de metanol sobre ferrieritas preparadas por troca iônica com Cu <sup>2+</sup> durante 24 h, a partir das ferrieritas Na-FER(10) ou H-FER(10) precursoras...	80
<b>Figura 5.18</b> - Produção de metanol sobre ferrieritas preparadas por troca iônica com	

Cu <sup>2+</sup> durante 24 h, a partir das ferrieritas Na-FER(7,9) ou H-FER(7,9) precursoras.	81
<b>Figura 5.19</b> - Produção de metanol sobre a ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) ativada sob vazão de ar em diferentes temperaturas e posterior reação com metano a 210 °C.	87
<b>Figura 5.20</b> – Produção de metanol sobre a ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) em diferentes temperaturas de reação.	88
<b>Figura 5.21</b> – Atividade da ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após reuso ao longo de 4 ciclos catalíticos.	89
<b>Figura 5.22</b> – Espectros de DRS UV-Vis coletados <i>in situ</i> do catalisador 4,3Cu,Na-FER(7,9) durante ativação a 550 °C sobre vazão de: (a) ar sintético; (b) argônio.	91
<b>Figura 5.23</b> – Espectros de DRS UV-Vis coletados <i>in situ</i> da ferrierita: (a,c) 4,3Cu,Na-FER(7,9); (e) 3,2Cu,Na-FER(10). Os espectros foram coletados durante a etapa reacional a 210 °C utilizando uma vazão de 30 mL min <sup>-1</sup> de CH <sub>4</sub> (8% em He (V/V)). Os espectros em reflectância ao longo do tempo subtraído do espectro inicial em 0 min podem ser conferidos em (b), (d) e (f).	94
<b>Figura 5.24</b> – Espectros de DRS UV-Vis coletados <i>in situ</i> da ferrierita: (a) 1,0Cu,H-FER(10); (c) 1,8Cu,H-FER(10); (e) 2,9Cu,H-FER(10). Os espectros foram coletados durante a etapa reacional a 210 °C utilizando uma vazão de 30 mL min <sup>-1</sup> de CH <sub>4</sub> (8% em He (V/V)). Os espectros em reflectância ao longo do tempo subtraído do espectro inicial em 0 min podem ser conferidos em (b), (d) e (f).	96
<b>Figura 5.25</b> - Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier das ferrieritas ativadas: (a) Na- FER(7,9); (b) 2,4Cu,H-FER(7,9); (c) 4,3Cu,Na-FER(7,9).	97
<b>Figura 5.26</b> - Espectros DRIFTS de CO adsorvido coletados a 30 °C, da ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após ativação em 550 °C sob vazão de: (a) ar sintético; (b) argônio.	98
<b>Figura 5.27</b> – Espectros DRIFTS da ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) ativada com argônio coletados em diferentes temperaturas após adsorção de CO na temperatura de 30 °C.	99
<b>Figura 5.28</b> – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier coletados <i>in situ</i> após reação com metano sobre algumas Cu-ferrieritas do estudo.	101
<b>Figura 5.29</b> – Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier antes e após reação com metano das ferrieritas: (a) 2,4Cu,H-FER(7,9); (b) 4,3Cu,Na-FER(7,9).	101
<b>Figura 5.30</b> – Esquema de oxidação parcial de metano em metanol sobre dímeros de cobre formados em Cu-MOR.	102

**Figura 5.31** – Espectros FTIR de piridina adsorvida sobre as ferrieritas 4,3Cu,Na-FER(7,9) e 2,4Cu,H- FER(7,9). ..... 103

## SÍMBOLOS DE ABREVIATURAS

%Cu	Percentual mássico de cobre
AcCu	Acetato de cobre (II) monohidratado
Ar	Argônio
CENPES	Centro de pesquisas da PETROBRAS
CG-MS	Cromatografia em fase gasosa com espectrômetro de massas
C-H	Carbono-hidrogênio
CH <sub>3</sub>	Radicais metila
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CPqMAE	Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia
CuO	Óxido de cobre
DRIFTS	Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier
DRS UV-Vis	Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
He	Hélio
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IZA	International Zeolite Association
JCPDF	<i>Joint committee on Powder diffraction standards</i>
LCE	Laboratório de caracterização estrutural
LMCT	Transferência de carga do ligante para o metal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
RCS	Redução catalítica seletiva
S <sub>ext</sub>	Área externa específica
TC	Transferência de carga

TI	Troca iônica
TPR-H <sub>2</sub>	Redução com hidrogênio a temperatura programada
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
V <sub>mp</sub>	Volume de microporos



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>24</b>
2.1. Um breve histórico da produção de metanol .....	24
2.2. Oxidação parcial direta de metano a metanol .....	26
2.3. O uso de zeólitas como catalisadores heterogêneos .....	28
2.4. Zeólita ferrierita .....	33
2.5. Zeólitas incorporadas com espécies metálicas catiônicas aplicadas na reação de conversão de metano em metanol .....	34
2.5.1. <i>Investigação das espécies catiônicas [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] em zeólitas pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel aplicada in situ .....</i>	<i>44</i>
2.5.2. <i>A espectroscopia Raman na exploração de espécies catiônicas [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] em zeólitas.. .....</i>	<i>45</i>
2.5.3. <i>Espectroscopia na região do infravermelho utilizando moléculas sonda e análise durante a reação com CH<sub>4</sub> aplicada in situ .....</i>	<i>46</i>
2.6. Seleção da zeólita a ser estudada na reação de conversão de metano em metanol .....	47
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>49</b>
3.1 Objetivos Específicos .....	49
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
4.1. Reagentes utilizados para modificação das zeólitas e gases na ativação e avaliação catalítica .....	50
4.2. Modificação pós-síntese das zeólitas .....	50
4.2.1. Obtenção das ferrieritas na forma Na-FER .....	50
4.2.2. Obtenção das ferrieritas na forma Cu-FER .....	51
4.2.3. Obtenção de misturas físicas de ferrieritas com CuO .....	52
4.3. Caracterização das zeólitas .....	52
4.3.1. Difratomia de raios X .....	52
4.3.2. Fisissorção de nitrogênio .....	53
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	53
4.3.4. Mapeamento por contraste químico e análise química por espectroscopia de raios X por energia dispersiva .....	54

4.3.5.	<i>Redução com hidrogênio à temperatura programada</i> .....	54
4.3.6.	<i>Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível aplicada in situ</i> .....	55
4.3.7.	<i>Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando CO como molécula sonda</i> .....	56
4.3.8.	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo de transmissão aplicada in situ</i> .....	56
<b>4.4.</b>	<b>Avaliação catalítica</b> .....	<b>57</b>
4.4.1.	<i>Quantificação dos produtos</i> .....	59
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>62</b>
<b>5.1.</b>	<b>Caracterização</b> .....	<b>62</b>
5.1.1.	<i>Difratometria de raios X</i> .....	62
5.1.2.	<i>Análise química e mapeamento químico por EDX</i> .....	65
5.1.3.	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	69
5.1.4.	<i>Redução com hidrogênio à temperatura programada</i> .....	70
5.1.5.	<i>Fisissorção de nitrogênio</i> .....	75
<b>5.2.</b>	<b>Atividade Catalítica</b> .....	<b>77</b>
5.2.1.	<i>Atividade da ferrierita 4,3 Cu,Na-FER(7,9) sob outras condições reacionais</i> .....	84
<b>5.3.</b>	<b>Análises de espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível realizadas <i>in situ</i></b> .....	<b>89</b>
<b>5.4.</b>	<b>Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFTS) e por transmissão</b> .....	<b>97</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>104</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>107</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>108</b>
	<b>APÊNDICE A – Principais bandas de UV-Vis dos complexos de cátions oxidados de cobre em zeólitas</b> .....	<b>125</b>
	<b>APÊNDICE B – Bandas espectroscopia Raman dos complexos de cátions oxidados de cobre em zeólitas</b> .....	<b>126</b>
	<b>APÊNDICE C – Bandas espectroscopia na região do infravermelho de</b>	

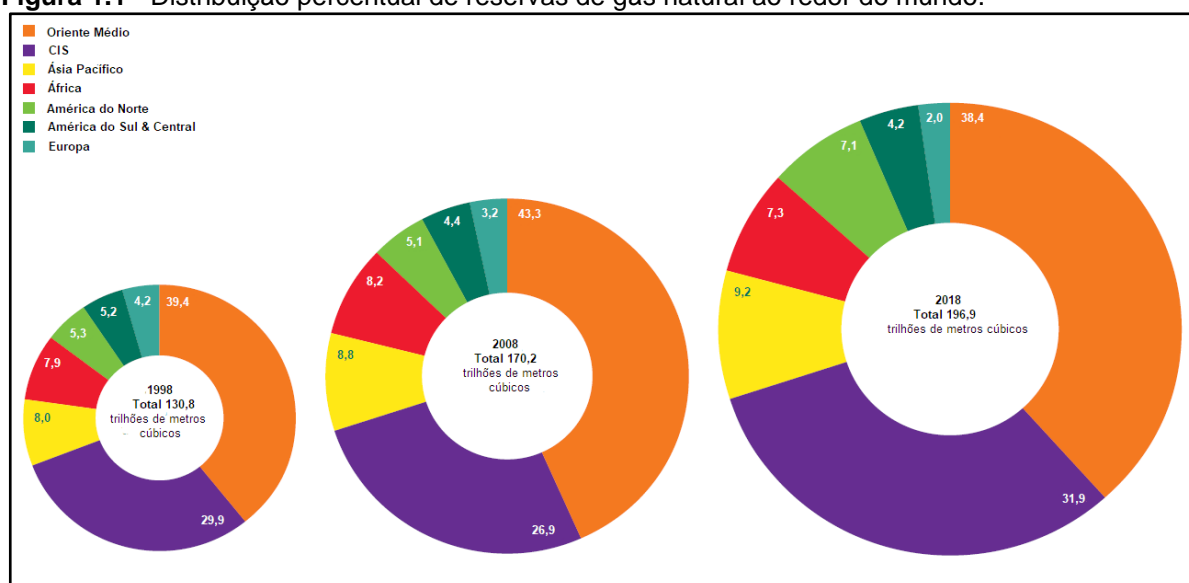
intermediários químicos .....	127
APÊNDICE D – Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-FER(7,9) ....	128
APÊNDICE E – TPR-H <sub>2</sub> de zeólitas modificadas com cobre ativadas em atmosfera de gás inerte (He) .....	129
APÊNDICE F – Cromatograma de quantificação de metanol produzido sobre o catalisador 4,3Cu,Na-FER(7,9) .....	130
APÊNDICE G – Perfil de difração de raios X da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após reuso .....	131
APÊNDICE H – Diferença dos espectros durante etapa de ativação e DRS UV-Vis <i>in situ</i> da amostra 4%Cu/FER(7,9) .....	132
APÊNDICE I – Espectroscopia na região do infravermelho <i>in situ</i> .....	133
ANEXO A – Informações sobre as espécies carbonilas adsorvidas em Cu-FER.....	134

## 1. INTRODUÇÃO

No atual cenário que vivemos, as preocupações com projetos sustentáveis quanto à agenda ambiental têm se intensificado, levando a refletir sobre possibilidades viáveis na busca por minimizar os impactos ambientais provocados pelo homem. Neste âmbito, destaca-se o uso de fontes alternativas limpas ou renováveis para a geração de energia, tendo em vista que estas possibilitam uma redução da produção de gases intensificadores do efeito estufa (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).

Apesar da sua origem fóssil, a queima do gás natural é considerada menos poluente quando comparada com a queima de combustíveis fósseis tradicionais oriundos do petróleo ou carvão mineral. Isto se deve ao fato de que à sua combustão gera baixo teor de monóxido de carbono, e teores insignificantes de compostos de óxidos de enxofre e particulados (IGU, 2012). As reservas de gás natural prospectadas em 2018 foram de 196,9 trilhões de metros cúbicos e sua distribuição, em percentual, ao redor do mundo pode ser visualizada na Figura 1.1. No entanto, a possibilidade de destiná-lo integralmente para geração de energia elétrica não é considerada uma alternativa ambientalmente sustentável, visto que os gases provenientes da combustão completa incrementarão o efeito estufa (OECD, 2014; WANG et al., 2017).

**Figura 1.1** - Distribuição percentual de reservas de gás natural ao redor do mundo.



Commonwealth of Independent States (CIS) é uma organização envolvendo nove repúblicas pertencentes a antiga União Soviética, sendo elas: Armênia, Azerbaijão, Bielorrússia, Cazaquistão, Quirguistão, Moldávia, Rússia, Tajiquistão e Uzbequistão. Fonte: Adaptado de BP (2019).

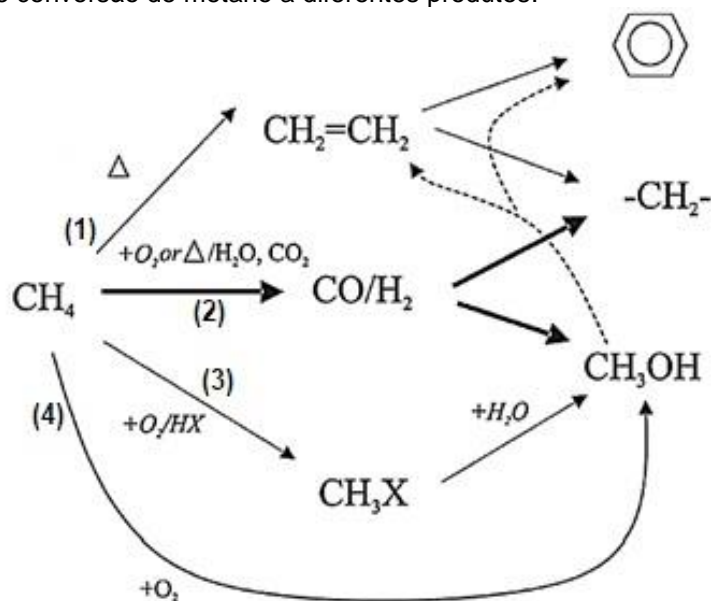
Com relação à sua composição, o gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos e outras substâncias (impurezas), contendo cerca de 70% de metano ( $\text{CH}_4$ ), seguido de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), e outros gases em menores proporções como o propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) e o butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) (ANP, 2019). Devido ao alto teor de  $\text{CH}_4$ , a dissipação desse gás diretamente no meio ambiente é prejudicial em razão de seu potencial no aquecimento da atmosfera ser 25 vezes maior que o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

Pelas razões expostas e em virtude da grande oferta mundial de gás natural, conseqüentemente de metano, torna-se interessante utilizá-lo como matéria prima, para convertê-lo em produtos de maior valor agregado. Além de estar presente no gás natural, o  $\text{CH}_4$  pode ser obtido de outras fontes como minas de carvão, áreas pantanosas, hidratos de metano (também conhecido como gelo combustível) ou biogás (HEILIG, 1994; KONDRATENKO et al., 2017). Algumas de suas rotas de conversão podem ser conferidas na Figura 1.2 (TAIFAN; BALTRUSAITIS, 2016).

A rota (1) ilustrada na Figura 1.2 é referente à desidrogenação endotérmica de  $\text{CH}_4$  por pirólise em alta temperatura (500-1000 °C) para produção de  $\text{H}_2$  e espécies contendo  $-\text{CH}_2-$  (TAIFAN; BALTRUSAITIS, 2016). Desse modo, é possível gerar produtos como etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) e acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), compostos estes muito utilizados no setor industrial. Além desses compostos, a aromatização do  $\text{CH}_4$  para a produção de benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) e  $\text{H}_2$  sobre catalisadores heterogêneos de Mo-ZSM-5 tem sido também reportada. Essa rota oferece vantagens como a possibilidade de síntese em locais de difícil acesso e de evitar a completa oxidação do metano, visto que o processo é efetuado na ausência de oxidantes (GAO et al., 2015).

Outra abordagem na valorização do metano está na oxidação parcial (ou desidrogenação oxidativa) utilizando  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  para a produção de gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , rota (2) da Figura 1.2) ou produção de compostos halogenados  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ , rota (3) da Figura 1.2). Dentre estas últimas duas rotas, a produção de gás de síntese é a mais explorada industrialmente. O gás de síntese pode ser utilizado como combustível para geração de energia elétrica e como composto de partida para a produção de outros produtos de maior valor agregado, como, por exemplo o metanol e combustíveis de hidrocarbonetos (DA SILVA, 2016).

**Figura 1.2** - Rotas de conversão de metano a diferentes produtos.



Fonte: Adaptado de Taifan; Baltrusaitis (2016).

Dentre os possíveis produtos formados a partir do metano, o metanol tem ganhado destaque devido a sua versatilidade. Sua fórmula química é  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou  $\text{CH}_4\text{O}$ , e é considerado o mais simples dos compostos orgânicos classificados com a função álcool. Além disso, o metanol é líquido quando mantido sob condições normais de temperatura e pressão, solúvel em água e facilmente biodegradável (METHANOL INSTITUTE, 2019). Algumas de suas propriedades são apresentadas na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1** - Propriedades do metanol.

Propriedades	Valores
Ponto de fusão	-97,6 °C
Ponto de ebulição	64,6 °C
Densidade (a 20 °C)	791 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

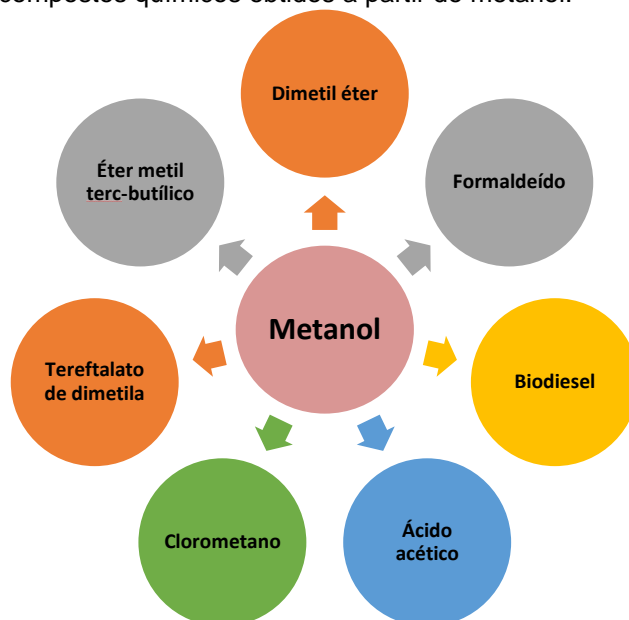
Fonte: Olah; Goepfert; Prakash (2009)

O metanol é produzido em escala industrial pela rota indireta de oxidação do metano, em que primeiramente é convertido em gás de síntese, e, em seguida, decorre a conversão deste em metanol (rota (2) na Figura 1.2), sobre catalisadores heterogêneos. Essas reações ocorrem sob condições de elevadas temperaturas e pressões, as quais serão melhor apresentadas e discutidas no Capítulo 2.

O metanol pode ser utilizado como molécula plataforma para a produção de outros compostos químicos, conforme se apresenta na Figura 1.3 (HOLMEN, 2009;

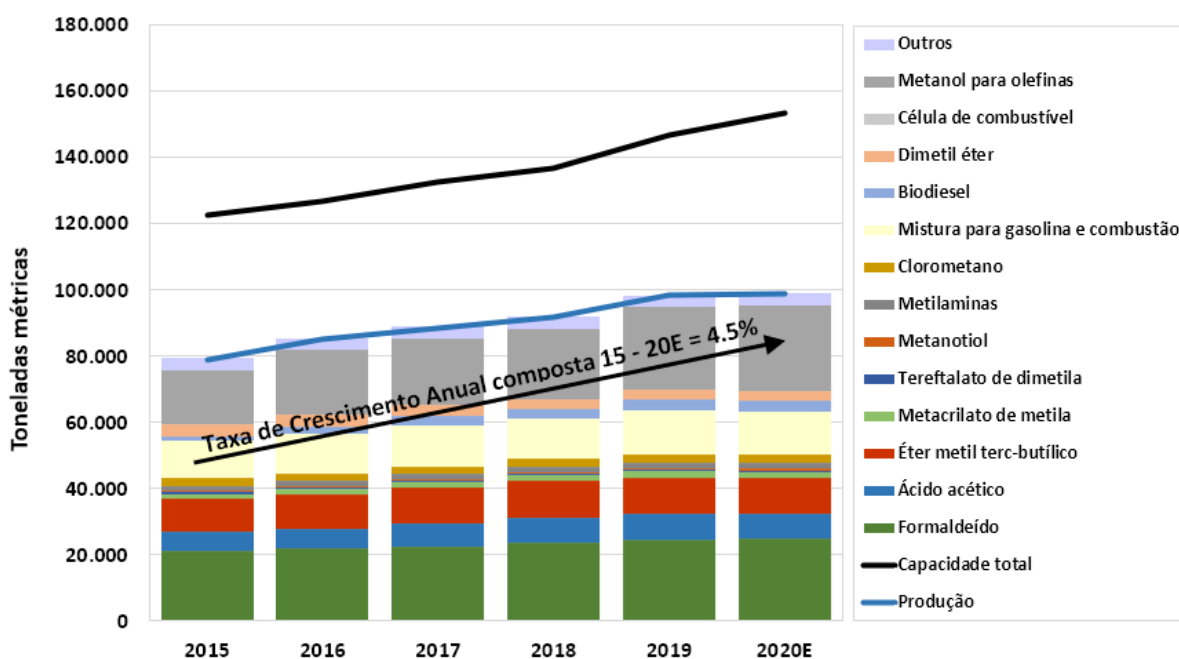
OLAH; GOEPPERT; PRAKASH, 2009). Dentre as principais aplicações destacam-se a produção de formaldeído, olefinas, como mistura na gasolina e uso como combustível. Em vista disto e como se visualiza na Figura 1.4, a demanda por metanol tem crescido nos últimos anos.

**Figura 1.3** – Principais compostos químicos obtidos a partir do metanol.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 1.4** – Oferta e demanda global no uso de metanol para a produção de outros compostos químicos.



Fonte: Adaptado de MMSA (2020).

Considerando que a produção atual de metanol demanda um elevado consumo energético, efetuar uma rota de conversão oxidativa direta de metano a

metanol, sem a necessidade de formação de intermediários químicos (rota (4) da Figura 1.2), reduziria os gastos energéticos, impactando diretamente o custo do processo. Entretanto, efetuar a oxidação parcial do metano em metanol é um grande desafio devido à dificuldade no rompimento da ligação carbono-hidrogênio (C-H), devido à ser uma estrutura simétrica estável (CRABTREE, 1995). Além disto, o metanol formado é mais facilmente oxidável em outros produtos devido a reações consecutivas e, desse modo, impõe um limite à seletividade (SNYDER et al., 2018).

A aplicação de catalisadores heterogêneos tais como metais de transição incorporados em zeólitas, tem apresentado atividade catalítica no rompimento das ligações C-H e seletividade na produção de metanol via rota direta (PARK; PARK; AHN, 2019). Contudo, o procedimento experimental apresentado como o mais eficiente, até o momento, é realizado em três etapas: (i) ativação do catalisador em alta temperatura e em atmosfera oxidante; (ii) reação com metano; (iii) extração dos produtos adsorvidos no catalisador utilizando um solvente (SNYDER et al., 2018).

Durante a etapa de ativação (i) as espécies ativas são formadas e torna o catalisador capaz de oxidar parcialmente o metano na etapa reacional (ii). Esta oxidação parcial ocorre de forma seletiva ao metanol e sob condições de temperatura inferior à 210 °C e a pressão ambiente. O metanol formado fica adsorvido no catalisador e, com isto, requer um procedimento de extração (iii), seja este *off-line*, com água no estado líquido, ou *on-line*, utilizando um fluxo de vapor de água no sistema reacional (WULFERS et al., 2015). Esta metodologia traz a vantagem de atingir níveis de seletividade superiores a 70% ao metanol. No entanto níveis de conversão tem sido inferiores à 1%, o que torna a viabilidade econômica desta reação um desafio tecnológico a ser superado (NARSIMHAN et al., 2016; PAPPAS et al., 2017; SMEETS; GROOHTHAERT; SCHOONHEYDT, 2005). Estudos têm sido realizados com metais de transição como cobre, ferro, cobalto ou níquel, incorporados em diferentes estruturas de zeólitas ou zeotipos por troca iônica ou impregnados, na busca por identificar qual o melhor átomo e espécies que participam efetivamente na reação (KRISNANDI et al., 2015; MAHYUDDIN; SHIOTA; YOSHIZAWA, 2019; SNYDER et al., 2018).

Ainda, pesquisas apontam que a estrutura da zeólita utilizada também afeta a atividade catalítica, sendo que espécies de cobre ativas em zeólitas mordenita (MOR), ferrierita (FER), ZSM-5 (MFI) e mazzita (MAZ) tem apresentado resultados atraentes na conversão de CH<sub>4</sub> em CH<sub>3</sub>OH (NEWTON et al., 2020; SANCHEZ-



SANCHEZ; LERCHER, 2018). Conforme estudos reportados por Woertink et al. (2009), as espécies ativas em zeólitas Cu-ZSM-5 são mono( $\mu$ -oxo)dicobre ( $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ ), enquanto que, segundo Grundner et al. (2015a) as espécies ativas em Cu-MOR são constituídas por clusters tri-nucleares de cobre oxidados.

Recentemente, Pappas et al. (2019a) apresentaram resultados de rendimento de metanol sobre catalisadores Cu-FER, comparáveis ao rendimento dos catalisadores Cu-MOR. No entanto, Smeets, Groothaert e Schoonheydt (2005) sugeriram que as espécies ativas de zeólitas Cu-FER, eram diferentes das espécies presentes em Cu-MOR e Cu-ZSM-5, mas não as identificando, o que também não ocorreu nos trabalhos realizados com Cu-FER publicados por Pappas et al. (2019a, 2019b). Desse modo, a identificação das espécies ativas de Cu-ferrieritas participantes na reação é importante para um melhor entendimento do mecanismo na transformação direta de metano a metanol, mas não deve ser considerado um pré-requisito para otimização dos materiais e condições reacionais (RAVI et al., 2019). No contexto discutido, percebeu-se um potencial em identificar as espécies de cobre ativas incorporadas em zeólitas ferrierita na conversão de metano a metanol, aplicando diferentes técnicas de caracterização para o levantamento de suas propriedades físico-químicas e avalia-las na referida reação. Sendo assim, esta tese teve como objetivo a preparação de catalisadores Cu-FER visando sua otimização para a reação de interesse, assim como das condições reacionais utilizadas. Na tentativa de se identificar as espécies formadas na etapa de ativação e participantes na conversão direta de metano a metanol, foram aplicadas *in situ* as técnicas espectroscópicas FTIR e DRS UV-VIS.

## 2. ESTADO DA ARTE

Neste Capítulo será apresentado uma revisão da literatura para se verificar o estado da arte sobre a pesquisa desenvolvida com o intuito de contextualizar as informações relevantes relacionadas à conversão direta do metano a metanol via rota oxidativa parcial sobre catalisadores heterogêneos.

### 2.1. Um breve histórico da produção de metanol

O metanol, também denominado como álcool metílico, foi descoberto e obtido em sua forma pura pela primeira vez em 1661 por Robert Boyle através da destilação destrutiva de madeira (METHANOL INSTITUTE, 2019; OLAH; GOEPPERT; PRAKASH, 2009). Em razão do método de obtenção, o metanol também ficou conhecido pelo nome de álcool da madeira. Neste processo, partindo de uma tonelada de madeira era gerado uma quantidade entre 10 L a 20 L de metanol.

A partir da década de 1830, todo o metanol que era produzido destinava-se à iluminação (lâmparina a álcool), aquecimento e fonte de combustível para cozimento de alimentos. Devido à baixa produção e elevado preço deste álcool da madeira, ele acabou sendo substituído por combustíveis mais baratos, como o querosene (OLAH; GOEPPERT; PRAKASH, 2009). Até 1920 a única forma de obtenção do metanol era a partir da madeira, tal que, durante a grande Primeira Guerra Mundial, todo o metanol utilizado foi derivado de fornos de carvão (STILES, 1977).

Como a destilação da madeira resultava em baixa produção de metanol, uma rota sintética de produção deste álcool a partir da reação entre monóxido de carbono com hidrogênio foi sugerido em 1905 pelo químico francês Paul Sabatier (CHENG; KUNG, 1994). Assim, ao longo dos anos seguintes novas tecnologias foram desenvolvidas e implementadas em escala de produção industrial. O Quadro 2.1 resume o desenvolvimento histórico relacionado à produção do metanol e suas tecnologias.

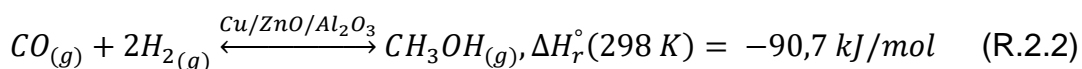
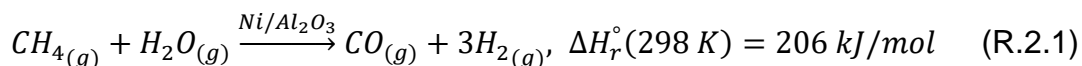
**Quadro 2.1** - Desenvolvimento histórico sobre a produção do metanol

Ano	Evento
<b>1830</b>	Início da comercialização do metanol produzido a partir da destilação da madeira
<b>1905</b>	Rota sintética de produção do metanol sugerido por Paul Sabatier
<b>1923</b>	Primeira planta industrial de produção sintética do metanol comercializada pela Badische Anilin-und-Soda-Fabrik (BASF)
<b>1927</b>	DuPont introduziu uma planta de produção de metanol nos Estados Unidos da América (EUA)
<b>década 1940</b>	Conversão de gás natural em gás de síntese para alimentação de reatores de metanol
<b>1966</b>	Processo de produção de metanol a baixa pressão anunciada pela <i>Imperial Chemical Industries</i> (ICI)
<b>1970</b>	Processo de carbonilação do metanol para produção de ácido acético apresentado pela Monsanto
<b>Década 1970</b>	Processo de conversão de metanol a gasolina apresentado pela Mobil

Fonte: Adaptado de CHENG; KUNG (1994).

Atualmente, o metanol é produzido industrialmente pela rota indireta, que requer a produção de gás de síntese como composto intermediário. Este gás é produzido pela reforma a vapor de hidrocarbonetos, provenientes principalmente do gás natural, sobre catalisadores heterogêneos de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em condições reacionais de temperatura entre 700 °C e 1000 °C e pressões de 15 bar a 30 bar (reação R.2.1) (TAIFAN, BALTRUSAITIS, 2016; LÜCKING, 2017). No entanto, para atingir altas temperaturas torna-se necessário destinar entre 30% a 40% dos gás natural para a geração da energia, o que resulta em emissões de CO<sub>2</sub> (RAMOS et al., 2011).

A partir do gás de síntese, o metanol pode ser produzido sobre catalisadores de Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acordo com a estequiometria apresentada na reação R.2.2, em condições reacionais de temperatura entre 240 °C e 260 °C e pressões de 50 bar a 100 bar (TAIFAN, BALTRUSAITIS, 2016; LÜCKING, 2017).

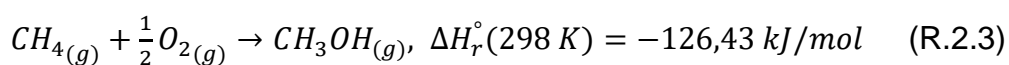


A busca por tecnologias que contribuem para reduzir as emissões de gases intensificadores do efeito estufa atrelada à maior valorização do gás natural tem estimulado pesquisas para desenvolvimento de uma rota oxidativa direta do metano e que demande menor consumo energético para obtenção de produtos com maior valor agregado (HAN et al., 2016; HOLMEN, 2009; OLIVOS-SUAREZ et al., 2016). No entanto, para que sua implementação seja viável e almejada economicamente, os resultados de conversão de metano pela rota oxidativa direta devem ser competitivos ao processo empregado pela rota indireta (DA SILVA, 2016).

## 2.2. Oxidação parcial direta de metano a metanol

Em 1988 ocorreu o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) e foram apresentadas análises técnicas e estudos socioeconômicos de como as atividades antropogênicas impactariam no meio ambiente e no clima. Desde então, o documento tem servido como base na elaboração de metas de redução de gases do efeito estufa e, também, de incentivo para o desenvolvimento tecnológico de conceitos sustentáveis de geração de energia (BATISTA, 2014).

Neste sentido, as reações de oxidação parcial direta de metano a produtos (reações R.2.3 e R.2.4) têm ganhado destaque pois são termodinamicamente possíveis e eliminam a produção de intermediários químicos. Entretanto, existem obstáculos em termos cinéticos, uma vez que os produtos são mais oxidáveis do que o reagente (TOMKINS; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017).



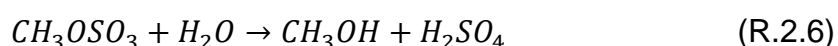
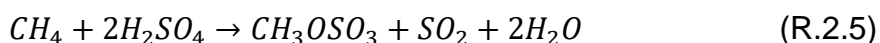
Ao longo dos últimos anos, os estudos em busca de valorização do metano em produtos de maior valor agregado foram intensificados (DINH et al., 2018; NEWTON et al., 2020; PARK; PARK; AHN, 2019). Desse modo, as rotas mais empregadas tem sido (HOLMEN, 2009):

- o uso de radicais metila a altas temperaturas em reação gasosa;
- o uso de catalisadores homogêneos em solução;

- a catálise baseada em enzimas;
- a rota de baixa temperatura utilizando catalisadores heterogêneos.

Um estudo de conversão de metano em formaldeído foi reportado por Kastanas, Tsigdinos e Schwank (1988). Neste trabalho os autores utilizaram uma alimentação concomitante de oxigênio puro (entre 20 e 30 mL min<sup>-1</sup>) com 10%CH<sub>4</sub> em argônio (Ar) (diferentes vazões) em um reator vazio de vidro Vycor ou quartzo e também na presença de vários compostos de sílica na forma de pó. As condições de operação do reator eram em temperatura de 873 K e pressões de 50 bar. Os autores evidenciaram que a sílica do reator era capaz de abstrair um átomo de hidrogênio e formar radicais metila [(CH<sub>3</sub>)<sup>·</sup>]. Ainda, os autores reportaram que a parede do reator de quartzo era capaz de interagir com o radical metil e com o oxigênio molecular e, dessa forma, resultar na produção de formaldeído. No entanto, Tabata et al. (2002) atribuíram que essa possível ativação do metano e produção de formaldeído poderia estar associado a presença de impurezas no reator, como o ferro. Conforme reportado por Kobayashi et al. (1996) a dopagem de sílica com íons de Fe<sup>3+</sup> aumenta fortemente a produção de formaldeído, sendo a carga de ferro, a sua dispersão e coordenação, parâmetros críticos que governam a reação de oxidação parcial de metano em formaldeído.

No caso dos catalisadores homogêneos em solução, o PtCl<sub>2</sub> é dissolvido em ácido sulfúrico e catalisa a oxidação seletiva do metano a metanol. A infusão de metano (34 bar, 115 mmol) em 80 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentração de 50 mM) na temperatura de 220 °C durante 2,5 h acarreta na formação de bissulfato de metila (R.2.5). Em seguida, ocorre a hidrólise do bissulfato de metila para a formação de metanol e a recuperação do solvente (R.2.6). Um inconveniente desta rota é a difícil separação entre o ácido sulfúrico do metanol formado e a perda de cloro, na forma de HCl em fase gás (PERIANA et al., 1999; ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016).



A oxidação aeróbia do metano acontece através da ação de bactérias metanotróficas, que são capazes de utilizar o metano como fonte de carbono e energia quando em contato com o oxigênio, produzindo metanol e duas moléculas de água

(TEIXEIRA et al., 2009). Isto só é possível devido a ação da enzima metano mono-oxigenase (MMO) que, primeiramente, oxida o metano a metanol e, em seguida, o metanol é oxidado a formaldeído, o qual depois é assimilado em diferentes rotas (MALDANER, 2011; TEIXEIRA et al., 2009).

As enzimas produzidas pelas bactérias metanotróficas se apresentam em duas formas: a enzima metano mono-oxigenase particulada (pMMO) e a enzima metano mono-oxigenase solúvel (sMMO) (BRANDT, 2016). Estudos mostraram que a sMMO contém sítios ativos de ferro e a pMMO possui sítios ativos de cobre (ALAYON et al., 2012; CHIDAMBARAMPADMAVATHY; OBULISAMY P.; HEIMANN, 2015).

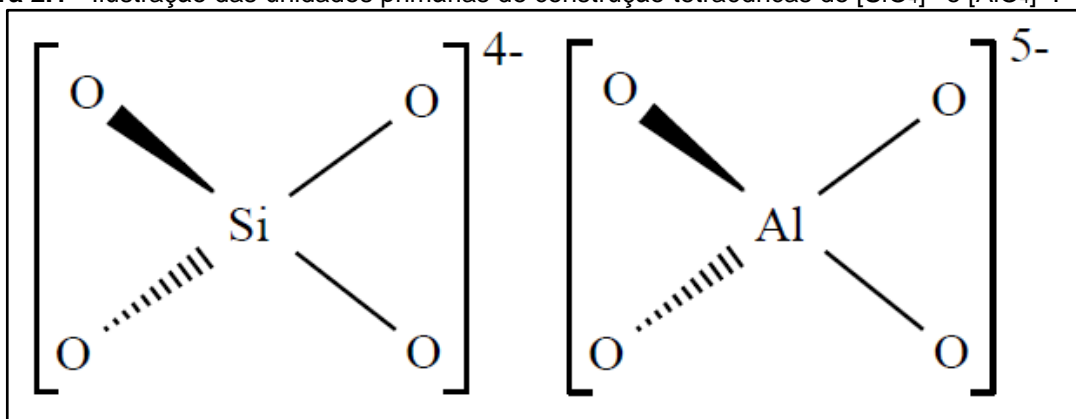
Mahyuddin et al. (2018) reportaram um estudo utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que as espécies ativas da pMMO correspondem à bis( $\mu$ -oxo) dicobre ( $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ ) e ( $\mu$ -oxo)( $\mu$ -hidroxo) dicobre ( $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]^{2+}$ ). Embora as enzimas possuam atividade na conversão de metano a metanol em condições de temperatura e pressão ambiente, a sua utilização em processos industriais é inviável devido à agressividade das condições de temperatura, pressão e solventes aplicadas nessas instalações. Conseqüentemente, existem limitações na aplicação industrial das enzimas (SNYDER et al., 2018).

Neste ponto de vista das limitações industriais, as zeólitas podem ser aplicadas pois apresentam estabilidade térmica elevada e podem ser submetidas a pressões elevadas, além de permitir sua modificação. Um exemplo de modificação está na inserção de metais de transição em zeólitas, dando novas características referente as propriedades ácidas, básicas, redox e multifuncional (GONÇALVES, 2012; LI; PIDKO, 2019; LI; LI; YU, 2017; SNYDER et al., 2018). Em vista disto, realizar a modificação de zeólita pode contribuir para aprimoramento da reação de conversão de metano em metanol por uma rota oxidativa parcial direta.

### **2.3. O uso de zeólitas como catalisadores heterogêneos**

As zeólitas são consideradas aluminossilicatos microporosos com estrutura cristalina bem definida constituídas por uma combinação tridimensional de tetraedros de  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  e  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ . Estes tetraedros são denominados de unidades primárias de construção (UPC) e estão ilustrados na Figura 2.1 (BEKKUM, 2001).

**Figura 2.1** - Ilustração das unidades primárias de construção tetraédricas de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ .



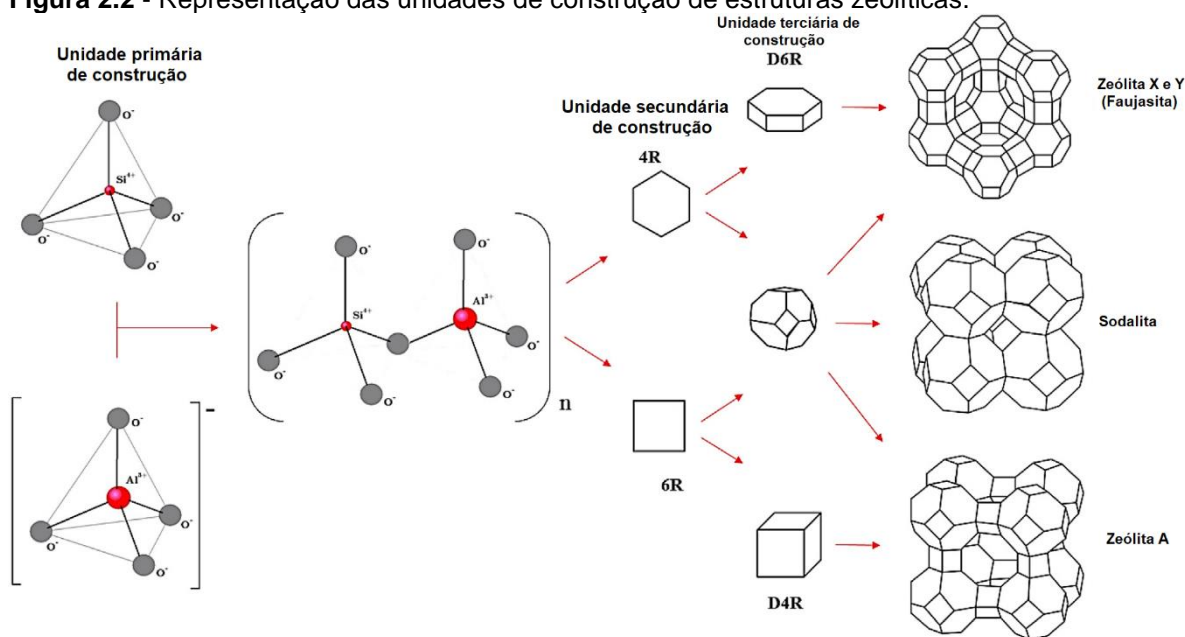
Fonte: Moshoeshoe; Nadiye-Tabbiruka; Obuseng (2017).

Quando as UPCs se interconectam através de átomos de oxigênio em comum, originam diferentes estruturas denominadas de unidades secundárias de construção (USC). Algumas USC podem ser visualizadas na Figura 2.2. A união das USC possibilita a construção das unidades terciárias (UTC) que, por sua vez, são unidades poliédricas mais complexas. A junção das unidades terciárias resulta em superestruturas tridimensionais cristalinas com poros, canais e cavidades, que caracterizam as estruturas zeolíticas. Atualmente, existem mais de 240 estruturas cristalinas de zeólitas listadas no *Database of Zeolite Structure* (IZA, 2021a).

