



Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Amanda Ferreira Santos da Silva

**CuOx-RHO aplicados para conversão de metano em metanol**

São Carlos – SP

2022

**Amanda Ferreira Santos da Silva**

**CuOx-RHO aplicados para conversão de metano em metanol**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de mestre. Apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Orientador: Dr. José Maria Côrrea Bueno. Coorientadora: Dra. Sirwam Dulnee.

Aprovado como:

\_\_\_\_\_  
Mestre, Dr. João Batista Oliveira dos Santos

25/05/2022  
\_\_\_\_\_  
data

\_\_\_\_\_  
Mestre, Dr. Leandro Martins

25/05/2022  
\_\_\_\_\_  
data

\_\_\_\_\_  
Mestre, Dr. José Maria Côrrea Bueno

Documento assinado digitalmente  
JOSE MARIA CORREA BUENO  
Data: 25/05/2022 10:22:01-0300  
Verifique em <https://verificador.it.br>

25/05/2022  
\_\_\_\_\_  
data

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me fortalecido e dado esta oportunidade de aprendizado e evolução. Obrigada Deus por ter me sustentado até aqui e por nunca ter deixado nada faltado na minha vida.

A meus pais Zenivaldo Ferreira e Ana Cláudia, que me deram apoio todos os dias e que mesmo estando longe dessa minha nova jornada, se preocupam comigo sem deixar de serem meus maiores incentivadores. Vocês me ensinaram valores que levarei por toda minha vida. Sou grata por ter recebido todo apoio, amor, carinho, conselhos e broncas que recebi mesmo estando longe, levarei comigo por toda minha vida. Ao meu irmão, que sempre esteve ao meu lado e foi meu melhor amigo. Infelizmente você não está aqui para ver o que sonhamos juntos se tornar realidade. Obrigada por incentivar a lutar por meus sonhos.

Ao meu orientador o Prof. José Maria, que teve muita paciência em me explicar, em orientar, compartilhar de seu conhecimento e principalmente por ter acreditado em mim, foi algo muito especial. Obrigada pela amizade, que espero levar para a vida.

A minha coorientadora a Dra. Siriwan Dulnee, por me passar seus conhecimentos, por me auxiliar na execução dos experimentos e por ter muita paciência comigo. Obrigada por tudo.

Aos amigos que me apoiaram nessa fase de dois anos, todas as amizades que fiz que me ajudaram nas matérias pesadas e compartilharam comigo conhecimentos e risadas, tornando o peso do mestrado menor. Aos amigos de laboratório, que fizeram dos meus dias mais leves, divertidos e por me acompanharem nessa jornada.

Ao meu companheiro Caio César, que faz dos meus dias mais felizes, por me dar suporte, por me aguentar e por sempre está ao meu lado.

Agradeço a UFSCar, pela oportunidade de ter realizado um dos meus sonhos que era estudar nessa grande universidade. Sem esquecer os recursos recebidos. A alegria que tive de saber que eu fiz parte desse mundo me é imensa. E a banca por aceitar meu convite.

E por fim, mas não menos importante, ao PRH-ANP pelo apoio financeiro essencial para a realização da pesquisa.

## RESUMO

A oxidação direta de metano ( $\text{CH}_4$ ) em produtos de maior valor agregado, como o metanol, ganhou notório interesse nos últimos tempos. O desafio é que esse processo ocorra com alto rendimento e menor consumo energético, assim tornando-se economicamente viável. Devido à dificuldade na ativação do metano através da quebra das ligações C-H em relação ao metanol, torna-se necessário desenvolver novos processos e catalisadores altamente ativos e seletivos à formação de metanol. Sendo assim, as pesquisas têm sido direcionadas para utilizar zeólitas contendo clusters ( $\text{Cu}_x\text{O}_y^{2+}$  ou  $\text{CuOH}^+$ ), responsáveis pela oxidação seletiva do metano a metanol. Neste estudo é utilizada a zeólita RHO, possui estrutura cristalina similar as zeólitas faujasítas e chabazita as quais apresentam alta atividade para o processo de oxidação de metano em metanol em processos de três etapas. Assim, este trabalho teve como objetivo a síntese de estrutura RHO, utilizando duas metodologias para síntese e trocas iônicas com  $\text{Cu}^{2+}$  como precursor das espécies ativas e aplicadas para oxidação do metano a metanol em processos em três etapas. As amostras são caracterizadas por difração de raios X, análise química, fluorescências de raios X, fisissorção de nitrogênio, ensaio catalítico com metano. Os resultados mostram que a zeólita com estrutura RHO foi obtida, as amostras Cu-RHO apresentam uma atividade máxima de  $16 \mu\text{mol}$  de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{g}$  de zeólita. A baixa atividade pode estar associada a alta estabilidade das espécies de Cu trocadas e conseqüentemente levam a uma baixa concentração de espécies ativas em relação a quantidade total de  $\text{Cu}^{2+}$  trocado na estrutura RHO. As causas da baixa concentração de espécies ativas, estão sendo identificadas.

**Palavras-chave:** Metano, metanol, zeólita, oxidação direta

## ABSTRACT

The direct oxidation of methane (CH<sub>4</sub>) into higher value-added products, such as methanol, has recently gained tremendous interest. The challenge is an over-oxidation of methanol to CO<sub>2</sub> and water due to the difficulty in activating methane through C-H bond breaking. Thus, this research attempted to develop an active Cu-exchange RHO catalyst for a selective methane oxidation-to-methanol reaction. In this study, the RHO zeolite was synthesized by hydrothermal treatment using two different methods with and without an organic template (18-crown-6) compound for zeolite. By using the organic template, it is found that the crystalline Na,Cs-RHO were obtained after 2-day synthesis. The crystallinity of Na,Cs-RHO increases with synthesis time. In contrast, without an organic template, the crystalline Na,Cs-RHO was formed only after 8-d synthesis. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, and nitrogen physisorption, and were catalytically activity tested at several conditions. Among all Na,Cs-RHO samples prepared in this work, our preliminary results showed that a high crystallinity of Na,Cs-RHO synthesized for 8 days is suitable for preparing Cu-exchanged RHO. However, the highest methanol yield obtained from Cu,Na,Cs-RHO-8d is only about 16 μmol of CH<sub>3</sub>OH/g of catalyst. This could be possibly due to the presence of strong-interacted Cs ions in RHO's pore leading to a limitation of active Cu species formed. This work further attempted to eliminate Cs and Na by ion exchanging with NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions prior to Cu ion exchanging, while the phase transformation of zeolite was observed. Still, more investigations must be carried out to develop the highly active Cu-exchanged RHO.