A arquitetura das conexões entre as superestruturas tridimensionais acarretam em diferenças no tamanho do poro da zeólita, o qual é descrito de acordo com o número de elementos tetraedricamente coordenados ligados em sequência. Em virtude disto, as zeólita podem ser classificadas de acordo com o tamanho de poros da seguinte forma:

- **Poros pequenos:** quando o diâmetro livre do poro está entre 0,30 e 0,45 nm e possui anéis de 8 membros, em que estes membros são oito cátions tetraedricamente coordenados e oito pontes de átomos de oxigênio, como por exemplo, a zeólita A;
- **Poros médios:** quando apresentam diâmetro livre de poro entre 0,45 e 0,60 nm e possuem anéis de 10 membros, sendo um exemplo, a ZSM-5 (estrutura MFI);
- **Poros grandes:** quando apresentam anéis de 12 membros e um diâmetro livre de 0,60 e 0,80 nm (ex: zeólita X e Y);
- **Poros extra grandes:** quando apresentam anéis de 14 membros, sendo um exemplo, a zeólita UTD-1 (BEKKUM, 2001).

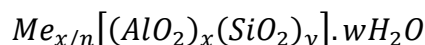
**Figura 2.2** - Representação das unidades de construção de estruturas zeolíticas.



Fonte: Adaptado de Salehi e Anbia (2017).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os sólidos porosos podem ser classificados de acordo com o tamanho do poro, podendo ser: sólidos microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2 – 50 nm) ou macroporosos (> 50 nm). Assim, as zeólita são classificadas como sólidos microporosos.

A razão entre átomos de silício (Si) e alumínio (Al) na estrutura da zeólita afeta diretamente na densidade de carga na rede cristalina, isto é, estruturas constituídas apenas por tetraedros de Si e oxigênio (O) são neutras. Devido à trivalência do átomo de alumínio, uma carga negativa é gerada e, conseqüentemente, neutralizada eletronicamente com a presença de cátions extraestruturais, sendo estes nomeados de cátions de compensação. Estes cátions podem ser cátions metálicos, prótons (H<sup>+</sup>) ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (LI; LI; YU, 2017). A fórmula estrutural química da zeólita por cela unitária cristalográfica pode ser representada como (GIANNETTO, 1990):



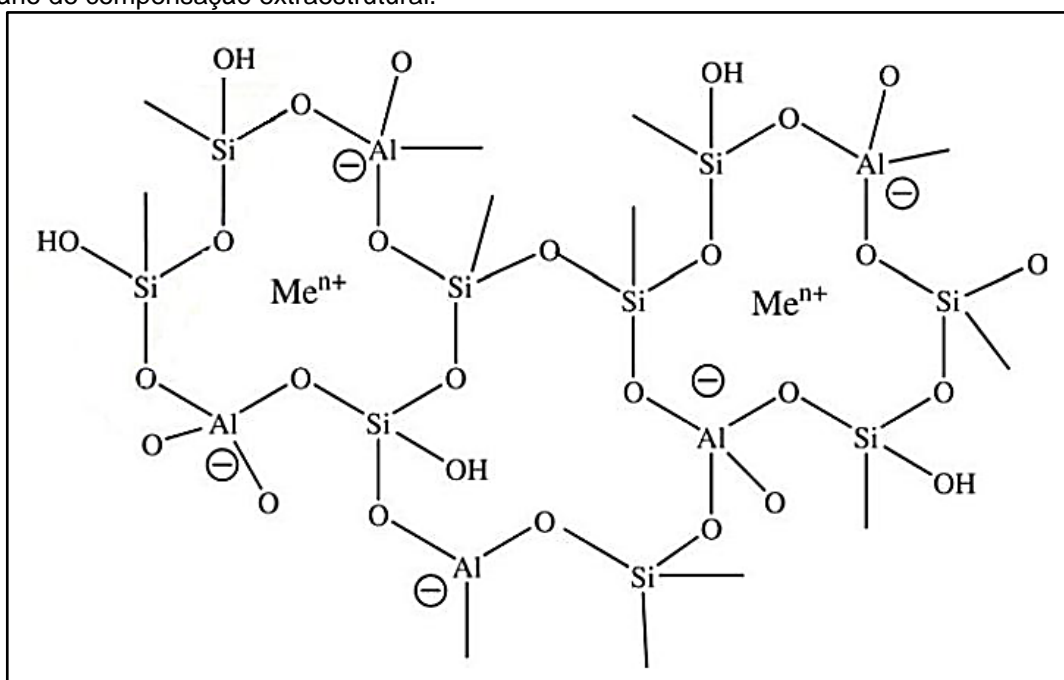
Em que  $x + y$  é o número total de tetraedros por cela unitária,  $n$  é a valência do cátion arbitrário  $Me$  e  $w$  é o número de moléculas de água.

Quando a compensação da carga negativa dos tetraedros de Al da zeólita é realizada por prótons, estes sólidos adquirem características ácidas devido a geração de sítios ácidos de Brønsted. O número destes sítios está intimamente



relacionado com a quantidade de átomos de alumínio na rede da zeólita. As propriedades ácidas das zeólita apresentam importância e aplicabilidade em processos de conversão de biomassa e em indústrias petroquímicas, por participarem de reações catalíticas que necessitam dessas propriedades (LI; LI; YU, 2017). A Figura 2.3 ilustra uma representação bidimensional com um cátion de compensação arbitrário ( $Me^{n+}$ ).

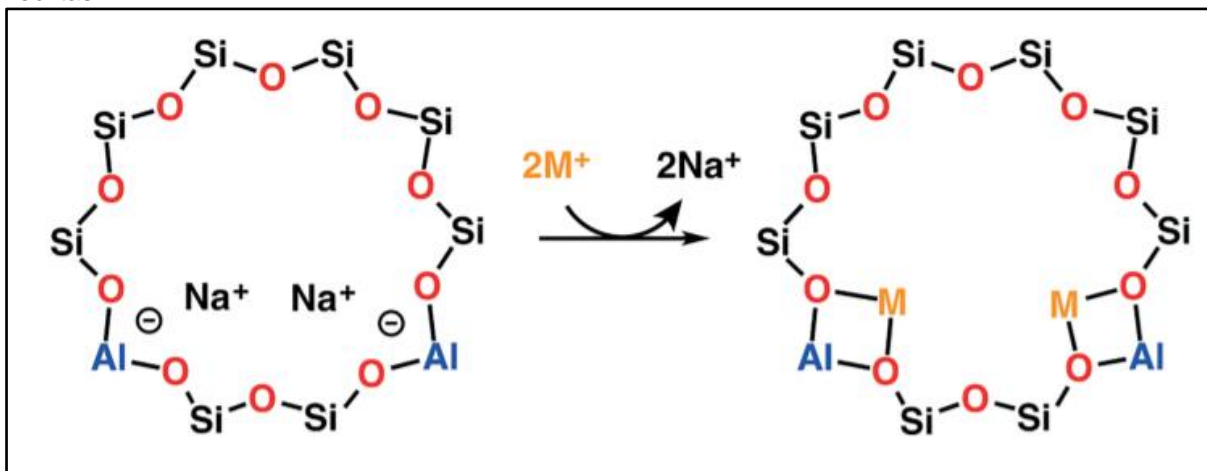
**Figura 2.3** - Representação bidimensional da estrutura da zeólita em que  $Me^{n+}$  representa um cátion arbitrário de compensação extraestrutural.



Fonte: MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, (2017).

Outra característica importante da zeólita está associada à mobilidade dos íons de compensação de carga. Esta propriedade permite a troca de cátions presente na zeólita com íons de uma solução circundante. Devido a esta capacidade, as zeólitas têm sido aplicadas no tratamento de água com a finalidade de removerem metais como  $Cu^{+2}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mo^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  e  $Ni^{+2}$  (MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, 2017). A Figura 2.4 ilustra um esquema de troca dos íons de sódio com um átomo arbitrário M.

**Figura 2.4** - Esquematização da ação de troca dos cátions de compensação de carga da estrutura de zeólitas.



Fonte: VILELLA; STUDDT, (2016).

Os sítios ácidos ( $H^+$ ) da zeólita podem ser substituídos por outros cátions como os metais de transição, fornecendo novas propriedades à zeólita tais como sítios ácidos de Lewis e sítios redox (DĚDEČEK; WICHTERLOVÁ, 1999; LI; PIDKO, 2019). A modificação de zeólitas com centros metálicos pode ser efetuada via troca iônica no estado líquido, troca iônica no estado sólido ou impregnação úmida incipiente, entre outros modos. Independente da estratégia empregada para inserir os metais na zeólita, os complexos tem que si difundirem através dos canais e cavidades, de forma a promover uma distribuição homogênea do metal de transição por toda a zeólita (SNYDER et al., 2018). Uma vez que a capacidade de troca dos íons em uma zeólita é determinada pelo teor de alumínio, o valor teórico máximo a ser alcançado pelo método da troca iônica utilizando um metal bivalente na zeólita deve ser igual a 0,5 ( $Me^{2+}/Al = 0,5$ ) (IWAMOTO et al., 1986; MARTINS et al., 2005).

A depender do tipo de modificação, novas propriedades podem ser fornecidas as zeólitas. Assim, estas modificações implicam em atividades catalíticas em várias reações, como por exemplo, na redução catalítica seletiva (RCS) de NO com  $NH_3$  sobre cobalto, ferro e/ou cobre trocado em zeólita mordenita, ZSM-5, erionita e ferrierita (QI; YANG, 2005; SULTANA et al., 2011; RESINI et al., 2003). Outro exemplo está no estudo para a produção de benzeno e hidrogênio a partir da conversão direta de metano sobre catalisadores heterogêneos de Mo/ZSM-5, preparados pelo método da impregnação úmida incipiente (ISMAGILOV; MATUS; TSIKOZA, 2008; KOSINOV et al., 2018). E por fim, a modificação de zeólita utilizando metais de transição faz com que o material possua os sítios redox necessários para

importantes processos de oxidação seletiva do metano (LI; PIDKO, 2019).

Dentre todas as zeólitas, aproximadamente 20 são utilizadas industrialmente. No entanto, dentre estas, cinco estruturas cristalinas se destacam, sendo elas: BEA, FAU, FER, MOR e MFI. Isto se dá devido as suas importâncias industriais para conversão de petroquímicos, como por exemplo, a produção de propileno, gasolina e produtos aromáticos (NARAYANAN et al., 2020).

#### 2.4. Zeólita ferrierita

A zeólita ferrierita (estrutura cristalina FER) apresenta parâmetros de célula  $a = 19,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,30 \text{ \AA}$  e  $c = 7,54 \text{ \AA}$ , caracterizando um sistema cristalino ortorrômbico (IZA, 2021b). Esta zeólita é classificada como poros médios e possui um sistema microporoso bidimensionais de canais que se interconectam. As aberturas dos poros são delimitadas por anéis de 10 membros ( $4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$ ) na direção [001] e anéis de 8 membros ( $3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$ ) na direção [010] (IZA, 2019). A sua composição pode ser descrita por  $[\text{Mg}^{2+}_2\text{Na}^+_2(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})]$ , com razão Si/Al igual ou maior que 5 (KATZER, 1989).

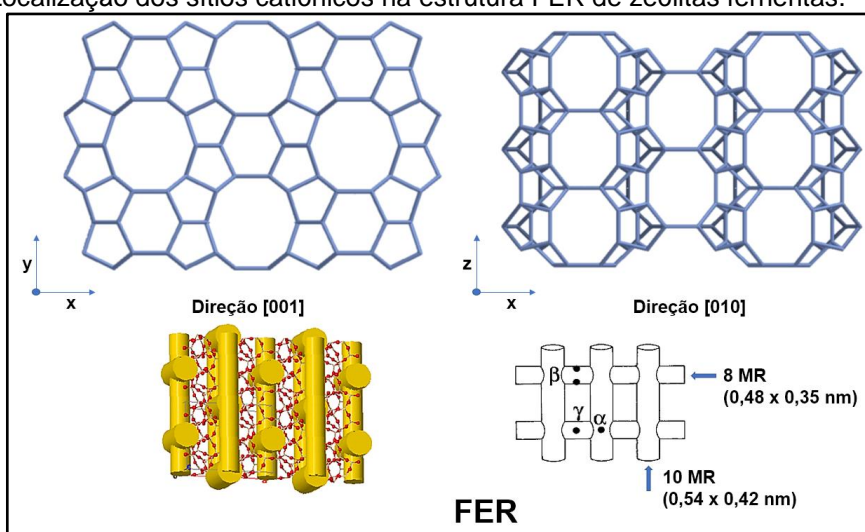
A zeólita ferrierita é uma das produzidas industrialmente em larga escala e que apresenta excelente propriedade catalítica, tal como na isomerização esquelétrica de n-alcanos, metanol para olefinas, desidratação de metanol ou etanol, entre outros (JÍŠA et al., 2009; NANBA et al., 2009; XU et al., 2020).

Em busca do abatimento de gases do efeito estufa e a oxidação seletiva, novos enfoques têm sido dados através da modificação de zeólitas ao inserir metais de transição (SMEETS et al., 2010b). Apesar disso, se o sítio catalítico depende do balanço de carga negativa gerado pelo tetraedro  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ , a posição, distribuição e acesso ao alumínio da estrutura da zeólita são determinantes para atividade catalítica (DEDECEK et al., 2011). Com isso, uma tentativa de esclarecer a localização dos cátions de compensação na ferrierita foi através do uso exclusivo de íons de cobalto  $[\text{Co}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , pois este átomo atua como sonda, agindo como compensador de carga na zeólita de tal modo que a sua coordenação implica na localização do sítio catiônico e de pares de alumínio próximos (sequência de  $\text{Al-O}-(\text{Si-O})_{1,2}\text{-Al}$ ) (DEDECEK et al., 2011; DĚDEČEK et al., 2002).

A coordenação dos íons de cobalto (Co) difere de acordo com a localização, e esta localização recebe a nomenclatura de sítio  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  (SOBALÍK et

al., 2000). O sítio  $\alpha$  está localizado no canal principal da ferrierita, em que o íon de cobalto está coordenado com quatro átomos de oxigênio. O sítio  $\beta$  corresponde ao anel deformado de seis membros do canal de oito membros e o íon de Co é coordenado por seis átomos de oxigênio. Por fim, o sítio catiônico  $\gamma$  está localizado no canal de anéis de oito membros. A Figura 2.5 ilustra a rede bidimensional da ferrierita e a localização dos sítios catiônicos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (WICHTELOVÁ; SOBALÍK; DĚDEČEK, 2003; FERREIRA et al., 2007).

**Figura 2.5** - Localização dos sítios catiônicos na estrutura FER de zeólitas ferrieritas.



Fonte: Adaptado de IZA (2019); SNYDER et al. (2018); WICHTELOVÁ; SOBALÍK; DĚDEČEK (2003).

## 2.5. Zeólitas incorporadas com espécies metálicas catiônicas aplicadas na reação de conversão de metano em metanol

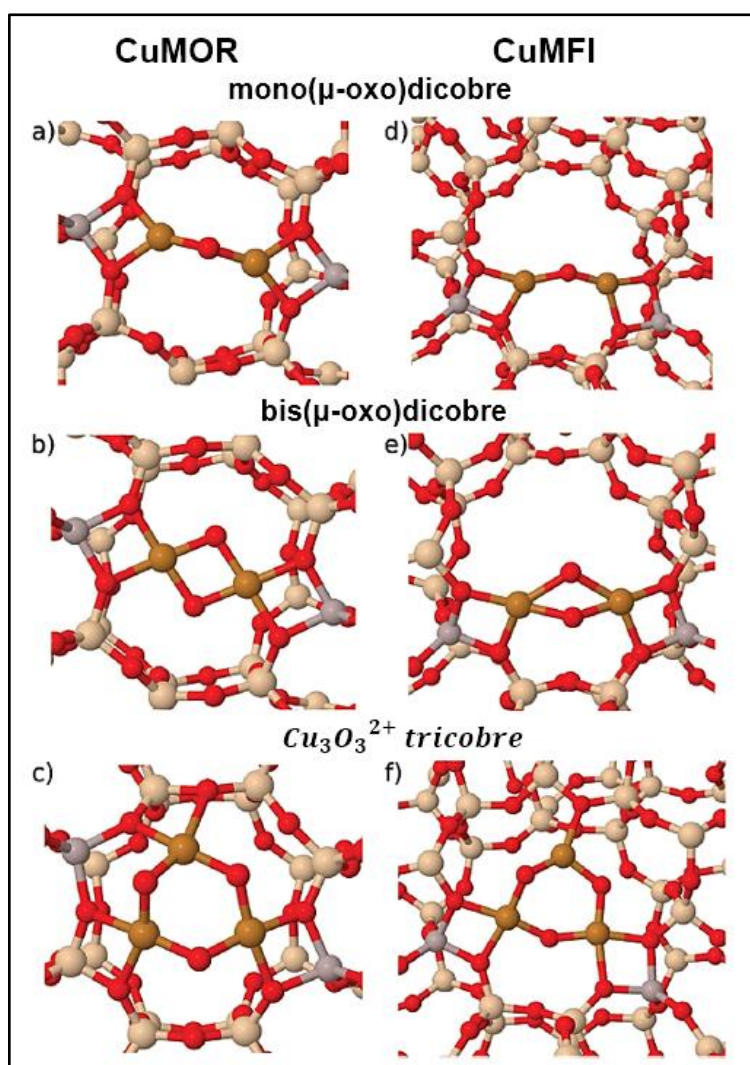
Pesquisas realizadas ao longo da última década apresentaram resultados interessantes da conversão de metano em metanol por uma rota oxidativa direta sobre zeólitas incorporadas com cátions de metais de transição oxidados (MAHYUDDIN; SHIOTA; YOSHIZAWA, 2019; PARK; PARK; AHN, 2019). Entretanto, a estratégia adotada requer múltiplas etapas, justamente para evitar a consecutiva oxidação do metanol. Normalmente, as etapas são (SUN; LIU; CHEN, 2019):

- ativação do catalisador sob atmosfera oxidante;
- reação com metano;
- extração dos produtos adsorvidos.

Espécies metálicas como ferro, cobre e cobalto trocadas ionicamente ou

impregnadas em zeólitas ZSM-5, mordenita, ferrierita, beta, Y, EMT e os óxidos de alumina e sílica têm mostrado resultados promissores na oxidação parcial de metano em metanol (WULFERS et al., 2015). Porém, para que este material garanta maior atividade catalítica na reação de oxidação parcial do metano, é necessário realizar sua ativação sob atmosfera oxidante, para que assim decorra a formação de maior número de complexos de cátions oxidados. A etapa de ativação do catalisador é realizada a temperaturas entre 350 °C e 550 °C sob vazão de um gás oxidante, N<sub>2</sub>O ou O<sub>2</sub>, para a formação das espécies ativas. A Figura 2.6 ilustra os arranjos dos complexos de cátions de cobre oxidados formados no interior das zeólitas de estrutura MOR e MFI.

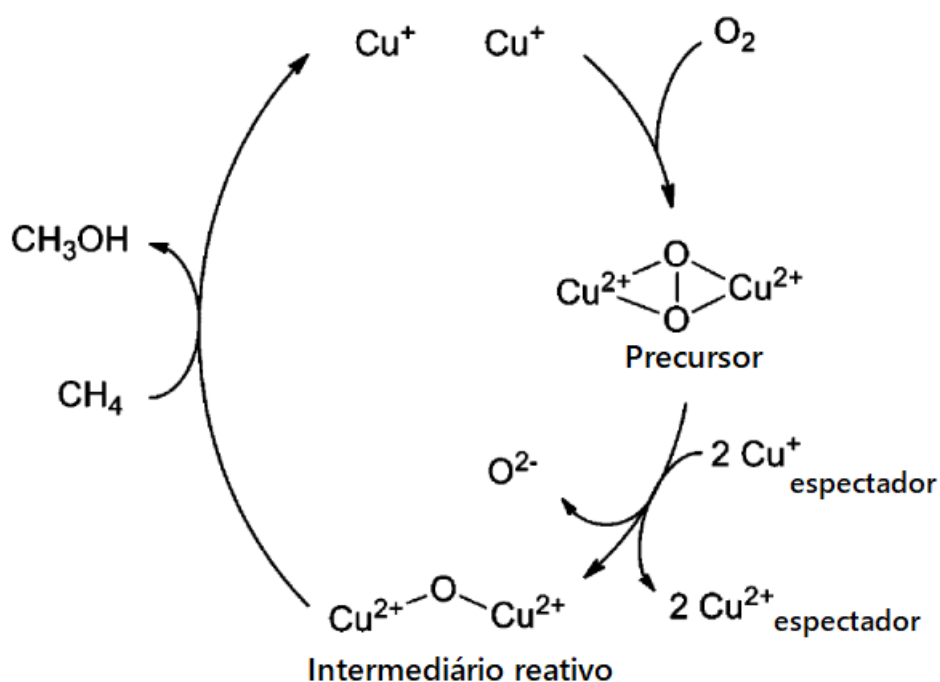
**Figura 2.6** - Complexos de cátions de cobre oxidados distribuídos nas zeólitas de estrutura MOR e MFI, em que os átomos de cobre são caracterizados pelas esferas laranjas, os átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas, os átomos de silício são as esferas bege e os átomos de alumínio as esferas cinzas.



Fonte: Adaptado de Palagin et al. (2017).

O método de modificação da zeólita com cobre mais empregado é o método da troca iônica. Após a modificação da zeólita, quando o material é submetido ao aquecimento sob atmosfera de gás inerte ocorre a interação de espécies vizinhas de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})]^+$  presentes nos canais e cavidades da zeólita. Desse modo, isto ocasiona a auto redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  e a eliminação de água (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2018a). As espécies  $\text{Cu}^+$  formadas são capazes de romperem a ligação oxigênio-oxigênio através da doação de elétrons durante a etapa de ativação do material cobre trocado (Cu-trocado) em zeólita. Com isso, as espécies reativas são formadas, bem como outros sítios contendo espécies espectadores de  $\text{Cu}^{2+}$  e a presença de átomos de oxigênio “móvel” estabilizado pela zeólita (SMEETS et al., 2010a; SNYDER et al., 2018). A Figura 2.7 ilustra este processo de formação dos centros ativos de cobre durante etapa de ativação.

**Figura 2.7** – Mecanismo proposto de geração de espécies ativas de cátions de cobre oxidados incorporados em zeólitas.



Fonte: Adaptado de Smeets et al. (2010a).

De acordo com o estudo reportado por Woertink et al. (2009), a atividade catalítica de Cu-trocado em zeólita ZSM-5 (denominado Cu-MFI) se deve a presença da espécie ativa mono( $\mu$ -oxo) dicobre, situado no anel de 10 membros. Já para a Cu-MOR, Grundner et al. (2015) realizaram um estudo de espectroscopia de absorção de

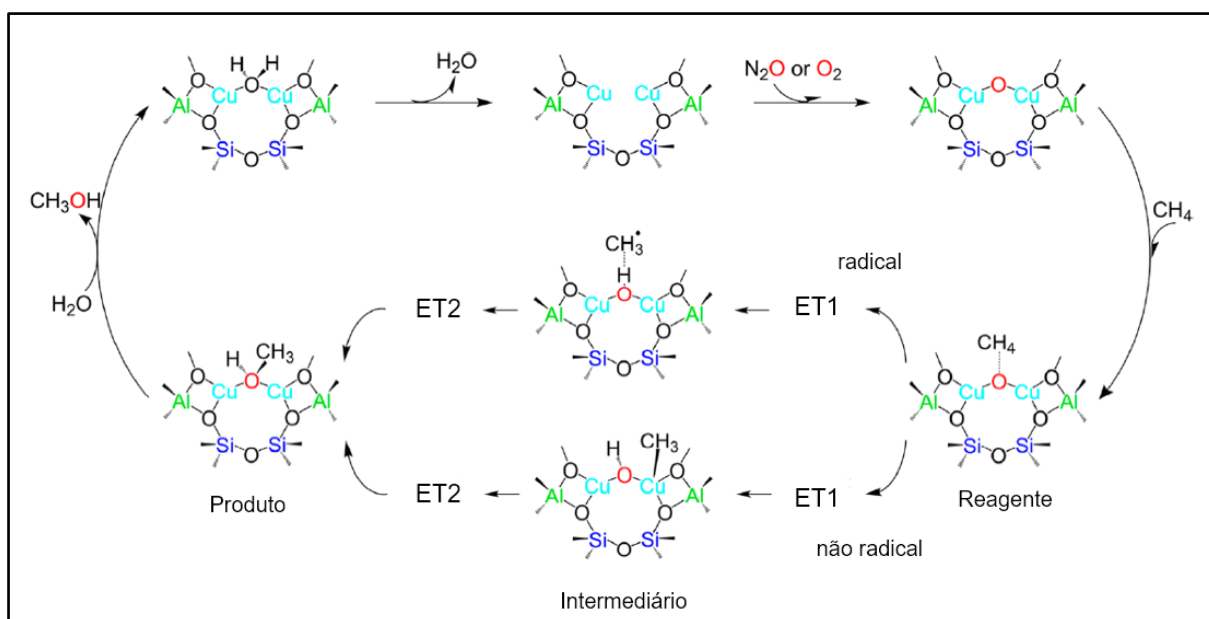
raios-X (XAS) *in situ*, DFT e espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) *in situ* e propuseram que a espécie ativa era formada por *clusters* tri-nucleares de cátions de cobre oxidados ( $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ ). Ainda, de acordo com os autores estas espécies estão localizadas nos anéis de 8 membros da zeólita mordenita. Neste estudo, a atividade catalítica foi renovada a cada subsequente ativação e o procedimento completo foi repetido por 8 vezes, sendo efetuada ativação da zeólita sob vazão de  $\text{O}_2$  puro ( $16 \text{ mL min}^{-1}$ ) a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h e reação com metano ( $90\% \text{CH}_4$  em He,  $16 \text{ mL min}^{-1}$ ) durante 30 min a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Entre as etapas de ativação (I) e de reação (II), é utilizado um gás inerte para remoção da atmosfera oxidante, seja durante resfriamento do sistema da temperatura de ativação até a temperatura de reação ou após o catalisador ter sido resfriado até a temperatura reacional em atmosfera oxidante. Durante a etapa reacional, Mahyuddin et al. (2018) propuseram dois possíveis mecanismos reacionais de acordo com simulações computacionais e análises de DFT. Em um primeiro mecanismo proposto, no primeiro estado de transição (ET1) radicalar ocorre a abstração de um átomo de hidrogênio do metano e a formação de um radical metil. Na etapa subsequente, constituída por um segundo estado de transição (ET2), ocorre a formação do metanol.

No outro mecanismo proposto, no ET1 não há formação de radicais livres. Após o rompimento da ligação C-H do metano, um átomo de hidrogênio é adsorvido pelo complexo cobre-oxigênio e forma um intermediário hidroxo, enquanto o intermediário metil interage quimicamente com o cobre. Em seguida, ocorre a união de OH- $\text{CH}_3$  em um ET2, o que leva a formação de metanol. Por fim, independente do mecanismo, o metanol formado fica adsorvido no catalisador e requer uma etapa de extração, podendo ser *offline* ou *online*. A Figura 2.8 ilustra esses dois possíveis mecanismos referente ao ciclo catalítico de conversão de metano em metanol.



**Figura 2.8** - Mecanismo reacional de oxidação parcial do metano em metanol sobre cátions de cobre oxidados em zeólita baseado em estudos de DFT.



ET = estado de transição

Fonte: Adaptado de MAHYUDDIN *et al.* (2018).

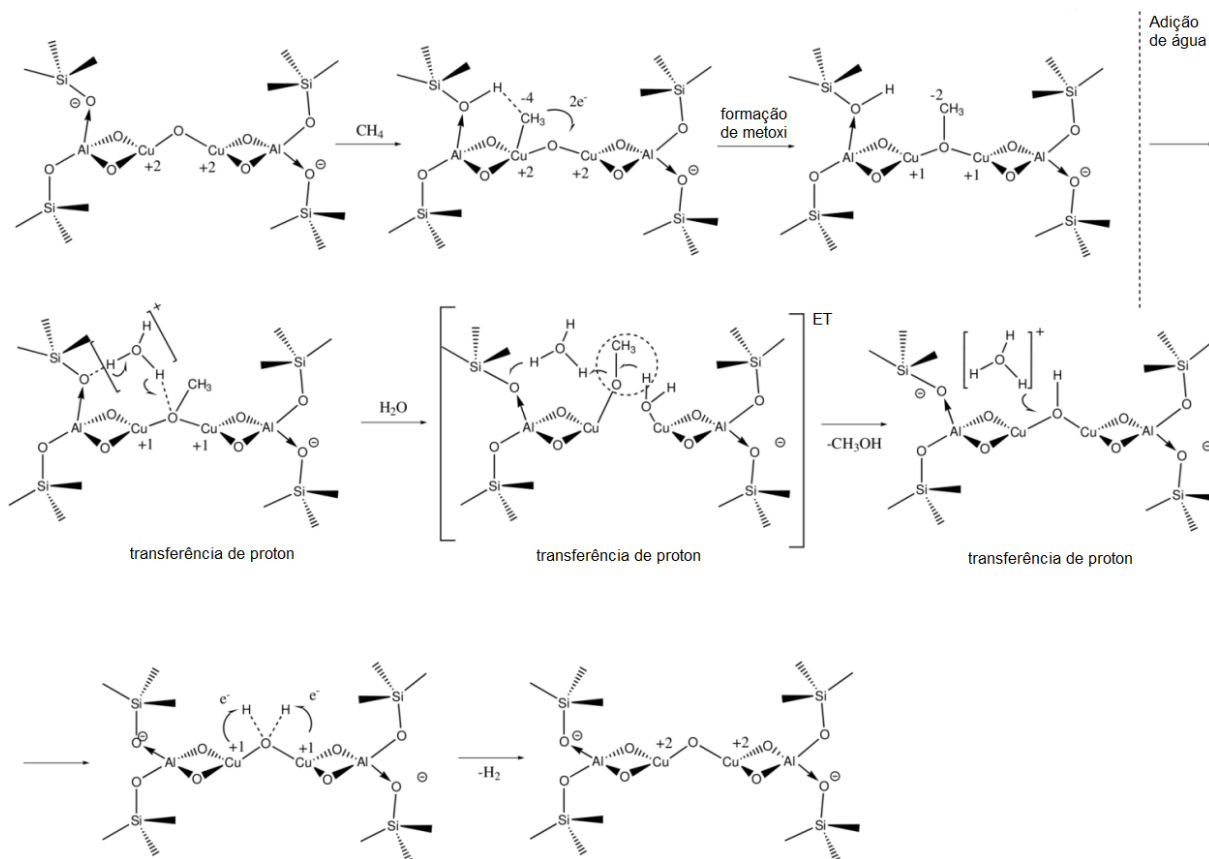
O método de extração do metanol pode impactar nas propriedades reacionais. Com isso, para Sushkevich *et al.* (2017) as moléculas de água utilizadas tem papel duplo no ciclo catalítico, atuando como provedor da energia necessária para dessorção de metanol e fornecer um átomo de oxigênio para reoxidação dos centros ativos. Com isso, o uso de água, ao invés de oxigênio como agente oxidante, pode contribuir para desenvolvimento de um processo contínuo industrial de conversão de metano em metanol (DINH *et al.*, 2019; SUSHKEVICH *et al.*, 2017).

Assim, o mecanismo reacional proposto por Sushkevich *et al.* (2017) tem início no oxigênio reativo presente na espécie mono( $\mu$ -oxo) dicobre formado nos poros da zeólita (zeólita mordenita utilizada no estudo) após ativação em alta temperatura sob vazão de oxigênio puro. O oxigênio presente nas espécies ativas é capaz de reagir com o  $CH_4$ , formando um fragmento metila  $[(CH_3)^{\cdot}]$ , o qual que interage com um átomo de cobre, e a estrutura da zeólita realiza a abstração do próton  $H^+$ , resultando na formação de um novo sítio ácido de Brønsted. Em seguida ao rompimento da ligação C-H, a espécie metoxi é formada e os dois átomos de cobre são reduzidos para  $Cu^+$ . A adição de excesso de moléculas de água promove a estabilidade dos intermediários, a extração do metanol adsorvido e dos estados de transição. Além da reoxidação dos sítios de cobre, também há formação de  $H_2$  (SUSHKEVICH *et al.*,



2017). O mecanismo reacional descrito pode ser conferido na Figura 2.9.

**Figura 2.9** – Mecanismo reacional proposto de acordo análises de espectroscopia no infravermelho *in situ*, modelos termodinâmicos e estudos de DFT.



Fonte: Adaptado de Sushkevich et al. (2017).

O método de extração *offline* do metanol é feito através da mistura da zeólita, após reação, com um solvente apropriado, sendo esta mistura mantida por um determinado período de tempo em contato sobre agitação. De acordo com Groothaert et al. (2005), o teor máximo de metanol extraído de uma zeólita Cu-ZSM-5 (Si/Al=12) foi de aproximadamente  $7 \mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  após 15 h de agitação. Os autores utilizaram para extração *offline* uma mistura de 1,5 mL de água deionizada com 1,5 mL de acetonitrila, nas condições de temperatura e pressão ambiente. A quantificação de metanol foi efetuada por cromatografia em fase gasosa em um equipamento Agilent 6850 GC com um detector por ionização de chama (FID) utilizando uma curva de calibração de concentração de metanol.

No caso da extração *online*, após etapa reacional e em temperatura acima de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , é alimentado no sistema uma mistura de vapor de água com um gás inerte (ALAYON et al., 2012b). A quantidade de metanol desorvida do catalisador pela

metodologia *online* pode ser de 2 a 6 vezes maior quando comparado à extração *offline*, utilizando água desionizada no estado líquido como solvente (WULFERS et al., 2015). No Quadro 2.2 está apresentada uma visão geral da performance de metais trocados em diferentes estruturas de zeólitas e zeotipos.

**Quadro 2.2** - Catalisadores testados na reação de conversão de metano a metanol e informações referentes aos gases de ativação, temperatura de reação, solvente de extração e produção de metanol, utilizados durante o procedimento experimental (continua).

Catalisador	Oxidante	Temperatura de reação (°C)	Processo	Percentual mássico metal	Produção de metanol ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Referência
<b>Fe-ZSM-5</b>	N <sub>2</sub> O	Ambiente	Etapas	0,30% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	(SOBOLEV et al., 1995)
	N <sub>2</sub> O	160	Etapas	2% Fe	160,0	(STAROKON et al., 2013)
	N <sub>2</sub> O	25	Etapas	2% Fe	23,0	(STAROKON et al., 2011)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	Contínuo aquoso	2,5% Fe	22,3	(HAMMOND et al., 2012)
<b>Fe-CHA</b>	N <sub>2</sub> O	Ambiente	Etapas	0,22% Fe	26,8	(BOLS et al., 2018)
<b>Cu-Fe/ZSM-5</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	Contínuo aquoso	2,5% Fe	188,8	(HAMMOND et al., 2012)
<b>Cu-ZSM-5</b>	N <sub>2</sub> O ou O <sub>2</sub>	175	Etapas	~4,1% Cu	8,2	(GROOTHAERT et al., 2005)
	N <sub>2</sub> O ou O <sub>2</sub>	Ambiente	Etapas	~4,1% Cu	0,81	(GROOTHAERT et al., 2005)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	Contínuo aquoso	0,014% Cu	65,3	(HAMMOND et al., 2012)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas	0,34 <sup>a</sup>	16,0	(WULFERS et al., 2015)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas	4,0% Cu	9,0	(PARK et al., 2017)
	NO	150	Etapas isotérmicas	1,88% Cu	0,6	(SHEPPARD et al., 2014)
	O <sub>2</sub>	210	Contínuo	0,37 <sup>a</sup>	1,81 (1 h)	(NARSIMHAN et al., 2016)
<b>Cu-MOR</b>	N <sub>2</sub> O ou O <sub>2</sub>	175	Etapas	~4,2% Cu	11,3	(GROOTHAERT et al., 2005)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas	0,34% Cu	31,0	(WULFERS et al., 2015)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas	4,1% Cu	31,2	(PARK et al., 2017)

**Quadro 2.2** - Catalisadores testados na reação de conversão de metano a metanol e informações referente aos gases de ativação, temperatura de reação, solvente de extração e produção de metanol, utilizados durante o procedimento experimental.

Catalisador	Oxidante	Temperatura de reação (°C)	Processo	Percentual mássico metal	Produção de metanol ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Referência
<b>Cu-MOR</b>	O <sub>2</sub>	150	Etapas	0,4 <sup>a</sup>	67,0	(KIM et al., 2017)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas	2,9% Cu	135,0	(GRUNDNER et al., 2015)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas	2,33% Cu	170,0	(PAPPAS et al., 2018)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas	4,18% Cu	118,5	(SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2018b)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas isotérmicas	4,7% Cu	56,2 (37 bar CH <sub>4</sub> )	(TOMKINS et al., 2016)
	N <sub>2</sub> O	150	Etapas	0,4 <sup>a</sup>	97,0	(KIM et al., 2017)
	H <sub>2</sub> O	200	Etapas	---	0,04 mol CH <sub>3</sub> OH/molCu	(SUSHKEVICH et al., 2017)
<b>Cu-SSZ-13</b>	O <sub>2</sub>	200	Etapas	0,35 <sup>a</sup>	31,0	(WULFERS et al., 2015)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas	4,5% Cu	30,0	(PARK et al., 2017)
	O <sub>2</sub>	200	Etapas	0,49 <sup>a</sup>	107	(PAPPAS et al., 2017)
	N <sub>2</sub> O	260	Contínuo	1,78% Cu	19 (1 h)	(IPEK; LOBO, 2016)
<b>Cu-SSZ-16</b>	O <sub>2</sub>	200	Etapas	0,34 <sup>a</sup>	39,0	(WULFERS et al., 2015)
<b>Cu-SSZ-39</b>	O <sub>2</sub>	200	Etapas	0,26 <sup>a</sup>	36,0	(WULFERS et al., 2015)
<b>Cu-Omega</b>	O <sub>2</sub>	200	Etapas	5,9% Cu	86,1	(PARK et al., 2017)
<b>Cu-FER</b>	O <sub>2</sub>	200	Etapas	1,86% Cu	89,0	(PAPPAS et al., 2019a)
<b>Co-ZSM-5</b>	O <sub>2</sub>	150	Etapas	1,7-2,7% Co	0,3-0,4	(BEZNIS; WECKHUYSEN; BITTER, 2010)
<b>Ni-ZSM-5</b>	O <sub>2</sub>	175	Etapas	5% Ni	5,1	(SHAN et al., 2014)

a = razão Cu/Al

Fonte: Adaptado de Mahyuddin; Shiota; Yoshizawa (2019).

Conforme as informações apresentadas no Quadro 2.2, metais trocados

em MOR, MFI, CHA e FER são ativas em temperaturas reacionais inferiores a 260 °C. Segundo Mahyuddin et al. (2017), estudos de DFT realizados sobre as zeólitas de estrutura AEI, CHA, AFX e MFI indicam que o ângulo e a estabilidade das ligações dos complexos de cátions oxidados formados no interior das zeólitas são fatores importantes para a reação de conversão direta de metano a metanol. Com isso, a estabilidade energética das estruturas formadas após ativação tem relação com a quantidade de membros nos anéis da zeólita e dimensão dos poros (MAHYUDDIN et al., 2017).

Continuando no Quadro 2.2, os materiais preparados com centros de ferro como metal ativo na catalise reacional dependem de fortes agentes oxidantes como o  $N_2O$  ou  $H_2O_2$ , uma vez que os resultados utilizando oxigênio puro durante etapa de ativação não apresentaram produção de metanol (PARK; PARK; AHN, 2019; RAVI et al., 2019). Por outro lado, os materiais preparados com cobre como espécie ativa, podem ser ativados com  $N_2O$ ,  $H_2O$  e  $O_2$ , o que traz benefícios de um ponto de vista econômico. Outros metais menos estudados como o cobalto e níquel trocados em zeólitas, também foram testados e apresentaram atividade catalítica quando ativados em atmosfera de  $O_2$ . Contudo, a produção de metanol foi menor do que os materiais de Cu-trocado em zeólitas.

Tomkins et al. (2016) apresentaram resultados de produção de metanol em condições reacionais entre temperaturas de 150 °C e 300 °C e em pressões que podem variar de 0,05 a 36 bar. Com isso, os autores reportaram que a melhor condição reacional encontrada sobre Cu-MOR, dentro do procedimento experimental adotado por eles, foi quando efetuaram a ativação em 450 °C a 1 bar e sob vazão de oxigênio puro e, em seguida, efetuado procedimento reacional de 200 °C e 36 bar de pressão. A metodologia de extração foi *offline* e o ciclo catalítico resultou na produção de  $103,3 \mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ .

Narsimhan et al. (2016) apresentaram dados de conversão de metano em metanol, utilizando catalisadores de Cu-trocado em zeólita, (estruturas MFI, BEA, MOR, FER, FAU e CHA), após ativação em atmosfera de  $O_2$  puro durante 5 h a 550 °C. O teste catalítico foi efetuado sob alimentação contínua e simultânea de  $CH_4$  (98,1 kPa),  $H_2O$  (3,2 kPa) e  $O_2$  (0,0025 kPa), a uma temperatura de 210 °C. Neste estudo, os autores sugerem que os sítios catalíticos são sensíveis à estrutura da zeólita, e obtiveram resultado de seletividade ao metanol de aproximadamente 70% e conversão de metano de 0,0014% quando utilizado o catalisador Cu,Na-ZSM-5

(Si/Al = 11,5 e Cu/Al = 0,37). As zeólitas modificadas ativas na reação foram os preparados pelo método da TI, visto que, as amostras preparadas pelo método da impregnação úmida incipiente, não apresentaram conversão de metano em metanol quando submetidos as mesmas condições reacionais (NARSIMHAN et al., 2016). De acordo com os resultados presentes na literatura, apenas os materiais preparados com metais de transição pelo método da troca iônica têm apresentado atividade catalítica.

De acordo com Sanchez-Sanchez e Lercher (2018), as zeólitas de poros pequenos e médios (MOR, CHA, MFI e FER), quando trocadas com cobre, apresentaram maior atividade catalítica do que as zeólitas de poros grandes (FAU, EMT, \*BEA). Porém, Sushkevich e Van bokhoven (2019) reportaram dados otimizados de reação de conversão de metano em metanol em Cu-FAU (poros grandes), em que reportaram a produção de  $360 \mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  ao realizarem o procedimento isotérmico de ativação (1 h, oxigênio puro) e reacional (1 h, metano puro e 15 bar) a 360 °C. Este resultado de condições de temperatura e pressão otimizadas reforça a necessidade de melhor avaliação de outras estruturas de zeólita, além da mais empregadas como as estruturas MOR e MFI.

Como pôde ser observado no Quadro 2.2, o metal de transição utilizado, o tipo de oxidante, concentração dos gases, a temperatura reacional, o procedimento experimental efetuado em etapas ou contínuo, além do tempo empregado em cada etapa, seja na oxidação, reação e extração, tem influência na produção de metanol. Desse modo, otimizar os parâmetros anteriormente mencionados, além de investigar as espécies ativas pode tornar os sistemas catalíticos eficientes para converter metano em metanol (RAVI et al., 2019).

No entanto, as diferentes estruturas de zeólita podem apresentar diferentes espécies de complexos metálicos como sítios ativos. Desse modo, identificá-los com precisão têm sido um desafio. Em vista destes desafios, técnicas de caracterização como espectroscopia no ultravioleta-visível *in situ*, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ* e espectroscopia Raman têm sido aplicados em busca de obter maiores informações das zeólitas durante os testes catalíticos.

### 2.5.1. Investigação das espécies catiônicas [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] em zeólitas pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel aplicada *in situ*

Desde a publicação de Groothaert et al. (2005) de Cu-trocado em zeólitas aplicado na reação de conversão de metano em metanol, tem-se observado em diversos trabalhos o interesse na investigação dos sítios ativos com auxílio da técnica UV-Vis *in situ*. Desse modo, informações no Apêndice A apresenta dados sobre as espécies de cátions oxidados de cobre formados em diferentes estruturas de zeólitas associados as bandas de absorção reportados na bibliografia.

Groothaert et al. (2005) evidenciaram que ao utilizar a técnica de caracterização UV-Vis *in situ* no material Cu-ZSM-5 durante a conversão de metano a metanol, a intensidade da banda em 22.700 cm<sup>-1</sup> foi diminuindo ao longo do tempo de contato com metano. Dessa maneira, os autores atribuíram esta banda aos sítios ativos de Cu-ZSM-5 e propuseram que estes sítios poderiam ser complexos bis(μ-oxo)dicobre(II). Posteriormente, Woertink et al. (2009) aplicaram um estudo de DFT, juntamente com espectroscopia Raman, e associaram a espécie mono(μ-oxo)dicobre ([Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>) à atividade catalítica da zeólita Cu-ZSM-5. Smeets et al. (2010) verificaram que a banda 29.000 cm<sup>-1</sup> estaria associada a formação de um intermediário μ(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>) peroxo dicobre, sendo esta espécie um precursor da espécie ativa [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>.

Smeets, Groothaert e Schoonheydt (2005) estudaram Cu-trocado em zeólitas com estrutura MFI, MOR, FER, EMT, BEA e FAU e identificaram que a banda em 22.200 cm<sup>-1</sup> desapareceu após a interação do material ativado com metano apenas nas zeólita ZSM-5 e mordenita. Com isso, os autores concluíram que apenas estas zeólitas eram capazes de estabilizar a espécie ativa bis(μ-oxo)dicobre.

Por sua vez, Grundner et al. (2015) constataram posteriormente para Cu-MOR que a banda localizada em 22.700 cm<sup>-1</sup>, associada ao mesmo sítio ativo da zeólita Cu-ZSM-5, não foi observada. Entretanto, estes autores observaram que a banda centrada em 31.000 cm<sup>-1</sup> desaparecia após permanecer em contato com metano entre 20 min a 30 min. Desse modo, juntamente com outras técnicas de caracterização e análises de DFT os autores atribuíram a presença de trímeros de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> como espécie ativa.

Kim et al. (2017) avaliaram a influência de gases oxidantes, como o oxigênio e óxido nitroso, ou um gás inerte (N<sub>2</sub>) na ativação em 450 °C de Cu-trocado em zeólita mordenita (Cu-MOR). Os autores observaram que utilizando o gás inerte

ocorria a formação de sítios inativos de  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ , espécies de  $\text{Cu}^+$  e espécies de  $\text{Cu}^{2+}$  balanceadas. Por outro lado, as amostras de Cu-MOR quando ativadas sob vazão de  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$  apresentaram bandas entre  $30.000$  e  $40.000 \text{ cm}^{-1}$  (KIM et al., 2017). Esta região têm sido reportada a presença de oligômeros constituídos por dois ou mais átomos de cobre oxidados (GRUNDNER et al., 2015; SOBUŠ et al., 2019; SUSHKEVICH et al., 2020).

Como mencionando anteriormente, Smeets, Groothaert e Schoonheydt (2005) também estudaram Cu-FER e Cu-BEA, sendo que estes materiais apresentaram atividade catalítica na reação. Porém, quando analisadas por UV Vis *in situ* não foi identificada a banda de absorção associada a espécie bis( $\mu$ -oxo)dicobre(II). Recentemente, Sushkevich et al. (2020) reportaram que a zeólita de estrutura BEA é capaz de estabilizar clusters de cobre oxidados, sendo esta informação constatada ao aplicarem a técnica de espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X prolongada (EXAFS). Contudo não apresentaram informações sobre as bandas de absorção na região do ultravioleta-visível.

### **2.5.2. A espectroscopia Raman na exploração de espécies catiônicas $[\text{Cu}_x\text{O}_y]$ em zeólitas**

A espectroscopia Raman pode ser uma interessante aliada para exploração das espécies de complexos de cátions oxidados de cobre pois fornece resultados referentes às estruturas formadas. O Apêndice B apresenta as espécies de oxocátions de cobre, suas respectivas representações esquemáticas e a banda de deslocamento Raman. Esta técnica juntamente com a espectroscopia de UV-Vis *in situ* e estudos como DFT, tem possibilitado a criação de teorias sobre a localização dos sítios ativos nos anéis das zeólita, além de uma possível coordenação desses sítios.

Entretanto, a aplicação dessa técnica em zeólita pode ser um desafio, devido ao efeito de fluorescência causado pela fonte monocromática. Sendo assim, para evitar a fluorescência, deve-se buscar fontes de luz com comprimentos de onda mais próximos aos do ultravioleta (STAIR, 2007).

Vanelderen et al. (2015) apresentaram resultados de espectroscopia Raman sobre Cu-MOR e Cu-ZSM-5 com feixes monocromáticos de laser em diferentes comprimentos de onda. Os espectros exibiram melhor qualidade quando analisados com o feixe de  $458 \text{ nm}$ . Neste estudo, os autores sugerem a estabilização

de geometria de espécie  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  em zeólita de estrutura MFI e MOR.

Já para Cu-SSZ-13, Ipek et al. (2017) apresentou espectros de vibração Raman utilizando feixe de 532 nm e os autores constataram diferença entre os espectros das amostras na forma hidratada, após ativação em atmosfera de oxigênio e após ativação em atmosfera de He. A intensidade das bandas geradas também estava em acordo com a quantidade de metanol produzido, conforme prévia ativação. Assim, os autores atribuíram a maior formação de espécies ativas quando o catalisador foi ativado em atmosfera oxidante, em que as possíveis espécies ativas são trans- $\mu$ -1,2-peroxo dicobre (II) e mono( $\mu$ -oxo) dicobre(II).

Por fim, vale salientar que dentre os trabalhos apresentados na literatura que empregaram os catalisadores Cu-FER na reação de conversão de metano a metanol, não consta um estudo aprofundado contendo informações de espectroscopia Raman.

### **2.5.3. Espectroscopia na região do infravermelho utilizando moléculas sonda e análise durante a reação com $\text{CH}_4$ aplicada *in situ***

Outra técnica de caracterização robusta e amplamente aplicada no estudo de zeólita é a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (da sigla em inglês FTIR). Nesta técnica, é possível realizar monitoramento de intermediários químicos, espécies presentes na superfície, acidez e resultados indiretos, como os estados de oxidação e coordenação dos locais do metal utilizando moléculas sondas.

No caso de uso de molécula sonda, é importante garantir que a molécula possua diâmetro cinético adequado para adentrar aos poros da zeólita. No caso do cobre trocado em zeólita, as moléculas-sonda mais utilizadas são o monóxido de carbono (CO) e o monóxido de nitrogênio (NO).

As moléculas de CO têm sido aplicadas para averiguar a presença de cátions  $\text{Cu}^+$  carregadas nas zeólita. Quando ocorre a adsorção de CO, podem ser formadas espécies mono, di e tri-carbonilas. A formação destas espécies depende da temperatura em que a análise está sendo realizada e do sítio catiônico.

Referente a aplicação de NO como molécula sonda, é possível inferir sobre a presença de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+$ . Porém, no caso do NO, deve-se garantir que a dosagem seja efetuada na temperatura do nitrogênio líquido, para que assim gere espécies



estáveis com os cátions de cobre (NEWTON et al., 2020).

Uma outra abordagem apresentada por Sushkevich, Verel e Van Bokhoven (2020), foi o estudo de conversão de metano em metanol empregando a técnica de espectroscopia no infravermelho *in situ* em catalisadores Cu-MOR durante etapa reacional. Assim, os autores foram capazes de apresentar resultados de espécies intermediárias formadas. Entre temperaturas experimentais de 175 °C e 300 °C, os autores identificaram bandas associadas a formação de metanol molecular, espécies metoxi, além de dimetil éter. Os resultados coletados entre 300 °C e 375 °C indicaram a oxidação das espécies metoxi, dimetil éter e metanol em monóxido de carbono. A Tabela C.1 localizada no Apêndice C contém informações sobre as bandas vibracionais.

Já no trabalho realizado por Wang et al. (2017b), os autores avaliaram a dessorção de metanol sobre Cu-ZSM-5 utilizando a espectroscopia no infravermelho *in situ* e simulações de DFT efetuadas no software VASP. Os resultados obtidos indicaram possíveis bandas atribuída a formação de grupo metoxi em monômeros e dímeros de cobre. Em contrapartida, a presença desses intermediários na reação torna-se indispensáveis pois previnem a oxidação desse grupo metoxi em outras moléculas não almeçadas. Em virtude da alta estabilidade ocasionada pelo grupo intermediário metoxi que esta reação de conversão de metano em metanol é efetuada em etapas sequentes de ativação, reação e processo de extração (WANG et al., 2017b). As informações das bandas vibracionais dos intermediários metoxi também podem ser verificadas no Apêndice C, porém na Tabela C.2.

## **2.6. Seleção da zeólita a ser estudada na reação de conversão de metano em metanol**

Trabalhos recentes reportaram alta atividade catalítica de Cu-SSZ-13 e Cu-FER, como foi mostrado no Quadro 2.2. Segundo Ipek et al. (2017), há o envolvimento catalítico de espécies  $[Cu_2O_2]^{2+}$  e  $[Cu_2O]^{2+}$  em Cu-SSZ-13 na reação de metano a metanol, baseado em resultados coletados por espectroscopia Raman, espectroscopia no ultravioleta visível e difração de raios-X com luz síncrotron. Não somente, Cu-SSZ-13 apresentou boa eficiência na redução catalítica seletiva (RCS) de  $NO_x$  e conforme reportado por Oord et al. (2018), é possível que haja uma relação entre os sítios ativos de cobre que participam da decomposição de  $NO_x$ , com os sítios

ativos da reação de conversão direta de metano a metanol (BEALE et al., 2015; DEKA et al., 2013).

Semelhante à estrutura CHA, metais trocados em zeólita ferrierita também foram investigados na reação de RCS de NO<sub>x</sub> e foram obtidos bons resultados de conversão e resistência à formação de coque (NANBA et al., 2009; ĆWIKLA-BUNDYRA, 2013; FERREIRA et al., 2007; JÍŠA et al., 2009; ATTFIELD; WEIGEL; CHEETHAM, 1997). Além disso, apenas alguns trabalhos apresentaram estudos na reação de metano a metanol sobre Cu-trocado em ferrierita (Cu-FER) e a natureza do sítio ativo ainda é desconhecida (SMEETS; GROOHTHAERT; SCHOONHEYDT, 2005; NARSIMHAN et al., 2016; PARK et al., 2017; PAPPAS et al., 2019).

Recentemente Pappas et al. (2019a) divulgaram uma produção acima de 89  $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  sobre catalisadores de Cu-FER, em que o catalisador apresentava um percentual mássico de 1,86% (m/m) de Cu e razão de Cu/Al igual a 0,20. Os autores atribuem esses resultados devido aos longos períodos de ativação do catalisador (480 min) e de reação com o metano (360 min). Para os resultados de produção de 96  $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  obtidos sobre Cu-FER por Pappas et al. (2019b), os autores sugeriram que o material seja comparável à atividade catalítica da Cu-MOR. Newton et al. (2020) apresentou dados de que o cobre em zeólita ferrierita foi mais eficiente na reação de conversão de metano em metanol do que cobre em outras estruturas como MFI e CHA.

Conforme apontado por Ravi et al. (2019), mesmo que as espécies ativas ainda sejam desconhecidas, esta informação não se torna um pré-requisito para uma melhor averiguação do potencial da estrutura da zeólita empregada. Ainda, a busca por informações otimizadas de condições do processo é de grande importância. Não somente, os resultados apresentados na literatura obtidos por extração *offline* podem ser uma possível subestimação do verdadeiro rendimento (RAVI et al., 2019).

Em vista do potencial de Cu-trocado em zeólita ferrierita, realizar um estudo sobre este material variando teores de cobre, diferentes razões de Si/Al da zeólita ferrierita e aplicando técnicas de caracterização *in situ* como espectroscopia na região do UV-Vis e do infravermelho, pode contribuir para identificação das espécies ativas e aprimorar sua atividade catalítica. Além disso, efetuar testes catalíticos em diferentes condições reacionais pode contribuir para otimização de Cu-trocado em ferrierita como catalisador na reação de conversão de CH<sub>4</sub> em CH<sub>3</sub>OH.

### 3. OBJETIVOS

Diante da análise do levantamento bibliográfico do estado da arte da pesquisa envolvida nesta tese, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da presença de espécies catiônicas  $[Cu_xO_y]$  em zeólitas ferrierita aplicados na reação de oxidação parcial direta de metano em metanol e identificar parâmetros que elevem o rendimento de metanol.

#### 3.1 Objetivos Específicos

- Verificar a influência na reação de oxidação direta de metano a metanol do tempo, da temperatura e da concentração do precursor metálico na etapa de troca iônica, da influência da forma precursora (protônica ou sódica) bem como da razão Si/Al da zeólita ferrierita;
- Caracterizar as zeólitas precursoras e modificadas quanto às propriedades físico-químicas sendo elas: difração de Raios X, redução com hidrogênio à temperatura programada, fisissorção de nitrogênio, análise química por espectroscopia de raios X por energia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar o impacto da temperatura de ativação e de reação na produção de metanol, o uso de atmosfera oxidante ou inerte durante ativação, além da estabilidade do catalisador após ciclos catalíticos;
- Identificar as espécies ativas nas zeólitas durante a reação de conversão de metano em metanol aplicando técnicas de caracterização *in situ*, tais como espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta-visível e a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando moléculas sonda.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes utilizados para modificação das zeólitas e gases na ativação e avaliação catalítica

Os materiais utilizados foram zeólitas ferrieritas comerciais na forma amoniacal com razão Si/Al = 10 [NH<sub>4</sub>-FER(10)] e protônica com razão Si/Al = 7,9 [H-FER(7,9)]. Para modificações das zeólitas quanto ao cátion de compensação foi adotado o método da troca iônica em solução. Quanto aos materiais utilizados para modificação foram utilizados nitrato de sódio (Synth, 99%) e acetato de cobre (II) monohidratado (Sigma-Aldrich, 99%, AcCu).

Em relação aos testes catalíticos, os gases utilizados foram He (Linde, 99,9999%), ar sintético (White Martins, 99,999%) e metano (White Martins, 8% CH<sub>4</sub> em He (V/V) mistura padrão/calibração). O método reacional empregado foi efetuado em etapas, o qual será melhor descrito mais à frente.

### 4.2. Modificação pós-síntese das zeólitas

#### 4.2.1. Obtenção das ferrieritas na forma Na-FER

As zeólitas ferrierita comerciais NH<sub>4</sub>-FER(10) e H-FER(7,9) foram previamente calcinadas em uma mufla (atmosfera de ar estático) por 5 h a uma temperatura de 550 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Esta etapa foi efetuada a fim de garantir a forma protônica (H-FER) e para eliminação de eventuais resíduos orgânicos.

Para obtenção da ferrierita na forma sódica (Na-FER), as H-FER foram submetidas à três trocas iônicas consecutivas por meio de procedimento adaptado da literatura (IPEK; LOBO, 2016). Misturou-se 1 g de zeólita H-FER com 50 mL de uma solução 1 mol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub> à temperatura de 80 °C e mantida sob agitação por 2 h. Após cada troca, as zeólitas foram lavadas com 200 mL de água desionizada. Ao término da terceira troca iônica, as zeólitas foram lavadas com 500 mL de água desionizada e secas em estufa a 110 °C por 12 h.

#### 4.2.2. Obtenção das ferrieritas na forma Cu-FER

Para modificação da zeólita ferrierita com cobre (Cu-FER) foram utilizados como precursoras as zeólitas H-FER e Na-FER. Nesta etapa foi misturado 1 g de zeólita precursora com 50 mL de solução de AcCu (sendo variadas as concentrações e o tempo de troca) à temperatura de ambiente ou 60 °C e mantida sob agitação, conforme está apresentado na Tabela 4.1. O procedimento experimental foi efetuado na plataforma de experimentação paralela Chemspeed Synthesizer SLT II. Após o período de troca iônica, as zeólitas foram lavadas com água desionizada e secas em estufa a 110 °C (por 12 h).

**Tabela 4.1** – Zeólitas modificadas e suas especificações de concentração de AcCu utilizado, tempo e temperatura do procedimento de troca iônica.

<b>Zeólita precursora</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de troca iônica (h)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
H-FER(10)	0,02	24	Ambiente
Na-FER(10)	0,01	24	60
Na-FER(10)	0,02	24	60
Na-FER(10)	0,05	24	60
H-FER(10)	0,02	4	60
H-FER(10)	0,02	8	60
H-FER(10)	0,02	24	60
Na-FER(7,9)	0,02	24	60
H-FER(7,9)	0,02	24	60

Fonte: Acervo pessoal.

A nomenclatura das zeólitas foram definidas de acordo com o teor mássico de cobre incorporado e da razão Si/Al da ferrierita precursora utilizada, sendo como  $m\text{Cu}, X\text{-FER}(Y)$ , em que  $m$  é o percentual mássico de cobre (obtido por espectroscopia de raios X por energia dispersiva),  $X$  é a forma precursora da zeólita (H ou Na) e  $Y$  a razão Si/Al.

### 4.2.3. Obtenção de misturas físicas de ferrieritas com CuO

Para o preparo de misturas físicas de ferrieritas com óxido de cobre (CuO/FER) foram utilizadas as zeólitas precursoras H-FER(10) e H-FER(7,9). Previamente à mistura, obteve-se o óxido de cobre (CuO) pela calcinação de AcCu, em mufla, a uma temperatura de 550 °C, por um período de 5 h, com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Em seguida, quantidades conhecidas de CuO foram misturadas com as zeólitas utilizando um almofariz e pistilo de ágata durante 30 min. As amostras preparadas via mistura física foram identificadas como *m*Cu/FER(*Y*), em que *m* representa o teor mássico nominal de cobre no CuO misturado com a zeólita e *Y* a razão Si/Al da zeólita.

## 4.3. Caracterização das zeólitas

### 4.3.1. Difractometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização utilizada para identificação das estruturas cristalinas de materiais sólidos (BLEICHER; SASAKI, 2000). A identificação das fases da zeólita foi baseada em difratogramas padrões da coleção apresentada pela International Zeolite Association (IZA) e os de óxido de cobre pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku MiniFlex 600 equipado com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm). Os perfis de difração foram obtidos entre um intervalo de 5 a 50° (2 $\theta$ ), com passo de 0,02° e uma velocidade de varredura de 10° min<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE). Previamente as análises, as amostras foram ativadas sob vazão de ar sintético (60 mL min<sup>-1</sup>) à uma temperatura de 550 °C por 1 h.

Como um dos objetivos traçados consiste na realização de ciclos catalíticos, aplicar o cálculo de cristalinidade relativa é uma interessante ferramenta para análise de eventuais perdas de cristalinidade do material. Em virtude disto, o cálculo de cristalinidade foi realizado de acordo com a equação 4.1 (DOS SANTOS; ANDRADE; MASCARENHAS, 2016).

$$\%C_{relativa} = \left( \frac{\sum S_{picos\ amostra}}{\sum S_{picos\ padrao}} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Em que  $\%C_{relativa}$  é a cristalinidade relativa,  $\sum S_{picos\ amostra}$  é a somatória da área integrada dos picos da amostra em análise entre  $21,7^\circ$  e  $27,7^\circ$  ( $2\theta$ ) e  $\sum S_{picos\ padrao}$  é a somatória da área dos picos da amostra de referência H-FER entre  $21,7^\circ$  e  $27,7^\circ$  ( $2\theta$ ) considerada 100% cristalina (DOS SANTOS; ANDRADE; MASCARENHAS, 2016).

#### 4.3.2. Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de fisissorção de nitrogênio foram obtidas para determinação das propriedades texturais das ferrieritas, tais como: volume de microporos ( $V_{mp}$ ) e área externa específica ( $S_{ext}$ ). As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2420 localizado no CPqMAE da UFSCar

Antes de iniciar as análises, as amostras eram ativadas em um reator tubular de quartzo a  $550^\circ\text{C}$  por 1 h sob uma vazão de  $60\text{ mL min}^{-1}$  de ar sintético. Em seguida, 200 mg da amostra foram tratadas à  $90^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) sob vácuo por um período de 60 min. Logo após, a temperatura foi elevada até  $300^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ), sendo mantido neste patamar por 240 min. Este tratamento visa a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos nas zeólitas. Por fim, as medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ).

Para determinar o volume de microporos e a área externa específica das ferrieritas foi utilizado o método *t-plot*, aplicando o modelo matemático proposto por Harkins e Jura (eq. 4.2) (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003; RAMESH et al., 2014; THOMMES et al., 2015; VILLARROEL-ROCHA et al., 2013).

$$t(\text{Å}) = \left( \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Em que  $t$  é a espessura da camada de  $\text{N}_2$  adsorvida e  $\frac{p}{p_0}$  é a pressão relativa.

#### 4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para investigação da morfologia, os materiais foram analisados por

microscopia eletrônica de varredura. As zeólitas foram previamente ativadas a 550 °C por 1 h sob vazão de ar sintético (60 mL min<sup>-1</sup>). O preparo da amostra e as análises foram realizadas por técnicos responsáveis do Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar (LCE – UFSCar). As imagens de MEV foram coletadas em um microscópio Philips XL 30 FEG, operado com uma tensão de 25 kV.

#### **4.3.4. Mapeamento por contraste químico e análise química por espectroscopia de raios X por energia dispersiva**

O uso da técnica de mapeamento por contraste químico é útil para investigar a dispersão de cobre na zeólita. Outra análise muito importante é a determinação da composição química elementar das amostras pela técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).

As zeólitas foram previamente ativadas a 550 °C por 1 h sob vazão de ar sintético (60 mL min<sup>-1</sup>) e posteriormente colocadas diretamente sobre um porta-amostra coberto com uma fita de carbono. As análises foram realizadas em um microscópio FEI Inspect S 50 acoplado com sistema de espectroscopia de raios X por energia dispersiva instalado no LCE – UFSCar.

#### **4.3.5. Redução com hidrogênio à temperatura programada**

A caracterização de catalisadores heterogêneos por redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) fornece informações sobre as espécies redutíveis presentes no catalisador (MICROMERITICS, 2014). As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 localizado no CPqMAE da UFSCar.

Para as análises, em torno de 65 mg de zeólita foram colocadas em um reator de quartzo tipo “U” e aquecido até 550 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob vazão de ar sintético (30 mL min<sup>-1</sup>). Ao atingir a temperatura, a amostra mantida nessas condições por 60 min. Após esse período, a amostra foi resfriada até a temperatura de 50 °C sob vazão de He (30 mL min<sup>-1</sup>) como gás de arraste. Em seguida, a análise foi iniciada, em que o material foi aquecido até 700 °C (a 10 °C min<sup>-1</sup>) sob vazão de 20 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (V/V).

Para validar a calibração do equipamento quanto a quantificação do



consumo de hidrogênio e a posição do pico de redução foi realizado uma análise de TPR-H<sub>2</sub> em uma amostra padrão de Ag<sub>2</sub>O. Dessa maneira, foi possível calcular a redutibilidade total dos metais presentes na zeólita, conforme a eq. 4.3, sendo efetuado um cálculo entre a razão do consumo de H<sub>2</sub> experimental e H<sub>2</sub> teórico (BLANCH-RAGA et al., 2016; MARTINS et al., 2006; LIMA, 2016):

$$Redutibilidade_{total} = \frac{H_{2experimental}}{H_{2teórico}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Em que  $H_{2experimental}$  é o consumo de hidrogênio (mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) experimental total obtido como resposta da análise e  $H_{2teórico}$  é o consumo teórico de hidrogênio (mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) calculado a partir da quantidade molar de metal quantificada por análise química.

#### 4.3.6. Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível aplicada *in situ*

As análises de espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível *in situ* (DRS UV-Vis) foram efetuadas em um equipamento *Evolution 300 UV-Vis Spectrophotometer* da *Thermo Scientific* com acessório *Harrick-Praying Mantis* e câmara de reação de alta temperatura (HVC-DRP-5). Os parâmetros de operação utilizados para coleta dos espectros foram: a) largura de banda de 2 nm, b) velocidade de escaneamento de 600 nm min<sup>-1</sup> e c) faixa de varredura entre 190 nm e 1100 nm.

Cerca de 30 mg de zeólita foram colocadas no porta-amostra. Os espectros foram coletados antes, durante e após ativação da zeólita na temperatura de 550 °C sob vazão de Ar ou ar sintético (60 mL min<sup>-1</sup>), e, também, durante a etapa reacional com metano (8%CH<sub>4</sub>/He (V/V)), na temperatura de 210 °C e com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>. O BaSO<sub>4</sub> foi usado como espectro de referência ( $R_{referência}$ ) na temperatura de 50 °C sob vazão de 60 mL min<sup>-1</sup> de Ar. Os espectros foram plotados em reflectância relativa (R%), de acordo com a equação (4.4) (NEGRI et al., 2019):

$$R\% = \frac{R_{amostra}}{R_{referência}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

#### 4.3.7. Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando CO como molécula sonda

Em busca de analisar a influência do gás, oxidante ou inerte, utilizado para ativação das zeólitas modificadas com cobre, foi utilizada a técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). As análises foram realizadas em um espectrômetro Bruker (modelo Vertex 70) equipado com detector de Mercúrio-Cádmio-Telúrio (MCT) resfriado com N<sub>2</sub> líquido a -196 °C, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> com 256 varreduras e faixa de espectro entre 4.000 cm<sup>-1</sup> e 650 cm<sup>-1</sup>. Durante as análises, utilizou-se o acessório *Harrick Praying Mantis* e câmara de reação de alta temperatura Harrick (HVC-DRP-5).

Primeiramente, o *background* foi realizado com KBr na temperatura de 30 °C, após um pré-tratamento térmico à 200 °C durante 30 min sob vazão de Ar (60 mL min<sup>-1</sup>). Em seguida, aproximadamente 30 mg de zeólita foram colocadas no porta-amostra. A zeólita foi submetida a um tratamento térmico à 550 °C e mantido sob vazão de ar sintético ou Ar (60 mL min<sup>-1</sup>) durante 1 h. Após ativação, o sistema foi resfriado até a temperatura de 30 °C sob vazão de Ar. Atingida a temperatura, a zeólita foi submetida à adsorção de CO utilizando uma vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> de CO (1%CO em He) juntamente com 55 mL min<sup>-1</sup> de Ar por 5 min. O excesso de CO foi purgado com uma vazão de 60 mL min<sup>-1</sup> de Ar. A estabilidade dos espectros referente à dessorção de CO foi atingida após 2 h da etapa de adsorção. Atingida a estabilidade dos espectros, a temperatura da cela reacional foi elevada gradualmente até 200 °C e a coleta dos espectros foi efetuada durante todo o procedimento.

#### 4.3.8. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo de transmissão aplicada *in situ*

As análises de adsorção de piridina e de reação com o metano foram realizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier *in situ* utilizando uma célula de transmissão com janelas de ZnSe e um espectrômetro Bruker (Vertex 70) equipado com um detector MCT, resfriado com N<sub>2</sub> líquido a -196 °C. Para ambos os casos, as amostras foram ativadas *ex situ* na temperatura de 550 °C sob vazão de ar sintético (60 mL min<sup>-1</sup>) por 1 hora.

Para a análise de identificação e caracterização dos sítios ácidos da zeólita, elas foram primeiramente prensadas em pastilhas autossuportadas (10 mg) utilizando

5 toneladas de pressão e, em seguida, colocada na célula de transmissão e acondicionada sob vazão de ar sintético ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ) a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. Logo após, o sistema foi resfriado até  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  sob atmosfera de Ar e a amostra foi saturada com pulsos de piridina. O excesso de piridina adsorvido foi purgado com Ar ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 60 min. Os espectros de FTIR foram coletados a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  na região de  $4.000 \text{ cm}^{-1}$  a  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros plotados são o resultado de uma subtração entre os espectros sem e com piridina adsorvida. O *background* foi realizado a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  sob vazão de Ar ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) após 30 min de aquecimento na célula vazia. O coeficiente de extinção integrado utilizado foi calculado de acordo com a equação reportada por Tamura, Shimizu e Satsuma (2012).

No caso das análises de reação com metano, a amostra também foi prensada em pastilhas autossuportadas (10 mg) empregando 5 toneladas de pressão e posteriormente alocada na célula de transmissão sob vazão de ar sintético ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ) a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. A alimentação de metano ( $8\% \text{CH}_4/\text{He}$  (V/V),  $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) foi realizada na temperatura de  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. O excesso de metano foi purgado com Ar ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 60 min. Os espectros de FTIR foram coletados a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  na região de  $4.000 \text{ cm}^{-1}$  a  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros plotados são o resultado de uma subtração entre os espectros antes e após a adição de metano.

#### 4.4. Avaliação catalítica

A reação de oxidação parcial do metano em metanol foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica, ilustrada na Figura 4.1, localizada no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. A metodologia reacional utilizada foi adaptada da literatura (ALAYON et al., 2012b; GROOHAERT et al., 2005; GRUNDNER et al., 2015; NARSIMHAN et al., 2016).

Antes dos ensaios catalíticos, as zeólitas foram peneiradas (#100 mesh), e então, 300 mg foram colocadas no interior de um reator, do tipo tubular de leito fixo, o qual foi colocado no interior de um forno. A avaliação catalítica foi realizada em três etapas: (I) ativação do catalisador, (II) reação com metano e (III) extração *offline* dos produtos adsorvidos. A ativação da ferrierita foi realizada sob atmosfera de ar sintético ou hélio com vazão de  $60 \text{ mL min}^{-1}$  na temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) durante 1 h. Após o período de ativação, o sistema foi resfriado até

210 °C sob vazão de He (30 mL min<sup>-1</sup>) como gás de arraste, removendo o excesso de ar sintético. Atingida a temperatura, teve início a etapa de reação, em que a mistura de 8% (V/V) de CH<sub>4</sub> em He foi alimentada no reator sob vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> e mantido por 4 h à 210 °C.

Quando o catalisador foi ativado sob atmosfera de He, o mesmo foi mantido na temperatura ambiente sob vazão de He (30 mL min<sup>-1</sup>) por 2 h a fim de garantir a ausência de ar sintético na linha. O catalisador foi ativado na temperatura de 550 °C sob vazão de He (30 mL min<sup>-1</sup>) por 1 h, seguido pela reação com CH<sub>4</sub> na temperatura de 210 °C por 4 h e extração offline.

O catalisador foi avaliado também sem a etapa de ativação. Para isso, o catalisador foi mantido previamente em temperatura ambiente sob vazão de He (30 mL min<sup>-1</sup>) por 2 h a fim de garantir a ausência de ar sintético na linha. A etapa reacional foi efetuada seguindo as condições do procedimento acima descrito. Por fim, decorreu-se a etapa de extração offline dos produtos adsorvidos no catalisador.

Com a finalidade de se obter maiores informações do processo reacional, se alterou a temperatura de uma das etapas, conforme segue:

- manteve-se fixa a temperatura de reação em 210 °C e variou-se a temperatura da etapa de ativação, sendo empregadas as temperaturas de 210 °C, 300 °C e 550 °C;
- manteve-se fixa a temperatura de ativação em 550 °C e variou-se a temperatura de reação, sendo utilizadas as temperaturas de 150 °C, 210 °C, 250 °C e 300 °C.

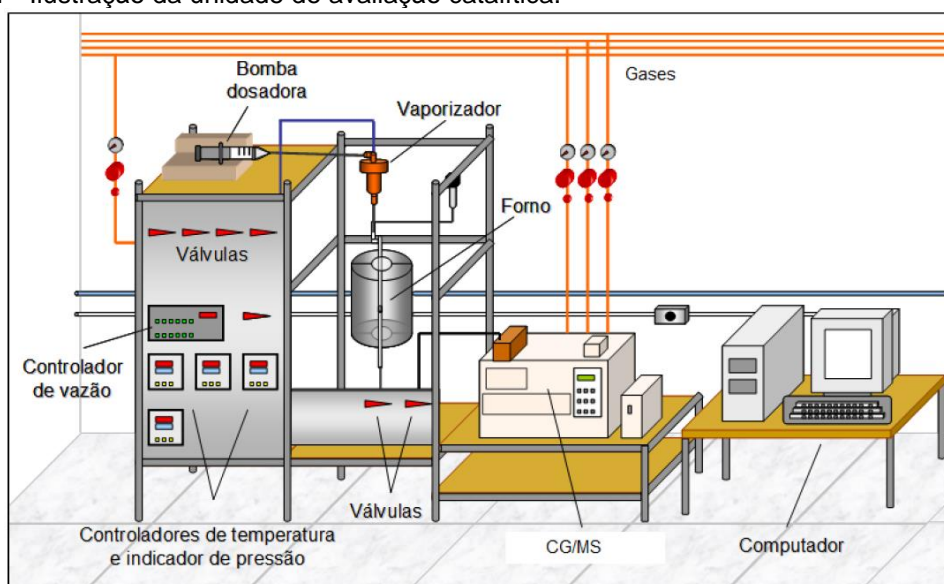
Nos casos em que foi efetuado ativação em atmosfera oxidante, houve uma etapa intermediária entre a ativação e a reação, em que se utilizou He (30 mL min<sup>-1</sup>) como gás de arraste do ar sintético por pelo menos 40 min.

Uma outra metodologia de reação foi também aplicada. A zeólita foi ativada na temperatura de 550 °C sob vazão de ar sintético (60 mL min<sup>-1</sup>) por 1 h. Em seguida, o catalisador foi submetido à uma etapa de redução com 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (20 mL min<sup>-1</sup>) na temperatura de 300 °C por 1 h. Após esta etapa de redução, o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente sob vazão de He (30 mL min<sup>-1</sup>). Subsequente, a zeólita foi mantida à temperatura ambiente sob vazão de He (30 mL min<sup>-1</sup>) durante 1 h em reator de quartzo dentro de um forno. E então, foi efetuado o aquecimento do sistema até 210 °C (10 °C min<sup>-1</sup>). Atingida a temperatura, a etapa reacional com metano decorreu-se por 4 h. Após término, a temperatura do sistema foi resfriada até a

ambiente e então prosseguiu a etapa de extração dos produtos adsorvidos.

A extração dos produtos adsorvidos no catalisador decorreu-se de modo *offline*. Após etapa reacional, as zeólitas foram removidas do reator e misturadas com 2 mL de água desionizada em um vial e mantido sob agitação por um período de 15 h à temperatura ambiente, de acordo com procedimento reportado por Groothaert et al. (2005). Antes da injeção no cromatógrafo, o extrato foi filtrado para remoção da zeólita com auxílio de uma seringa contendo um filtro hidrofílico do tipo Millex-GP PES 0,22  $\mu\text{m}$ . Para o teste de reciclo catalítico, foi adicionado uma etapa de centrifugação após o período de 15 h de extração, para recuperação do sólido.

**Figura 4.1** - Ilustração da unidade de avaliação catalítica.



Fonte: GONÇALVES, 2012.

#### 4.4.1. Quantificação dos produtos

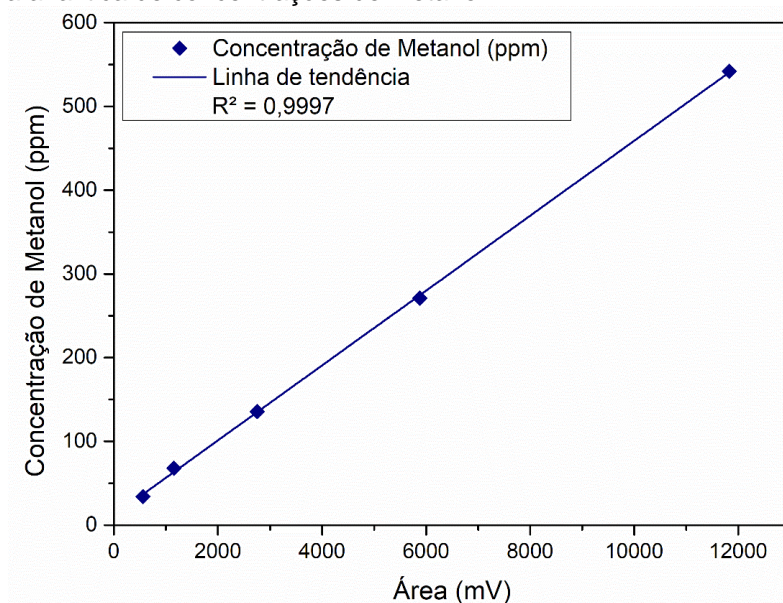
A quantificação de metanol foi realizada no cromatógrafo a gás Clarus 680 GC da Perkin Elmer com coluna capilar Elite-Q PLOT (30 m x 0,53 mm x 20  $\mu\text{m}$ ). O volume injetado no equipamento foi de 1  $\mu\text{L}$ , operando com uma programação de temperatura para o injetor de 200  $^{\circ}\text{C}$  e do detector de condutividade térmica (DCT) de 220  $^{\circ}\text{C}$  com uma vazão de 7  $\text{mL min}^{-1}$  de He como gás de arraste.

Para o forno do cromatógrafo, o procedimento operacional foi iniciado com temperatura de 60  $^{\circ}\text{C}$  e mantido isotermicamente por um período de 5 min. Em seguida, houve aquecimento até 200  $^{\circ}\text{C}$  com rampa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Atingida a temperatura, o forno foi mantido isotermicamente a 200  $^{\circ}\text{C}$  por 3 min. Após

cada injeção, a temperatura do injetor e da coluna foram aquecidas até 200 °C e mantidas por 30 min, para garantir a limpeza do sistema.

A concentração de metanol (Sigma Aldrich, 99,9%) foi quantificada de acordo com uma curva analítica com cinco concentrações diferentes de metanol. A curva analítica (Figura 4.2) foi construída partindo da diluição de uma concentração inicial de 542 ppm de metanol em água desionizada. Através da curva analítica e aplicando-se um ajuste linear foi gerada a equação 4.5.

**Figura 4.2** - Curva analítica de concentrações de metanol.



Fonte: Acervo pessoal.

$$C_{CH_3OH} = 0,0447 \cdot A_{pico} + 11,709 \quad (4.5)$$

Em que  $C_{CH_3OH}$  é a concentração de metanol (ppm) e  $A_{pico}$  é a área do pico.

Com o resultado da  $C_{CH_3OH}$ , utilizou-se a equação 4.6 para quantificar a produção de metanol:

$$P_{CH_3OH} = \left( \frac{\frac{C_{CH_3OH} \cdot m_{H_2O}}{MM_{CH_3OH}}}{m_{catalisador}} \right) \quad (4.6)$$

Em que  $P_{CH_3OH}$  é a produção de metanol ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ),  $C_{CH_3OH}$  é a concentração de metanol (ppm),  $m_{H_2O}$  é a massa de água (g) utilizada na extração do metanol,  $MM_{CH_3OH}$  é a massa molar de metanol e  $m_{catalisador}$  é a massa de catalisador (g).

A atividade específica por ciclo ( $A_{\text{ciclo}}$ ,  $\text{mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$ ) foi calculada de

acordo com a equação 4.7:

$$A_{ciclo} = \left( \frac{c_{CH_3OH} \cdot m_{H_2O}}{MM_{CH_3OH} \cdot n_{Cu}} \right) \quad (4.7)$$

Em que  $n_{Cu}$  é o número de mols de cobre.

Por fim, a atividade específica ( $A_{CH_3OH}$ ,  $\text{mmol}_{CH_3OH} \text{ mol}_{Cu}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) dos catalisadores foi calculada de acordo com a equação 4.8 (NARSIMHAN et al., 2016):

$$A_{CH_3OH} = \frac{A_{ciclo}}{t} \quad (4.8)$$

Sendo  $t$  o tempo em horas decorrido ao longo de um ciclo, considerando o tempo de ativação, reação e extração.

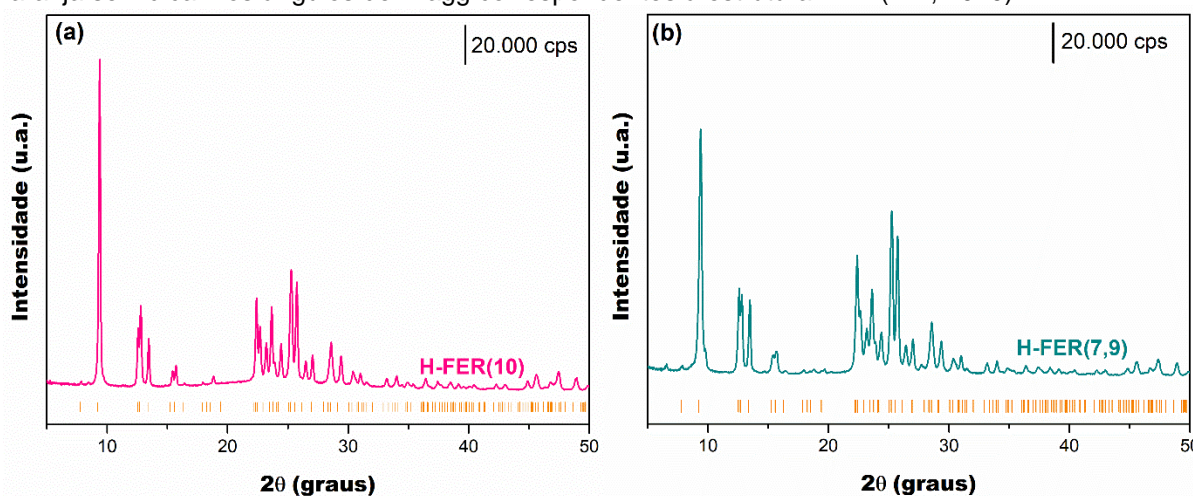
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização

#### 5.1.1. Difratometria de raios X

As zeólitas ferrierita precursoras, na forma amoniacal e protônica, foram calcinadas a 550 °C por 5 h. Os perfis de difração dessas zeólitas são apresentados nas Figuras 5.1. Observa-se que os difratogramas obtidos estão em conformidade com o padrão de zeólita ferrierita, cujos picos de difração característicos são observados em graus  $2\theta$  iguais a 9,2; 12,5; 12,7; 13,3; 15,2; 15,6; 22,2; 22,3; 22,4; 22,9; 23,4; 25,0; 25,2; 25,5, 26,1; 26,9; 28,3 e 29,0 os quais são correspondentes aos planos cristalinos (200), (020), (101), (011), (310), (220), (321), (031), (420), (411), (330), (112), (040), (202), (501), (240), (312) e (521), respectivamente (IZA, 2020).