**Keywords:** Methane, methanol, zeolite, direct oxidation

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>10</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>12</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>0</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>9</b>
2.7. ZEÓLITAS.....	17
<b>3.OBJETIVOS .....</b>	<b>26</b>
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>27</b>
As zeólitas Cs, Na-RHO_2d (1) e Cs, Na-RHO_4d (1), não foram usadas para etapa de troca iônica por não apresentarem uma alta cristalinidade. ....	28
4.2.1 Troca de íons com amônia (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) .....	28
4.2.2 Troca iônica com sódio (Na) .....	29
4.2.3 Troca dos cátions de compensação por cobre (Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> ).....	30
4.3 Processo de reação metano para metanol.....	31
4.4.1 Caracterização Análise XRD.....	32
4.4.2 Análise da cristalização .....	33
4.4.3 Fluorescência de raios-X (XRF) .....	33
4.4.4 Adsorção de nitrogênio.....	33
4.4.5 Cromatografia gasosa (CG).....	33
<b><math>XCH_4 = [MeOH]_f[CH_4]_a</math> (4) .....</b>	<b>35</b>
<b>A conversão de metano a metanol (<math>X_{CH_4}</math>) foi calculada a partir a equação 4, onde a concentração molar de metanol formado é representada por <math>[MeOH]_f</math> e <math>[CH_4]_a</math> a concentração molar total do metano alimentado(IPEK; LOBO, 2016) .....</b>	<b>35</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCURSÃO.....</b>	<b>36</b>
6.2.2. Análise químicas.....	39
6.2.3 Adsorção de nitrogênio RHO.....	42
6.2.4 Formação de metanol .....	44
<b>7. Conclusão .....</b>	<b>50</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente o gás natural (GN) fornece 22% da energia utilizada mundialmente, além de desempenhar um papel importante como matéria-prima na indústria para a produção de intermediários químicos. Considerando o crescimento atual da produção de gás natural que possui o metano como seu principal componente via rotas oxidativas. Além do mais, o metano e o dióxido de carbono são gases que causam o efeito estufa, desta forma sua combustão e emissão na atmosfera deve ser minimizada em poços produtores de petróleo (BELLUCCI; BOGNER; STURCHIO, 2012).

O processo de extração do GN promove a liberação de gases como: CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, que são considerados os principais causadores do efeito estufa. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) são dois gases do efeito estufa (GEEs), contribuem com aproximadamente 65% e 17% total de GEEs de vida longa, respectivamente (IPCC, 2014).

A extração do GN de poços situados em locais remotos e o transporte para o continente onde ocorre o seu processamento é economicamente inviável. Então torna-se necessário o desenvolvimento de novos processos que viabilizem o processamento do metano no local de produção. Para conversão CH<sub>4</sub> em produtos de maior valor agregado e de fácil transporte.

O metanol (CH<sub>3</sub>OH), é um dos produtos gerados por meio da oxidação do metano e considerado o santo graal da indústria química. A molécula do CH<sub>3</sub>OH é conhecida por ser versátil, amplamente utilizada como base de produtos químicos ou combustíveis. Essa transformação simplificaria seu armazenamento e transporte, aumentando sua densidade energética (ÁLVAREZ; MARÍN; ORDÓÑEZ, 2021).

Dentre as possibilidades de processos interessantes para conversão do metano, tem-se o processo em duas etapas via gás de síntese. Em uma primeira etapa o metano é reformado a gás de síntese (CO, H<sub>2</sub>) em alta temperatura em seguida o CO é hidrogenado a metanol em baixa temperatura e alta pressão. Nesse processo, além do alto consumo de energia na reação de reforma, a reação de hidrogenação apresenta altas restrições termodinâmicas, o que faz com o que processo tenha um baixo rendimento (AL-SHIHRI et al., 2020).

O processo para conversão direta do metano à metanol, embora seja uma reação interessante o principal obstáculo encontrado é a restrição imposta pela reatividade do CH<sub>4</sub> para oxidação do CH<sub>3</sub>OH ser muito forte. Os produtos oxigenados derivados da reação de oxidação parcial do metano são mais reativos que o próprio precursor e suas subseqüentes oxidação com CO<sub>2</sub> acabam por serem favorecidas (OTSUKA; WANG, 2001; SOBOLEV et al., 1995;

SOKOLOVSKII et al., 1998). Recentemente, os estudos para conversão direta de CH<sub>4</sub> à CH<sub>3</sub>OH foi retomado, com o desejo de replicar o processo realizado por catalisadores encontrados na natureza.

Bactérias metanotróficas, produzem uma enzima denominada de monooxigenase que é capaz de converter CH<sub>4</sub> a CH<sub>3</sub>OH em condições aeróbicas com centros ativos de cobre e ferro. Que conseguem produzir metanol em condições ambientes (C-C WANG et al., 2017),(LIEBERMAN; ROSENZWEIG, 2005),(MERKX et al., 2001).Desde então, é desejado a produção do metanol semelhante ao realizado pelas bactérias metanotróficas.

Catalisadores ativos foram obtidos a partir de cobre trocados com os cátions de compensação em estruturas de zeólitas (HARIS MAHYUDDIN et al., 2016),(R SNYDER et al., 2016),(STAROKON et al., 2011),(GÖLTL et al., 2016). Os sítios ativos são obtidos através de reações de hidrólise dos cátions de compensação Cu<sup>2+</sup> formando sítios ativos do tipo  $^{+}[\text{CuOH}]$ ,  $^{2+}[\text{Cu-O-Cu}]$  e  $^{2+}[\text{Cu}_3\text{-O}_2]$ (IKUNO et al., 2019). Os quais são capazes de oxidar CH<sub>4</sub> a CH<sub>3</sub>OH em baixa temperatura (200 °C).

Porém, a alta diferença de temperatura entre as etapas de oxidação do CH<sub>4</sub> e reoxidação dos sítios ativos, torna o ciclo muito longo e o processo fica muito distante de alcançar a viabilidade econômica(LANGE et al., 2019) . Recentemente encontrou que o catalisador Cu-FAU apresenta atividade em alta temperatura (300 °C) e permite que todas as etapas do ciclo sejam realizadas em uma mesma temperatura (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

Assim, torna possível que o ciclo seja realizado de modo isotérmico. A partir de então tem se investigado catalisadores de Cu-zeólitas, que possibilite a realização da síntese do metanol.

A conversão do metano em metanol, representa um avanço significativo, além da valorização do metano. Trabalhos mostram resultados encorajadores em relação à oxidação catalítica, onde a participação de catalisadores promete melhorar a produção de metanol de modo seletivo (DA SILVA, 2016).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 GÁS NATURAL

O gás natural (GN) é encontrado em leitos de rochas porosas que retêm moléculas de gás, sendo denominados de reservatórios de gás. As moléculas de gás dos reservatórios podem ser armazenadas nos espaços porosos ou adsorvida nos nano poros das rochas (ELBASHIER et al., 2021).

O GN, é formado principalmente por metano. Tem sido apresentado como um combustível limpo e de transição para substituição do carvão e do petróleo. A combustão do gás produz uma quantidade insignificante de dióxido de enxofre, mercúrio. A combustão do gás natural também gera menos dióxido de carbono por unidade de energia quando comparada com a combustão de carvão ou óleo.(SAUNDERS et al., 2018).

Para o desenvolvimento econômico o consumo de energia é essencial, contudo, o consumo contínuo de energia causa problemas ambientais como: a escassez de recursos naturais, mudanças climáticas, inundações, extinção de espécies e entre outros. Esses problemas ambientais nos forçam a buscar uma fonte de energia sustentável.

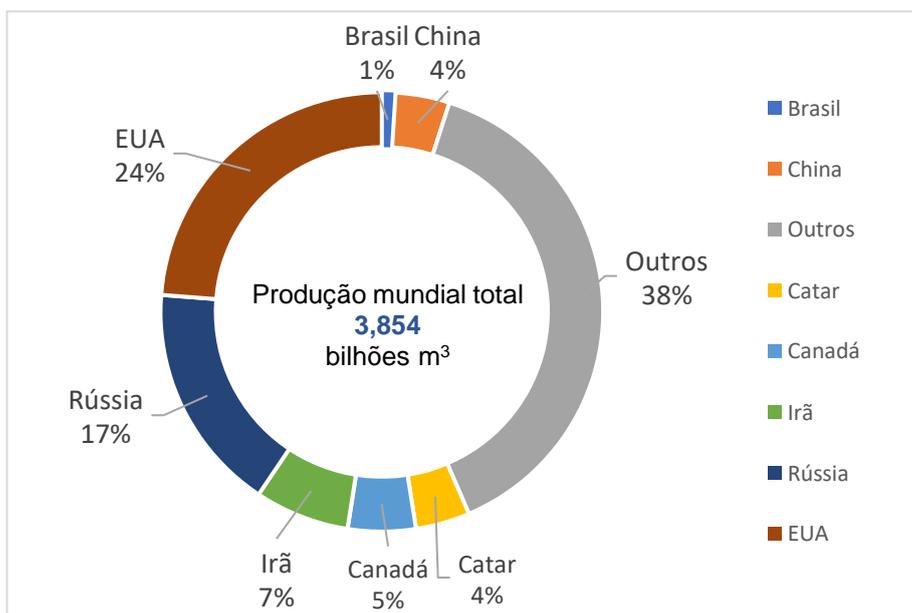
O gás natural, é um combustível limpo e suas características reduzem os impactos ambientais. Comparado às tradicionais fontes de energia possui vantagens no aspecto ambiental, quanto em relação à segurança, praticidade e fornecimento(DAI et al., 2021).