**Figura 5.1** - Difratomogramas de raios X das zeólitas ferrieritas: (a) H-FER(10); (b) H-FER(7,9). Em linhas laranja se indicam os ângulos de Bragg correspondentes à estrutura FER (IZA, 2020).



Fonte: Acervo pessoal.

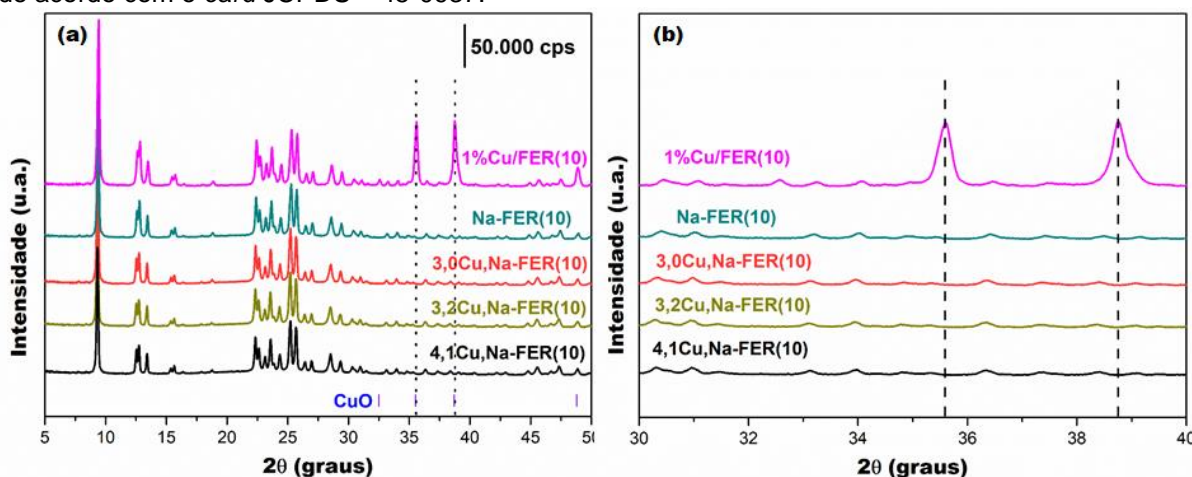
Os difratogramas de DRX das zeólitas Cu-FER obtidos após ativação em 550 °C por 1 h sob vazão de ar sintético podem ser conferidos nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4. Pôde-se observar que os picos de difração referentes à estrutura FER se mantiveram.

Conforme esperado, nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 e as respectivas imagens da região ampliada entre 30° e 40° ( $2\theta$ ) foi observado uma fase cristalina adicional apenas nas zeólitas 1%Cu/FER(10) e 4%Cu/FER(7,9). Essas zeólitas foram



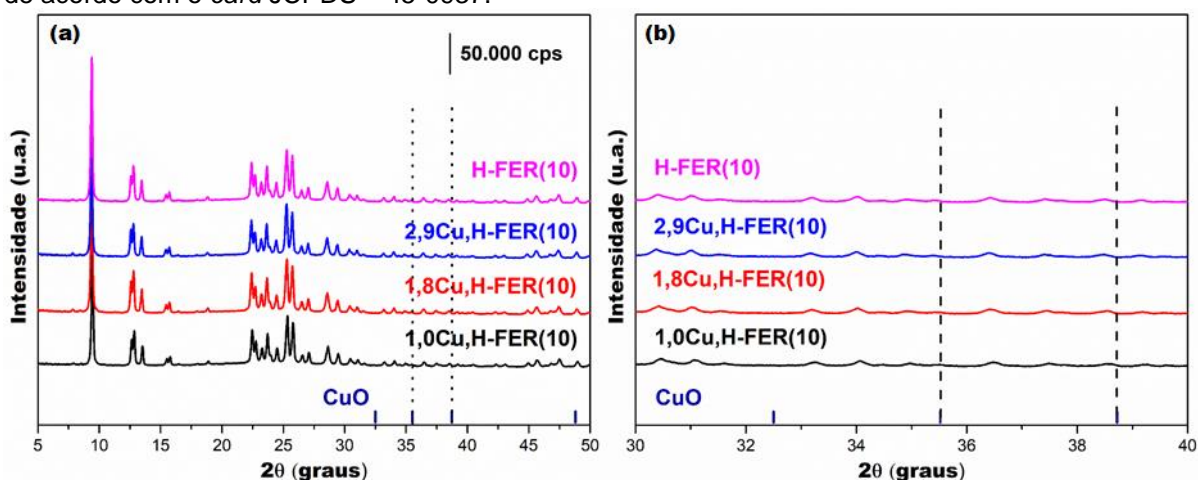
preparadas por mistura física com CuO e os picos adicionais observados em  $32,5^\circ$  ( $-110$ );  $35,5^\circ$  ( $002$ );  $38,7^\circ$  ( $111$ );  $48,8^\circ$  ( $-202$ ) podem ser identificados como pertencentes à estrutura cristalina do CuO, de acordo com o JCPDS 45-0937 (RAO, 2016). A presença de CuO nas zeólitas modificadas com cobre por troca iônica [ $m\text{Cu},\text{X-FER}(\text{Y})$ ] não era desejada. No entanto a ausência dos picos de difração da fase cristalina referente ao CuO indica que essas espécies podem estar altamente dispersas na superfície da zeólita ou eventuais partículas formadas podem estar abaixo do limite de detecção de raios X (LIU et al., 2015; TOUNSI et al., 2007).

**Figura 5.2** - Difratomogramas de raios X das zeólitas  $m\text{Cu},\text{Na-FER}(10)$ : (a) ativadas em ar sintético; (b) região ampliada entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$  ( $2\theta$ ). Para comparação é apresentado os padrões de difração do CuO de acordo com o card JCPDS – 45-0937.



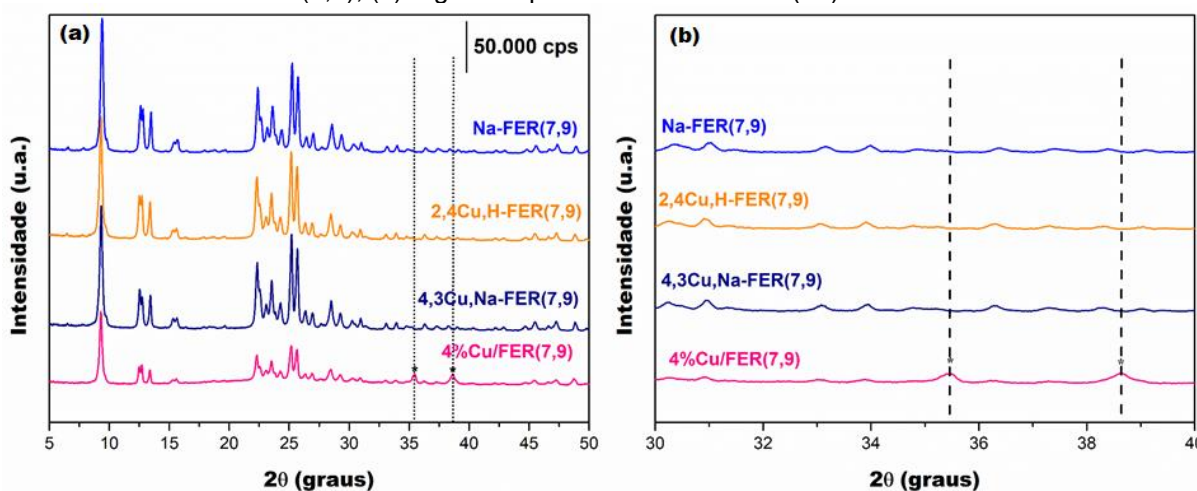
Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.3** - Difratomogramas de raios X das zeólitas  $m\text{Cu},\text{H-FER}(10)$ : (a) ativada em ar sintético; (b) região ampliada entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$  ( $2\theta$ ). Para comparação é apresentado os padrões de difração do CuO de acordo com o card JCPDS – 45-0937.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.4** - Difractogramas de raios X das zeólitas mCu,X-FER(7,9): (a) ativadas em ar sintético e a mistura física 4%Cu/FER(7,9); (b) região ampliada entre 30° e 40° (2 $\theta$ ).



\*destaca a presença de fase cristalina do CuO.

Fonte: Acervo pessoal.

Na Tabela 5.1 pode-se observar informações sobre a cristalinidade relativa da zeólitas Cu-FER após etapa de ativação. Conforme pode-se constatar, houve uma perda de até 8% de cristalinidade após modificação e tratamento térmico da zeólita. Esta informação também foi evidenciada por outros autores, como Shan et al. (2008) e Song, Chang e Song (2016). Lee et al. (2019) também reportaram perda na intensidade dos picos de difração com a adição de cátions metálicos. Conforme reportado por Wang et al. (2015), a perda da cristalinidade da zeólita ferrierita (Si/Al = 7,4) ocorreu em temperatura acima de 1000 °C. Com isso, os resultados de DRX das zeólitas indicam que a etapa de troca iônica e subsequente ativação a 550 °C por uma hora não impactaram significativamente na degradação da estrutura cristalina da zeólita.

**Tabela 5.1** – Cristalinidade relativa das zeólitas modificadas com cobre após etapa de ativação.

<b>Amostra</b>	<b>Cristalinidade relativa (%)</b>
<b>3,0Cu,Na-FER(10)</b>	92
<b>3,2Cu,Na-FER(10)</b>	93
<b>4,1Cu,Na-FER(10)</b>	89
<b>1,0Cu,H-FER(10)</b>	93
<b>1,8Cu,H-FER(10)</b>	100
<b>2,9Cu,H-FER(10)</b>	93
<b>2,4Cu,H-FER(7,9)</b>	95
<b>4,3Cu,Na-FER(7,9)</b>	100

Fonte: Acervo pessoal

### 5.1.2. Análise química e mapeamento químico por EDX

Os dados referentes ao teor mássico de cobre incorporado nas zeólitas, a razão Si/Al e a razão Cu/Al obtidos por EDX estão apresentados na Tabela 5.2. Analisando as amostras 1,1Cu,H-FER(10)<sub>T<sub>amb</sub></sub> e 2,9Cu,H-FER(10), ambas preparadas pelo método da TI, durante 24 h e à temperatura ambiente e 60 °C respectivamente, verifica-se que o procedimento em 60 °C resultou em maior percentual mássico de cobre presente na zeólita. Consequentemente, a amostra 2,9Cu,H-FER(10) apresentou uma maior razão Cu/Al, indicando que a temperatura influencia na incorporação de Cu na zeólita.

Com relação aos materiais preparados com diferentes concentrações de AcCu, amostras denominadas *m*Cu,Na-FER(10), notou-se que ocorreu o aumento do percentual mássico de cobre presente na zeólita de acordo com a maior teor do metal na solução precursora. No caso das zeólitas modificadas em diferentes tempo de TI, os quais foram denominados *m*Cu,H-FER(10), é possível constatar que o percentual mássico de cobre incorporado na zeólita aumentou conforme houve maior tempo de contato entre a solução precursora de AcCu com a zeólita. Além disso, foi possível analisar que a amostra 3,2Cu,Na-FER(10), preparada a partir da zeólita precursora Na-FER(10), apresentou maior percentual mássico de cobre incorporado quando comparado com a zeólita 2,9Cu,H-FER(10), preparada a partir da precursora H-FER(10). Este resultado está de acordo com Dyballa et al. (2019), em que os autores reportaram maior eficiência na troca iônica de cobre em zeólitas Na-MOR do

que em H-MOR.

No caso das zeólitas 4,3Cu,Na-FER(7,9) e 2,4Cu,H-FER(7,9), preparadas com a mesma concentração de AcCu, temperatura e tempo de TI, variando apenas a forma precursora, ficou evidente que a forma precursora sódica favoreceu um maior percentual mássico de cobre incorporado na zeólita. Este resultado pode estar associado ao que foi reportado por Mongkolsiri et al. (2000), em que a zeólita na forma protônica apresentou maior dificuldade de troca com íons metálicos quando comparado a forma sódica. Conforme apontado por Park et al. (2017), durante a etapa de troca iônica no estado líquido do cátion  $\text{Cu}^{2+}$  com o íon  $\text{H}^+$  presente na zeólita, ocorre a mudança de pH da solução circundante à zeólita e, assim, resultando em menor teor mássico de cobre trocado do que na zeólita precursora na forma  $\text{Na}^+$ . No início do procedimento experimental de troca iônica, o pH da solução medido apresentou valor de 5,2. No caso da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9), ao término do procedimento o pH se manteve ao redor de 5,2. Contudo, no caso da zeólita 2,4Cu,H-FER(7,9) houve ligeira queda para 5,1. Desse modo, devido à pequena variação de pH, não é possível afirmar que a redução do pH da solução possa ter afetado o procedimento de TI.

Pappas et al. (2019a) prepararam Cu-FER utilizando o método da TI, em etapa única, durante 16 h. Os autores utilizaram a zeólita ferrierita de razão  $\text{Si}/\text{Al} = 10$  (Zeolyts Internacional, CP 914C) e variaram a concentração de AcCu entre  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e, também, a forma precursora da zeólita, entre protônica e sódica. O procedimento experimental de TI foi realizado em temperatura ambiente por 16 h. A ferrierita modificada partindo da forma precursora sódica apresentou maior razão  $\text{Cu}/\text{Al} = 0,20$  com percentual mássico de cobre de 1,86% (m/m) contra  $\text{Cu}/\text{Al} = 0,11$  e percentual mássico de 1,0% (m/m) quando comparada à ferrierita estava na forma precursora protônica. Park et al. (2017) modificaram a zeólita ferrierita ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Si}/\text{Al} = 8,9$ ) com cobre (nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) também pelo método da TI, em temperatura ambiente e realizando o procedimento três vezes consecutivas. O material resultante apresentou o percentual mássico de cobre de 3,6% (m/m) e  $\text{Cu}/\text{Al} = 0,38$ .

**Tabela 5.2** – Análise química por EDX das zeólitas ferrieritas precursoras e modificadas.

Zeólita	Tempo de troca iônica (h)	Si/Al <sup>a</sup>	Na/Al <sup>a</sup>	% Cu (m/m)	Cu/Al <sup>a</sup>
NH <sub>4</sub> -FER(10)	24	10,0 <sup>b</sup>	--	--	-
Na-FER(10)	2 (3x)	9,2	0,40	--	-
1,1Cu,H-FER(10)_T <sub>amb</sub> <sup>c</sup>	24	9,7	--	1,1	0,10
3,0Cu,Na-FER(10)	24	9,9	0,06	3,0	0,28
3,2Cu,Na-FER(10)	24	9,1	0,13	3,2	0,27
4,1Cu,Na-FER(10)	24	9,4	0,08	4,1	0,38
1,0Cu,H-FER(10)	4	9,8	0,05	1,0	0,09
1,8Cu,H-FER(10)	8	9,9	0,07	1,8	0,16
2,9Cu,H-FER(10)	24	9,4	0,08	2,9	0,26
Na-FER(7,9)	2 (3x)	7,9	0,43		--
4,3Cu,Na-FER(7,9)	24	7,8	0,16	4,3	0,31
2,4Cu,H-FER(7,9)	24	7,7	0,04	2,4	0,17
4%Cu/FER(7,9) <sup>d</sup>	-	7,8	--	2,7	0,19

<sup>a</sup> = razão molar entre os átomos

<sup>b</sup> = informado pelo fabricante

<sup>c</sup> = troca iônica realizada em temperatura ambiente (30 °C)

<sup>d</sup> = mistura física de CuO em zeólita ferrierita

Fonte: Acervo pessoal.

Outro fato observável é que a zeólita de menor razão Si/Al apresentou maior percentual mássico de cobre. Isto se deve à maior quantidade de alumínio na estrutura da zeólita, o que ocasiona a maior quantidade de sítios disponíveis para troca iônica (SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019).

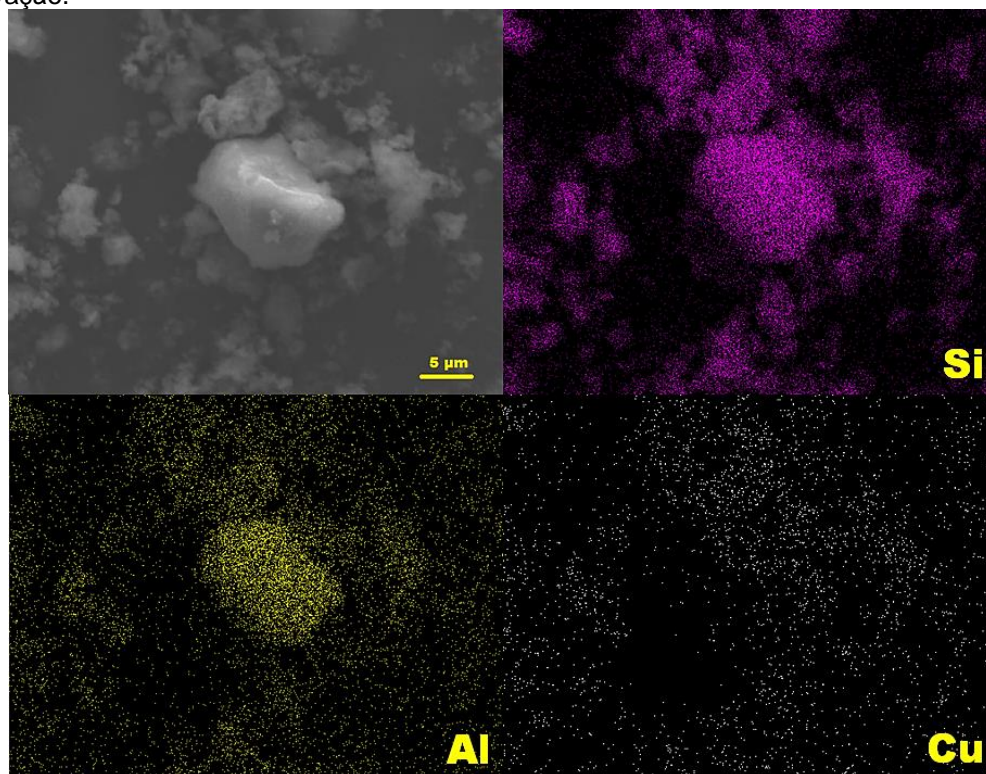
Em teoria, a razão máxima de Cu<sup>2+</sup>/Al atingido na zeólita é de 0,5. Entretanto, nenhum dos catalisadores chegou próximo a este valor, o que pode significar que nem todo o alumínio presente na zeólita seja acessível. Uma forma de investigar a acessibilidade de pares do alumínio é utilizar o cobalto cátions sonda para TI (DEDECEK et al., 2002). Desse modo, Dedecek et al. (2011) reportou que a capacidade máxima de troca iônica de um cátion metálico bivalente (Me<sup>2+</sup>) em zeólita ferrierita (Si/Al = 8,6) é de Me<sup>2+</sup>/Al = 0,33, o que explicaria o fato de nenhuma amostra ter atingido a razão de Cu<sup>2+</sup>/Al = 0,5.

A zeólita que teve a Cu/Al mais próxima de 0,33 foi a 4,3Cu,Na-FER(7,9). Já a zeólita 4,1Cu,Na-FER(10) apresentou relação de Cu/Al = 0,38, indicando a

possibilidade de existir outras espécies de cobre, como o CuO, que, mesmo não sendo identificado por DRX, pode estar presente em nanopartículas.

As imagens de mapeamento químico por EDX foram efetuadas com o objetivo de visualizar a dispersão do cobre nas zeólitas modificadas. Assim, nas Figuras 5.5 e 5.6 são apresentados os mapeamentos químicos das zeólitas 3,2Cu,Na- FER(10) e 4,3Cu,Na-FER(7,9), respectivamente. Observa-se que o cobre está disperso por toda a zeólita e que não houve a formação de aglomerados. Esta dispersão pode corroborar com a não detecção da fase cristalina de CuO pela técnica de DRX. Da mesma forma, os átomos de Si e Al também podem ser visualizados homogeneamente dispersos nas amostras analisadas.

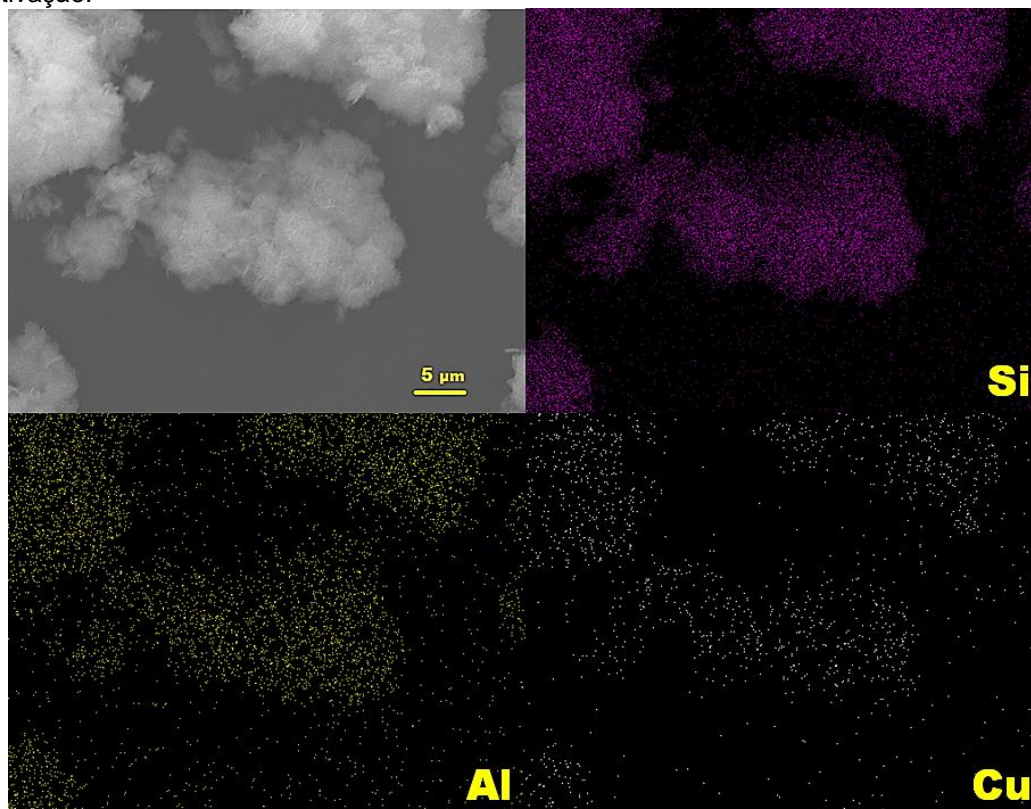
**Figura 5.5** - Mapeamento químico obtido a partir de análises de EDX da zeólita 3,2Cu,Na-FER(10) após ativação.



Fonte: Acervo pessoal.



**Figura 5.6** - Mapeamento químico obtidos a partir de análises de EDX da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após ativação.

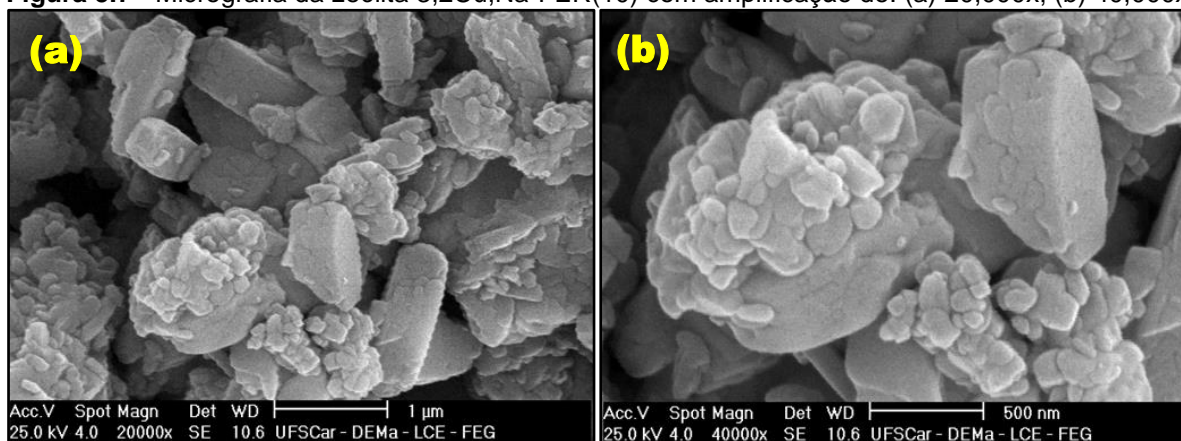


Fonte: Acervo pessoal.

### 5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 5.7 são apresentadas as micrografias de MEV da zeólita 3,2Cu,Na-FER(10). De acordo com Gonçalves (2012), essa morfologia normalmente é encontrada quando as zeólitas são comerciais. Na imagem não é possível visualizar a morfologia característica da zeólita ferrierita no formato de placas planas (CHEN et al., 2014). Mesmo assim, a morfologia da zeólita 3,2Cu,Na-FER(10) é semelhante aos resultados de MEV da zeólita ferrierita (Zeolyst CP 914C) modificada com cobre apresentada por Pappas et al. (2019b) e semelhante a morfologia da zeólita ferrierita (Zeolyst CP 914C) apresentada por Chu et al. (2017). Assim, a modificação da zeólita com cobre pelo método da TI não influenciou na morfologia.

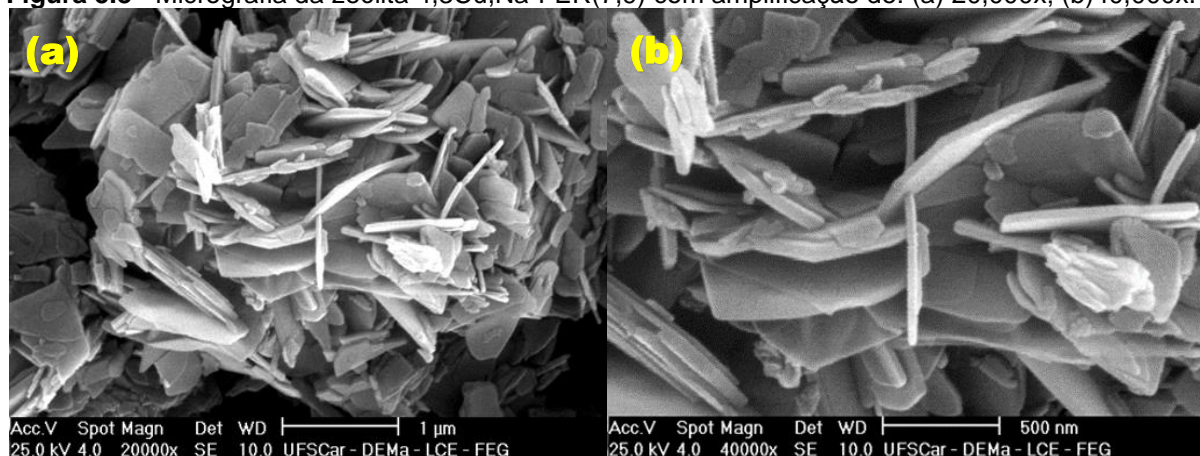
**Figura 5.7** - Micrografia da zeólita 3,2Cu,Na-FER(10) com amplificação de: (a) 20,000x; (b) 40,000x.



Fonte: Acervo pessoal.

As micrografia da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) são apresentadas na Figura 5.8 e revelam a presença de placas planas de tamanhos heterogêneos, estando em acordo com os resultados reportados por Chen et al. (2014). Ao comparar com a micrografia da zeólita precursora H-FER(7,9), apresentada no Apêndice D, percebe-se que a morfologia foi preservada após a etapa de TI com cobre e posterior ativação do material. Conforme esperado, a morfologia das zeólitas modificadas pelos tratamentos pós-síntese não foi alterada.

**Figura 5.8** - Micrografia da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) com amplificação de: (a) 20,000x; (b)40,000x.



Fonte: Acervo pessoal.

#### 5.1.4. Redução com hidrogênio à temperatura programada

De acordo com a literatura, a reação de redução com hidrogênio à temperatura programada de cobre trocado em zeólitas ocorre em etapas. Inicialmente ocorre a redução do cátion  $\text{Cu}^{+2}$  a  $\text{Cu}^{+}$  em temperaturas em torno de 200 °C, conforme a reação R.5.1. Por outro lado, a redução de  $\text{Cu}^{+1}$  para  $\text{Cu}^0$  ocorre em temperaturas



superiores a 360 °C e esta reação de redução pode ser verificada na reação R.5.2 (AFZAL et al., 2000; NANBA et al., 2009; SULTANA et al., 2011). No caso da existência de espécie CuO na superfície da zeólita, o Cu<sup>2+</sup> reduz à Cu<sup>0</sup> em etapa única até a temperatura de 310 °C, conforme mostrado na reação R.5.3 (LE et al., 2017; RODRIGUEZ et al., 2003).



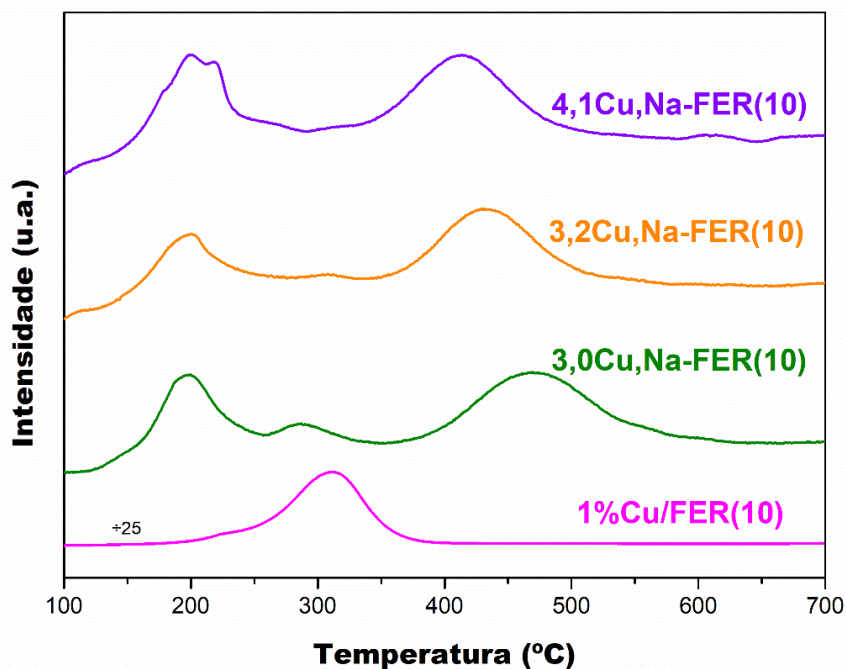
A zeólita modificada com cobre e ativada em atmosfera oxidante possui coloração azul pálida. Uma característica física que pode ser constatada após o término do experimento é a modificação de sua coloração. Assim, após o procedimento experimental de TPR-H<sub>2</sub> foi constatado esta mudança da coloração, partindo de um tom azul pálido e atingindo um tom avermelhado, indicando que houve a redução de Cu<sup>2+</sup> para cobre metálico, conforme comentado por Sultana et al. (2010).

A partir da mudança de coloração do material após procedimento experimental, os perfis de TPR-H<sub>2</sub> das zeólitas ativadas em ar sintético podem ser conferidos nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 e analisados para melhor investigação de como as reações decorreram. Observa-se que a metodologia de TI incorporou o Cu nas zeólitas de maneira a estarem atuando como compensadores de carga. Este fato foi atribuído devido à presença de dois picos de redução distintos nos perfis, sendo um deles próximo à 200 °C, referente a reação R.5.1 e o outro acima de 360 °C, associado a reação R.5.2. De acordo com Sainz-Vidal et al. (2014), o pico de redução ao redor de 300 °C presente nas amostras 3,0Cu,Na-FER(10), 3,2Cu,Na-FER(10) e 2,9Cu,H-FER(10) pode ser atribuído aos sítios de cobre menos acessíveis ou isolados. Os perfis de redução das zeólitas 1,0Cu,H-FER(10), 1,8Cu,H-FER(10) e 1,1Cu,H-FER(10)\_T<sub>amb</sub> apresentam picos de baixo consumo de H<sub>2</sub>, atribuído ao baixo percentual mássico de cobre incorporado na zeólita.

Para comparação, foram preparadas duas amostras por mistura física de CuO com ferrierita, sendo uma de 1% (m/m) de cobre em H-FER(10) (denominado 1%Cu/FER(10)) e outra 4%(m/m) de cobre em H-FER(7,9) denominada 4%Cu/FER(7,9). Os perfis de redução com hidrogênio a temperatura programada

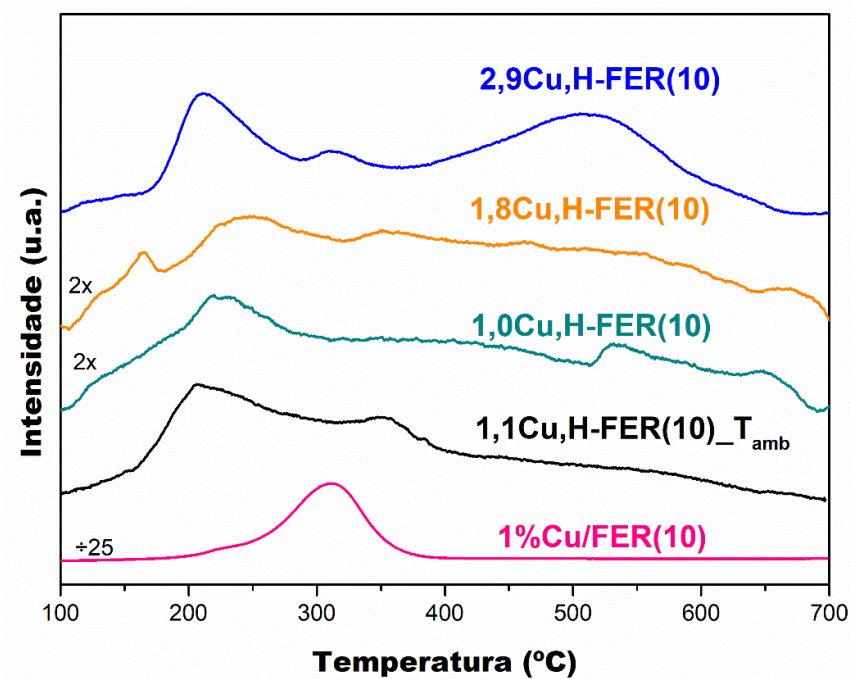
apresentaram um único pico de redução, conforme apresentado Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, o que está em acordo com a reação R.5.3. Nestes perfis fica evidente que quando o cobre não está atuando como compensador de carga da zeólita ocorre a redução em etapa única.

**Figura 5.9** - Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das zeólitas *m*Cu,Na-FER(10) após etapa de ativação em ar sintético.



Fonte: Acervo pessoal.

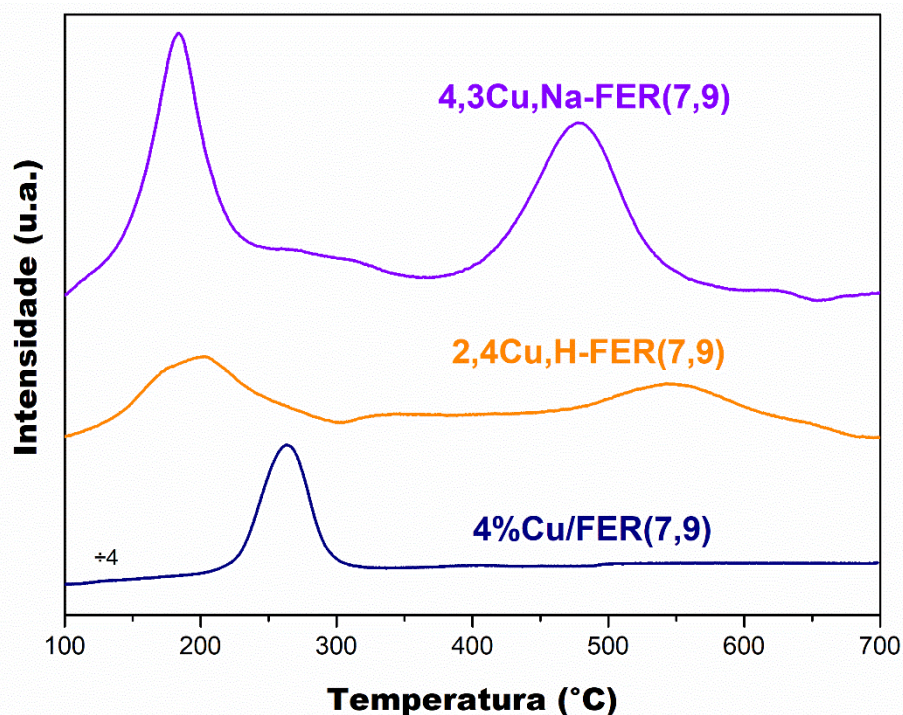
**Figura 5.10** - Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das zeólitas *m*Cu,H-FER(10) após ativação em ar sintético.



Fonte: Acervo pessoal.

Um efeito que também pode ser observado nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 é que as amostras modificadas a partir da zeólita precursora Na-FER apresentam o segundo pico de redução em temperatura inferior à zeólita modificadas a partir da forma H<sup>+</sup>. Este resultado também foi constatado por Bulánek et al. (2001) e Sultana et al. (2010) e estes autores reportaram que a presença residual de sódio na zeólita trocada com o Cu indica maior facilidade de redução.

**Figura 5.11** - Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das zeólitas 4,3Cu,Na-FER(7,9), 2,4Cu,H-FER(7,9) e 4%Cu/FER(7,9) após ativação em ar sintético.



Fonte: Acervo pessoal.

O consumo de H<sub>2</sub> foi quantificado integrando a área abaixo dos picos de redução. Assim, a Tabela 5.3 contém informações da redutibilidade total das zeólita modificadas. Em teoria, a redutibilidade total igual a 100% indica a redução completa do metal. De modo geral, os valores apresentados estão em concordância, apresentando valores próximos a 100%. A diferença observada nas amostras pode estar associado a redução parcial do metal ou a possíveis erros experimentais (BULÁNEK et al., 2001; MARTINS et al., 2006). As amostras preparadas a partir da H-FER apresentam redutibilidade total menor quando comparada as amostras preparadas pela Na-FER, indicando a dificuldade de redução dos átomo de Cu na presença de sítios protônicos, o que também foi constatado por Bulánek et al. (2001).

**Tabela 5.3** – Proporção entre áreas do consumo de hidrogênio das zeólitas modificadas com cobre e redutibilidade total.

Catalisador	Área do pico de consumo de H <sub>2</sub>		Redutibilidade total (%)
	Proporção 1º pico (%)	Proporção 2º pico (%)	
<b>1,1Cu,H-FER(10)_T<sub>amb</sub></b>	86,6	13,4	100
<b>3,0Cu,Na-FER(10)</b>	48,9	51,1	95
<b>3,2Cu,Na-FER(10)</b>	49,6	50,4	96
<b>4,1Cu,Na-FER(10)</b>	50,2	49,8	88
<b>1,0Cu,H-FER(10)</b>	56,9	43,1	95
<b>1,8Cu,H-FER(10)</b>	52,8	47,2	86
<b>2,9Cu,H-FER(10)</b>	59,3	40,7	81
<b>4,3Cu,Na-FER(7,9)</b>	52,3	47,7	94
<b>2,4Cu,H-FER(7,9)</b>	55,0	45,0	89

Fonte: Acervo pessoal.

Como a zeólita com espécies de cobre trocado se reduz em etapas, a proporção da área integrada do primeiro pico deve próxima a área integrada do segundo pico. Desse modo, na Tabela 5.3 estão apresentados os dados de consumo de H<sub>2</sub> proporcional as áreas integradas, sendo a área do primeiro pico inferior a 360 °C e a área do segundo pico mensurada acima de 360 °C.

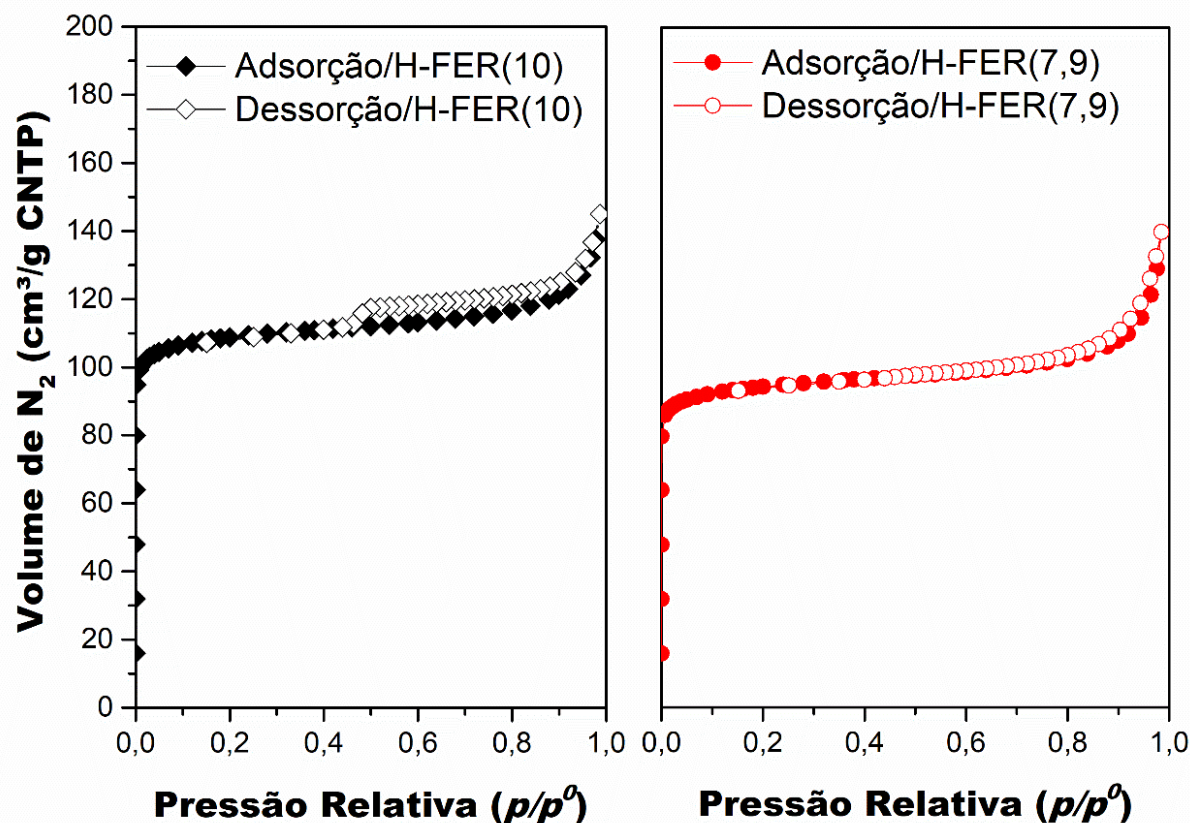
A zeólita 1,1Cu,H-FER(10)\_T<sub>amb</sub> apresenta uma proporção de área do 1º pico superior ao 2º pico. Isto sugere que a maior parte do cobre presente na zeólita não está trocado, ou seja, pode estar na superfície como CuO. Não somente, conforme os resultados comparativos entre as áreas das outras amostras (Tabela 5.3), é possível visualizar que a presença de CuO é insignificante ou ausente, indicando que o método de troca iônica foi eficiente. Além disso, estes resultados condizem com os apresentados por DRX, uma vez que as fases cristalinas de CuO nas zeólitas modificadas com cobre não foram visualizadas.

Por fim, o Apêndice E apresenta os perfis de TPR-H<sub>2</sub> de zeólitas trocadas com cobre após ativação em atmosfera inerte de He. Observa-se que a área do segundo pico é maior que a do primeiro, o que indica presença de espécies Cu<sup>+</sup>, além de Cu<sup>2+</sup>. Estes resultados demonstram que o pré-tratamento com atmosfera oxidante ou inerte impacta nas propriedades de óxido-redução da Cu-FER.

### 5.1.5. Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólita H-FER(10) e H-FER(7,9) são apresentados na Figura 5.12. De acordo com a classificação da IUPAC, observa-se um perfil de isoterma do tipo I, o qual é característica de materiais microporosos. Estes materiais adsorvem grande quantidade de nitrogênio a baixas pressões relativas devido ao preenchimento de seus microporos (THOMMES et al., 2015).

Figura 5.12 - Isotermas de adsorção e dessorção das zeólitas H-FER(10) e H-FER(7,9)



Fonte: Acervo pessoal.

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados de  $S_{ext}$  e do  $V_{mp}$  das zeólitas ferrierita obtidos pelo método *t*-plot. Observou-se que, as propriedades texturais das zeólitas H-FER(10) e H-FER(7,9) estão condizentes com os dados apresentados por Chu et al. (2017), Margarit et al. (2018) e Hu et al. (2017).

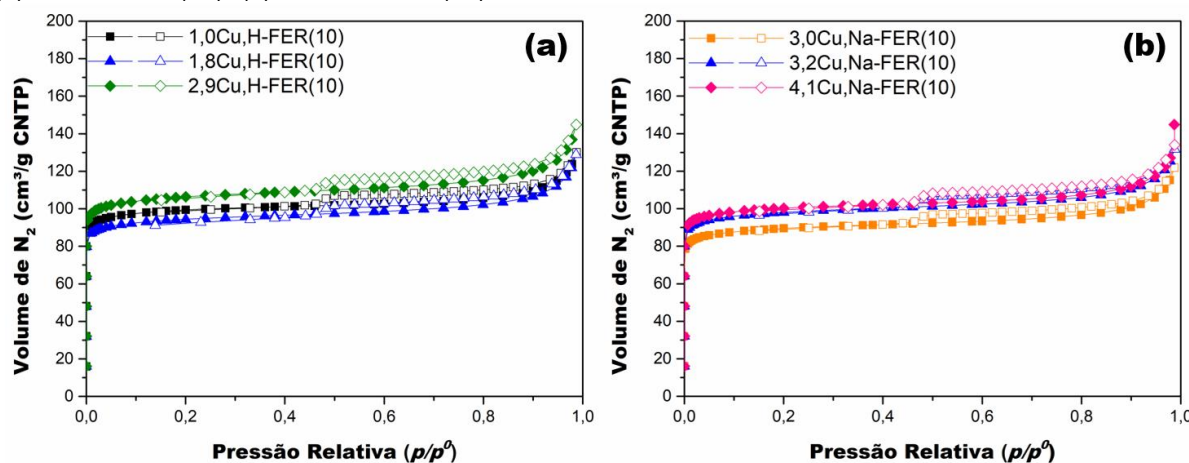


**Tabela 5.4** - Área externa e volume de microporos das zeólitas H-ferrierita precursoras.

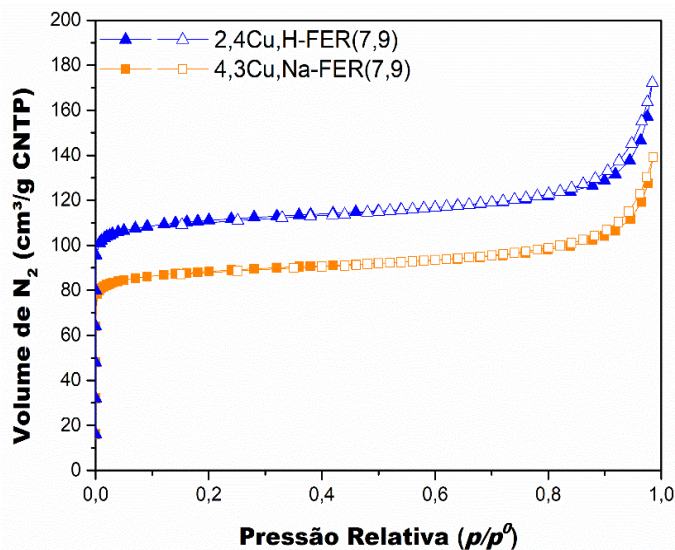
Amostra	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mp}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
H-FER(10)	51	0,15
H-FER(7,9)	51	0,13

Fonte: Acervo pessoal.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas Cu-FER são apresentadas na Figuras 5.13 e 5.14. Essas isotermas apresentam comportamento similar ao de suas precursoras, H-FER(10) e H-FER(7,9) apresentado na Figura 5.12, e podem ser classificadas como isotermas do tipo I.

**Figura 5.13** - Isotermas de adsorção e dessorção das ferrieritas incorporadas com cobre após ativação: (a)  $m\text{Cu,H-FER}(10)$ ; (b)  $m\text{Cu,Na-FER}(10)$ .

Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.14** - Isotermas de adsorção e dessorção das ferrieritas 4,3Cu,Na-FER(7,9) e 2,4Cu,H-FER(7,9) ativadas.

Fonte: Acervo pessoal.

As propriedades texturais das zeólitas modificadas com cobre após serem submetidas a etapa de ativação podem ser visualizadas na Tabela 5.5. De modo geral observou-se que houve redução no valores de  $S_{ext}$  e  $V_{mp}$  das zeólitas após a realização da troca iônica com Cu, em relação às zeólitas precursoras H-FER(10) e H-FER(7,9). A diminuição da  $S_{ext}$  pode estar associado a troca dos cátions precursores da zeólita,  $H^+$  ou  $Na^+$ , por  $Cu^{+2}$  (FATHIMA et al., 2008). Quanto ao  $V_{mp}$ , além do maior peso molecular do cobre, a diminuição no valor pode estar associada a presença de oxo-cátions de cobre que diminuíram ou dificultaram a acessibilidade do nitrogênio nos poros da zeólita (FATHIMA et al., 2008; MITTA et al., 2018).

**Tabela 5.5** – Propriedades texturais das ferrieritas incorporadas com cobre.

<b>Amostra</b>	<b><math>S_{ext}</math> (<math>m^2 g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{mp}</math> (<math>cm^3 g^{-1}</math>)</b>
<b>3,0Cu,Na-FER(10)</b>	40	0,12
<b>3,2Cu,Na-FER(10)</b>	39	0,14
<b>4,1Cu,Na-FER(10)</b>	38	0,14
<b>1,0Cu,H-FER(10)</b>	42	0,14
<b>1,8Cu,H-FER(10)</b>	40	0,13
<b>2,9Cu,H-FER(10)</b>	39	0,14
<b>2,4Cu,H-FER(7,9)</b>	43	0,13
<b>4,3Cu,Na-FER(7,9)</b>	38	0,12

$S_{ext}$  = área externa específica

$V_{mp}$  = volume de microporos

Fonte: Acervo pessoal.

## 5.2. Atividade Catalítica

Na Figura 5.15 é apresentado a produção de metanol nas zeólitas  $mCu,H-FER(10)$  e precursora H-FER(10) de acordo com o aumento da razão Cu/Al. Em conformidade com estes resultados, nota-se que a presença de cobre na zeólita é essencial para sua atividade nesta reação de oxi-redução, visto que a zeólita precursora H-FER(10) e Na-FER(10), Figura 5.17, não apresentaram atividade catalítica. Isto também foi reportado por Narsimhan et al. (2016).

No caso das zeólitas modificadas com Cu pelo método da TI, a zeólita  $1,1Cu,H-FER(10)_{T_{amb}}$ , preparada pelo método da TI durante um período de 24 h e

em temperatura ambiente, não apresentou produção de metanol conforme pode ser visualizado na Figura 5.16 (teste realizado em triplicata). Este resultado indica que apenas a presença de cobre na zeólita não é requisito para demonstrar atividade na reação em estudo. Outro fato que pode ter afetado a reação, está associado a maior presença de CuO nessa amostra, conforme os resultados de TPR-H<sub>2</sub> anteriormente apresentados (Tabela 5.3 e Figura 5.10). Assim, as zeólitas preparadas por mistura física com CuO (1%Cu/FER(10) e 4%Cu/FER(7,9)) também foram avaliadas e não apresentaram atividade catalítica, conforme apresentado na Tabela 5.6. De acordo com Le et al. (2017), a presença de CuO pode atrapalhar posteriormente na oxidação dos sítios ativos de cobre. Não somente, Narsimhan et al. (2016) reportaram nenhuma atividade catalítica de nanopartículas de óxido de cobre suportadas em silicalitas com estruturas MFI e BEA na reação de conversão de metano em metanol. No entanto, os mesmos autores não descartaram a ideia de que clusters de CuO ou espécies de cobre estabilizadas pelo alumínio da zeólita são os responsáveis pela atividade catalítica.

Outro fato, o qual foi observado por Park et al. (2017), foi a não identificação da formação de metanol sobre Cu,Na-FER, preparada por TI em temperatura ambiente, após ativação da amostra em 550 °C, sob vazão de oxigênio puro por 4 h. Segundo os autores, este fato pode estar associado a ativação em alta temperatura e sob vazão de oxigênio puro, pois poderia estar convertendo espécies de cátions oxidados de cobre em óxido de cobre. Porém, eles identificaram que a mesma zeólita apresentou atividade catalítica quando ativada na temperatura de 450 °C, visto que resultou na produção de 10,4  $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ . Assim, os autores concluíram que os sítios ativos de cátions oxidados de cobre eram formados apenas em temperaturas de ativação inferiores a 550 °C.

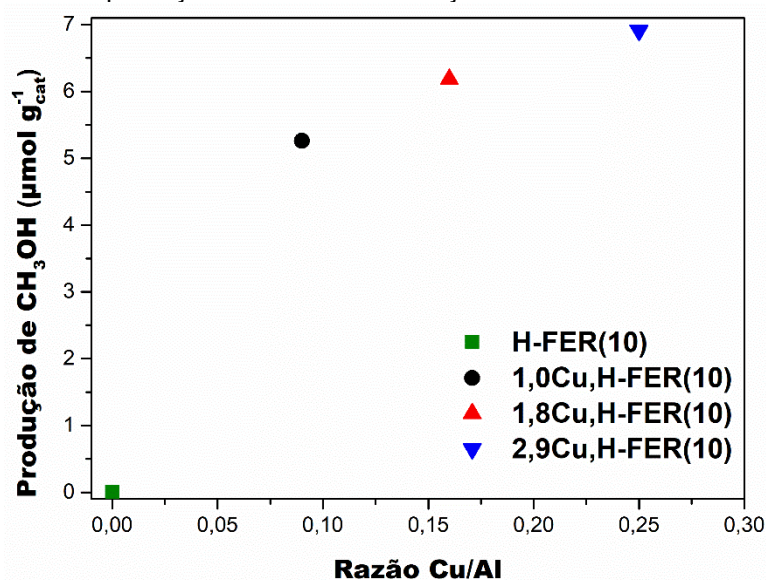
Em virtude desses resultados apresentados, a zeólita 1,1Cu,H-FER(10)<sub>T<sub>amb</sub></sub> foi avaliada novamente, adotando na etapa de ativação a temperatura de 450 °C, durante 1 h e sob vazão de ar sintético (60 mL min<sup>-1</sup>). Contudo, novamente não foi identificado a produção de metanol sobre este material. A inatividade catalítica desta amostra pode estar associada à presença de espécies de cátions de cobre oxidados Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> que não são ativos na reação de conversão de metano em metanol.

Em contrapartida, as zeólitas *m*Cu,H-FER(10) e *m*Cu,Na-FER(10), modificadas via TI em temperatura de 60 °C, apresentaram atividade catalítica após ativação em 550 °C, conforme pode ser visualizado nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17.



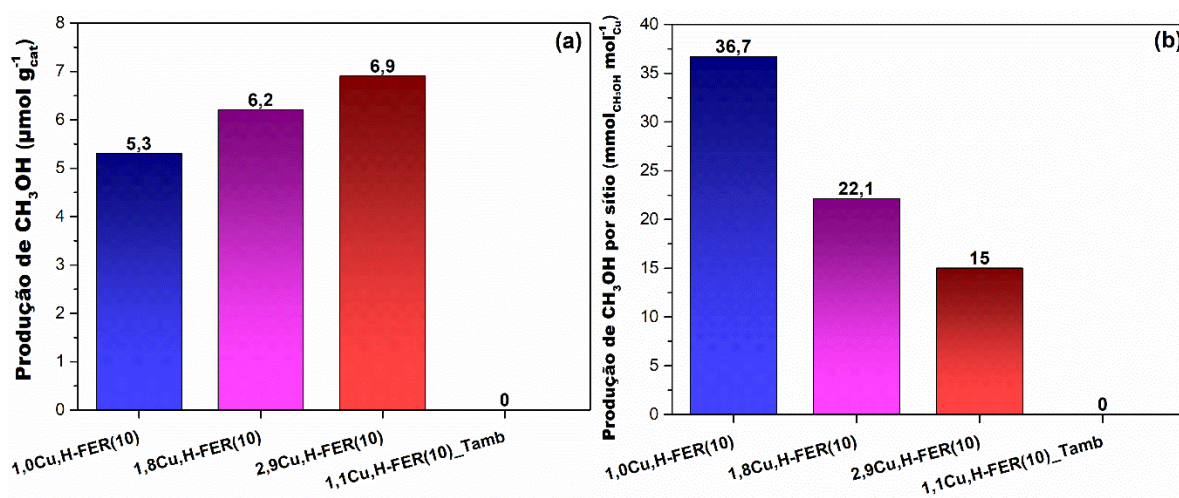
Estes resultados indicam um efeito positivo da temperatura durante a modificação das zeólitas pelo método da TI e que a temperatura de ativação de 550 °C utilizada não prejudicou a atividade catalítica. Analisando a Figura 5.16(a) e 5.17 percebe-se a maior produção de metanol de acordo com o maior percentual de cobre incorporado na zeólita. Apesar disso, na Figura 5.16(b) é possível visualizar que a produção de metanol por unidade de cobre decresce com o aumento do teor de Cu incorporado, ou seja, este fato indica que nem todo o cobre foi ativo na reação em estudo, como por exemplo, a presença de espécies de cobre espectadoras (SNYDER et al., 2018).

**Figura 5.15** – Aumento da produção de metanol em função do aumento da razão cobre/alumínio.



Fonte: Acervo pessoal.

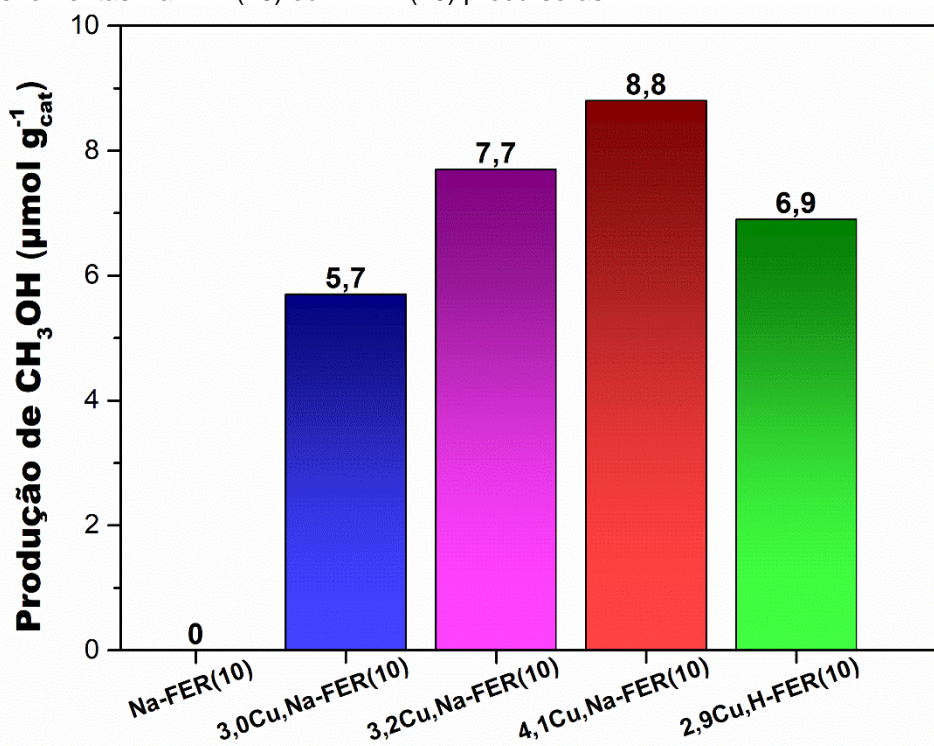
**Figura 5.16** – (a) Produção de metanol; (b) produção de metanol por unidade de cobre, sobre as ferrieritas  $m\text{CuH-FER}(10)$  preparados em 4 h, 8 h e 24 h de TI.



Fonte: Acervo pessoal.

Comparando o impacto da zeólita precursora, relacionado aos catalisadores 3,2Cu,Na-FER(10) e 2,9Cu,H-FER(10) que foram sintetizadas utilizando a mesma concentração de AcCu e tempo de TI, notou-se que a zeólita 3,2Cu,Na-FER(10) apresentou produção de metanol cerca de 11% superior em relação ao catalisador 2,9Cu,H-FER(10). Este resultado pode estar dentro do erro experimental.

**Figura 5.17** - Produção de metanol sobre ferrieritas preparadas por troca iônica com  $\text{Cu}^{2+}$  durante 24 h, a partir das ferrieritas Na-FER(10) ou H-FER(10) precursoras.



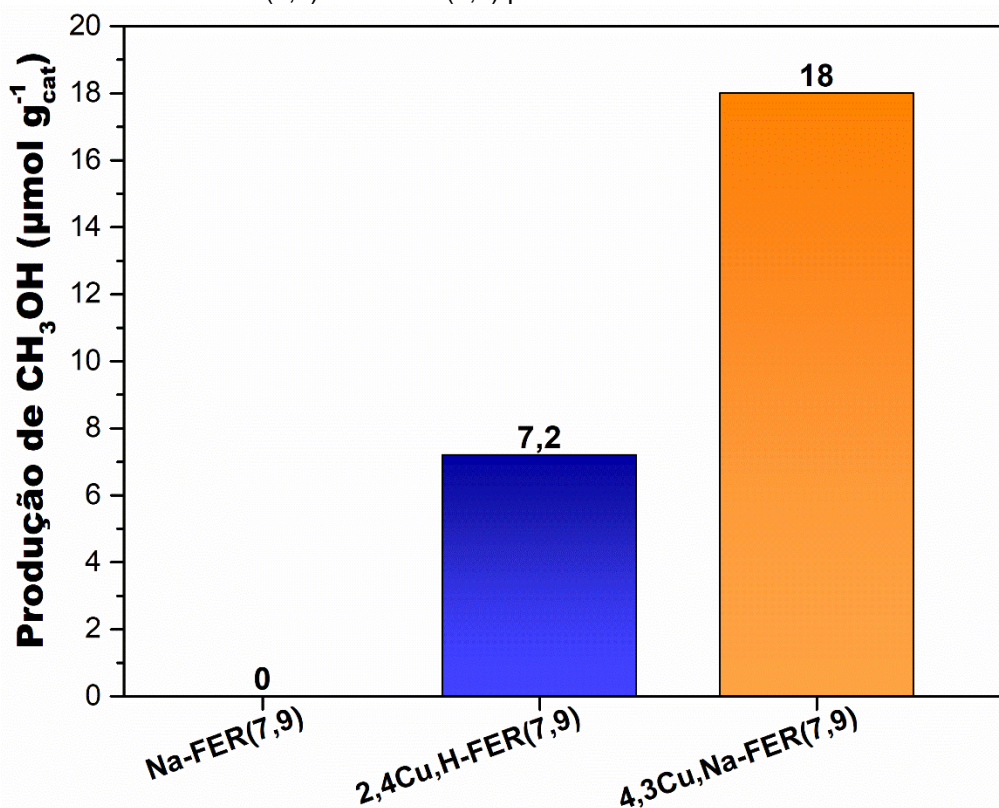
Fonte: Acervo pessoal.

Ao modificar zeólitas ferrierita com razão Si/Al menor que 10, esperava-se que a produção de metanol fosse maior devido a maior quantidade de  $[\text{AlO}_4]^-$  que possa ser balanceado com cobre. Desse modo, a Figura 5.18 apresenta os resultados reacionais de produção de metanol em Na-FER(7,9), 2,4Cu,H-FER(7,9) e 4,3Cu,Na-FER(7,9). O cromatograma de quantificação de metanol pode ser visualizado no Apêndice F.

A zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) (teste em duplicata) não só apresentou a maior produção de metanol quando comparado a zeólita 2,4Cu,H-FER(7,9), mas também apresentou a maior produção dentre todas as zeólitas estudadas. Neste caso, fica evidente a melhor atividade da zeólita modificada com cobre a partir da precursora Na-FER.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados obtidos em todos os materiais testados na reação de conversão de metano em metanol, bem como a respectiva atividade específica por ciclo e a atividade específica. É possível observar que a atividade específica por ciclo e a atividade específica da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) possui destaque. No caso das zeólitas *m*Cu,Na-FER(10) observa-se que a zeólita com 4,1% de Cu resultou em maior produção de metanol, porém a zeólita com 3,2% de Cu incorporado acarretou na maior atividade específica por ciclo. Em relação as zeólitas *m*Cu,H-FER a produção de metanol se demonstrou independente da razão Si/Al, no entanto a atividade específica por ciclo foi superior na zeólita modificada em menor tempo de TI com cobre (1.0Cu,H-FER(10)).

**Figura 5.18** - Produção de metanol sobre ferrieritas preparadas por troca iônica com  $\text{Cu}^{2+}$  durante 24 h, a partir das ferrieritas Na-FER(7,9) ou H-FER(7,9) precursoras.



Fonte: Acervo pessoal.

Como já apresentado neste trabalho no item 2, mais especificamente no Quadro 2.2, ao longo dos últimos anos diversos trabalhos têm apresentados resultados de conversão de metano em metanol sobre Cu-Zeólitas. Conseqüentemente surge a necessidade de efetuar um comparativo entre os materiais. No entanto, de acordo com Ravi et al. (2019) o *benchmarking* desses

materias deve ser feito com cuidado. Os autores mencionam que o efeito comparativo pode ser efetuado caso os protocolos das análises sejam semelhantes, caso contrário a comparação pode ser enganosa. Um exemplo disso, seria efetuar um comparativo entre produção de metanol sobre materiais semelhantes, porém que adotaram metodologia de extração diferentes, visto que a extração *online* é mais eficiente do que a extração *offline*. Desse modo, esta comparação resultaria em subestimação do verdadeiro valor de produção de metanol sobre o material.

**Tabela 5.6** – Produção de metano em metanol sobre as Cu-ferrieritas estudadas.

<b>Zeólita</b>	<b>Produção de metanol por ciclo (<math>\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}</math>)</b>	<b>Atividade específica por ciclo (<math>\text{mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}</math>)</b>	<b>Atividade específica (<math>\text{mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}</math>)</b>
<b>Na-FER(10)</b>	0,0	0,0	0,0
<b>1,1Cu,H-FER(10)_T<sub>amb</sub></b>	0,0	0,0	0,0
<b>3,0Cu,Na-FER(10)</b>	5,7	11,9	0,58
<b>3,2Cu,Na-FER(10)</b>	7,7	16,9	0,82
<b>4,1Cu,Na-FER(10)</b>	8,8	15,7	0,77
<b>1%Cu/FER(10)</b>	0,0	0,0	0,0
<b>1,0Cu,H-FER(10)</b>	5,3	36,7	1,79
<b>1,8Cu,H-FER(10)</b>	6,2	22,0	1,07
<b>2,9Cu,H-FER(10)</b>	6,9	15,0	0,73
<b>Na-FER(7,9)</b>	0,0	0,0	0,0
<b>4,3Cu,Na-FER(7,9)</b>	18 ± 2	28 ± 3	1,4±0,1
<b>2,4Cu,H-FER(7,9)</b>	7,2	19,3	0,94
<b>4%Cu/FER(7,9)</b>	0,0	0,0	0,0

Fonte: Acervo pessoal.

Mesmo assim, é interessante relatar a produção de metanol anunciados na literatura para que o material e o procedimento experimental possam ser otimizados.



Assim, Smeets, Groothaert e Schoonheydt (2005) evidenciaram a produção de  $12 \mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  sobre Cu-FER. O procedimento experimental adotado pelos autores foi de utilização de 0,7 g de zeólita em um reator de tubo em U, ativação em oxigênio puro ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) durante a noite, após empregar taxa de aquecimento de  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Em seguida a etapa reacional foi realizada com metano ( $5\% \text{CH}_4/\text{N}_2$  (V/V)) por 15 min em  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por fim, a etapa de extração *offline* foi realizada empregando uma mistura de 1,5 mL de água desionizada com 1,5 mL de acetonitrila e mantido sob agitação magnética por 20 h.

Park et al. (2017) reportaram uma produção de  $10 \mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  utilizando Cu-FER como catalisador (0,5 g) e em condições operacionais de ativação em  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  sob vazão de oxigênio puro ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 4 h, reação com metano puro ( $15 \text{ mL min}^{-1}$ ) em  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min, e, por fim, extração *offline* utilizando 2 mL de água desionizada mantido por 3 h sob agitação magnética.

Já Pappas et al. (2019a) divulgaram produção de  $60 \mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  sobre Cu-FER (0,1g e  $\text{Cu}/\text{Al} = 0,20$ ) após etapa etapa de ativação em  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , empregando oxigênio puro ( $15 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 480 min, reação com metano puro ( $15 \text{ mL min}^{-1}$ ) em  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 360 min, e etapa de extração *online* durante 70 min. Quando o mesmo material foi submetido as mesmas condições reacionais e de extração, porém ativação em temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , a produção foi de  $88 \mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Adotando este mesmo procedimento experimental, os autores avaliaram outra zeólita Cu-FER, porém com menor teor cobre ( $\text{Cu}/\text{Al} = 0,11$ ). Este material resultou na produção de  $3,8 \mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Devido à baixa produção de metanol nesta amostra, Pappas et al. (2019a) sugeriram que os primeiros íons de cobre trocado ocupam posições inativas. Com isso, ao normalizarem o rendimento de produção de metanol por mol de cobre incorporado na zeólita ficou demonstrado que ao elevar o teor de cobre incorporado na zeólita ferrierita acarretou em um aumento da quantidade de Cu ativo.

Conforme o que foi exposto, efetuar um comparativo da produção de metanol obtida neste trabalho com outros já presentes na literatura pode se tornar um equívoco em virtude dos diferentes procedimentos empregados. Contudo, a quantidade de metanol produzido sobre Cu-FER foi próxima à quantidade reportada na literatura. Assim, efetuar uma análise na zeólita  $4,3\text{Cu},\text{Na-FER}(7,9)$  variando alguns parâmetros reacionais pode contribuir com informações de otimização.

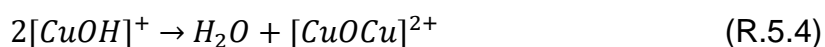
### 5.2.1. Atividade da ferrierita 4,3 Cu,Na-FER(7,9) sob outras condições reacionais

Em virtude dos resultados obtidos de conversão de metano em metanol da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9), esta amostra foi escolhida para continuidade dos estudos catalíticos. Desta forma, foram modificadas as seguintes condições reacionais:

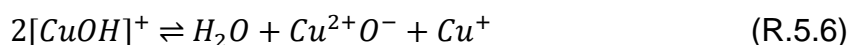
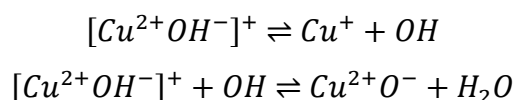
- o uso de gás He na etapa de ativação;
- reação com catalisador sem a etapa de ativação;
- variação da temperatura de ativação;
- variação da temperatura de reação;
- avaliação de ciclo catalítico.

Primeiramente, a zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) ativada sob vazão de He (60 mL min<sup>-1</sup>) à 550 °C por 1 hora obteve uma produção de 10,5 μmol<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>, A<sub>ciclo</sub> = 7,8 mmol<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> mol<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> e A<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> = 0,41 mmol<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> mol<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Mesmo utilizando um gás inerte o catalisador apresentou atividade catalítica, porém inferior quando comparado à ativação em atmosfera oxidante.

De acordo com Alayon et al. (2012a), um possível mecanismo reacional para a formação do sítio ativo em atmosfera inerte é a condensação de espécies [Cu(OH)]<sup>+</sup> vizinhas durante tratamento térmico de acordo com as reações R.5.4 e R.5.5. A espécie [CuOH]<sup>+</sup> é proveniente do processo de troca iônica com AcCu em pH em torno de 5,6 (DA COSTA et al., 2002; GRUNDNER et al., 2015; LARSEN et al., 1994). Tipicamente esta auto redução ocorre em temperaturas acima de 400 °C e sob atmosfera de gás inerte (SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019).



Um segundo mecanismo reacional proposto pode ser conferido na reação R.5.6, em que neste processo há formação de sítios isolados de cobre (LARSEN et al., 1994).



No Apêndice E, a Figura E.2 apresenta o perfil de TPR-H<sub>2</sub> após ativação em atmosfera de hélio da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) e observa-se três picos de consumo de hidrogênio, sendo um perfil diferente do apresentado na Figura 5.11. Essa diferença dos perfis pode estar relacionado a maior quantidade de Cu<sup>+</sup> após ativação em He. Ainda, os perfis das outras zeólitas apresentados na Figura F.1 e F.2 ativados em He apresentaram maior consumo de H<sub>2</sub> no segundo pico e isto está relacionado com a presença de cátions Cu<sup>+</sup>.

Em virtude da atividade catalítica do catalisador 4,3Cu,Na-FER(7,9) ativado em He, esta amostra foi submetido a um teste catalítico sem ativação prévia, ou seja, iniciando na etapa de reação. Em busca de evitar a presença de oxigênio na linha catalítica, a zeólita foi mantida por 2 h sob vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> de He em temperatura ambiente. Em seguida, a temperatura do forno foi elevada até 210 °C e, assim, procedeu-se a etapa reacional por um período de 4 horas com o CH<sub>4</sub>. O mesmo teste foi efetuado na amostra 1,8Cu,H-FER(10) e os resultados podem ser conferidos nas Tabela 5.7. Nota-se que houve queda na produção de metanol em ambas as zeólitas e maior queda no valor de produção de metanol por sítio na zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) do que na zeólita 1,8Cu,H-FER(10), quando os valores são comparados com a Tabela 5.6.

A zeólita 1,8Cu,H-FER(10) ativada em He produziu 79% da quantidade obtida pela mesma amostra quando ativada em alta temperatura e em atmosfera oxidante. Isto indica que apenas uma pequena parte dos sítios requer a necessidade da etapa de ativação convencional. Já no caso da amostra 4,3Cu,Na-FER(7,9) a produção de metanol sem etapa de ativação foi de apenas 29% em relação ao metodologia experimental anterior de ativação em alta temperatura. A atividade catalítica dessas amostras pode estar relacionado com a reação R.5.4, pois de acordo com as recentes descobertas de Ikuno et al. (2019), as reações de auto redução de espécies de cobre iniciam em temperaturas superiores a 200 °C e atingem seu máximo entre as temperaturas de 450-500 °C. Como a reação foi realizada em 210 °C, isto justificaria a atividade do catalisador.

**Tabela 5.7** – Atividade das ferrieritas 1,8Cu,H- FER(10) e 4,3Cu,Na- FER(7,9) não ativadas.

Zeólita	Produção de metanol por ciclo ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Atividade específica por ciclo ( $\text{mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$ )	Atividade específica ( $\text{mmol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
1,8Cu,H-FER(10)	4,9	18,2	0,95
4,3Cu,Na-FER(7,9)	5,2	7,8	0,41

Fonte: Acervo pessoal.

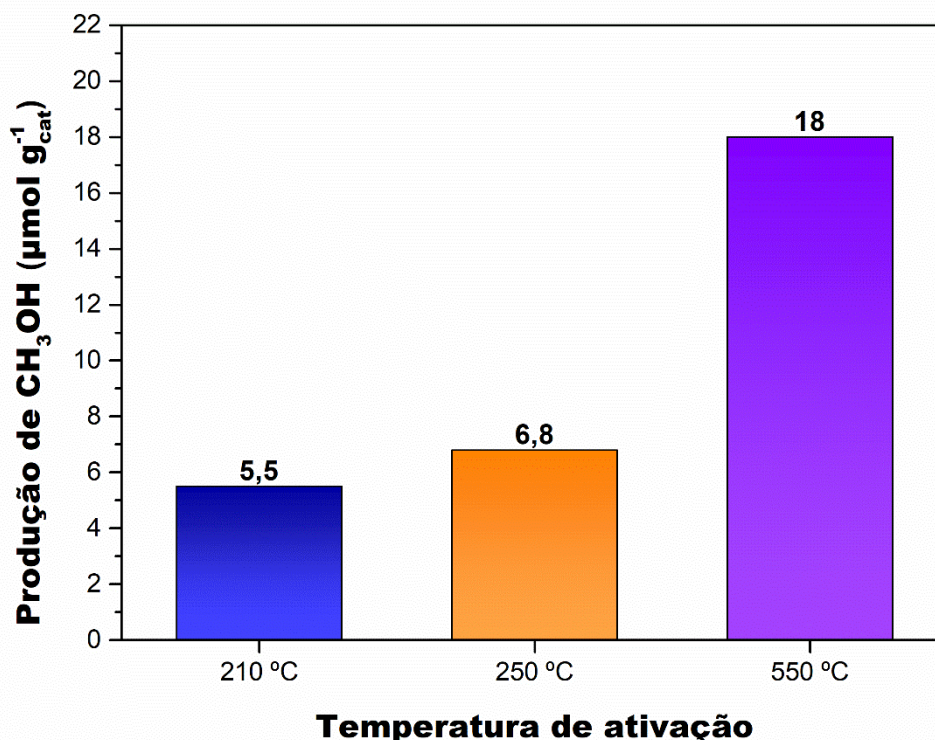
Ainda, para validação da necessidade do uso do atmosfera oxidante e que a presença de  $\text{Cu}^+$  não contribui para a reação, a zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) foi submetida a outro teste. Assim, a zeólita foi submetida a uma etapa de ativação em 550 °C sob vazão de ar sintético por 1 h. Em seguida, a mesma foi submetido a uma etapa de redução com hidrogênio (10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (V/V), 20 mL  $\text{min}^{-1}$ ) na temperatura de 300 °C por 1 h. Logo após, foi efetuado a etapa reacional com metano. Concluídas as etapas reacionais e de extração, o líquido resultante foi analisado por cromatografia em fase gasosa e não foi identificado concentração de metanol. Este resultado indica que a presença de  $\text{Cu}^+$  não contribui para atividade catalítica na zeólita estudada.

Outra modificação no procedimento experimental foi aplicar diferentes temperaturas de ativação. Os resultados podem ser conferidos na Figura 5.19. Pôde-se observar que a ativação da zeólita em temperaturas mais elevadas resultaram em maior produção de metanol. Este resultado provavelmente esta associado à formação de maior quantidade de espécies de cátions oxidados de cobre ativos para a reação. Analogamente isto foi constatado por Ipek; lobo (2016) para Cu-SSZ-13, por Pappas et al. (2017a) para Cu-CHA, por Pappas et al. (2019a) para Cu-FER e por Park et al. (2017) para Cu-MOR.

Ao efetuar o procedimento isotérmico, ativação e reação a 210 °C, a atividade catalítica não foi substancialmente maior do que o teste realizado sem a etapa de ativação. Este resultado indica que a ativação do catalisador em 210 °C não apresenta uma contribuição considerável na atividade catalítica.



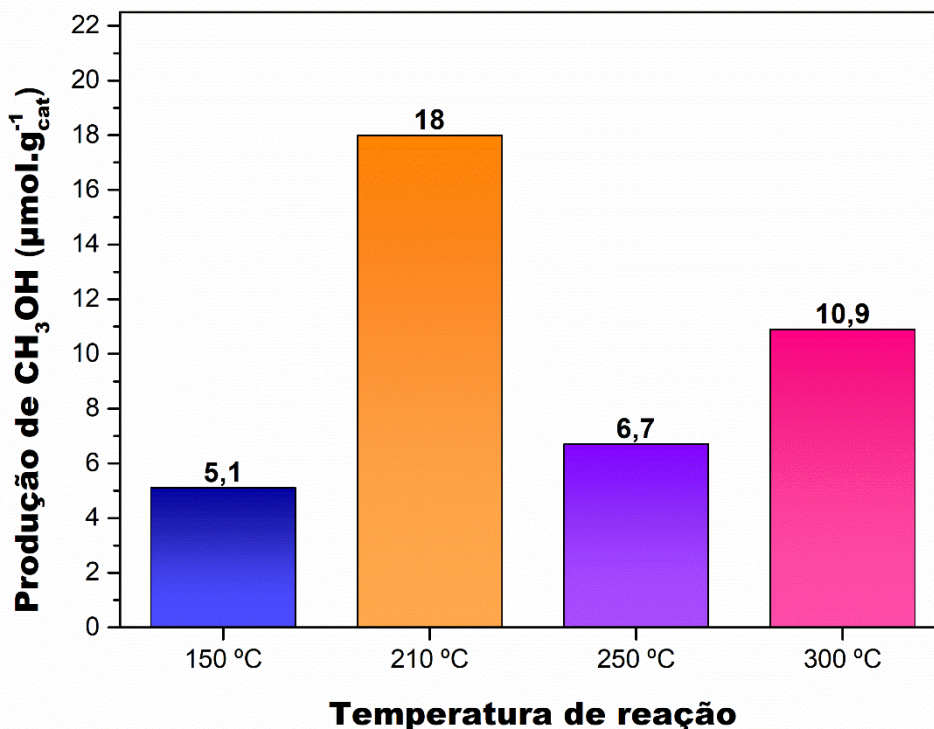
**Figura 5.19** - Produção de metanol sobre a ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) ativada sob vazão de ar em diferentes temperaturas e posterior reação com metano a 210 °C.



Fonte: Acervo pessoal.

Mas, ainda em busca de otimizar as condições reacionais, outros testes catalíticos foram efetuados com a zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após ativação em atmosfera de ar sintético por 1h. Como a temperatura de ativação de 550 °C resultou em maior produção de metanol, esta foi fixada enquanto a temperatura de reação foi variada entre 150 °C e 300 °C. Dessa maneira, a produção de metanol em diferentes temperaturas de reação pode ser conferida na Figura 5.20. Dentre as temperaturas reacionais, a reação efetuada em 210 °C foi a que apresentou a maior produção. Smeets, Groothaert e Schoonheydt (2005) obtiveram valores de 1,6 e 12  $\mu\text{molCH}_3\text{OHg}^{-1}\text{cat}$  quando realizou os testes catalíticos em 5.9Cu,Na-FER(6,2) na temperatura de reação de 150 °C e 200 °C, respectivamente. A menor produção de metanol nas temperaturas de 250 e 300 °C quando comparada com a produção em 210 °C pode estar associada a reações consecutivas do metanol, como a oxidação total, levando à dióxido de carbono e água, conforme constatado por Ipek e Lobo (2016).

**Figura 5.20** – Produção de metanol sobre a ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) em diferentes temperaturas de reação.



Fonte: Acervo pessoal.

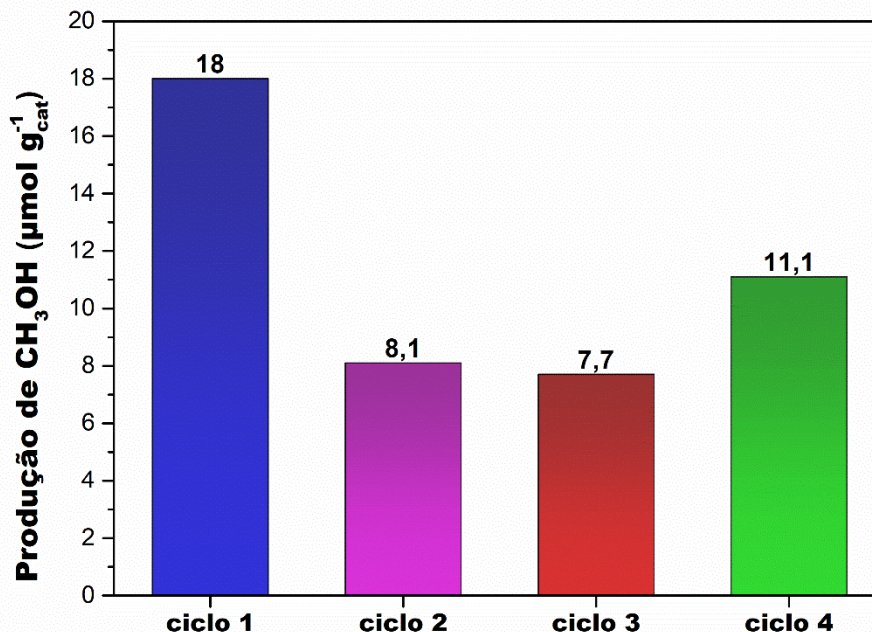
Com a identificação das temperaturas de ativação e de reação ótimas na zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9), a mesma foi testada em ciclos catalíticos para averiguar seu reuso. Para validação do reuso foi necessário efetuar uma alteração no procedimento experimental. Após o primeiro ciclo catalítico, a zeólita foi separada do meio líquido por centrifugação. Esta etapa foi necessária para recuperar a zeólita com a finalidade de ser utilizada em um novo teste catalítico.