As características do gás natural são: segurança, não tóxico, inflamabilidade reduzida e baixa densidade, menor que a do ar, dispersando-se rapidamente em caso de vazamento (ABEGÁS, 2019).

Espera-se que o modelo energético mundial atual, que utiliza como base predominante o petróleo, sofra modificações consideráveis com a participação do gás natural cada vez maior. A indústria busca ainda converter o gás natural em derivados que são semelhantes aos obtidos pelo petróleo, facilitando o comércio do gás natural.

Em 2020, a produção mundial de gás natural ultrapassou 3,8 bilhões de m<sup>3</sup>, onde a Rússia e os EUA são responsáveis por 40% de gás natural do mundo. A figura abaixo representa a produção de gás natural do mundial.

Figura 1: Produção mundial de gás natural do ano de 2020



Adaptado: IBP, 2020.

A obtenção do gás natural é realizada por meio da perfuração de poços tanto no subsolo continental quanto no marítimo. A exploração é uma atividade que pode provocar danos graves ao meio ambiente sobre os meios físicos, bióticos e socioeconômico (SANTOS, 2012).

A maioria dos reservatórios de gás natural estão localizados longe dos complexos industriais e muitas vezes produzidos offshore. O transporte de gás natural para o mercado potencial por dutos as vezes não é viável e a liquefação para fins de transportes por embarcação é cara (LUNSFORD, 2000). Grande quantidade do metano extraído é queimado no local de extração.

Devido sua composição e o seu ciclo de vida o gás natural representa um risco a saúde e ao meio ambiente (SAUNDERS et al., 2018). Formado principalmente por metano (CH<sub>4</sub>), butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) a exploração do gás natural tem impulsionado e acelerado as mudanças climáticas, pois pelo menos 4% do gás produzido pelo fraturamento hidráulico é perdido por vazamento, essa liberação de gás pode ter contribuído com o aumento de metano na atmosfera (HOWARTH, 2019).

## 2.2. METANO

A crescente demanda por combustíveis fósseis para atender a demanda energética tem causado problemas ambientais devido a produção de gases do efeito estufa. O metano ( $\text{CH}_4$ ) e o dióxido de carbono constituem uma parte dos gases do efeito estufa e contribuem com as mudanças climáticas. Como o potencial aquecimento global é 28 vezes maior para o metano do que o dióxido de carbono durante 100 anos (LANDRIGAN; FRUMKIN; LUNDBERG, 2020).

O  $\text{CH}_4$ , origina-se de fontes biogênicas, termogênicas e pirogênicas, como produção e uso de combustíveis fósseis, agricultura e outras emissões naturais (WEI et al., 2020). É o alcano mais simples, sua concentração na atmosfera da Terra, aumentou rapidamente com desenvolvimento da sociedade e das indústrias.

São identificados dois principais tipos de atividades como fontes de emissão de metano: a primeira são as atividades naturais como: pastagens, leitos de carvão, lagos de pântanos e incêndios florestais, e a segunda são atividades antrópicas como: aterros sanitários, processamento de petróleo e gás, carvão mineração, pecuária e atividades agrícolas (YUSUF et al., 2012).

Muitas pesquisas estão sendo realizadas para converter metano em combustíveis líquidos ou hidrocarbonetos superiores. Pesquisas são voltadas para produção de metanol, formaldeído, propanol, benzeno e outros aromáticos por conversão oxidativa direta do metano. Porém, todos os processos citados ainda não são viáveis em escalas industriais (CLARIDGE et al., 1998).

Atualmente o metano é convertido em gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Pois o gás de síntese é importante para formação de muitos produtos como metanol ou hidrocarbonetos por meio do processo de Fischer-Tropsch (SCHÜTH, 2019).

A conversão do metano em produtos químicos de valores agregados pode ser dividida em dois grupos, descritos como indiretos e diretos. Os processos indiretos dependem da formação de gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) por reação de reforma ou oxidação parcial. Para os processos diretos o metano pode ser convertido em metanol, formaldeídos ou aromáticos.

## 2.3 METANOL

O metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), é um composto orgânico, altamente polar, tóxico, inflamável, volátil e líquido a temperatura ambiente, o seu peso molecular é de 32,042 g/mol. Na indústria química é utilizado como matéria-prima para a produção de formaldeído, éter-dimetílico, acetaldeído e ácido acético. A produção do metanol em escala industrial está sendo realizada desde a década de 1930(DALENA et al., 2018).

O metanol é um produto formado por meio da decomposição biológica de resíduos biológicos como vegetação, micróbios e insetos. Pode ser extraído de fontes naturais de emissões que incluem gases vulcânicos (HSDB,2021).

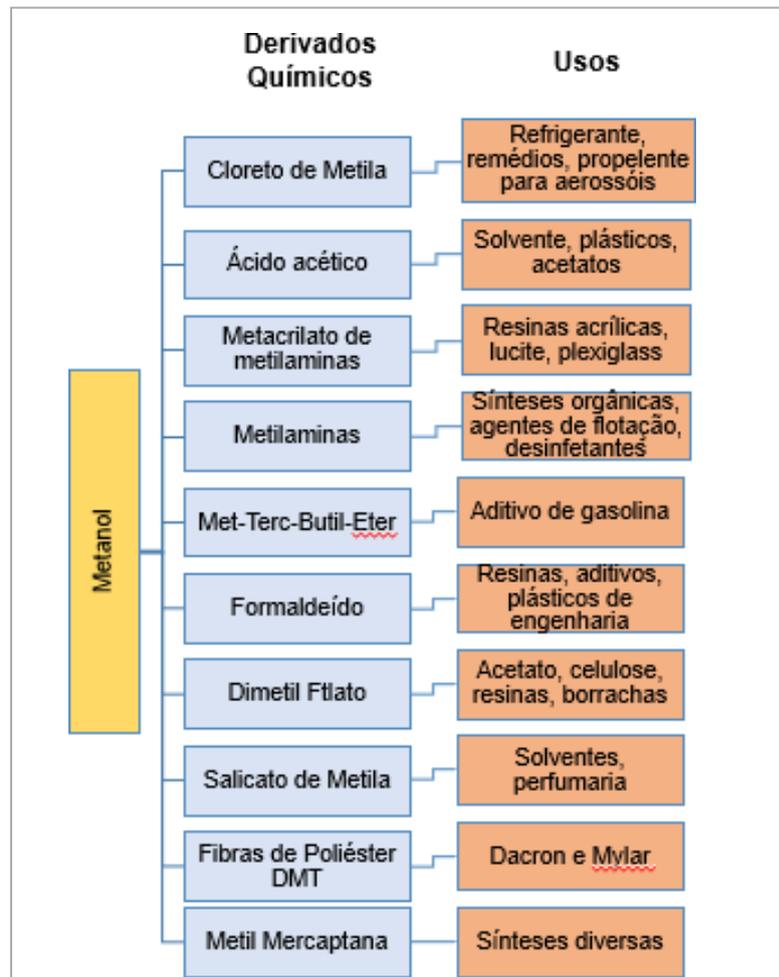
Bactérias metanotróficas utilizam uma enzima denominada de metano-monooxigenase (MMOs), que iram ativar o oxigênio essas enzimas podem quebrar a ligação de C-H (105kcal/mol) para produção do metano em temperatura ambiente. Existem dois processos de MMOs distintos na natureza, uma é a forma solúvel que utilizará um sítio ativo diiron (sMMO) a outra maneira enzima é ligada à membrana com um centro de cobre catalítico (ROSS; ROSENZWEIG, 2017).

A produção mundial de metanol é estimada em 80 milhões de toneladas por ano, possuindo capacidade instalada de 128 milhões de toneladas, em 2018. Os investimentos no setor estão concentrados no nordeste asiático, onde a China é responsável por 76% do aumento de capacidade no horizonte entre 2010 e 2018 (EPE, 2019).

O aumento da demanda por metanol nos últimos anos apresenta taxas elevadas, em torno de 4% ao ano, o que representa à produção de até 4 milhões de toneladas de metanol por ano. Cerca de 60% da demanda global por metanol derivada da indústria de produtos químicos e são utilizados na fabricação dos bens de consumo (METHANOL INSTITUTE, 2018).

A motivação para produzir do metanol vem por ser tratar de um importante produto químico industrial, podendo ser utilizado para o éter metil terciário butílico, um aditivo para a gasolina. O metanol também é a matéria-prima para a produção de produtos químicos como éter dimetílico, formaldeído e propileno(RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017<sup>a</sup>). O metanol é matéria-prima para uma significativa amplitude no mercado devido a série de aplicações dos seus derivados, conforme ilustrado abaixo:

Figura 2:Cadeia de produtos do metanol



Fonte: ECHER, 2015.

Atualmente a produção do metanol ocorre de forma indireta e envolve três processos que ocorrem a elevadas temperaturas e pressões (50 a 100 bar) são eles: formação do gás de síntese, conversão do gás de síntese em metanol e separação após purificação (KESHAVARZ et al., 2020). O metanol também pode ser produzido pela oxidação parcial direta do metano em metanol, que envolve a reação do metano com um oxidante.

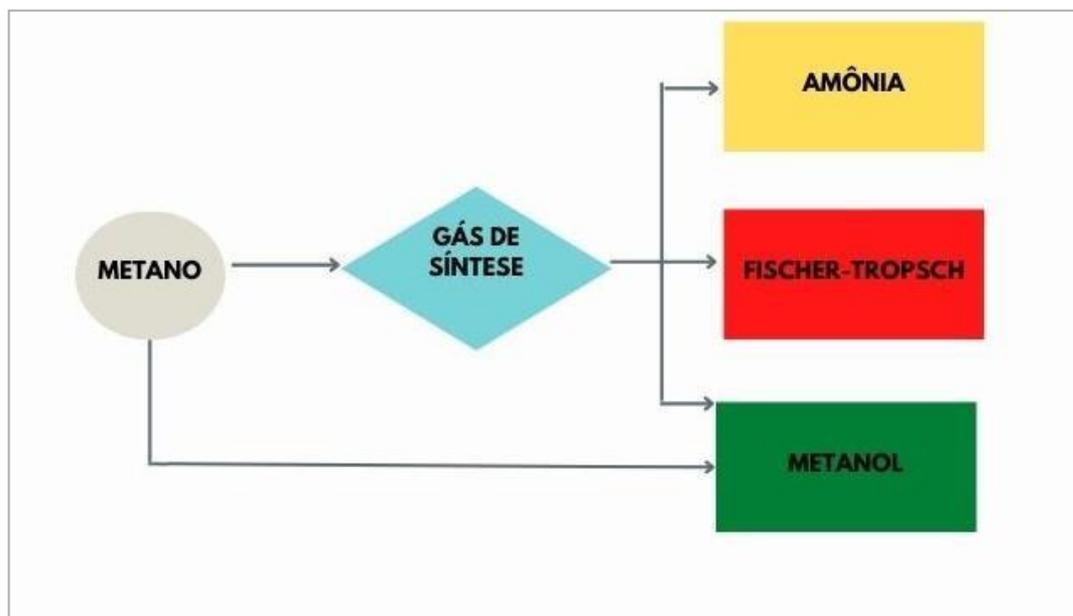
O processo de produção do metanol tem elevados requisitos, que tornam sua implementação inviável. Por esta razão, um processo mais barato e direto para a conversão do metano a metanol tem sido um objetivo da comunidade científica nos últimos anos.

## 2.4 OXIDAÇÃO DO METANO EM METANOL

Um grande desafio encontrado na ativação do metano e seu elevado grau de estabilidade e baixa reatividade, devido à forte ligação C-H ( $\approx 440 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Estratégias para ativar C-H é apenas parte do desafio.

A outra parte do desafio é evitar a reação adicional dos produtos da oxidação parcial do metano a metanol. O metano pode ser oxidado por duas rotas: indiretamente, obtendo o gás de síntese, ou diretamente para metanol.

Figura 3: Diferentes rotas para conversão de metano



Adaptado: OLIVOS-SUAREZ et al., 2016

A indústria química tem utilizado rotas indiretas para conversão de metano em metanol em grandes escalas, porém este método requer um alto gasto de energia. Um dos produtos formados por esta rota é o gás de síntese, que é formado por monóxido de carbono e hidrogênio. O gás de síntese pode ser transformado em metanol usando um catalisador de cobre (FREACKLEY et al., 2021). A rota indireta só é economicamente viável em grande escala não podendo ser adotada em aplicações locais.

Um caminho promissor é a conversão direta de metano sobre um catalisador contendo um metal, que imita a oxidação do metano por enzima. Esse sistema contendo metal exibem

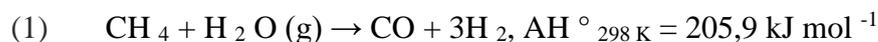
características estequiométricas e não catalíticas destituídas a dessorção contínua do produto o que reduz o rendimento de metano convertido em metanol(DINH et al., 2018).

Nesse contexto, a busca por novas tecnologias que permitam a produção de metanol com o aut o rendimento e baixo custo é altamente desejável. A conversão direta de metano em metanol e m baixas temperaturas tem se mostrado uma alternativa promissora e sido alvo de muitos estu dos.

## 2 .5 OXIDAÇÃO INDIRETA DE METANO EM METANOL

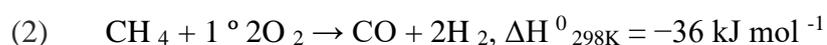
A oxidação indireta do metano, via formação de gás de síntese poder ser realizada por meio da reforma a vapor do metano (©), oxidação parcial do metano (POM), reforma autotérmica (ATR) e reforma a seco do metano (DRM).

sem (Eq. (1)), é uma reação endotérmica que irá produzir o gás de síntese, ocorre em temperaturas elevadas (800°C) e pressões entre 2 e 3,5 Mpa:



A refor ma a vapor é o processo dominante para a produção do gás de síntese. Uma alternativa para produzir o gás de síntese do metano é a oxidação parcial do metano(POM).

No POM , o metano é oxidado com o gás de síntese com uma quantidade sub estequiométrica de oxigênio com ou sem catalisador:



Temperatura entre 750 a 950 ° C e pressão de 2,5 a 3,5 MPa.

O processo ATR, é uma combinação ©SRM e POM, ocorre em temperaturas superiores a 800 °C e pressão de 0,1Mpa. O DRM, é realizado em pressão ambiente e temperatura superior a 800 °C.