Assim, a Figura 5.21 ilustra a produção de metano ao longo do reuso da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9). A zeólita se demonstrou ativa em todos os testes. Após o segundo ciclo houve queda na produção de metanol, no entanto esta produção aparenta crescimento ao longo dos próximos ciclos. O incremento na produção ao longo dos reusos pode estar relacionado com a mobilidade dos ions de Cu, ocasionando a sua estabilização em posições ativas após as consecutivas etapas de ativação em alta temperatura (PAPPAS et al., 2019a).

Além dos testes de reuso, a zeólita foi analisada por DRX após o quarto ciclo. Com isso, a partir do perfil de DRX (Apêndice G) calculou-se a cristalinidade relativa e o valor obtido foi de 88%, o que indica a estabilidade da estrutura FER. Quanto aos resultados de adsorção de  $\text{N}_2$  foram obtidos os valores de  $S_{\text{ext}} = 37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

e  $V_{mp} = 0,11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Estes valores podem ser comparados aos resultados da amostra 4,3Cu,Na-FER(7,9) presentes na Tabela 5.5 e é possível concluir que as propriedades texturais foram preservadas.

**Figura 5.21** – Atividade da ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após reuso ao longo de 4 ciclos catalíticos.



Fonte: Acervo pessoal.

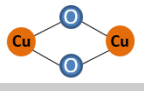
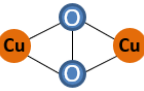
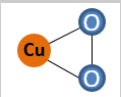

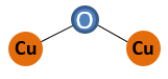
### 5.3. Análises de espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível realizadas *in situ*

A espectroscopia na região do UV-Vis *in situ* tem sido aplicada com a finalidade de identificar o estado de coordenação do metal de transição que participa ativamente da reação de conversão de metano em metanol (NEGRI et al., 2019). Assim, a técnica de DRS UV-Vis *in situ* foi aplicada em busca de investigar os sítios ativos de cobre na zeólita ferrierita na conversão de metano a metanol.

A região da transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) nos complexos de metais de transição pode ser identificada entre as bandas de absorção de  $50.000 \text{ cm}^{-1}$  e  $29.000 \text{ cm}^{-1}$ . Segundo Negri et al. (2019), a interpretação dos dados para bandas nessa região pode ser afetada caso seja efetuada a conversão dos espectros de percentual reflectância para a função Kubelka-Munk. Uma vez que essa região é característica das espécies de cátions oxidados de cobre, os espectros foram analisados em percentual reflectância. Além disso, durante a coleta dos espectros, o efeito da temperatura, desidratação e atmosfera pode afetar os espectros de

reflectância das amostras estudadas (NEGRI et al., 2019). A Tabela 5.8 contém algumas informações sobre os complexos de cobre e as bandas de absorção na região do ultravioleta-visível reportados na literatura. Informações adicionais podem ser visualizadas no Apêndice A.

**Tabela 5.8** – Complexos de cátions de cobre oxidados e as bandas de absorção na região do ultravioleta-visível.

Espécies de cobre	Representação esquemática	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
Bis( $\mu$ -oxo) dicobre(III)		32.700 – 30.800
		25.000 – 22.300
$\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ ) peroxo dicobre(II)		<b>Planar:</b> 19.800 – 17.100
		29.600 – 27.300
		<b>Bent:</b> 23.800 – 20.400
$\eta^2$ -superoxo cobre(II)		27.800
		10.200
		14.300
		22.100
trans- $\mu$ -1,2-peroxo dicobre(II)		26.100
		22.989
		19.083
Mono( $\mu$ -oxo) dicobre(II)		16.260
		23.800 – 20.400

$\tilde{\nu}$  = absorção máxima

Fonte: Adaptado de Burnett et al. (2019) e Ipek et al. (2017).

Desse modo, as zeólitas 4,3Cu,Na-FER(7,9), 3,2Cu,Na-FER(10) e *m*Cu,H-FER(10) foram analisadas por DRS UV-Vis *in situ*. Primeiramente, a coloração azul pálida observada nas zeólitas modificadas com cobre é caracterizada pelas transições *d-d* dos complexos Cu<sup>2+</sup> (3d<sup>9</sup>) em sua forma hidratada ou após ativação em atmosfera oxidante (GIORDANINO et al., 2013). Quando estes materiais foram ativados em atmosfera inerte, o mesmo apresentou uma coloração tendendo ao branco. Uma das características dos íons complexos Cu<sup>+</sup> (3d<sup>10</sup>) é ser incolor (GIORDANINO et al., 2013). A presença de Cu<sup>+</sup> após ativação em atmosfera de gás inerte foi constatada pelos perfis de TPR-H<sub>2</sub> no Apêndice E. A coloração azul pálida menos intensa que foi observada, quando comparada à mesma zeólita hidratada ou ativada em atmosfera oxidante, pode estar associada a presença de Cu<sup>2+</sup> (3d<sup>9</sup>), que de acordo com os perfis

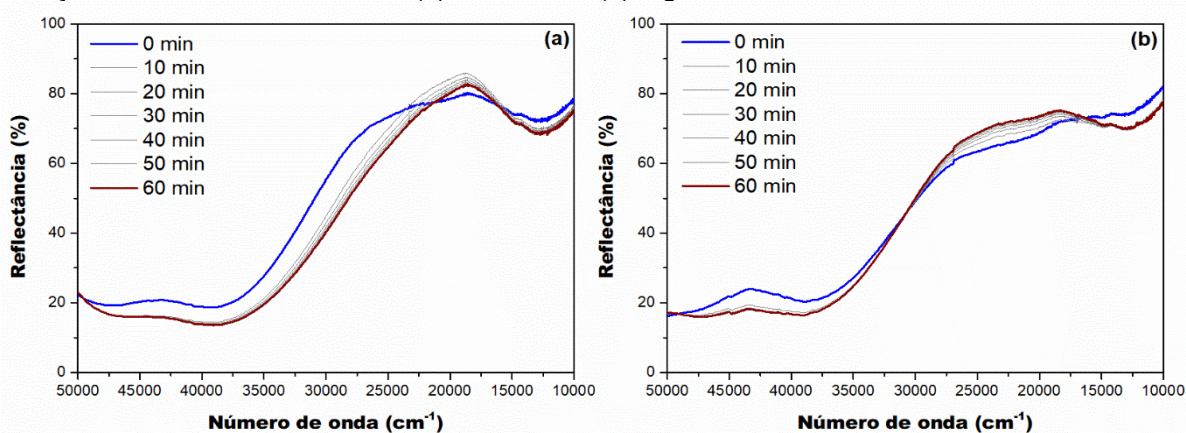


de TPR-H<sub>2</sub> presentes no Apêndice E, apresentaram um pico de redução de Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>+</sup> em torno de 200 °C.

Na Figura 5.22 são apresentados os espectros de DRS UV-Vis *in situ* referente a zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) durante etapa de ativação a 550 °C sob vazão de ar sintético (Figura 5.22(a)) e Ar (Figura 5.22(b)). Observa-se uma mudança nos espectros ao longo do tempo de 60 minutos indicando a formação de complexos Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Ainda, nota-se que o gás utilizado durante a etapa de ativação também influencia no material e, conseqüentemente, nos espectros. Em ambos os casos, é possível observar uma banda de absorção em ~12.700 cm<sup>-1</sup>, o que está associado a presença de íons Cu<sup>2+</sup> isolados (LI et al., 2019). Além disso, outras espécies de Cu<sup>2+</sup> são confirmadas pelas bandas de transição *d-d* localizadas em 15.800 cm<sup>-1</sup> e 15.500 cm<sup>-1</sup> (IPEK et al., 2017). A diferença entre os espectros durante etapa de ativação do instante em 60 min com o instante em 0 min das zeólitas 4,3Cu,Na-FER(7,9) e 3,2Cu,Na-FER(10) pode ser visualizada no Apêndice H na Figura I.1.

Comparando a Figura 5.22 com os espectros da zeólita 4%Cu/FER(7,9), apresentado no Apêndice H na Figura H.2, verifica-se que no caso da zeólita preparada por mistura física a etapa de ativação não acarretou em nenhuma diferença nos espectros ao longo de 60 min. A caracterização *in situ* deste material foi realizada em busca de evidenciar possíveis mudanças no estado de coordenação do CuO na zeólita ferrierita durante etapa de ativação. Este resultado pode justificar a inatividade da zeólita 4%Cu/FER(7,9) na reação, indicando que o procedimento de teste catalítico não é o mais adequado ou que o material preparado é realmente inativo.

**Figura 5.22** – Espectros de DRS UV-Vis coletados *in situ* do catalisador 4,3Cu,Na-FER(7,9) durante ativação a 550 °C sobre vazão de: (a) ar sintético; (b) argônio.



Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros de DRS UV-Vis *in situ* obtidos das amostras 4,3Cu,Na-FER(7,9) e 3,2Cu,Na-FER(10) durante etapa reação com metano a 210 °C estão ilustrados na Figura 5.23(a, c) e Figura 5.23(e), respectivamente. A Figura 5.23 (b, d, f) apresenta os espectros obtidos subtraindo o espectro coletado em 0 min. Conforme aumenta o tempo de contato entre o metano com a zeólita ativada há maior variação nas bandas de absorção ao longo de todo o espectro. De acordo com Burnett et al. (2019), a variação do espectro ao longo do tempo de contato com o metano está associado com a modificação pelo consumo dos sítios ativos de oxocátions de cobre presentes na zeólita.

A região entre 20.000 cm<sup>-1</sup> e 35.000 cm<sup>-1</sup> é caracterizada por espécies mononucleares, bi-nucleares e tri-nucleares de espécies Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (GRUNDNER et al., 2015; NEGRI et al., 2019). Segundo Gherman e Cramer (2009), espectros experimentais de UV-Vis de dímeros de cobre de coordenação bis(μ-oxo) podem ser suportados por uma variedade de ligantes sintéticos e apresentam bandas entre ~22.000 cm<sup>-1</sup> - 26.000 cm<sup>-1</sup> e ~31.000 cm<sup>-1</sup> - 34.000 cm<sup>-1</sup>. A banda na região LMCT em ~32.700 cm<sup>-1</sup> de máxima absorção é observada nas Figuras 5.22 (b, d) e pode estar associada à presença da espécies bis(μ-oxo)dicobre como sítio ativo na zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) (BURNETT et al., 2019; GROOHAERT et al., 2003).

O uso de oxigênio para ativação da zeólita pode formar centros de μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>)peroxo dicobre (II) e suas bandas são atribuídas entre 17.100 cm<sup>-1</sup> – 19.800 cm<sup>-1</sup> e 27.300 cm<sup>-1</sup> – 29.300 cm<sup>-1</sup> na forma planar, conforme apresentado na Tabela 5.8. A partir desta informação, na Figura 5.23 (b) é observado uma larga banda em ~28.100 cm<sup>-1</sup>, sendo que a mesma não foi observada após ativação em atmosfera de Ar (Figura 5.23 (d)). Desse modo, a banda em ~28.100 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a presença do complexo planar μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>)peroxo dicobre (II), a qual é um possível precursor dos complexos mono(μ-oxo) dicobre (II) e trans-μ-1,2-peroxo dicobre (II) (IPEK et al., 2017). A presença desta banda reafirma a maximização de centros ativos após ativação da zeólita em atmosfera oxidante. O maior número de espécies ativas implica em maior conversão de metano em metanol, sendo estas informações condizentes com os resultados obtidos nos testes catalíticos apresentados anteriormente.

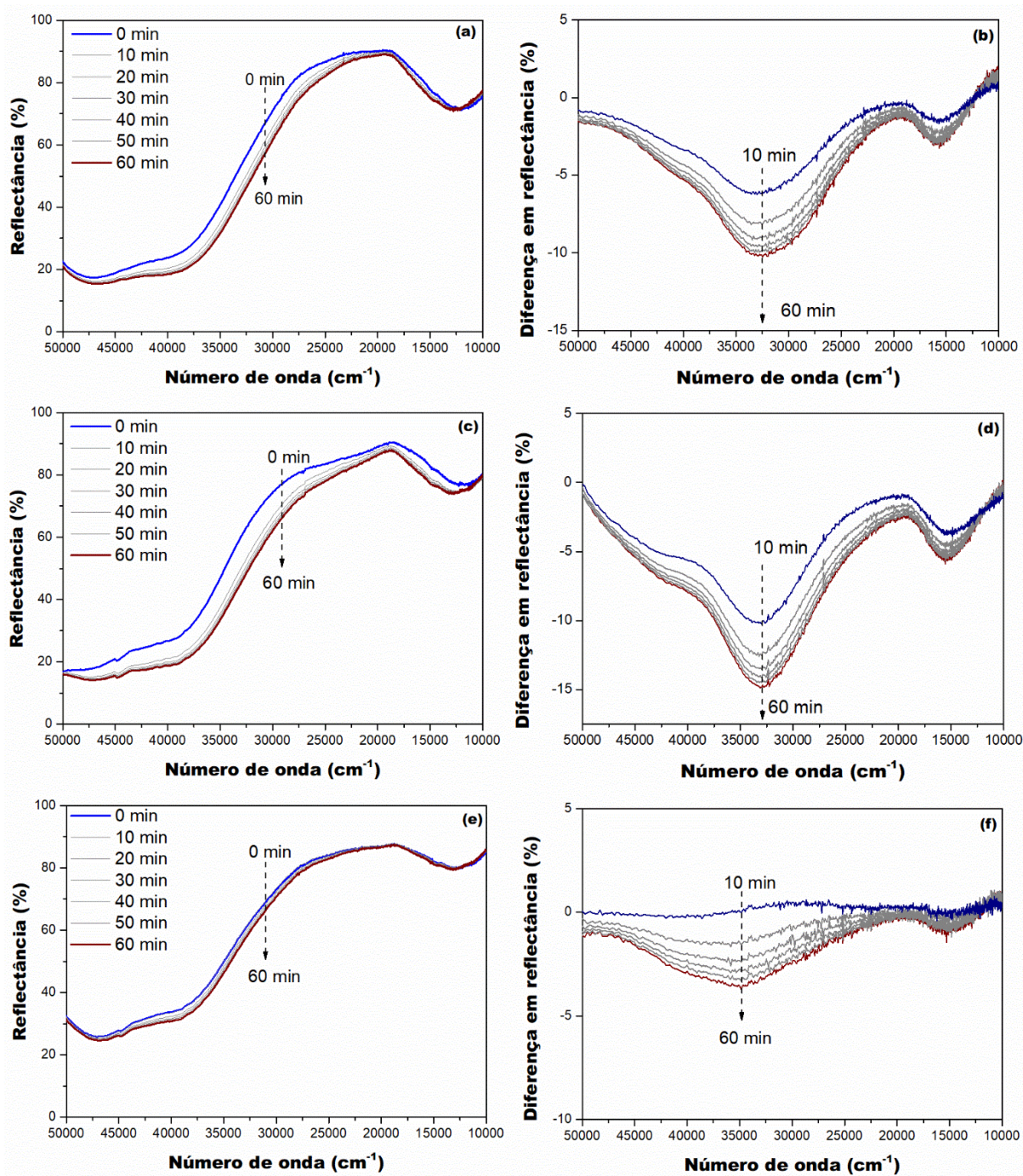
De acordo com Yumura et al. (2009), as espécies bis(μ-oxo) dicobre (III) e μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>)peroxo dicobre (II) são capazes de serem formados nos anéis de 10 membros da zeólita ZSM-5. Além disso, as bandas observadas em 25.200 cm<sup>-1</sup>, 21.000 cm<sup>-1</sup> e

15.500  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a presença da espécie  $\mu$ -1,1-hidroperoxo dicobre (II), a qual tem potencial para formação de grupos hidroxilas (VANELDEREN et al., 2011).

No caso da zeólita 3,2Cu,Na-FER(10) os espectros de DRS UV-Vis *in situ* estão apresentados na Figura 5.23 (e, f), nota-se uma menor variação dos espectros ao longo do tempo de contato com metano, quando comparado com a zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9). Esta informação está de acordo com o resultado de produção de metanol apresentado no item 5.2.1, uma vez que a produção de metanol sobre a zeólita 3,2Cu,Na-FER(10) foi menor do que a produzida sobre a zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9). Na Figura 5.23(f) é possível conferir a diferença entre os espectros ao longo do tempo, adotando o tempo 0 min como referência. De acordo com Sobus et al. (2019), a banda localizada em 35.000  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a presença das espécies oligoméricas  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ .

Desse modo, ao longo do tempo de contato com o metano significaria o consumo dessas espécies ativas e a diminuição da atividade catalítica da zeólita. Nessa amostra, a presença de CuO bulk não foi detectada no perfil de DRX, mas essas espécies apresentam bandas de 35.000  $\text{cm}^{-1}$  e 40.000  $\text{cm}^{-1}$  (OORD; SCHMIDT; WECKHUUSEN, 2018). Como a intensidade da banda em 35.000  $\text{cm}^{-1}$  aumenta ao longo do tempo de contato com o metano e neste trabalho foi constatado que não houve atividade catalítica sobre zeólitas com CuO, isto sugere que a presença de espécies oligoméricas de cátions oxidados de cobre são as responsáveis pela atividade catalítica na zeólita ferrierita de razão Si/Al = 10.

**Figura 5.23** – Espectros de DRS UV-Vis coletados *in situ* da ferrierita: (a,c) 4,3Cu,Na-FER(7,9); (e) 3,2Cu,Na-FER(10). Os espectros foram coletados durante a etapa reacional a 210 °C utilizando uma vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub> (8% em He (V/V)). Os espectros em reflectância ao longo do tempo subtraído do espectro inicial em 0 min podem ser conferidos em (b), (d) e (f).



Fonte: Acervo pessoal.

No caso das zeólitas *m*Cu,H-FER(10) em que houve a variação no teor de cobre incorporado, os espectros DRS UV Vis *in situ* de reação com metano podem ser visualizados na Figura 5.24. Conforme aumenta a produção de metanol, vide a Tabela 5.6, a variação ao longo do tempo nos espectros vai se tornando mais

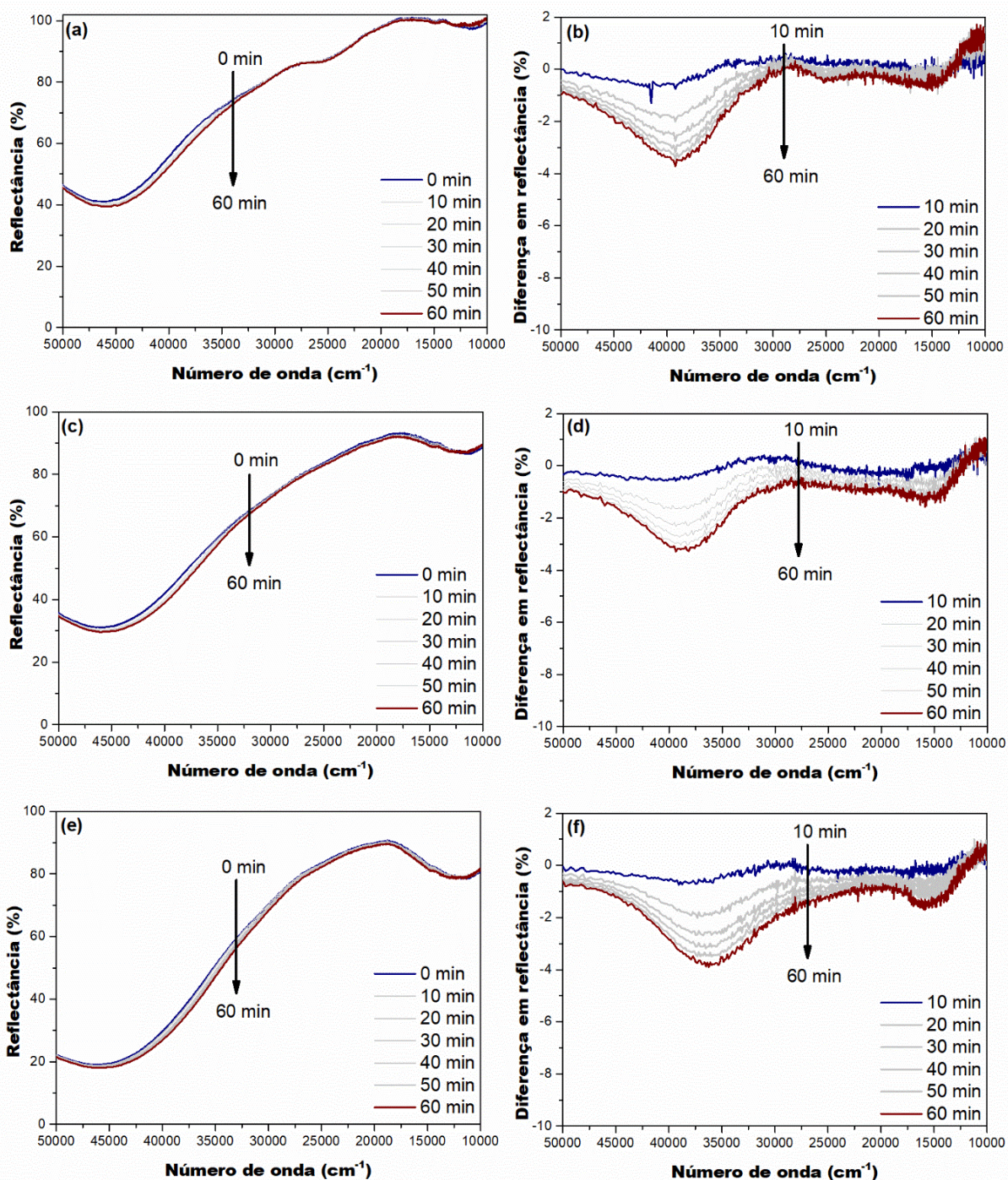


aparente. Este fato pode ser observado na Figura 5.24 (a, c, e). A variação ao longo de todo o espectro fica mais nítida ao visualizar os espectros ao longo do tempo subtraído do instante em 0 min, apresentado na Figura 5.24 (b, d, f). Conforme há o aumento no teor de cobre incorporado na zeólita, a variação na intensidade da banda entre  $20.000\text{ cm}^{-1}$  e  $35.000\text{ cm}^{-1}$  torna-se mais intensa, o qual é uma região de espécies constituídas por monômeros e oligômeros de cátions oxidados de cobre.

Conforme apontado por Newton et al. (2020), a zeólita com relação de  $\text{Cu/Al} < 0,2$  apresenta uma banda intensa de absorção em  $\sim 40.000\text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída a transferência de carga do oxigênio da zeólita para o  $\text{Cu(II)}$ . Este fato é observado nos resultados de DRS UV Vis para as zeólitas  $1,0\text{Cu,H-FER(10)}$  e  $1,8\text{Cu,H-FER(10)}$ , na Figura 5.24 (a-d). Os núcleos do complexo de espécies bis( $\mu$ -oxo) dicobre apresentam as bandas em  $22.300\text{ cm}^{-1}$  e  $25.000\text{ cm}^{-1}$  e entre  $30.800\text{ cm}^{-1}$  e  $32.700\text{ cm}^{-1}$ , as quais podem ser observadas na Figura (b, d), o que indica a presença dessas espécies em  $\text{Cu-FER(10)}$  (GROOTHAERT et al., 2003).

Já para a zeólita  $2,9\text{Cu,H-FER(10)}$ , a banda de maior intensidade situada em  $\sim 35.000\text{ cm}^{-1}$ , Figura 5.24 (f), é semelhante aos espectros de DRS UV Vis coletados da zeólita  $3,2\text{Cu,Na-FER(10)}$  apresentado na Figura 5.24 (f). Assim, este resultado indicam a presença de oligômeros de cátions de cobre como espécies ativas na zeólita  $2,9\text{Cu,H-FER(10)}$  (SOBÚS et al., 2019).

**Figura 5.24** – Espectros de DRS UV-Vis coletados *in situ* da ferrierita: (a) 1,0Cu,H-FER(10); (c) 1,8Cu,H-FER(10); (e) 2,9Cu,H-FER(10). Os espectros foram coletados durante a etapa reacional a 210 °C utilizando uma vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub> (8% em He (V/V)). Os espectros em reflectância ao longo do tempo subtraído do espectro inicial em 0 min podem ser conferidos em (b), (d) e (f).

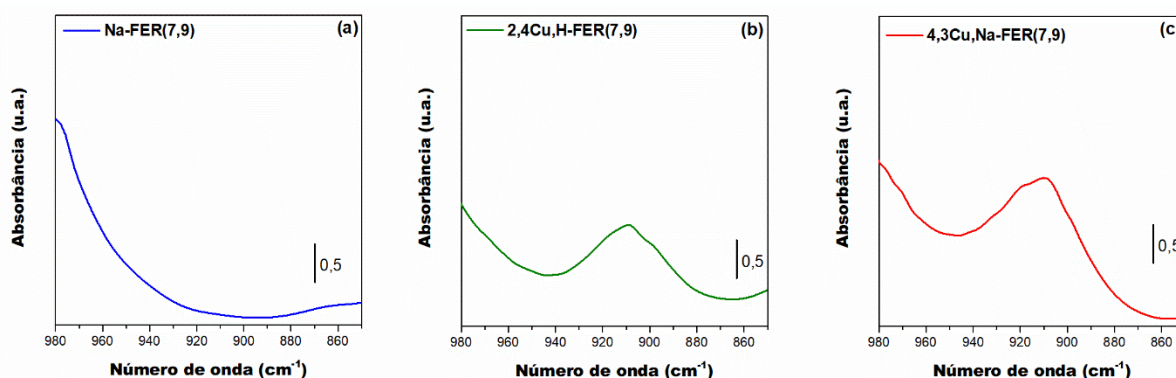


Fonte: Acervo pessoal.

#### 5.4. Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFTS) e por transmissão

Segundo Tabor et al. (2019) a estabilização de cátions metálicos M(II) (em que M(II) = Co, Ni e Fe) estabilizados nos sítios catiônicos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da zeólita ferrierita apresentam bandas entre  $950\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ . Com isso, a Figura 5.25 apresenta os espectros das zeólitas Na-FER(7,9), 2,4Cu,H-FER(7,9) e 4,3Cu,Na-FER(7,9) dessa região após etapa de ativação em ar sintético. A amostra precursora Na-FER(7,9) não apresenta banda entre a região  $950\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ . No caso das zeólitas modificadas com cobre pelo método da TI, a intensidade da banda aumenta de acordo com o maior teor de cobre trocado na zeólita. Estes são mais um resultado de confirmação de que o cobre está atuando como compensador de carga dos sítios catiônicos da zeólita ferrierita.

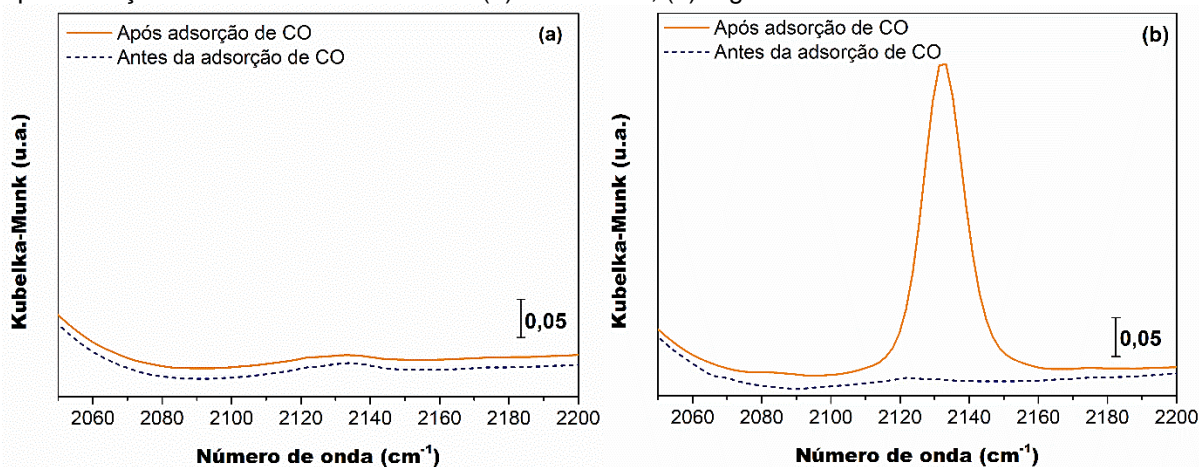
**Figura 5.25** - Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier das ferrieritas ativadas: (a) Na-FER(7,9); (b) 2,4Cu,H-FER(7,9); (c) 4,3Cu,Na-FER(7,9).



Fonte: Acervo pessoal.

Em busca de avaliar se a ativação da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) utilizando ar sintético é capaz de oxidar os cátions de cobre em  $\text{Cu}^{2+}$ , a técnica de DRIFTS *in situ* utilizando CO como molécula sonda foi empregada. Os resultados de adsorção de CO após ativação da zeólita sob vazão de ar sintético ou Ar pode ser conferido na Figura 5.26.

**Figura 5.26** - Espectros DRIFTS de CO adsorvido coletados a 30 °C, da ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após ativação em 550 °C sob vazão de: (a) ar sintético; (b) argônio.



Fonte: Acervo pessoal.

De acordo com a Figura 5.26 (a), verifica-se que não há bandas de grupos carbonilas ligadas com cátions  $\text{Cu}^+$ , o que indica ausência de cátions  $\text{Cu}^+$ . Isto quer dizer que o gás utilizado para ativação da zeólita é eficiente para oxidação dos cátions de cobre. Como análise foi realizada em temperatura ambiente, os grupos carbonilas formados na interação com os cátions  $\text{Cu}^{2+}$  são instáveis e, conseqüentemente, nenhuma banda foi visualizada (MIHAYLOV; HADJIIVANOV, 2002; ZHAN et al., 2015).

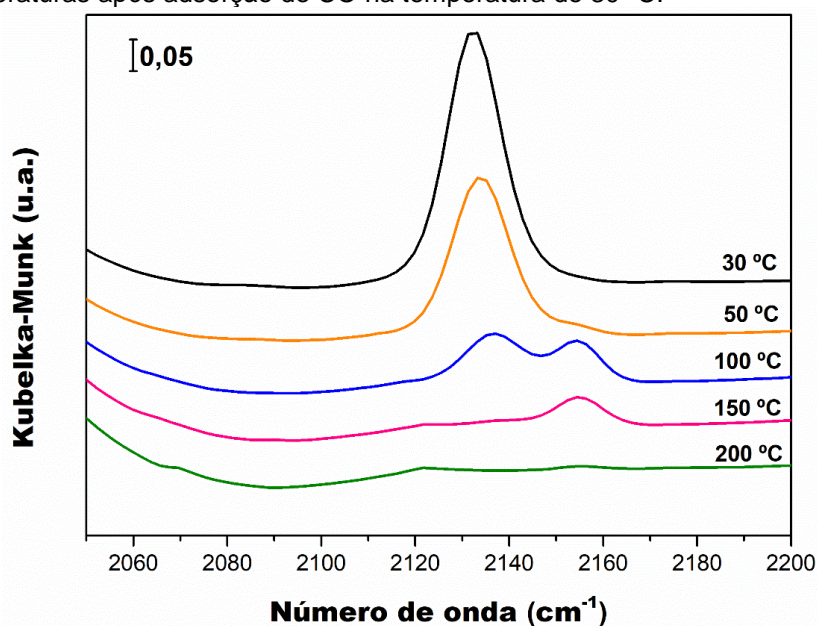
No caso da Figura. 5.26 (b), em que a zeólita foi ativada em atmosfera de gás inerte, é observado a presença da banda de absorção em  $2131 \text{ cm}^{-1}$ . Conforme estudos apresentados por Bulánek et al. (2006), essa banda está associada à complexos di-carbonilas formados em sítios de  $\text{Cu}^+$ . A localização desse complexo ocorre na parede do canal principal da zeólita ferrierita (BULÁNEK et al., 2006). Uma figura esquemática e informações dos possíveis grupos carbonilas formados em Cu-FER pode ser verificado no Anexo A. Outra caracterização empregada na zeólita que corrobora a presença de  $\text{Cu}^+$  foram os perfis de TPR- $\text{H}_2$  apresentados no Apêndice E.

Além disso, as reações R.5.4, R.5.5 e R.5.6 informaram como ocorre a formação dos cátions  $\text{Cu}^+$  quando ativados em atmosfera inerte. A presença de  $\text{Cu}^+$  implicou em menor produção de metanol na zeólita 4.3Cu,Na-FER(7,9). Ademais, quando o mesmo material foi ativado em atmosfera de ar sintético e posteriormente reduzido sob vazão de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$ , não foi detectado concentração de metanol por cromatografia em fase gasosa. Este conjunto de informações demonstra que o  $\text{Cu}^+$  em zeólita ferrierita é inativo na reação de conversão de metano, sendo o  $\text{Cu}^{2+}$  o único responsável pela atividade catalítica em Cu-trocado em ferrierita.



Após a adsorção de CO à temperatura ambiente sobre a amostra 4,3Cu,Na-FER(7,9), a temperatura do sistema foi elevada a fim de identificar a presença de outros possíveis grupos carbonilas. Logo, a Figura 5.27 ilustra a dessorção de CO com o aumento da temperatura. Conforme ocorre o aumento da temperatura, a banda em  $2131\text{ cm}^{-1}$  decresce e uma banda em  $2154\text{ cm}^{-1}$  torna-se evidente. Esta banda é um indicativo da presença de espécies mono-carbonilas localizadas perpendicularmente na cavidade FER (BULÁNEK et al., 2006). Quando o sistema atinge a temperatura de  $200\text{ °C}$  nenhuma banda é observada, provavelmente devido a total dessorção das moléculas de CO da zeólita. Por fim, vale salientar que a banda em  $2143\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração da molécula de CO sem interação com a zeólita não foi identificada, o que era desejado.

**Figura 5.27** – Espectros DRIFTS da ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) ativada com argônio coletados em diferentes temperaturas após adsorção de CO na temperatura de  $30\text{ °C}$ .



Fonte: Acervo pessoal.

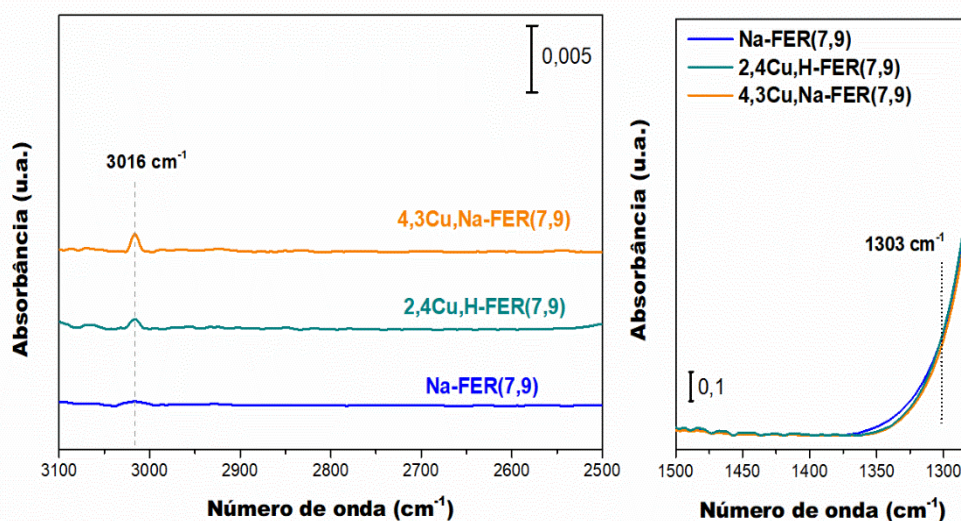
Além das análises realizadas por DRIFTS, efetuar análises de espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier *in situ* das zeólitas modificadas com cobre após a etapa reacional com metano pode fornecer informações referente à intermediários químicos. Desse modo, as amostras 4,3Cu,Na-FER(7,9), 2,4Cu,H-FER(7,9) e Na-FER(7,9) foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo transmissão após ativação em atmosfera de ar sintético,  $550\text{ °C}$  por 1 h, *ex situ* e os resultados podem ser conferidos nas Figuras 5.28 e 5.29.

Para garantir a remoção do gás metano da cela de transmissão, os espectros foram coletados após 60 minutos de purga com argônio ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ). Conforme reportado por Manzanares I et al. (1993) e Chrzan et al. (2019), o gás metano pode ser identificado em  $3017 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{ C-H}$ ) e  $1303 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta \text{ C-H}$ ). Os espectros que foram coletados durante a etapa de reação com metano podem ser conferidos no Apêndice I, Figura I.1. As bandas vibracionais características do metano em fase gás são observadas. Porém, analisando a Figura 5.27 referente aos espectros após purga do metano, nota-se que os espectros são diferentes dos apresentados na Figura J.1. No caso da amostra precursora Na-FER(7,9) nenhuma banda vibracional em  $\sim 3017 \text{ cm}^{-1}$  e em  $1303 \text{ cm}^{-1}$  associada ao metano na fase gás foi visualizada. Mesmo após purga do sistema com Ar ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ) durante 60 min, a presença da banda em  $3016 \text{ cm}^{-1}$  foi observada apenas nas zeólitas que foram modificadas com cobre, contudo não foi possível visualizar nenhuma banda em  $1303 \text{ cm}^{-1}$ .

Segundo os estudos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e DFT em Cu-ZSM-5 apresentados por Wang et al. (2017b), grupos metoxi ligados em dímeros de cobre (representados como  $(\text{Cu-O}(\text{CH}_3)\text{-Cu})^{2+}$ ) podem apresentar frequência de vibração em  $3016 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2987 \text{ cm}^{-1}$  e  $2903 \text{ cm}^{-1}$ . Desse modo, como a presença de dímeros de cobre foi averiguada anteriormente pela técnica DRS UV-Vis *in situ*, a espécie mono( $\mu$ -oxo) dicobre pode ser apontada como uma das responsáveis pela conversão de metano em metanol em Cu-FER.

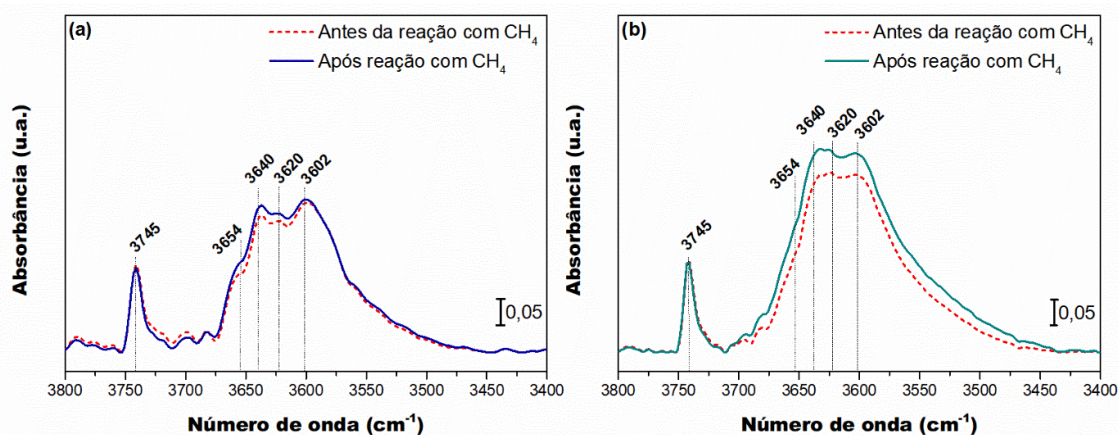
Na Figura 5.29 pode-se observar espectros antes e após a reação com o metano. A banda localizada em  $3745 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a grupos silanois terminais e nota-se que a intensidade dessa banda se manteve constante. A banda de hidroxilas ligadas ao alumínio extra rede (Al – OH) é reportada em  $\sim 3650 \text{ cm}^{-1}$  (MILETTO et al., 2018). Mas, Oord et al. (2018) reportaram que a vibração localizada na banda em  $3654 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença do monômero  $[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^{+}$ . No entanto, esta banda emerge após o contato com metano, e a participação de  $[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})]^{+}$  na reação ainda continua desconhecida (SNYDER et al., 2018). Os espectros entre a região  $950 \text{ cm}^{-1}$  e  $900 \text{ cm}^{-1}$  antes e após a reação das zeólitas Na-FER(7,9), 2,4Cu,H-FER(7,9) e 4,3Cu,Na-FER(7,9) podem ser visualizados no Apêndice I, na Figura J.2.

**Figura 5.28** – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier coletados *in situ* após reação com metano sobre algumas Cu-ferrieritas do estudo.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 5.29** – Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier antes e após reação com metano das ferrieritas: (a) 2,4Cu,H-FER(7,9); (b) 4,3Cu,Na-FER(7,9).



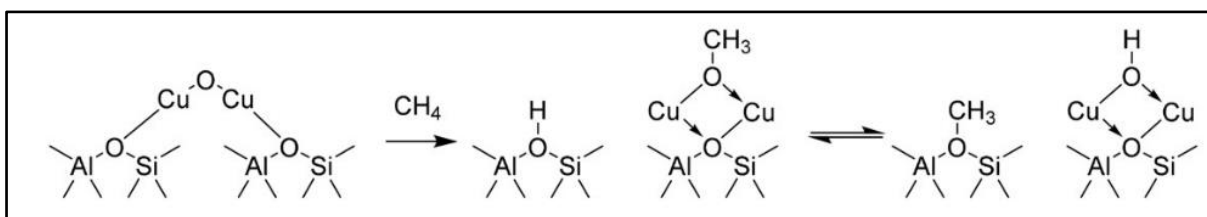
Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 5.29, o aumento na intensidade das bandas relacionadas aos grupos hidroxilas formados por sítios ácidos (Si – OH – Al) pode ser observado pelas bandas em  $3640\text{ cm}^{-1}$ ,  $3620\text{ cm}^{-1}$  e  $3602\text{ cm}^{-1}$  (CHEN et al., 1997; KARGE; GEIDEL, 2004; WANG et al., 2017b; DOMOKOS et al., 2000; ZHOLOBENKO et al., 1998). Estes resultados estão de acordo com um dos possíveis mecanismos reacionais sugerido por Sushkevich, Verel e Van Bokhoven (2020) para Cu-MOR(6,5).