Este processo é uma alternativa para converter simultaneamente o metano e dióxido de carbono em gás de síntese(HU; ORDOMSKY; KHODAKOV, 2021). A escolha da tecnologia

para a produção do gás de síntese depende fortemente da aplicação a jusante. A reforma a vapor da produz uma síntese rica em  $H_2$ .

O desenvolvimento de um processo catalítico seletivo é um desafio, pois a seletividade do metano a metanol está associada à superoxidação do metano (PALAGIN; SUSHKEVICH; VAN BOK HOVEN, 2019). Na natureza, como discutido fornece um modelo ideal para um catalisador que é ambientalmente correto (BALASUBRAMANIAN et al., 2010).

## 2.6 O XIDAÇÃO DIRETA DE METANO EM METANOL

Rotas diretas de oxidação parcial do metano a metanol é um tema de interesse de pesquisadores do mundo todo. Apesar de uma série de rotas diretas para a produção do metanol a partir do metano, nenhuma obteve desempenho satisfatório para ser economicamente viável. Produzir metanol por meio da oxidação direta do metano será revolucionário para indústria química.

Os obstáculos encontrados na oxidação direta de metano em metanol são dois:

I. Ativar a ligação do metano que possui elevada energia de dissociação do C-H, portanto, sua ativação pode exigir condições adversas.

II. Desafio termodinâmico em preservar e isolar o metanol como produto sem que ocorra superoxidação que irá formar dióxido de carbono (RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017b)

O desenvolvimento de catalisadores moleculares capazes de ativar as ligações C-H, permite que o metano seja utilizado em baixas temperaturas. O termo “ativar C-H”, refere-se à localização do metano para um sítio aberto do centro do metal de transição seguido pelo afastamento da ligação C-H para que seja possível formar uma ligação metal-carbono (BI; LIN; JORDAN, 2004).

O metanol é suscetível à oxidação em dióxido de carbono sob diferentes condições de reação. A natureza do metanol é de fácil oxidação, que se deve a estrutura polar do metanol. Em oposição com a oxidação do metano que possui estrutura polar. É mais fácil uma molécula polar de metanol adsorver na superfície do catalisador. do que para a molécula apolar do metano ser adsorvida na superfície do catalisador. Assim, um catalisador eficaz deve facilitar a ativação do metano e simultaneamente inibir a oxidação do metanol (AHLQUIST et al., 2009)

Os catalizadores mais promissores são as zeólitas a base de ferro e cobre, onde os seus sítios ativos são considerados uns dos principais motivos para oxidação seletiva do metano em metanol(VOGIATZIS et al.<sup>a</sup> 2017a). Zeólitas trocadas com ferro e cobre são considerados capazes de oxidar o metano em espécies metoxi ligadas à superfície por hospedar sítios ativos semelhantes aos encontrados de monooxigenase de metano(NARSIMHAN et al., 2015).

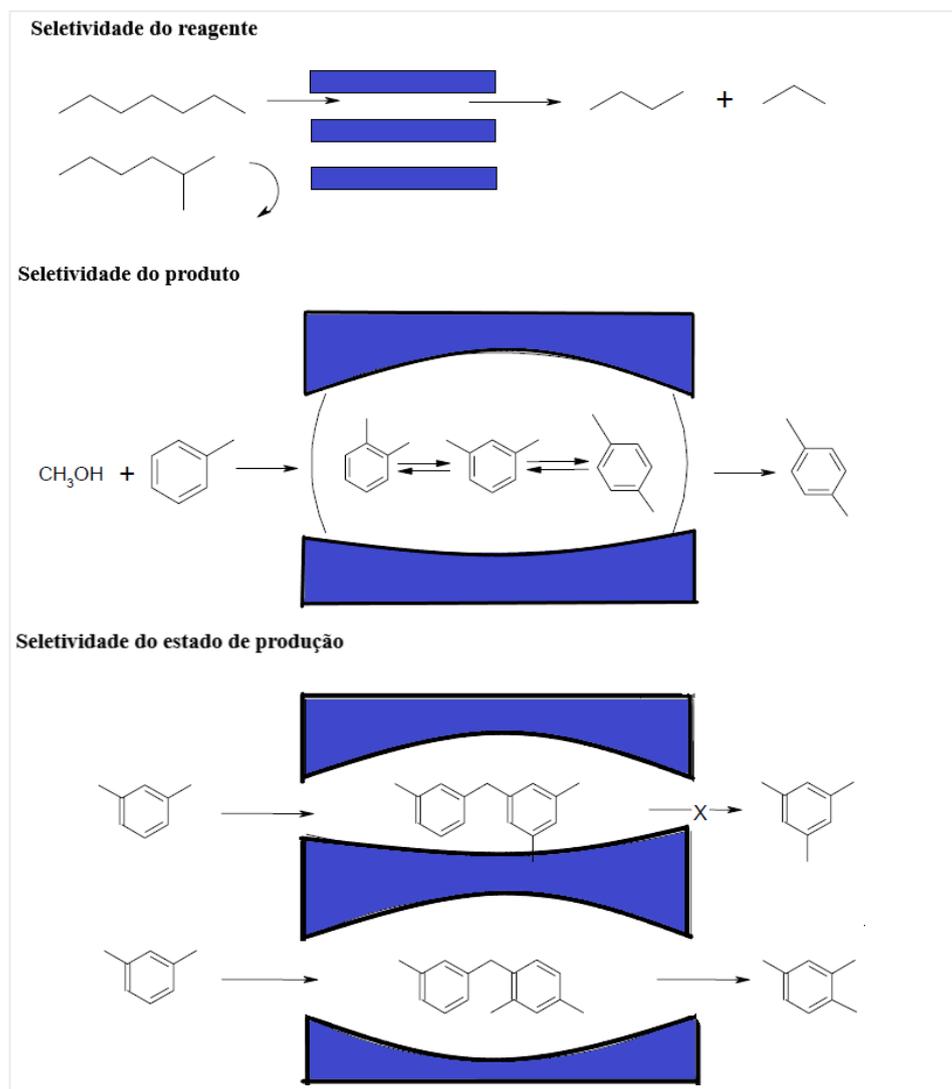
O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos é desenvolvido com o intuito em mimetizar a estrutura do sítio ativo encontrado nessas enzimas. As zeólitas, são matérias com estrutura ordenada, sendo bons candidatos para hospedar centros metálicos semelhantes aos das enzimas de monooxigenase(BOZBAG et al., 2016

## 2.7. ZEÓLITAS

Zeólitas são aluminossilicatos com estrutura cristalina, formado por poros que possuem de 3- 15 Å. O espaço interno consiste em gaiolas, conectadas por canais de tamanho estável. Essas gaiolas e canais permite que as zeólitas possam adsorver moléculas de forma seletiva(CUNDY; COX, 2003).

Com estruturas tridimensionais constituídas por unidades de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por átomos de  $\text{O}_2$ . A eficiência das zeólitas se deve a algumas características como a alta área superficial e capacidade de adsorção, que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas, uma estrutura que permite a criação de sítios ativos e uma complexa rede de canais que fornece uma seletividade. A seletividade pode ser usada para conduzir a reação de acordo com o produto desejado (LUNA, 2001).

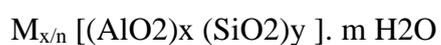
Figura 4: Tipos de seletividades da estrutura da zeólita



Adaptado:Luna,2001

Como uma das principais peneiras moleculares microporosas também temos os aluminofosfatos, criados por pesquisadores da Union Carbide. É uma estrutura que contém somente alumínio, fósforo e oxigênio em sua estrutura(WILSON et al., 1982). A estrutura das zeólitas são baseadas em tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}$ ) que estão ligadas entre si através de um átomo de oxigênio comum que irá formar suas cavidades ou canais únicos(AKPORIAYE; PRICE, 1989).

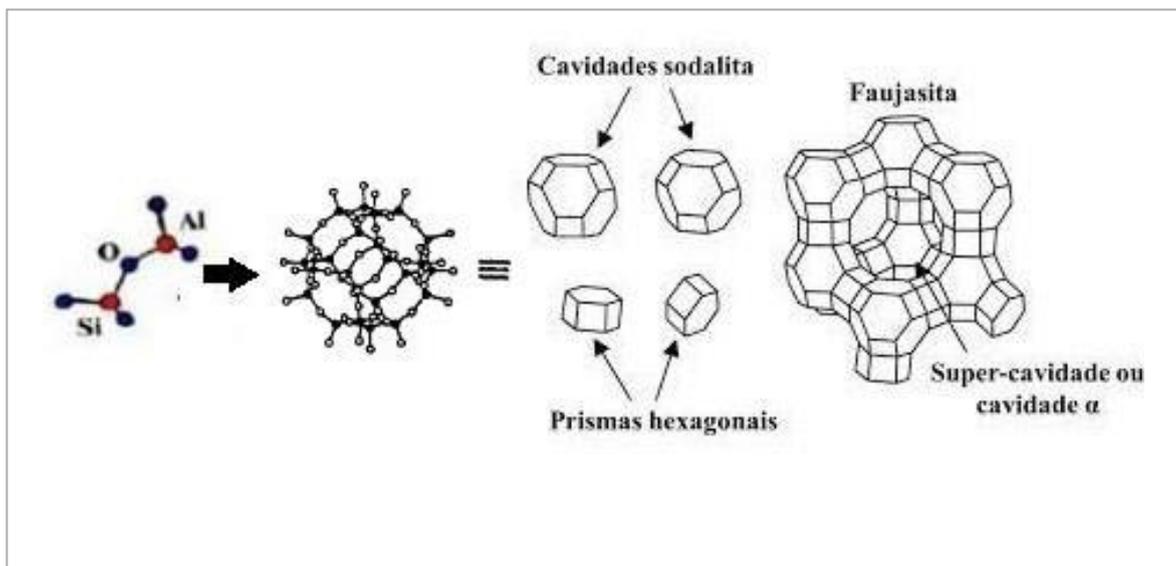
A fórmula química por célula unitária é:



Onde: M= cátion de valência, m =número de moléculas de água; x+y= número de tetraedros por célula unitária(GIANNETO, 1989).

A molécula presentes na carga chegam aos sítios ativos das zeólitas por meio das supercavidades que podem ser observados na figura 2. As moléculas também podem ser craqueadas na superfície externa dos cristais para acessarem os sítios ativos (LUNA, 2001).

Figura 5:Formação da estrutura da zeólita



Adaptado: Luna, 2001

A classificação da estrutura das zeólitas é realizada de acordo com a “International Zeolite Association” (IZA). Os microporos são classificados de acordo com o tamanho, conforme o apresentado na tabela abaixo.

Tabela 1:Características dos poros de algumas peneiras moleculares.

ESTRUTURA	GEOMETRIA DO PORO	TAMANHO DO PORO (Å)	CLASSIFICAÇÃO DO PORO	DIFUSÃO MOLECULAR
FER	8	3,5x4,8	Pequeno	Bidimensional
	10	4,2x5,4		
MFI	10	5,1x5,5	Médio	Tridimensional
	10	5,3x5,6		
MOR	8	6,5x7,0	Grande	Unidimensional
	12	6,6x6,7		
BEA	12	5,6x5,6	Grande	Tridimensional

Fonte: Iza

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos e os seus centros tetraédricos de  $\text{TO}_4$ , são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si: Al que pode variar de 1: 1 até  $\infty$ : 1, de acordo com a regra de Lowenstein. Para os aluminofosfatos, a razão Al: P é igual a 1, ou um pouco maior se houver falha na estrutura. A acidez nos aluminossilicatos pode ser controlada alterando a razão Si:Al. Obtendo-se zeólita com uma acidez de Brønsted compara a do ácido sulfúrico. Os aluminofosfatos apresentam baixa acidez por causa da estrutura neutra(LUNA, 2001).

O estudo realizado por Groothaert et al., mostra que o sítio ativo de dicobre dentro da zeólita ZSM-5 é capaz de oxidar de forma direta o metano em metanol. Nesse estudo a estrutura Cu-ZSM-5 apresentou um rendimento de metanol de  $8,9\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Outras zeólitas como mordenita, ferrierita, beta, Y, EMT e os óxidos de sílica são capazes de produzir metanol quando trocado por íons de cobre.

As zeólitas possuem muitos atributos como o isolamento de sítio e de força de campo ligante com metaloenzimas e o mecanismo de oxidação de metano seletividade para a formação de metanol(DINH et al., 2022)

## 2. 8 OXIDAÇÃO DO METANO EM ZEÓLITAS SUPLANTADAS COM COBRE

Muitas pesquisas estão explorando a conversão gradual de metano em metanol usando materiais trocados com a cobre. Estudos mostram que zeólitas modificadas com Cu podem converter metano em metanol seletivamente em condições moderadas. A identificação do sítio ativo e a compreensão do mecanismo de oxidação do metano na zeólita modificada com Cu é essencial para o desenvolvimento de um novo sistema catalítico para ativação e conversão do metano(WOERTINK et al., 2009).

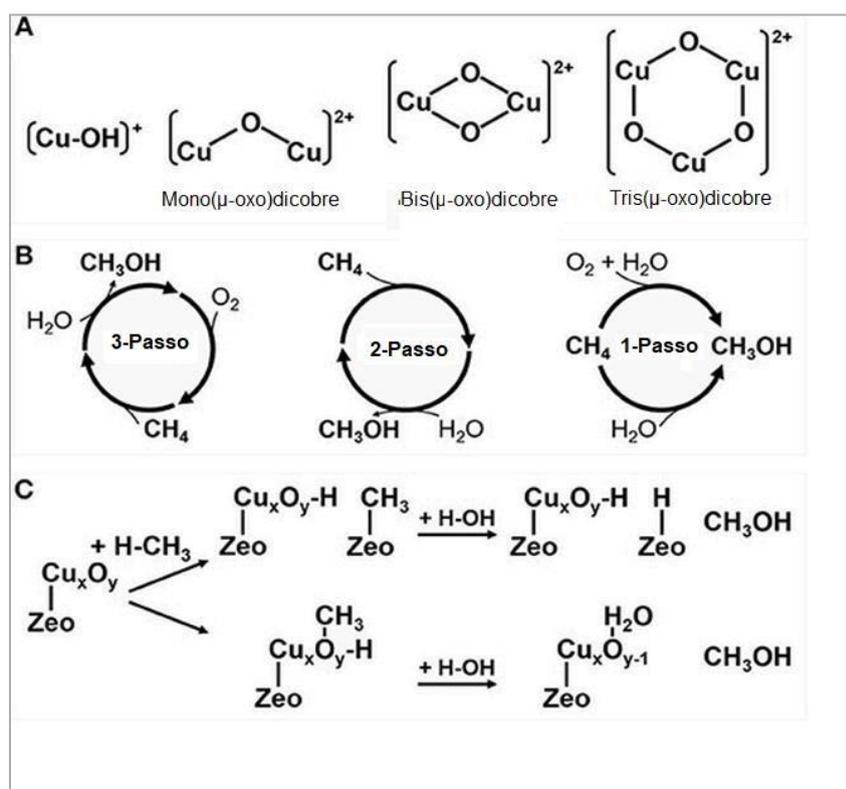
A espécie Mono ( $\mu$ -oxo)dicobre é assumida como um sítio ativo, pois tal espécie de dicobre é assumida como um sítio ativo para modelar um processo de redução de hidrogênio de dois elétrons. O produto final é uma espécie dihidroxo totalmente hidratada. A presença de átomos de oxigênio da rede adjacentes ao alumínio representa a carga negativa causada pela substituição de silício com o alumínio e não significa a existência de O desprotonada na presença de água(PALAGIN; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