Neste mecanismo, o metano interage com a espécie ativa mono( $\mu$ -oxo) dicobre, gerando um grupo metoxi e um sítio ácido de Brønsted, conforme exposto na Figura 5.30. De acordo com os resultados obtidos por ressonância magnética nuclear

e espectroscopia na região do infravermelho, os autores evidenciaram que o grupo metoxi pode migrar para o sítio ácido e formar uma espécie estável, também apresentado na Figura 5.30. Porém as bandas (Apêndice C) atribuídas a espécies metoxi ligadas em sítios ácidos de Brønsted, metanol molecular adsorvida e formaldeído adsorvido reportadas por Sushkevich, Verel e Van Bokhoven (2020), não foram observadas nos espectros de FTIR *in situ* apresentados neste trabalho.

**Figura 5.30** – Esquema de oxidação parcial de metano em metanol sobre dímeros de cobre formados em Cu-MOR.



Fonte: Adaptado de Sushkevich; Verel; Van Bokhoven (2020).

Por fim, as zeólitas Cu-FER(7,9) foram analisadas quanto a acidez com adsorção de piridina. Devido ao diâmetro cinético da molécula de piridina ser 0,57 nm, ou seja, maior que o poro elíptico de 10 membros (0,54 x 0,42 nm), a acessibilidade da piridina fica limitada aos sítios ácidos acessíveis na entrada do poro ou próximo a entrada do poro (CHU et al., 2017; HU et al., 2017; WIEDEMANN et al., 2016).

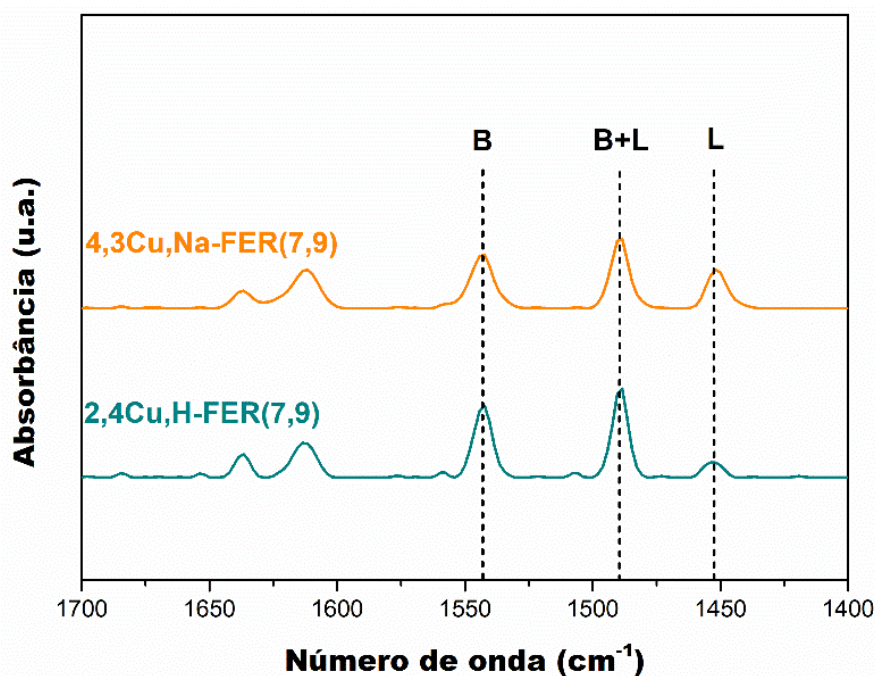
Mesmo sabendo das limitações, esta análise pode prover informações de acidez relevantes. Na Figura 5.31 pode ser observado os espectros de infravermelho após adsorção de piridina. A partir dos espectros foi possível calcular a relação da concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, os quais são apresentados na Tabela 5.9. A maior razão da concentração dos sítios ácidos de Lewis por sítios ácidos de Brønsted da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) pode ser atribuída a maior carga de cobre trocada quando comparada a zeólita 2,4Cu,H-FER(7,9) (LI; PIDKO, 2019). Os valores de concentração dos sítios ácidos da precursora Na-FER(7,9) também estão disponíveis na Tabela 5.9.

A maior produção de metanol foi obtida pela zeólita com maior número de sítios ácidos de Lewis, sendo a zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9). Contudo, Sushkevich e Van Bokhoven (2018b) reportaram um efeito positivo em relação a produção e seletividade ao metanol com o aumento dos sítios ácidos de Brønsted em Cu-MOR, uma vez que os autores identificaram maior estabilidade dos precursores do metanol



e, também, prevenindo futuras oxidações a formiato ou CO.

**Figura 5.31** – Espectros FTIR de piridina adsorvida sobre as ferrieritas 4,3Cu,Na-FER(7,9) e 2,4Cu,H-FER(7,9).



Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 5.9** - Concentração de sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brønsted nas ferrieritas Na-FER(7,9), 2,4Cu,H-FER(7,9) e 4,3Cu,Na-FER(7,9).

Zeólita	Concentração do sítio ácido ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )		$C_{\text{Lewis}}/C_{\text{Brønsted}}$
	Brønsted	Lewis	
Na-FER(7,9)	155	2	0,013
2,4Cu,H-FER(7,9)	52	8	0,154
4,3Cu,Na-FER(7,9)	45	23	0,511

Fonte: Acervo pessoal.

## 6. CONCLUSÃO

A metodologia de modificação das zeólitas ferrieritas pelo método de troca iônica se mostrou eficiente na incorporação de cobre. O uso da temperatura de 60 °C durante o procedimento demonstrou ser eficaz em virtude do maior percentual mássico de cobre incorporado. As zeólitas Cu-FER apresentaram difratogramas de raios X característicos da zeólita ferrierita após a etapa de ativação, o que era esperado, uma vez que as condições dos procedimentos utilizados, modificação e ativação, não são capazes de modificar a estrutura dessa zeólita.

As ferrieritas precursoras na forma sódica apresentaram maior capacidade de TI com cobre em relação à forma protônica, em termos de maior carga de cobre inserido na zeólita. Além disso, outros fatores como o tempo empregado e a maior concentração do sal do precursor metálico também contribuíram para aumento do teor de cobre incorporado na zeólita. Os resultados de DRX demonstraram que nenhuma das ferrieritas modificadas pelo método da TI apresentou a formação de CuO, o que pode estar relacionado ao seu baixo teor e sua alta dispersão na superfície da zeólita.

As informações obtidas das técnicas de caracterização utilizadas, como as obtidos por TPR-H<sub>2</sub> foram essenciais para aprimoramento do procedimento de TI. Os resultados dessa técnica evidenciaram que a redução indicou a presença de cátions de Cu<sup>2+</sup> ocupando sítios de compensação de carga na Cu-ferrieritas analisadas. Além disso, que em algumas amostras ocorreu uma pequena formação de espécie não desejada.

Os cátions de cobre localizados em sítios de troca nas zeólitas ferrierita do estudo foram essenciais para ocorrer a conversão direta de metano em metanol, visto que a ferrierita precursora na forma protônica ou sódica e a mistura física de CuO com ela não apresentaram atividade catalítica. O maior teor de Cu incorporado nas ferrieritas a partir da zeólita Na-FER, pode ter contribuído na maior produção de metanol. Além disso, os resultados de produção de metanol indicam que a Cu-ferrierita obtida a partir da forma sódica e de menor razão Si/Al, seja a mais indicada a ser utilizada nos estudos futuros, visto que o catalisador 4,3Cu,Na-FER(7,9) apresentou maior produção de metanol por ciclo (18  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), atividade específica por ciclo (28  $\text{mmol}_{\text{CH}_3\text{OH mol}_{\text{Cu}}^{-1}}$ ) e atividade específica (1,37  $\text{mmol}_{\text{CH}_3\text{OH mol}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}}$ ) quando comparado às zeólitas *m*Cu,H-FER(10), 3,2Cu,Na-FER(10) e 2,4Cu,H-

FER(7,9).

Devido à maior produção de metanol obtida sobre a ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9), esta foi avaliada sob diferentes condições de ativação e reação. Assim, foram variadas a temperatura de ativação, o efeito da ativação com ar ou inerte e diferentes temperaturas de reação. Dentre essas variáveis obteve-se a informação de que a condição de maior produção de metanol foi obtida sobre a ferrierita em questão ativada com ar em 550 °C por 1 h e a reação com metano realizada a 210 °C. Vale salientar que os procedimentos de ativação e reação realizados isotermicamente a 210 °C, foi, também, avaliado e os resultados demonstraram que ocorreu atividade catalítica, indicando uma opção futura de testes catalíticos com alimentação concomitantes dos reagentes. A reação de metano em metanol realizada nas ferrieritas 1,8Cu,H-FER(10) e 4,3Cu,Na-FER(7,9) não ativadas, revelou, também, a ocorrência de atividade catalítica, provavelmente, devido à formação de sítios ativos durante o aumento da temperatura do sistema para realizar a reação com o metano.

Os resultados das análises de DRS UV-Vis, realizadas *in situ* durante etapa de ativação e de reação, somados às informações presentes na literatura permitiram identificar espécies ativas de constituídas por oxo-cátions de cobre. Na zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9), essas espécies  $[Cu_xO_y]$  catiônicas são complexos bis( $\mu$ -oxo)dicobre e mono( $\mu$ -oxo)dicobre. Nas Cu-ferrieritas com razão Si/Al = 10 os resultados indicaram a presença de espécies oligoméricas de cobre, porém não foi possível concluir a respeito da sua natureza.

Quanto aos resultados obtidos pelas análises de FTIR realizadas *in situ*, indicaram a conversão de metano em metanol sobre dímeros de cobre, o que corrobora os resultados dos espectros de DRS UV-Vis coletados *in situ*.

Por fim, os resultados das análises DRIFTS utilizando CO como molécula sonda indicaram ausência de cátions  $Cu^+$  após ativação da zeólita em ar. Esse resultado confirma a eficiência de se utilizar ar sintético durante etapa de ativação para a formação de espécies contendo cátions  $Cu^{2+}$ . Quando a mesma Cu-ferrierita foi submetida a ativação em atmosfera de gás inerte, identificou-se bandas características de grupos carbonilas adsorvidos sobre  $Cu^+$ . Estes resultados corroboram os dados de TPR- $H_2$  dessa amostra, pois a mesma apresentou uma maior área de redução de cátions  $Cu^+$ . Desse modo, a ferrierita 4,3Cu,Na-FER(7,9) foi avaliada após a etapa de redução com hidrogênio para maximização de espécies  $Cu^+$ .

Nos resultados obtidos não foi identificado a produção de metanol. Com isso, concluiu-se que a presença de cátions  $\text{Cu}^+$  na zeólita ferrierita não contribui para atividade catalítica da reação de conversão de metano em metanol.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Aplicação de espectroscopia Raman utilizando feixe de comprimento de onda de 244 nm com o objetivo de identificar a coordenação das espécies de cátions de cobre oxidados formados na zeólita ferrierita após ativação;
- Mudar o tempo de ativação e de reação, bem como a concentração e natureza do gás oxidante;
- Realizar a reação alimentando uma mistura de vapor de água com metano na temperatura de 210 °C;
- Estudar as espécies ativas formadas em Cu-ferrierita aplicando a Teoria do Funcional da Densidade.

## REFERÊNCIAS

- AFZAL, M.; YASMEEN, G.; SALEEM, M.; AFZAL, J. Temperature-programmed reduction of metal-exchanged zeolite-A catalysts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 277–284, 2000.
- ALAYON, E. M. C.; NACHTEGAAL, M.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Catalytic Conversion of Methane to Methanol Using Cu-Zeolites. **CHIMIA International Journal for Chemistry**, [s. l.], v. 66, n. 9, p. 668–674, 2012. a.
- ALAYON, E. M.; NACHTEGAAL, M.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Catalytic conversion of methane to methanol over Cu-mordenite. **Chem. Commun.**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 404–406, 2012. b. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C1CC15840F>>
- ATTFIELD, M. P.; WEIGEL, S. J.; CHEETHAM, A. K. On the nature of nonframework cations in a zeolitic deNO<sub>x</sub> catalyst: A synchrotron X-ray diffraction and ESR study of Cu-ferrierite. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 172, n. 2, p. 274–280, 1997.
- BEALE, A. M.; GAO, F.; LEZCANO-GONZALEZ, I.; PEDEN, C. H. F.; SZANYI, J. Recent advances in automotive catalysis for NO<sub>x</sub> emission control by small-pore microporous materials. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 44, n. 20, p. 7371–7405, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00108K>>
- BEKKUM, P. A. J. E. M. F. J. C. J. H. Van. Introduction to zeolite science and practice. **Studies in Surface Science and Catalysis**, [s. l.], v. 137, v. 2nd, n. 1, p. 1078, 2001. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/introduction-to-zeolite-science-and-practice/jacobs/978-0-444-82421-9>>
- BEZNIŠ, N. V.; WECKHUYSEN, 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. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 138, n. 1–2, p. 14–22, 2010.
- BLANCH-RAGA, N.; PALOMARES, A. E.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; VALENCIA, S. Cu and Co modified beta zeolite catalysts for the trichloroethylene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 187, p. 90–97, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.029>>
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS** Universidade Federal do Ceará. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>.
- BOLS, M. L.; HALLAERT, S. D.; SNYDER, B. E. R.; DEVOS, J.; PLESSERS, D.; RHODA, H. M.; DUSSELIER, M.; SCHOONHEYDT, R. A.; PIERLOOT, K.; SOLOMON, E. I.; SELS, B. F. Spectroscopic Identification of the  $\alpha$ -Fe/ $\alpha$ -O Active Site

in Fe-CHA Zeolite for the Low-Temperature Activation of the Methane C-H Bond. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 140, n. 38, p. 12021–12032, 2018.

BP. **BP Statistical Review of World Energy**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-natural-gas.pdf>>.

BRANDT, E. M. F. **Biofiltração e biopercolação de metano presente em gases residuais gerados em processos anaeróbios**. 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, [s. l.], 2016.

BULÁNEK, R.; DROBNÁ, H.; NACHTIGALL, P.; RUBEŠ, M.; BLUDSKÝ, O. On the site-specificity of polycarbonyl complexes in Cu/zeolites: Combined experimental and DFT study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 8, n. 47, p. 5535–5542, 2006.

BULÁNEK, R.; WICHTERLOVÁ, B.; SOBALÍK, Z.; TICHÝ, J. Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 13–25, 2001.

BURNETT, L.; RYSAKOVA, M.; WANG, K.; GONZÁLEZ-CARBALLO, J.; TOOZE, R. P.; GARCÍA-GARCÍA, F. R. Isothermal cyclic conversion of methane to methanol using copper-exchanged ZSM-5 zeolite materials under mild conditions. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 587, n. July, 2019.

CHEN, H. Y.; CHEN, L.; LIN, J.; TAN, K. L.; LI, J. Copper Sites in Copper-Exchanged ZSM-5 for CO Activation and Methanol Synthesis: XPS and FTIR Studies. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 36, n. 7, p. 1417–1423, 1997.

CHEN, X.; TODOROVA, T.; VIMONT, A.; RUAUX, V.; QIN, Z.; GILSON, J. P.; VALTCHEV, V. In situ and post-synthesis control of physicochemical properties of FER-type crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 200, p. 334–342, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.057>>

CHIDAMBARAMPADMAVATHY, K.; OBULISAMY P., K.; HEIMANN, K. Role of copper and iron in methane oxidation and bacterial biopolymer accumulation. **Engineering in Life Sciences**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 387–399, 2015.

CHRZAN, M.; CHLEBDA, D.; JODŁOWSKI, P.; SALOMON, E.; KOŁODZIEJ, A.; GANCARCZYK, A.; SITARZ, M.; ŁOJEWSKA, J. Towards Methane Combustion Mechanism on Metal Oxides Supported Catalysts: Ceria Supported Palladium Catalysts. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 62, n. 1–4, p. 403–412, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11244-019-01143-8>>

CHU, W.; LI, X.; ZHU, X.; XIE, S.; GUO, C.; LIU, S.; CHEN, F.; XU, L. Size-controlled

synthesis of hierarchical ferrierite zeolite and its catalytic application in 1-butene skeletal isomerization. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 240, p. 189–196, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.015>>

CRABTREE, R. H. Aspects of Methane Chemistry Aspects of Methane Chemistry. [s. l.], v. 95, n. 4, p. 987–1007, 1995.

ĆWIKLA-BUNDYRA, W. Influence of the exchanged metal ions (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO with hydrocarbons over modified ferrierite. **Polish Journal of Chemical Technology**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 10–15, 2013.

DA COSTA, P.; MODÉN, B.; MEITZNER, G. D.; LEE, D. K.; IGLESIA, E. Spectroscopic and chemical characterization of active and inactive Cu species in NO decomposition catalysts based on Cu-ZSM5. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 4, n. 18, p. 4590–4601, 2002.

DA SILVA, M. J. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 145, p. 42–61, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.023>>

DĚDEČEK, J.; KAUCKÝ, D.; WICHTERLOVÁ, B.; GONSIOROVÁ, O. Co<sup>2+</sup> ions as probes of Al distribution in the framework of zeolites. ZSM-5 study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 4, n. 21, p. 5406–5413, 2002.

DEDECEK, J.; LUCERO, M. J.; LI, C.; GAO, F.; KLEIN, P.; URBANOVA, M.; TVARUZKOVA, Z.; SAZAMA, P.; SKLENAK, S. Complex analysis of the aluminum siting in the framework of silicon-rich zeolites. A case study on ferrierites. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 22, p. 11056–11064, 2011.

DĚDEČEK, J.; WICHTERLOVÁ, B. Co<sup>2+</sup> Ion Siting in Pentasil-Containing Zeolites. I. Co<sup>2+</sup> Ion Sites and Their Occupation in Mordenite. A Vis–NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 103, n. 9, p. 1462–1476, 1999. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp9818941>>

DEKA, U.; LEZCANO-GONZALEZ, I.; WECKHUYSEN, B. M.; BEALE, A. M. Local environment and nature of Cu active sites in zeolite-based catalysts for the selective catalytic reduction of NOx. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 413–427, 2013.

DINH, K. T.; SULLIVAN, M. M.; NARSIMHAN, K.; SERNA, P.; MEYER, R. J.; DINCĂ, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Continuous Partial Oxidation of Methane to Methanol Catalyzed by Diffusion-Paired Copper Dimers in Copper-Exchanged Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 141, n. 29, p. 11641–11650, 2019.

DINH, K. T.; SULLIVAN, M. M.; SERNA, P.; MEYER, R. J.; DINCĂ, M.; ROMÁN-



LESHKOV, Y. Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 8, n. 9, p. 8306–8313, 2018.

DOMOKOS, L.; LEFFERTS, L.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. The importance of acid site locations for n-butene skeletal isomerization on ferrierite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 162, n. 1–2, p. 147–157, 2000.

DOS SANTOS, M. B.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. Reduced coke formation during the gas phase oxidative dehydration of glycerol over ferrierite zeolites synthesized in fluoride medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 223, p. 105–113, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.040>>

DYBALLA, M.; PAPPAS, D. K.; KVANDE, K.; BORFECCHIA, E.; ARSTAD, B.; BEATO, P.; OLSBYE, U.; SVELLE, S. On How Copper Mordenite Properties Govern the Framework Stability and Activity in the Methane-to-Methanol Conversion. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 365–375, 2019.

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**, [s. l.], v. 70, n. 6, p. 1146–1151, 2008.

FERREIRA, A. P.; CAPELA, S.; DA COSTA, P.; HENRIQUES, C.; RIBEIRO, M. F.; RIBEIRO, F. R. CH<sub>4</sub>-SCR of NO over Co and Pd ferrierite catalysts: Effect of preparation on catalytic performance. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 119, n. 1–4, p. 156–165, 2007.

GAO, J.; ZHENG, Y.; JEHNG, J. M.; TANG, Y.; WACHS, I. E.; PODKOLZIN, S. G. Identification of molybdenum oxide nanostructures on zeolites for natural gas conversion. **Science**, [s. l.], v. 348, n. 6235, p. 686–690, 2015. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org.ez31.periodicos.capes.gov.br/content/348/6235/686>>

GHERMAN, B. F.; CRAMER, C. J. Quantum chemical studies of molecules incorporating a Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2+</sup> core. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 253, n. 5–6, p. 723–753, 2009.

GIORDANINO, F.; VENNESTRØM, P. N. R.; LUNDEGAARD, L. F.; STAPPEN, F. N.; MOSSIN, S.; BEATO, P.; BORDIGA, S.; LAMBERTI, C. Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: A comparative FTIR, UV-Vis, and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu-β with similar Si/Al and Cu/Al ratios. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 42, n. 35, p. 12741–12761, 2013.

GONÇALVES, A. A. D. S. **Craqueamento de Cicloexano sobre Zeólitas Ácidas : Atividade , Seletividade e Influência da Presença de Mesoporosidade**. 2012.

Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2012.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 60, n. 1–3, p. 1–17, 2003.

GROOHAERT, M. H.; SMEETS, P. J.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A.; SCHOONHEYDT, R. A. Selective oxidation of methane by the bis( $\mu$ -oxo)dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 127, n. 5, p. 1394–1395, 2005.

GROOHAERT, M. H.; VAN BOKHOVEN, J. A.; BATTISTON, A. A.; WECKHUYSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A. Bis( $\mu$ -oxo)dicopper in Cu-ZSM-5 and its role in the decomposition of NO: A combined in situ XAFS, UV-vis-near-IR, and kinetic study. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 125, n. 25, p. 7629–7640, 2003.

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**, [s. l.], v. 6, n. May, p. 1–9, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8546>>

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. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 51, n. 21, p. 5129–5133, 2012.

HAN, B.; YANG, Y.; XU, Y.; ETIM, U. J.; QIAO, K.; XU, B.; YAN, Z. A review of the direct oxidation of methane to methanol. **Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 37, n. 8, p. 1206–1215, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187220671561097X>>

HEILIG, G. K. The greenhouse gas methane (CH<sub>4</sub>): Sources and sinks, the impact of population growth, possible interventions. **Population and Environment**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 109–137, 1994.

HOLMEN, A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 142, n. 1–2, p. 2–8, 2009.

HU, H.; KE, M.; ZHANG, K.; LIU, Q.; YU, P.; LIU, Y.; LI, C.; LIU, W. Designing ferrierite-based catalysts with improved properties for skeletal isomerization of n -

butene to isobutene. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 50, p. 31535–31543, 2017.

IGU. **Natural Gas Is The Cleanest Fossil Fuel**. 2012. Disponível em: <<https://www.igu.org/natural-gas-cleanest-fossil-fuel>>. Acesso em: 26 abr. 2020.

IKUNO, T.; GRUNDNER, S.; JENTYS, A.; LI, G.; PIDKO, E.; FULTON, J.; SANCHEZ-SANCHEZ, M.; LERCHER, J. A. Formation of Active Cu-oxo Clusters for Methane Oxidation in Cu-Exchanged Mordenite. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 123, n. 14, p. 8759–8769, 2019.

IPEK, B.; LOBO, R. F. Catalytic conversion of methane to methanol on Cu-SSZ-13 using N<sub>2</sub>O as oxidant. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 52, n. 91, p. 13401–13404, 2016.

IPEK, B.; WULFERS, M. J.; KIM, H.; GÖLTL, F.; HERMANS, I.; SMITH, J. P.; BOOKSH, K. S.; BROWN, C. M.; LOBO, R. F. Formation of [Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> toward C-H Bond Activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 7, n. 7, p. 4291–4303, 2017.

ISMAGILOV, Z. R.; MATUS, E. V.; TSIKOZA, L. T. Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: Achievements and perspectives. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 526–541, 2008.

IWAMOTO, M.; FURUKAWA, H.; MINE, Y.; UEMURA, F.; MIKURIYA, S. I.; KAGAWA, S. Copper(II) Ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide. **Journal of the Chemical Society - Series Chemical Communications**, [s. l.], n. 1272, p. 1272–1273, 1986.

IZA. **Powder Pattern for Ferrierite (FER)**. 2020. Disponível em: <[https://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow\\_plot.php](https://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow_plot.php)>. Acesso em: 30 mar. 2020.

IZA. **Database of Zeolite Structure**. 2021a. Disponível em: <[https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_table.php](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php)>. Acesso em: 3 mar. 2021.

IZA. **FER: Framework Type**. 2021b. Disponível em: <<https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FER>>. Acesso em: 3 mar. 2021.

JÍŠA, K.; NOVÁKOVÁ, J.; SCHWARZE, M.; VONDROVÁ, A.; SKLENÁK, S.; SOBALIK, Z. Role of the Fe-zeolite structure and iron state in the N<sub>2</sub>O decomposition: Comparison of Fe-FER, Fe-BEA, and Fe-MFI catalysts. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 262, n. 1, p. 27–34, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.025>>

KARGE, H. G.; GEIDEL, E. Vibrational Spectroscopy. In: **Springer**. [s.l: s.n.]. v. 4p.

1–540.

KASTANAS, G. N.; TSIGDINOS, G. A.; SCHWANK, J. Selective oxidation of methane over vycor glass, quartz glass and various silica, magnesia and alumina surfaces. **Applied Catalysis**, [s. l.], v. 44, n. C, p. 33–51, 1988.

KATZER, J. R. Atlas of zeolite structure types. W. M. Meier, and D. H. Olson, 2nd rev. ed., Butterworth, 1987. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 35, n. 5, p. 875–875, 1989.

KIM, Y.; KIM, T. Y.; LEE, H.; YI, J. Distinct activation of Cu-MOR for direct oxidation of methane to methanol. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 53, n. 29, p. 4116–4119, 2017.

KOBAYASHI, T.; GUILHAUME, N.; MIKI, J.; KITAMURA, N.; HARUTA, M. Oxidation of methane to formaldehyde over FeSiO<sub>2</sub> and Sn-W mixed oxides. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 32, n. 1–4, p. 171–175, 1996. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586196001733>>

KONDRATENKO, E. V.; PEPPEL, T.; SEEBURG, D.; KONDRATENKO, V. A.; KALEVARU, N.; MARTIN, A.; WOHLRAB, S. Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 366–381, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CY01879C>>

KOSINOV, N.; LIU, C.; HENSEN, E. J. M.; PIDKO, E. A. Engineering of Transition Metal Catalysts Confined in Zeolites. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 30, n. 10, p. 3177–3198, 2018.

KRISNANDI, Y. K.; PUTRA, B. A. P.; BAHTIAR, M.; ZAHARA; ABDULLAH, I.; HOWE, R. F. Partial Oxidation of Methane to Methanol over Heterogeneous Catalyst Co/ZSM-5. **Procedia Chemistry**, [s. l.], v. 14, p. 508–515, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876619615000698>>

LARSEN, S. C.; AYLOR, A.; BELL, A. T.; REIMEX, J. A. Electron paramagnetic resonance studies of copper ion-exchanged ZSM-5. **Journal of physical chemistry**, [s. l.], v. 98, n. 44, p. 11533–11540, 1994.

LE, H. V.; PARISHAN, S.; SAGALTCHIK, A.; GÖBEL, C.; SCHLESIGER, C.; MALZER, W.; TRUNSCHKE, A.; SCHOMÄCKER, R.; THOMAS, A. Solid-State Ion-Exchanged Cu/Mordenite Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Methanol. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 1403–1412, 2017.

LEE, K. X.; WANG, H.; KARAKALOS, S.; TSILOMELEKIS, G.; VALLA, J. A. Adsorptive Desulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene on Bimetallic Mesoporous  $\gamma$  Zeolites: Effects of Cu and Ce Composition and Configuration. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 58, n. 39, p. 18301–

18312, 2019.

LI, G.; PIDKO, E. A. The Nature and Catalytic Function of Cation Sites in Zeolites: a Computational Perspective. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 134–156, 2019.

LI, H.; PAOLUCCI, C.; KHURANA, I.; WILCOX, L. N.; GÖLTL, F.; ALBARRACIN-CABALLERO, J. D.; SHIH, A. J.; RIBEIRO, F. H.; GOUNDER, R.; SCHNEIDER, W. F. Consequences of exchange-site heterogeneity and dynamics on the UV-visible spectrum of Cu-exchanged SSZ-13. **Chemical Science**, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 2373–2384, 2019.

LI, Y.; LI, L.; YU, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. **Chem**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 928–949, 2017.

LIMA, T. de M. **Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e / ou Mn modificados com Mo e suportados em SBA-15 – Efeito do método de preparação e da presença de vapor de água e dióxido de enxofre na atividade catalítica**. 2016. Universidade Federal de São Carlos, [s. l.], 2016.

LIU, J.; LIU, J.; SONG, W.; XU, C.; ZHAO, Z.; WEI, Y.; DUAN, A.; JIANG, G. The selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over a Cu/ZSM-5/SAPO-34 composite catalyst. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 127, p. 104923–104931, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA22234F>>

LÜCKING, L. . L. **Methanol Production from Syngas**. 2017. Delft University of Technology, [s. l.], 2017. Disponível em: <<http://resolver.tudelft.nl/uuid:c0c5ebd2-c336-4f2d-85d1-014dae9fdf24>>

MAHYUDDIN, M. H.; SHIOTA, Y.; STAYKOV, A.; YOSHIZAWA, K. Theoretical Overview of Methane Hydroxylation by Copper-Oxygen Species in Enzymatic and Zeolitic Catalysts. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 51, p. 2382–2390, 2018.

MAHYUDDIN, M. H.; SHIOTA, Y.; YOSHIZAWA, K. Methane selective oxidation to methanol by metal-exchanged zeolites: A review of active sites and their reactivity. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. 1744–1768, 2019. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/cy/c8cy02414f>>

MAHYUDDIN, M. H.; STAYKOV, A.; SHIOTA, Y.; MIYANISHI, M.; YOSHIZAWA, K. Roles of Zeolite Con fi nement and Cu – O – Cu Angle on the Direct Conversion of Methane to Methanol by [ Cu 2 ( μ -O )] 2 + -Exchanged AEI , CHA , AFX , and MFI Zeolites. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 3741–3751, 2017.

MALDANER, L. I. A. D. E. S. **ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**. [s. l.], 2011.

MANZANARES I, C.; BROCK, A.; PENG, J.; BLUNT, V. M. Vibrational spectroscopy of CH bonds of methane and tetramethylsilane in liquid argon solutions. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 207, n. 2–3, p. 159–166, 1993.

MARGARIT, V. J.; DÍAZ-REY, M. R.; NAVARRO, M. T.; MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Direct Synthesis of Nano-Ferrierite along the 10-Ring-Channel Direction Boosts Their Catalytic Behavior. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 57, n. 13, p. 3459–3463, 2018.

MARTINS, L.; PEGUIN, R. P. S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Cu and Co exchanged ZSM-5 zeolites: activity towards no reduction and hydrocarbon oxidation. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 223–229, 2006. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000200009&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200009&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>

MARTINS, L.; PEGUIN, R. P. S.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Selective catalytic reduction of NO to N<sub>2</sub> with copper and cobalt exchanged ZSM-5 zeolites: The effect of calcium addition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 16, n. 3 B, p. 589–596, 2005.

MICROMERITICS. **AutoChem 2920 Automated Catalyst Characterization System Operator 's Manual**. [s.l: s.n.].

MIHAYLOV, M.; HADJIIVANOV, K. FTIR study of CO and NO adsorption and coadsorption on Ni-ZSM-5 and Ni/SiO<sub>2</sub>. **Langmuir**, [s. l.], v. 18, n. 11, p. 4376–4383, 2002.

MILETTO, I.; CATIZZONE, E.; BONURA, G.; IVALDI, C.; MIGLIORI, M.; GIANOTTI, E.; MARCHESE, L.; FRUSTERI, F.; GIORDANO, G. In situ FT-IR characterization of CuZnZr/ferrierite hybrid catalysts for one-pot CO<sub>2</sub>-to-DME conversion. **Materials**, [s. l.], v. 11, n. 11, 2018.

MITTA, H.; SEELAM, P. K.; OJALA, S.; KEISKI, R. L.; BALLA, P. Tuning Y-zeolite based catalyst with copper for enhanced activity and selectivity in vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 550, n. November 2017, p. 308–319, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.019>>

MMSA. **Methanol Price & Supply/Demand**. 2020. Disponível em: <<https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>>. Acesso em: 22 set. 2020.

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**, [s. l.], v. 55, n. 12, p. 2249–2256, 2000.

MOSHOESHOE, M.; NADIYE-TABBIRUKA, M. S.; OBUSENG, V. A Review of the Chemistry , Structure , Properties and Applications of Zeolites. [s. l.], v. 7, n. 5, p. 196–221, 2017.

NANBA, T.; SULTANA, A.; MASUKAWA, S.; HANEDA, M.; UCHISAWA, J.; OBUCHI, A.; HAMADA, H. High resistance of Cu-ferrierite to coke formation during NH<sub>3</sub>-SCR in the presence of n-decane. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 52, n. 13–20, p. 1766–1770, 2009.

NARAYANAN, S.; TAMIZHDURAI, P.; MANGESH, V. L.; RAGUPATHI, C.; SANTHANA KRISHNAN, P.; RAMESH, A. Recent advances in the synthesis and applications of mordenite zeolite - review. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 250–267, 2020.

NARSIMHAN, K.; IYOKI, K.; DINH, K.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Catalytic oxidation of methane into methanol over copper-exchanged zeolites with oxygen at low temperature. **ACS Central Science**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 424–429, 2016.

NEGRI, C.; SIGNORILE, M.; PORCARO, N. G.; BORFECCHIA, E.; BERLIER, G.; JANSSENS, T. V. W.; BORDIGA, S. Dynamic Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>0</sup> speciation in Cu-CHA catalysts by in situ Diffuse Reflectance UV–vis-NIR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 578, n. March, p. 1–9, 2019.

NEWTON, M. A.; KNORPP, A. J.; SUSHKEVICH, V. L.; PALAGIN, D.; VAN BOKHOVEN, J. A. Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: a critical examination. **Chemical Society reviews**, [s. l.], 2020.

OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. **Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy**. Second Upd ed. [s.l.] : Wiley, 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527627806>>

OLIVOS-SUAREZ, A. I.; SZÉCSÉNYI, À.; 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**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 2965–2981, 2016.

OORD, R.; SCHMIDT, J. E.; WECKHUYSEN, B. M. Methane-to-methanol conversion over zeolite Cu-SSZ-13, and its comparison with the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 1028–1038, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7CY02461D>>

PALAGIN, D.; KNORPP, A. J.; PINAR, A. B.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Assessing the relative stability of copper oxide clusters as active sites of a CuMOR zeolite for methane to methanol conversion: size matters? **Nanoscale**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 1144–1153, 2017. Disponível em:

<<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6NR07723D>>

PAPPAS, D. K.; BORFECCHIA, E.; DYBALLA, M.; LOMACHENKO, K. A.; MARTINI, A.; BERLIER, G.; ARSTAD, B.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; OLSBYE, U.; SVELLE, S.; BEATO, P. Understanding and Optimizing the Performance of Cu-FER for The Direct CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH Conversion. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 621–627, 2019. a.

PAPPAS, D. K.; BORFECCHIA, E.; DYBALLA, M.; PANKIN, I. A.; LOMACHENKO, K. A.; MARTINI, A.; SIGNORILE, M.; TEKETEL, S.; ARSTAD, B.; BERLIER, G.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K. P.; SVELLE, S.; BEATO, P. Methane to Methanol: Structure–Activity Relationships for Cu-CHA. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 139, n. 42, p. 14961–14975, 2017. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.7b06472>>

PAPPAS, D. K.; BORFECCHIA, E.; LOMACHENKO, K. A.; LAZZARINI, A.; GUTTERØD, E. S.; DYBALLA, M.; MARTINI, A.; BERLIER, G.; BORDIGA, S.; LAMBERTI, C.; ARSTAD, B.; OLSBYE, U.; BEATO, P.; SVELLE, S. Cu-Exchanged Ferrierite Zeolite for the Direct CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH Conversion: Insights on Cu Speciation from X-Ray Absorption Spectroscopy. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 0, 2019. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11244-019-01160-7>>

PAPPAS, D. K.; MARTINI, A.; DYBALLA, M.; KVANDE, K.; TEKETEL, S.; LOMACHENKO, K. A.; BARAN, R.; GLATZEL, P.; ARSTAD, B.; BERLIER, G.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; OLSBYE, U.; SVELLE, S.; BEATO, P.; BORFECCHIA, E. The Nuclearity of the Active Site for Methane to Methanol Conversion in Cu-Mordenite: A Quantitative Assessment. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 140, n. 45, p. 15270–15278, 2018.

PARK, M. B.; AHN, S. H.; MANSOURI, A.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Comparative Study of Diverse Copper Zeolites for the Conversion of Methane into Methanol. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 9, n. 19, p. 3705–3713, 2017.

PARK, M. B.; PARK, E. D.; AHN, W.-S. Recent Progress in Direct Conversion of Methane to Methanol Over Copper-Exchanged Zeolites. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 7, n. July, p. 1–7, 2019.

PERIANA, R. A.; TAUBE, D. J.; GAMBLE, S.; TAUBE, H.; SATOH, T.; FUJII, H.; VLCEK A., J. Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative. **Chemtracts**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 130–134, 1999.

QI, G.; YANG, R. T. Ultra-active Fe/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 60, n. 1–2, p. 13–22, 2005.

RAMESH, K.; REDDY, K. S.; RASHMI, I.; BISWAS, A. K. Porosity Distribution,



Surface Area, and Morphology of Synthetic Potassium Zeolites: A SEM and N<sub>2</sub> Adsorption Study. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 45, n. 16, p. 2171–2181, 2014.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V. Dos; FREITAS, L. D. S.; DE MELO SANTOS, R. G. V.; DE MATTOS VIEIRA MELLO SOUZA, M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia gtl e perspectivas para o Brasil. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011.

RAO, V. CuO nanoparticles synthesis and characterization for humidity sensor application. **Journal of Nanotechnology & Material Science**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 1–5, 2016.

RAVI, M.; SUSHKEVICH, V. L.; KNORPP, A. J.; NEWTON, M. A.; PALAGIN, D.; PINAR, A. B.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Misconceptions and challenges in methane-to-methanol over transition-metal-exchanged zeolites. **Nature Catalysis**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 485–494, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41929-019-0273-z>>

RESINI, C.; MONTANARI, T.; NAPPI, L.; BAGNASCO, G.; TURCO, M.; BUSCA, G.; BREGANI, F.; NOTARO, M.; ROCCHINI, G. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by methane over Co-H-MFI and Co-H-FER zeolite catalysts: Characterisation and catalytic activity. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 214, n. 2, p. 179–190, 2003.

RODRIGUEZ, J. A.; KIM, J. Y.; HANSON, J. C.; PÉREZ, M.; FRENKEL, A. I. Reduction of CuO in H<sub>2</sub>: In situ time-resolved XRD studies. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 85, n. 3–4, p. 247–254, 2003.

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-( $\mu$ -oxo) dicopper active species. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 185, p. 113–120, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.009>>

SALEHI, S.; ANBIA, M. Characterization of CPs/Ca-exchanged FAU- and LTA-type zeolite nanocomposites and their selectivity for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 110, n. May, p. 116–128, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2017.05.030>>

SANCHEZ-SANCHEZ, M.; LERCHER, J. A. Oxidative Functionalization of Methane on Heterogeneous Catalysts. **Alkane Functionalization**, [s. l.], p. 141–157, 2018.

SHAN, J. H.; LIU, X. Q.; SUN, L. B.; CUI, R. Cu-Ce bimetal ion-exchanged Y zeolites for selective adsorption of thiophenic sulfur. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 3955–3959, 2008.

SHAN, J.; HUANG, W.; NGUYEN, L.; YU, Y.; ZHANG, S.; LI, Y.; FRENKEL, A. I.; TAO, F. (Feng). Conversion of Methane to Methanol with a Bent Mono( $\mu$ -oxo)dinickel Anchored on the Internal Surfaces of Micropores. **Langmuir**, [s. l.], v. 30, n. 28, p. 8558–8569, 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/la501184b>>

SHEPPARD, T.; HAMILL, C. D.; GOGUET, A.; ROONEY, D. W.; THOMPSON, J. M. A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu-ZSM-5. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 50, n. 75, p. 11053–11055, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CC02832E>>

SMEETS, P. J.; GROOHTHAERT, 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**, [s. l.], v. 110, n. 3–4, p. 303–309, 2005.

SMEETS, P. J.; HADT, R. G.; WOERTINK, J. S.; VANELDEREN, P.; SCHOONHEYDT, R. A.; SELS, B. F.; SOLOMON, E. I. Oxygen precursor to the reactive intermediate in methanol synthesis by Cu-ZSM-5. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 132, n. 42, p. 14736–14738, 2010. a.

SMEETS, P. J.; WOERTINK, J. S.; SELS, B. F.; SOLOMON, E. I.; SCHOONHEYDT, R. A. Transition-metal ions in zeolites: Coordination and activation of oxygen. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 49, n. 8, p. 3573–3583, 2010. b.

SNYDER, B. E. R.; BOLS, M. L.; SCHOONHEYDT, R. A.; SELS, B. F.; SOLOMON, E. I. Iron and Copper Active Sites in Zeolites and Their Correlation to Metalloenzymes. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 118, n. 5, p. 2718–2768, 2018.

SOBALÍK, Z.; DĚDEČEK, J.; KAUCKÝ, D.; WICHTERLOVÁ, B.; DROZDOVÁ, L.; PRINS, R. Structure, distribution, and properties of Co ions in ferrierite revealed by FTIR, UV-Vis, and EXAFS. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 194, n. 2, p. 330–342, 2000.

SOBOLEV, V. I.; DUBKOV, K. A.; PANNA, O. V.; PANOV, G. I. Selective oxidation of methane to methanol on a FeZSM-5 surface. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 24, n. 3, p. 251–252, 1995.

SOBUŚ, N.; MICHORCZYK, B.; PIOTROWSKI, M.; KUTERASIŃSKI, Ł.; CHLEBDA, D. K.; ŁOJEWSKA, J.; JĘDRZEJCZYK, R. J.; JODŁOWSKI, P.; KUŚTROWSKI, P.; CZEKAJ, I. Design of Co, Cu and Fe–BEA Zeolite Catalysts for Selective Conversion of Lactic Acid into Acrylic Acid. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 149, n. 12, p. 3349–3360, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10562-019-02883-8>>

SONG, H.; CHANG, Y.; SONG, H. Deep adsorptive desulfurization over Cu, Ce bimetal ion-exchanged Y-typed molecule sieve. **Adsorption**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 139–150, 2016.

STAIR, P. C. The Application of UV Raman Spectroscopy for the Characterization of Catalysts and Catalytic Reactions. **Advances in Catalysis**, [s. l.], v. 51, p. 75–98, 2007.