A mais de uma década estudos revelam a capacidade de zeólitas Cu- ZSM- 5 e Cu-MOR, ativadas por oxigênio a uma temperatura de 398K. Mostram que o núcleo dicobre tem

um papel importante nesse processo de seletividade de oxidação direta de metano em metanol (GROOTHAERT et al., 2005). As zeólitas mais estudadas para oxidação direta de metano em metano são a mordenita e a ZSM-5 e, desde 2005, muitas zeólitas foram encontradas como BEA, MAZ e os óxidos não cristalinos, sílica e alumina, são utilizados para a produção de metanol por meio da oxidação direta do metano (ZHU et al., 1448).

Um complexo de cobre ou ferro mono-, bi- ou tri-nuclear com as mesmas características ao de metano monooxigenase (MMOs) pode ser estabilizado na estrutura de microporos pode ser estabilizado na estrutura de microporos de zeólita, como ZSM-5 (uma estrutura do tipo MFI) ou mordenita (MOR) por meio do processo de troca iônica nas zeólitas onde após ocorre ativação sucessiva com um oxidante.

Figura 6: (A) Espécies ativas de cobre propostas formadas dentro dos poros da zeólita: (da esquerda para a direita). (B) Esquema para oxidação direta de metano em metanol; e (C) Dois mecanismos possíveis de produção de metanol via oxidação parcial do metano.

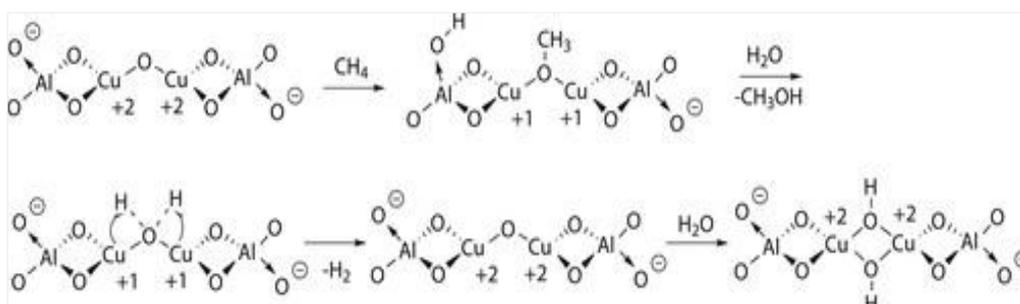


Adaptado: PARK; PARK; AHN, 2019

Determinar o sítio ativo é essencial para compreensão do processo de oxidação do metano na zeólita modificada com Cu. Para isso Dennis Palagin, propôs um esquema (Figura 4) para explicar a oxidação que ocorre em uma zeólita mordenita que foi trocada com cobre. A

oxidação de metano sobre centros de oxo ativos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , seguido pela reoxidação do metanol de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  pela água formando uma molécula de hidrogênio. Um centro ativo reage com o metano através da formação de um fragmento  $\text{CH}_3$  ligado a um átomo de cobre do sítio ativo da zeólita e abstração dos prótons pela estrutura. Após a ativação de metano sobre o átomo de cobre, uma espécie de metoxi é formado e ambos os átomos de cobre são reduzidos a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . A adição subsequente de água facilita a hidrólise da espécie metoxi para produzir metanol e a substituição da espécie metoxi no centro ativo pela molécula de água. A dessorção subsequente de metanol é seguida pelo processo de redução de dois elétrons, que leva a formação de hidrogênio molecular e, portanto, à regeneração do sítio ativo  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}$  original.

Figura 7: Mecanismo de oxidação de metano em metanol.



Fonte: Palagin Dennis, 2019

O esquema apresentado acima foi proposto inicialmente por Sushkevich. V.L, onde a carga negativa nos átomos de oxigênio da rede adjacente ao alumínio é representada pelo  $\ominus$ . É criada pela substituição do silício pelo alumínio e não influencia nas existências de íons  $\text{O}^-$  desprotonados na presença de água (PALAGIN; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

O metano pode ser convertido em vários sítios ativos, no entanto, apenas uma parte foi identificada experimentalmente. Sendo necessário, mais estudos para identificação seletiva dos sítios ativos das zeólitas. Acredita-se que a oxidação estequiométrica de metano em metanol sobre as zeólitas trocadas com cobre ocorra em núcleos mono  $-(\mu\text{-oxo})$  dicobre ou  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  sítios triméricos, gerado pelo fluxo de  $\text{O}_2$  sobre o zeólito em elevadas temperaturas (NARSIMHAN et al., 2015).

O processo de looping químico, para oxidação de metano em metanol consiste em três etapas. Essa propriedade permite realizar uma oxidação seletiva através de um processo em “loop” em três etapas:

- i) Inicialmente os sítios ativos são reduzidos pelo metano, sendo o sítio ativo capaz de fornecer apenas um oxigênio para oxidação do CH<sub>4</sub> a metanol (200 °C);
- ii) o metanol formado é desorvido com vapor de água (200 °C).
- iii) os sítios de Cu<sup>+</sup> formados na oxidação do CH<sub>4</sub> é reoxidado com O<sub>2</sub> em alta temperatura (450-500 °C). Inicialmente buscava se por catalisadores, Cu-zeólitas que apresentasse atividade na temperatura mais baixa possível.

Finalizando um ciclo logo se inicia outro(TOMKINS; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017). Os ciclos de aquecimento e resfriamento são repetidos envolvidos esta é uma abordagem convencional o que auxilia no desenvolvimento de um processo prático.

As tentativas de replicar a atividade de cobre no processo de monooxigenase em zeólitas trocadas com cobre tem sido objetivo de muitos estudos. O Cu vem sendo usado para catalisar uma infinidade de reações químicas e os óxidos de Cu promovem a combustão de CH<sub>4</sub> (CHOUDHARY; BANERJEE; CHOUDHARY, ).

## 2.9 ZEÓLITA RHO

A estrutura RHO é formada a partir da unidade *d8r* que atuam como janelas gaiolas *Ita*, o que irá gerar dois sistemas de poros interpenetráveis 3D, não conectados(ROBSON et al., 1973).

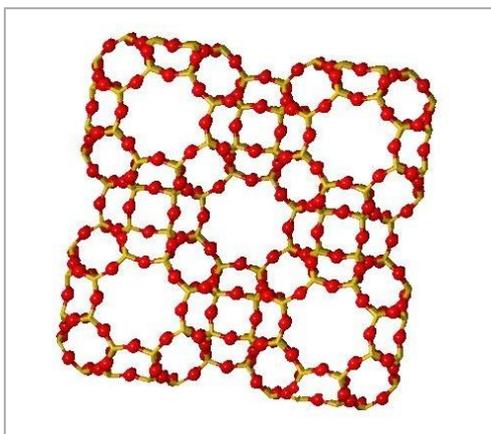
A zeólita RHO tem uma razão Si / Al = 3 é composta de unidades de construções truncadas cubo-octaedros ou secundárias em uma estrutura cúbica centrada no corpo com uma estrutura aluminossilicato carregada negativamente e cátions positivos extraestrutural(GUO et al., 2019).