STAROKON, E. V.; PARFENOV, M. V.; ARZUMANOV, S. S.; PIRUTKO, L. V.; STEPANOV, A. G.; PANOV, G. I. Oxidation of methane to methanol on the surface of FeZSM-5 zeolite. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 300, p. 47–54, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.030>>

STAROKON, E. V.; PARFENOV, M. V.; PIRUTKO, L. V.; ABORNEV, S. I.; PANOV, G. I. Room-temperature oxidation of methane by  $\alpha$ -oxygen and extraction of products from the FeZSM-5 surface. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 5, p. 2155–2161, 2011.

STILES, A. B. Methanol, past, present, and speculation on the future. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 362–375, 1977.

SULTANA, A.; NANBA, T.; HANEDA, M.; SASAKI, M.; HAMADA, H. Influence of co-cations on the formation of Cu<sup>+</sup> species in Cu/ZSM-5 and its effect on selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 101, n. 1–2, p. 61–67, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.007>>

SULTANA, A.; NANBA, T.; SASAKI, M.; HANEDA, M.; SUZUKI, K.; HAMADA, H. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over different copper exchanged zeolites in the presence of decane. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 164, n. 1, p. 495–499, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.036>>

SUN, H.; LIU, C.; CHEN, H. Nature of Cu active sites in zeolite-based catalysts for selective catalytic oxidation of methane. **Research on Chemical Intermediates**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 5849–5861, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11164-019-04005-w>>

SUSHKEVICH, V. L.; PALAGIN, D.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A.; BOKHOVEN, J. A. Van. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. **Science**, [s. l.], v. 356, n. 6337, p. 523–527, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aam9035>>

SUSHKEVICH, V. L.; SAFONOVA, O. V.; PALAGIN, D.; NEWTON, M. A.; VAN BOKHOVEN, J. A. Structure of copper sites in zeolites examined by Fourier and wavelet transform analysis of EXAFS. **Chemical Science**, [s. l.], v. 11, n. 20, p. 5299–5312, 2020.

SUSHKEVICH, V. L.; SMIRNOV, A. V.; VAN BOKHOVEN, J. A. Autoreduction of Copper in Zeolites: Role of Topology, Si/Al Ratio, and Copper Loading. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 123, n. 15, p. 9926–9934, 2019.

SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Revisiting copper reduction in zeolites: The impact of autoreduction and sample synthesis procedure. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 54, n. 54, p. 7447–7450, 2018. a.

SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Effect of Brønsted acid sites on the direct conversion of methane into methanol over copper-exchanged mordenite. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 16, p. 4141–4150, 2018. b.

SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Methane-to-Methanol: Activity Descriptors in Copper-Exchanged Zeolites for the Rational Design of Materials. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 6293–6304, 2019.

SUSHKEVICH, V. L.; VEREL, R.; VAN BOKHOVEN, J. A. **Pathways of Methane Transformation over Copper-Exchanged Mordenite as Revealed by In Situ NMR and IR Spectroscopy**, 2020.

TABATA, K.; TENG, Y.; TAKEMOTO, T.; SUZUKI, E. Activation of methane by oxygen and nitrogen oxides. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 1–58, 2002.

TABOR, E.; LEMISHKA, M.; SOBALIK, Z.; MLEKODAJ, K.; ANDRIKOPOULOS, P. C.; DEDECEK, J.; SKLENAK, S. Low-temperature selective oxidation of methane over distant binuclear cationic centers in zeolites. **Communications Chemistry**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 1–9, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s42004-019-0173-9>>

TAIFAN, W.; BALTRUSAITIS, J. CH<sub>4</sub> conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 198, p. 525–547, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.081>>

TAMURA, M.; SHIMIZU, K. I.; SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 433–434, p. 135–145, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008>>

TEIXEIRA, C. E.; TORVES, J. C.; FINOTTI, A. R.; FEDRIZZI, F.; MARINHO, F. A. M.; TEIXEIRA, P. F. Estudos sobre a oxidação aeróbia do metano na cobertura de três aterros sanitários no Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 99–108, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522009000100011&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522009000100011&lng=pt&tlng=pt)>

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–

1069, 2015.

TOMKINS, P.; MANSOURI, A.; BOZBAG, S. E.; KRUMEICH, F.; PARK, M. B.; ALAYON, E. M. C.; RANOCCHIARI, M.; VANBOKHOVEN, J. A. Isothermal Cyclic Conversion of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolite at Low Temperature. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 55, n. 18, p. 5467–5471, 2016.

TOMKINS, P.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 50, n. 2, p. 418–425, 2017.

TOUNSI, H.; DJEMEL, S.; GHORBEL, A.; DELAHAY, G. Characterization of Cu-ZSM-5 catalysts prepared by solid-state ion exchange for the selective catalytic reduction of NO by n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> in oxidizing atmosphere. **Annales de Chimie - Science des Matériaux**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 283–296, 2007.

VANELDEREN, P.; HADT, R. G.; SMEETS, P. J.; SOLOMON, E. I.; SCHOONHEYDT, R. A.; SELS, B. F. Cu-ZSM-5: A biomimetic inorganic model for methane oxidation. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 284, n. 2, p. 157–164, 2011.

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. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 137, n. 19, p. 6383–6392, 2015.

VILELLA, L.; STUDDT, F. The Stability of Copper Oxo Species in Zeolite Frameworks. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 2016, n. 10, p. 1514–1520, 2016.

VILLARROEL-ROCHA, J.; BARRERA, D.; BLANCO, A.; JALIL, M.; SAPAG, K. Importance of the  $\alpha$ -plot method in the characterization of nanoporous materials. **Adsorption Science and Technology**, [s. l.], v. 31, n. 2–3, p. 165–183, 2013.

WANG, B.; ALBARRACÍN-SUAZO, S.; PAGÁN-TORRES, Y.; NIKOLLA, E. Advances in methane conversion processes. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 285, p. 147–158, 2017. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.023>>

WANG, X.; ARVIDSSON, A. A.; CICHOCKA, M. O.; ZOU, X.; MARTIN, N. M.; NILSSON, J.; CARLSON, S.; GUSTAFSON, J.; SKOGLUNDH, M.; HELLMAN, A.; CARLSSON, P. A. Methanol Desorption from Cu-ZSM-5 Studied by in Situ Infrared Spectroscopy and First-Principles Calculations. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 121, n. 49, p. 27389–27398, 2017. b.

WANG, Y.; LV, T.; WANG, H.; ZHAO, Y.; MENG, C.; LIU, H. ZSM-5 and ferrierite

synthesized by magadiite conversion method in 1, 6-hexamethylenediamine system. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 208, p. 66–71, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.034>>

WICHTELOVÁ, B.; SOBALÍK, Z.; DĚDEČEK, J. Redox catalysis over metallo-zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 41, n. 1–2, p. 97–114, 2003.

WIEDEMANN, S. C. C.; RISTANOVIC, Z.; WHITING, G. T.; REDDY MARTHALA, V. R.; KÄRGER, J.; WEITKAMP, J.; WELS, B.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. Large Ferrierite Crystals as Models for Catalyst Deactivation during Skeletal Isomerisation of Oleic Acid: Evidence for Pore Mouth Catalysis. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 199–210, 2016.

WOERTINK, J. S.; SMEETS, P. J.; GROOHTHAERT, M. H.; VANCE, M. A.; SELS, B. F.; SCHOONHEYDT, R. A.; SOLOMON, E. I. A [Cu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub><sup>+</sup> core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 106, n. 45, p. 18908–18913, 2009. Disponível em: <<http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0910461106>>

WULFERS, M. J.; TEKETEL, S.; IPEK, B.; LOBO, R. F. Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 51, n. 21, p. 4447–4450, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CC09645B>>

XU, H.; ZHU, J.; ZHU, L.; ZHOU, E.; SHEN, C. Advances in the synthesis of ferrierite zeolite. **Molecules**, [s. l.], v. 25, n. 16, p. 19–25, 2020.

YUMURA, T.; TAKEUCHI, M.; KOBAYASHI, H.; KURODA, Y. Effects of ZSM-5 zeolite confinement on reaction intermediates during dioxygen activation by enclosed dicopper cations. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 508–517, 2009.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 65, p. 250–261, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.082>>

ZHAN, H.; HUANG, S.; LI, Y.; LV, J.; WANG, S.; MA, X. Elucidating the nature and role of Cu species in enhanced catalytic carbonylation of dimethyl ether over Cu/H-MOR. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 5, n. 9, p. 4378–4389, 2015.

ZHOLOBENKO, V. L.; LUKYANOV, D. B.; DWYER, J.; SMITH, W. J. Ferrierite and SUZ-4 zeolite: Characterization of acid sites. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 102, n. 15, p. 2715–2721, 1998.

## APÊNDICE A – Principais bandas de UV-Vis dos complexos de cátions oxidados de cobre em zeólitas

**Quadro A.1** - Bandas de UV-Vis identificadas e suas respectivas atribuições de cobre trocado em zeólita ou zeotipos.


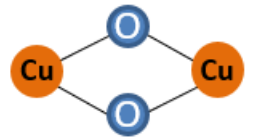
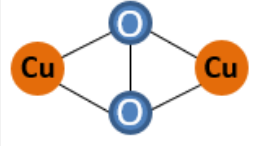

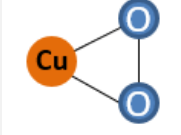


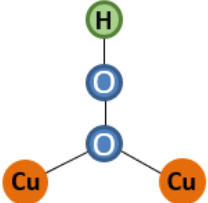
Zeólita ou Zeotipo	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
<b>Cu-MOR, Cu-ZSM-5</b>	22.200 22.700	banda de TC entre Cu-(O)-Cu
<b>Cu-BEA, Cu-FAU</b>	14.000	Cu(II) isolado
	34.000	TC $O_{zeolite} \rightarrow Cu(II)$
	6.200	Não há
<b>Cu-ZSM-5</b>	21.800	Banda de TC de Cu-(O)-Cu, mono- $\mu$ -oxo dicobre
<b>Cu-ZSM-5</b>	14.000	transição d-d de Cu(II) de coordenação pseudo-octaédrica
	22.700	banda TC de Cu-(O)-Cu, mono- $\mu$ -oxo dicobre
<b>Cu-ZSM-5</b>	29.000	TC $\pi^*_\sigma$ para Cu(II) em Cu-(O <sub>2</sub> )-Cu, peroxo dicobre
<b>Cu-MOR</b>	22.700	mono- $\mu$ -oxo dicobre
<b>Cu-MOR</b>	13.600	Coordenação Cu(II) em anéis de 6 membros com 2 Al
	16.750	Configuração plana quadrada em 5 ou 6 membros com 1 Al
	22.200	bi nuclear (desconhecida a localização)
<b>Cu-ZSM-5</b>	22.000	Não há
<b>Cu-MOR</b>	13.300	Configuração de Cu(II) piramidal quadrada
	16.700	transição d-d de Cu(II) plana quadrada
	22.200	mono- $\mu$ -oxo dicobre
	12.500	Não há
	9.600	Não há
<b>Cu-SSZ-13, Cu-SAPO-34</b>	11.000, 13.600, 16.500	Localizados em anéis de 6 membros
<b>Cu-MOR</b>	31.000	espécies trímeros de Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	21.900	mono- $\mu$ -oxo dicobre, tipo 1 (instável com o aquecimento)
	23.100	mono- $\mu$ -oxo dicobre, tipo 2 (persiste até 450 °C)
<b>Cu-MOR</b>	31.000	trímeros de cátions oxidados de cobre
<b>Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-39</b>	13.600	clusters de Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
<b>Cu-MOR</b>	30.000 - 40.000	Clusters grandes de CuO
<b>Cu-MOR</b>	34.000	Espécies de CuO

TC = transferência de carga

Fonte: Adaptado de Newton et al. (2020).

## APÊNDICE B – Bandas espectroscopia Raman dos complexos de cátions oxidados de cobre em zeólitas

**Quadro B.1** - Espécies de cátions oxidados de cobre trocados em zeólita ZSM-5 associados a vibração Raman

Cu/O <sub>2</sub>	Representação esquemática	Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )
<b>Mono(μ-oxo) dicobre(II)</b>		$\nu_{Cu-O} = 630$
<b>Bis(μ-oxo) dicobre(III)</b>		$\nu_{Cu-O} = 606$
<b>μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>) peroxo dicobre</b>		$\nu_{Cu-Cu} = 284$ $\nu_{O-O} = 763$
<b>η<sup>1</sup>-superoxo cobre(II)</b>		$\nu_{Cu-O} = 472$ $\nu_{O-O} = 1121$
<b>η<sup>2</sup>-superoxo cobre(II)</b>		$\nu_{Cu-O} = 554$ $\nu_{O-O} = 1043$
<b>η<sup>1</sup>-hidroperoxo cobre(II)</b>		$\nu_{Cu-O} = 624$ $\nu_{O-O} = 843$
<b>trans-μ-1,2-peroxo dicobre (II)</b>		$\nu_{Cu-O} = 561$ $\nu_{O-O} = 832$
<b>trans-μ-1,2-hidroperoxo dicobre (II)</b>		$\nu_{Cu-O} = 322$ $\nu_{O-O} = 892$

Fonte: Adaptado de Woertink *et al.* (2009) e Ipek *et al.* (2017).



## APÊNDICE C – Bandas espectroscopia na região do infravermelho de intermediários químicos

**Tabela C.1** - Frequências vibracionais de espécies intermediárias formadas durante reação utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho *in situ*.

Atribuições	Frequência das bandas no infravermelho (cm <sup>-1</sup> )
<b>Espécies metoxi ligadas a sítios ácidos de Brønsted</b>	2980 ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ), 2871 ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ), 1458 ( $\delta(\text{CH}_3)$ )
<b>Metanol molecular adsorvido</b>	2967 ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ), 2856 ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ), 1469 ( $\delta(\text{CH}_3)$ )
<b>Monocarbonil ligado a Cu<sup>+</sup></b>	2159 ( $\nu(\text{CO})$ )
<b>Formaldeído adsorvido</b>	2942 ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ), 2836 ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ), 1696 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ), 1685 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ), 1491 ( $\delta(\text{CH}_3)$ )

Fonte: Adaptado de (SUSHKEVICH; VEREL; VAN BOKHOVEN, 2020)

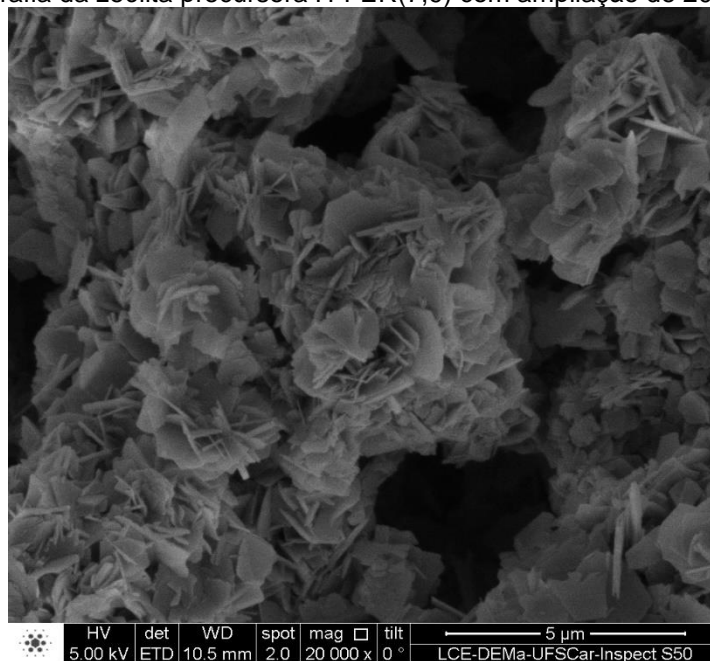
**Tabela C.2** - Bandas na região do infravermelho associadas aos intermediários grupos metoxi ligados aos complexos metálicos de cobre oxidados.

Nomenclatura das espécies	Notação	Frequência das bandas no infravermelho (cm <sup>-1</sup> )
<b>Monômero Cu<sup>+</sup></b>	$\nu(\text{Cu}^+ - \text{OH})$	3632
<b>Monômero Cu<sup>+</sup></b>	$\nu[\text{Cu}^+ - \text{O}(\text{H})(\text{CH}_3)]$	3761
<b>Dímero Cu<sup>+</sup></b>	$\nu[\text{Cu}^+ - \text{O}(\text{H}) - \text{Cu}^{\dagger}]$	3580
<b>Dímero Cu<sup>+</sup></b>	$\nu[\text{Cu}^+ - \text{O}(\text{H})(\text{CH}_3) - \text{Cu}^{\dagger}]$	3413
<b>Monômero Cu<sup>+</sup></b>	$\nu[\text{Cu}^+ - \text{O}(\text{H})(\text{CH}_3)]$	2942, 3024, 3148
<b>Monômero Cu<sup>+</sup></b>	$\nu[\text{Cu}^+ - \text{O}(\text{CH}_3)]$	2792, 2829, 2882
<b>Monômero Cu<sup>2+</sup></b>	$\nu[\text{Cu}^{2+} - \text{O}(\text{CH}_3)]$	2693, 2930, 2984
<b>Dímero Cu<sup>+</sup></b>	$\nu[\text{Cu}^+ - \text{O}(\text{H})(\text{CH}_3) - \text{Cu}^{\dagger}]$	2971, 3080, 3095
<b>Dímero Cu<sup>+</sup></b>	$\nu[\text{Cu}^+ - \text{O}(\text{CH}_3) - \text{Cu}^{\dagger}]$	2903, 2987, 3016

Fonte: Adaptado de Wang et al. (2017b)

## APÊNDICE D – Microscopia eletrônica de varredura da zeólita H-FER(7,9)

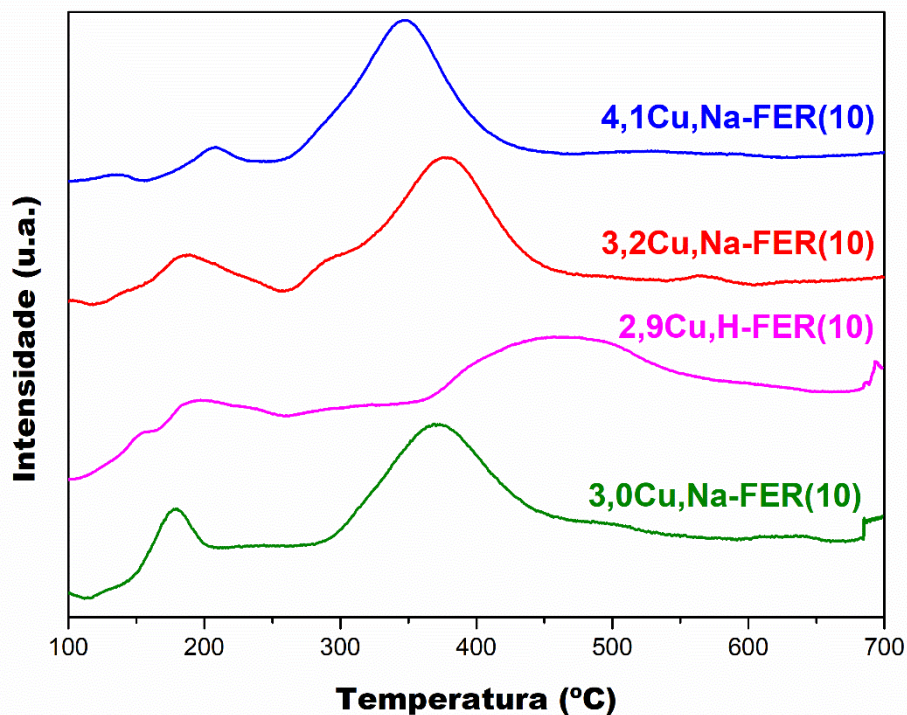
Figura D.1 – Micrografia da zeólita precursora H-FER(7,9) com ampliação de 20.000x.



Fonte: Acervo pessoal.

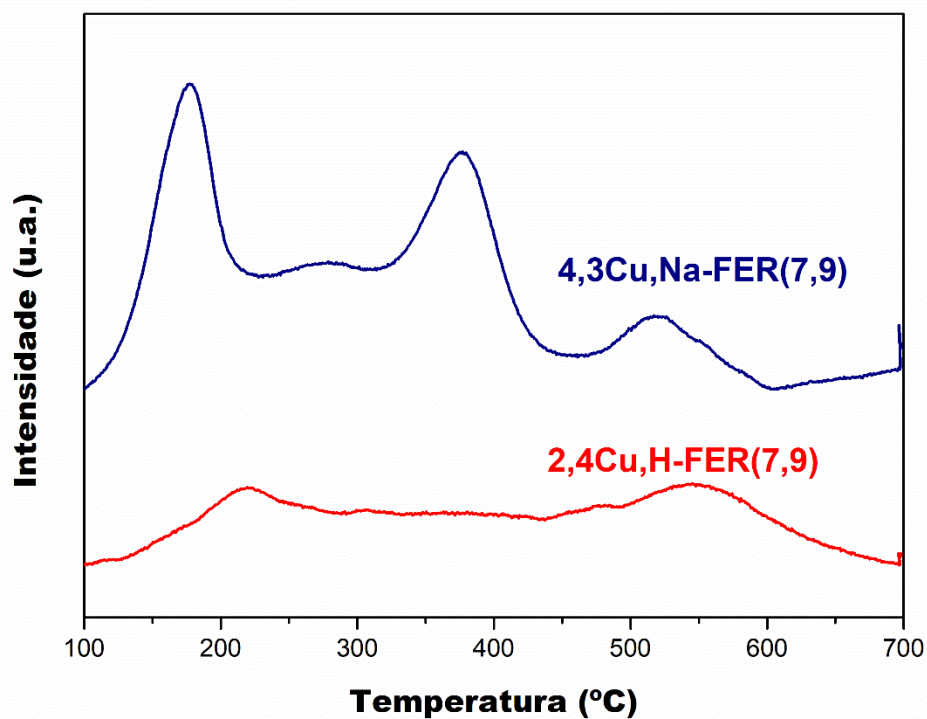
## APÊNDICE E – TPR-H<sub>2</sub> de zeólitas modificadas com cobre ativadas em atmosfera de gás inerte (He)

Figura E.1 – TPR-H<sub>2</sub> das amostras *m*Cu,Na-FER(10) e 2,9Cu,H-FER(10) ativadas em He.



Fonte: Acervo pessoal.

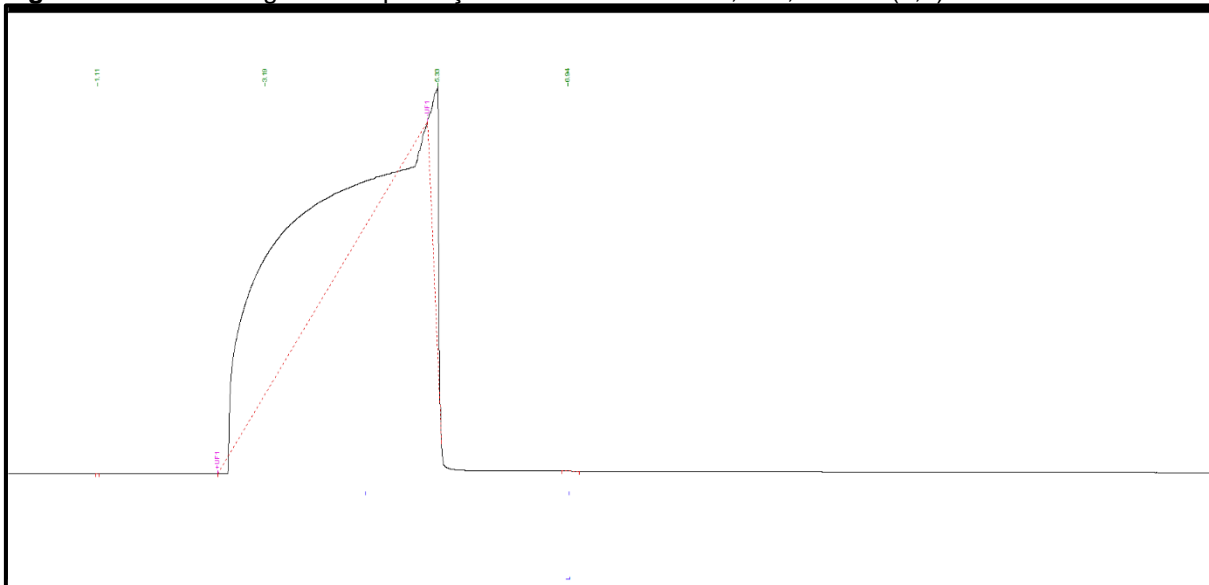
Figura E.2 – TPR-H<sub>2</sub> das amostras 4,3Cu,Na-FER(7,9) e 2,4Cu,H-FER(7,9) ativadas em He.



Fonte: Acervo pessoal.

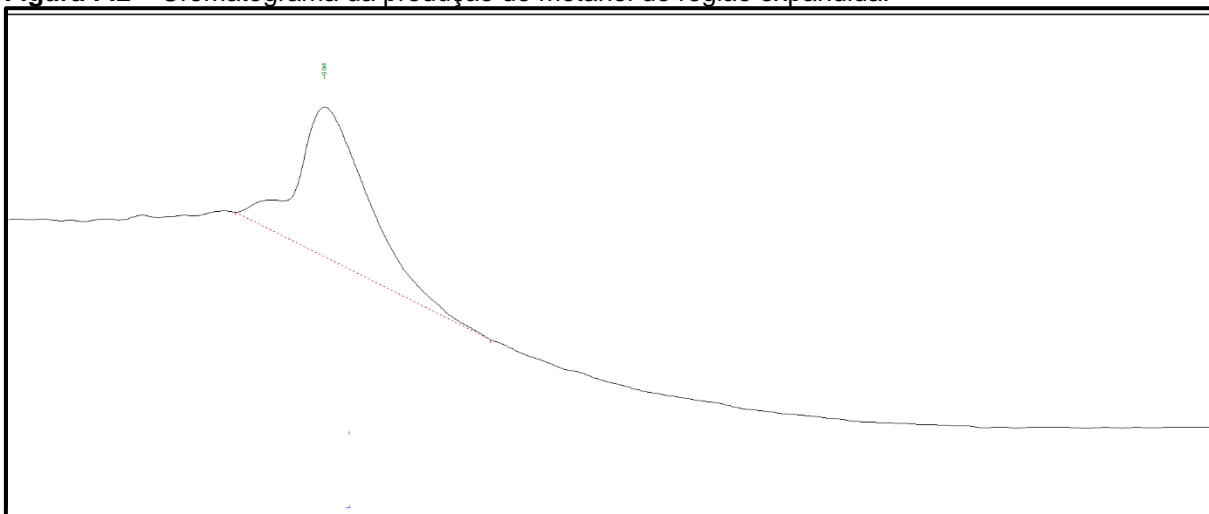
## APÊNDICE F – Cromatograma de quantificação de metanol produzido sobre o catalisador 4,3Cu,Na-FER(7,9)

**Figura F.1** – Cromatograma da produção de metanol sobre 4,3Cu,Na-FER(7,9).



Fonte: Acervo pessoal.

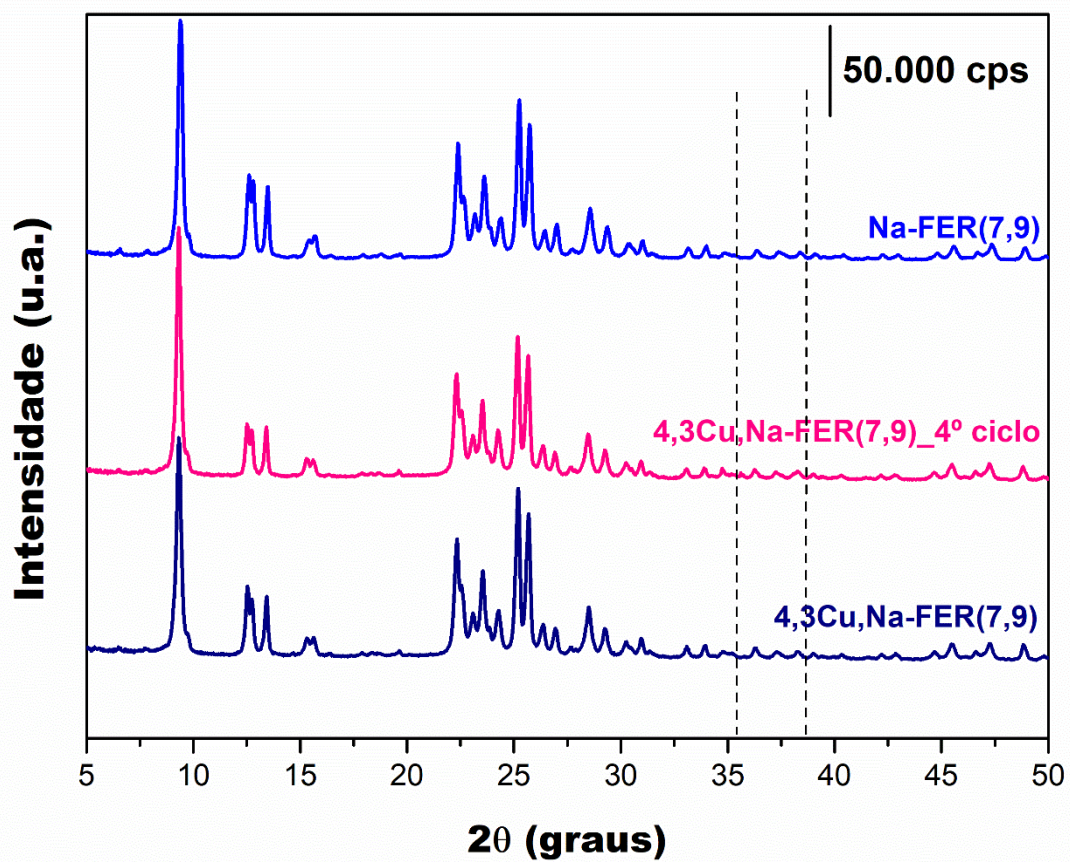
**Figura F.2** – Cromatograma da produção de metanol de região expandida.



Fonte: Acervo pessoal.

## APÊNDICE G – Perfil de difração de raios X da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após reuso

Figura G.1 – Perfil de difração de raios X da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) após 4 ciclos catalíticos.

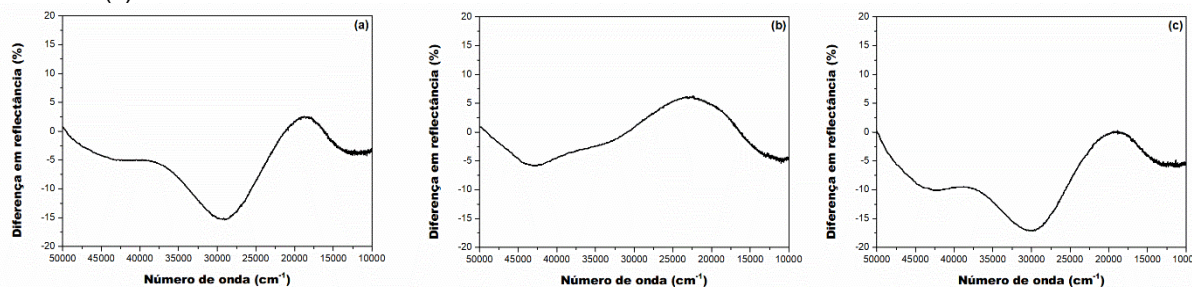


Fonte: Acervo pessoal.



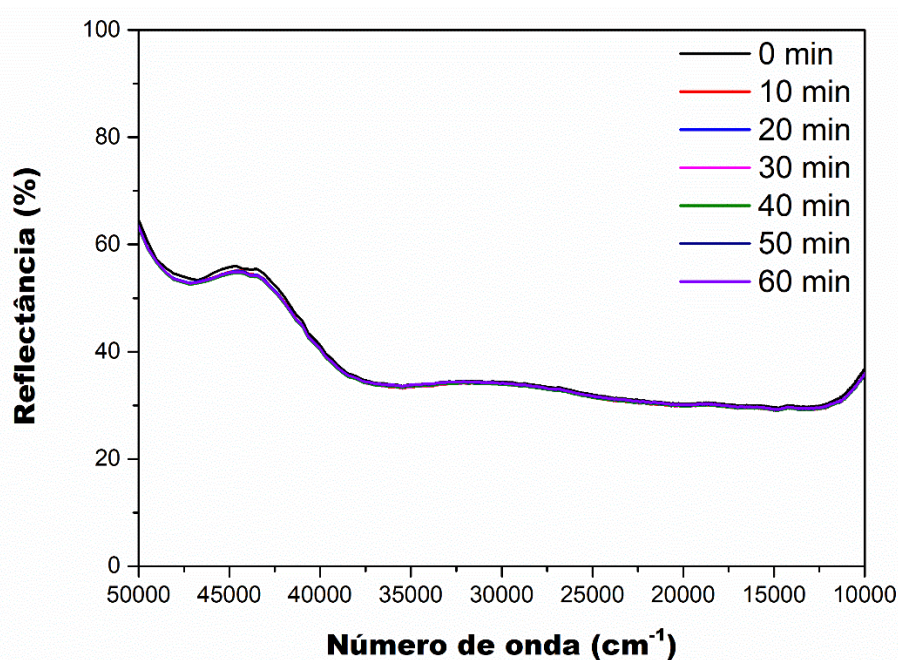
## APÊNDICE H – Diferença dos espectros durante etapa de ativação e DRS UV-Vis *in situ* da amostra 4%Cu/FER(7,9)

**Figura H.1** – Diferença dos espectros de 60 min e 0 min durante etapa de ativação da zeólita 4,3Cu,Na-FER(7,9) ativada em ar sintético (a) e em argônio (b) e da zeólita 3,2Cu,Na-FER(10) ativada em ar sintético (c).



Fonte: Acervo pessoal.

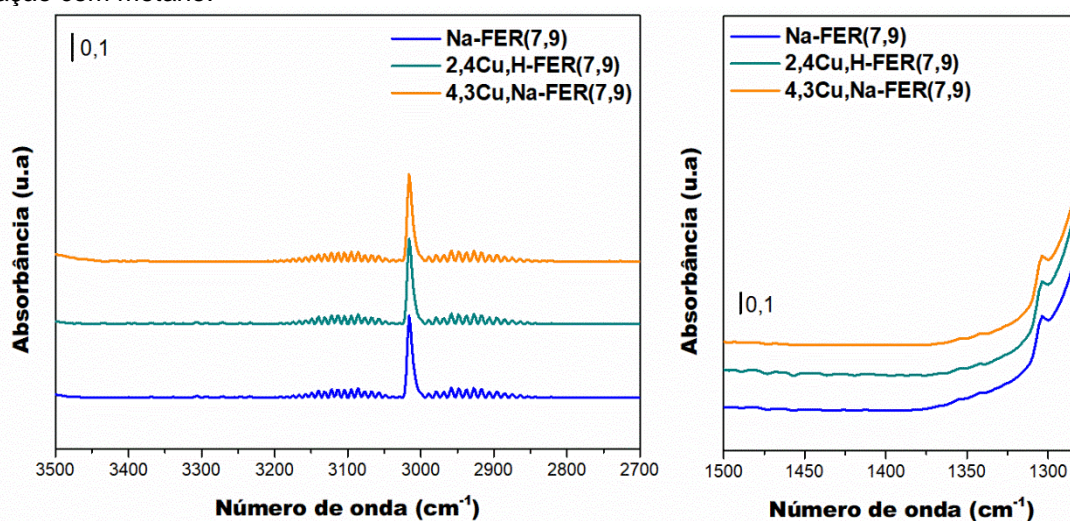
**Figura H.2** - DRS UV-Vis *in situ* da amostra 4%Cu/FER(7,9) durante ativação em vazão de ar sintético à 550 °C.



Fonte: Acervo pessoal.

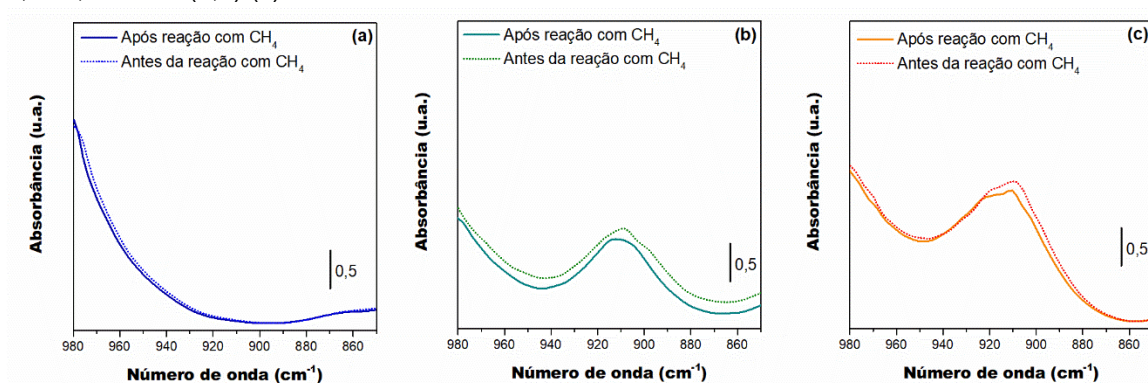
## APÊNDICE I – Espectroscopia na região do infravermelho *in situ*

**Figura I.1** - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier coletados *in situ* durante etapa de reação com metano.



Fonte: Acervo pessoal.

**Figura I.2** - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier coletados *in situ* antes e após etapa de reação com metano sobre as zeólitas Na-FER(7,9) (a), 2,4Cu,H-FER(7,9) (b) e 4,3Cu,Na-FER(7,9) (c).



Fonte: Acervo pessoal.

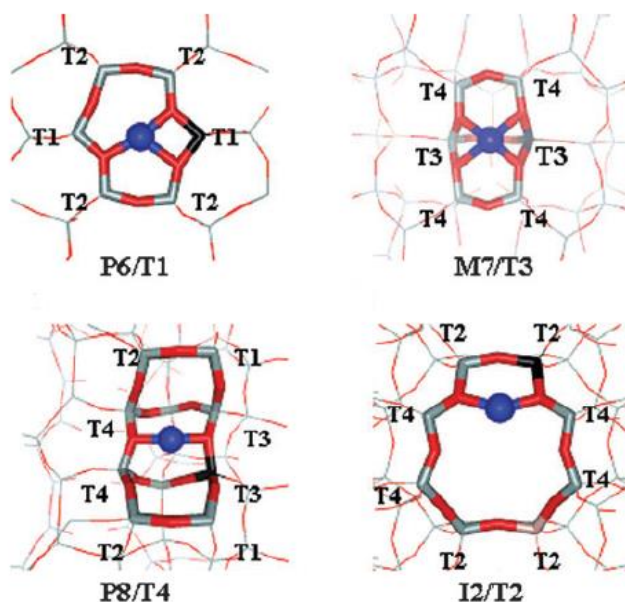
## ANEXO A – Informações sobre as espécies carbonilas adsorvidas em Cu-FER.

**Tabela A.1** – Frequência vibracionais calculadas por DFT de espécies mono-, di-, tri-carbonilas formadas em vários sítios Cu<sup>+</sup> em Cu-FER.

Sítio de cobre	$\nu(\text{CO})$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>P6/T1</b>	
CO	2154
2 x CO	2205, 2169
3 x CO	2200, 2172, 2147
<b>I2/T2</b>	
CO	2160
2 x CO	2186, 2141
3 x CO	2201, 2168, 2153
<b>M7/T3</b>	
CO	2157
2 x CO	2179, 2131
3 x CO	2201, 2166, 2155
<b>P8/T4</b>	
CO	2156
2 x CO	2186, 2142
3 x CO	2202, 2168, 2155

Fonte: Bulánek et al. (2006)

**Figura A.1** – Sítios Cu<sup>+</sup> mais estáveis em zeólita ferrierita de acordo com as possíveis distinguíveis posições de Al na estrutura.

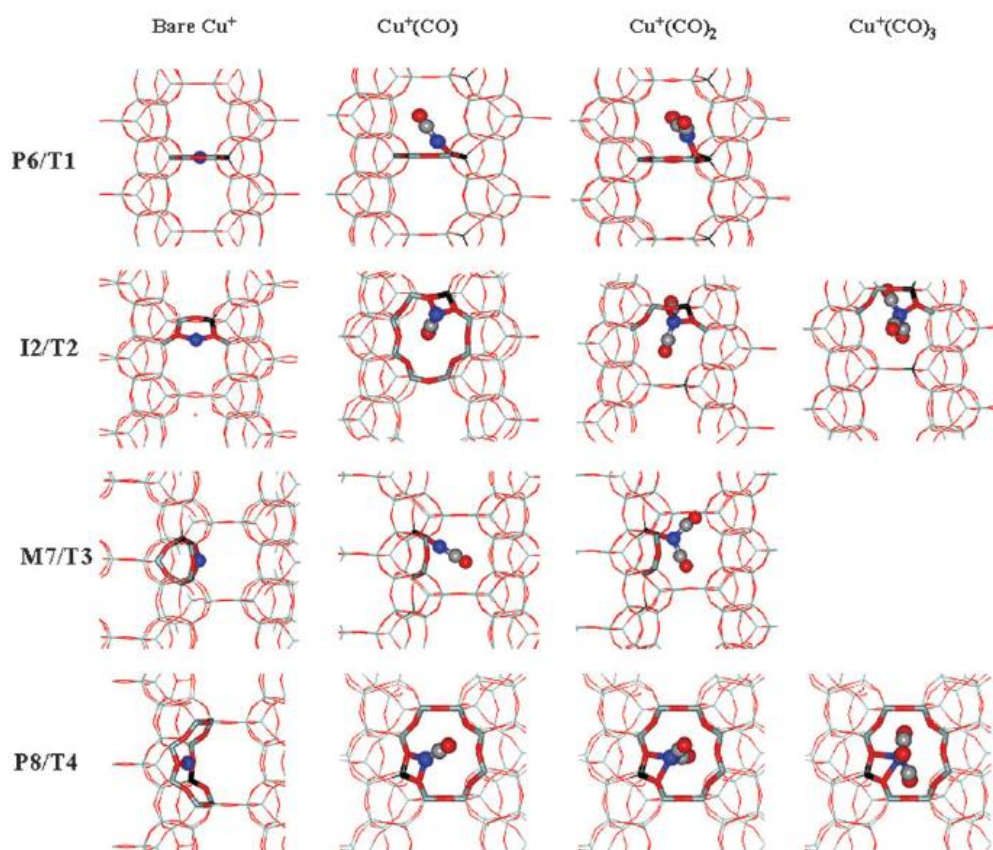


T: representa o esquema de numeração das posições de Al.

Fonte: Bulánek et al. (2006).



**Figura A.2** – Ilustração das espécies mono-, di- e tri-carboniladas formadas nos sítios  $\text{Cu}^+$ .



M5 e M7: sítios localizados no canal principal.

P6 e P8: sítios localizados na cavidade do canal perpendicular.

I2: sítios localização na entrada do canal perpendicular de 8 membros.

Fonte: Bulánek et al. (2006).