A estrutura RHO, tem como características poros pequenos com dimensões de janelas próximas ao diâmetro cinético dos gases relevantes e tamanhos de gaiolas que facilitam a interação com o adsorvente das moléculas (ROBSON et al., 1973).

A flexibilidade controlável, forma e tamanho das aberturas de poros proporcionam que a zeólita RHO possua capacidade de peneira molecular superior e seletividade de forma, tamanho como um catalisador, suporte ou sorvente(GUO et al., 2019).

Esta zeólita permite a captura de vários íons metálicos de tamanhos variados, como Na<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>. A estrutura da zeólita RHO consiste em um arranjo cúbico centrado no corpo de  $\alpha$ -gaiolas ligados por meio de anéis 8 duplos(AROCKIARAJ et al., 2022).

Figura 8: Estrutura zeólita RHO



Adaptado: Iza

A geometria de oito anéis é torcida em círculo para uma forma elíptica, reduzindo abertura dos poros, o que irá provocar um ajuste na seletividade de separação. A alteração no tipo de cátions pode não modificar a geometria dos poros, mas irá ajustar a interação entre os cátions e os adsorbatos. Na forma catiônica da zeólita RHO foi observada na separação de seletiva de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ (LOZINSKA et al., 2014).

O estudo de Sun et al. 2019, apresenta a zeólita RHO sintetizada com um alto teor de sílica e utilizando como agente direcionador -18-coroa-6 que contém  $\text{Cs}^+$  e  $\text{Na}^+$ , exibiu uma melhor atividade catalítica.

A adição de moldes orgânicos durante o processo de síntese da zeólita é geralmente necessário para atuarem como agentes direcionadores de estrutura e balanceadores de carga, desta maneira é possível formar zeólitas altamente cristalinas(MOUSAVI et al., 2013).

Mitsubishi Chemicals, publicou em 2014 uma patente da síntese da zeólita RHO utilizando uma solução com uma mistura especial de  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e 18-coroa-6. Ke et al, apresentou um estudo onde sugeriu que a união dos compostos 18-coroa-6 e  $\text{Cs}^+$  serviu como um agente direcionador, levando a formação de zeólitas RHO com alto teor de sílica. É o cátion de Cs desempenha um papel de modelagem nas estruturas de canais de anéis duplo 8 (D8R) entre as gaiolas  $\alpha$  na estrutura (LIU et al., 2010). A utilização do céσιο na síntese aumenta o custo da síntese e dificulta a utilização deste aluminossilicato.

A hidratação, temperatura e a localização dos cátions extra estruturais de equilíbrio da carga, as zeólitas RHO podem adotar uma estrutura centrossimétrica(NENOFF et al., 1996). Esses fatores também afetam a flexibilidade da estrutura. Os cátions extraestruturais resolvem

o desequilíbrio de carga criado pela substituição de Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> na RHO, iram residir em locais específicos dos poros do zeólita RHO(LAPSHIN; GOLUBEVA, 2013).

Estudos descrevem que a zeólita RHO, preparada na forma de Na,Cs com uma relação Si/Al de 4,5, possui uma boa adsorção de CO<sub>2</sub> e também alta seletividade de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. O seu uso para separação de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> é baseado na preferência de CO<sub>2</sub> sobre CH<sub>4</sub> nas cavidades polares e canais de zeólitas relativamente ricas em alumínio. (PALOMINO et al., 2012).

Como discorrido acima é essencial que a zeólita utilizada no nosso trabalho permita a adaptação de cátions de cobre em sua estrutura para que ocorra o processo de oxidação de metano em metanol. Os cátions de cobre preferem os sítios de anel de 6 membros (6R) existentes na zeólita RHO desidratada, longe das janelas 8R que permitem a adsorção em gaiolas *Ita*. A troca de cátions de Cu na estrutura Na-RHO, onde os cátions de na ocupam sítios de 8R entre as gaiolas *Ita*, melhora a cinética de absorção de CO<sub>2</sub>, enquanto a retenção de alguns cátions na aumenta a seletividade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

A zeólita RHO já foi utilizado para reações de metanol em olefinas, onde foi capaz de converter 100% do metanol em olefinas (MASIH et al., 2013). No entanto, está zeólita RHO ainda não foi utilizada para reação de oxidação de metano a metanol, mas devido suas características estruturais acreditamos que possa ter bons resultados para oxidação de metano a metanol.

### **3.OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste trabalho é o estudo das estruturas das zeólitas RHO, contendo espécies de cobre compensando cargas, preparadas por meio do processo de troca de íons, aplicados para oxidação parcial do metano a metanol em processo em três etapas.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Identificar melhores condições de sínteses para zeólita RHO
- b) Obter catalisadores através do método de troca de íons com diferentes quantidades de cobre e diferentes razões de Si/Al.
- c) Avaliação catalítica em regiões na reação de oxidação do metano ao metanol, em processo em etapas com diferentes temperaturas
- d) Estudo da estrutura da zeólita por difração de raios X, análise química fluorescências de raios X, fisissorção de nitrogênio, ensaio catalíticos com metano

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Síntese da Zeólita RHO:

**Reagentes químicos:** Aluminato de sódio (Sigma Aldrich, 53 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 47 wt% Na<sub>2</sub>O), sílica coloidal LUDOX HS-40 (Sigma Aldrich, 40 wt%), hidróxido de céσιο (Sigma Aldrich, solução 50wt% aquosa), hidróxido de sódio (Sigma Aldrich, >97 wt%), éter- 18-coroa-6 (Sigma Aldrich, >98%) e água deionizada.

#### **Método:**

1) As amostras do zeólito RHO foram sintetizadas por dois métodos o primeiro é pelo método hidrotérmico ultrassônico, apresentado por Yit Siew Ng et al., 2019. Uma solução de hidróxido de sódio é dissolvida em água deionizada com agitação, adicionamos hidróxido de céσιο e aluminato de sódio consecutivamente. Após a dissolução completa, a sílica coloidal foi adicionada à solução. A solução precursora resultante com uma composição molar de 3 Na<sub>2</sub>O: 0.4 Cs<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10.8 SiO<sub>2</sub>: 110 H<sub>2</sub>O foi pré-tratada por 120 minutos, em um banho ultrassônico (Sônica 2400 EP S3) com uma frequência de 40KHz.

Após foi realizado o envelhecimento da amostra, sob agitação vigorosa à temperatura ambiente por 24 horas. A amostra foi transferida para uma autoclave revestida de teflon (Ethiktechnology) e inicia o tratamento do aquecimento hidrotérmico sob condição estática a 110 ° C, durante 2 dias e 4 dias. A suspensão totalmente cristalina foi separada por uma centrífuga e lavada com água deionizada até pH 7 ou 8 da solução de decantação que será descartado. As amostras foram secas em estufa e calcinadas por 6 h a 580 °C, no forno mufla.

O RHO obtido foi nomeado Cs, Na-RHO\_2d(1), Cs, Na-RHO\_4d (1) e Cs, Na-RHO\_8d (1). O número na (1) para identificar a metodologia usada (metodologia 1).

2) A segunda síntese é realizada com tratamento hidrotérmico sugerido no trabalho de Chatelain et al., 1995. Utilizamos os mesmos reagentes da primeira síntese, no entanto, para este método é necessário usar um agente direcionador (éter-18-coroa-6) para auxiliar na formação da zeólita RHO. O hidróxido de sódio, hidróxido de céσιο e o éter-18-coroa-6, foram dissolvidos em água deionizada e vigorosamente agitados até a obtenção de uma solução clara, em seguida, aluminato de sódio foi adicionado consecutivamente e continuamente agitada até obter a mistura homogênea. Posteriormente, a sílica coloidal (LUDOX AS40) foi lentamente adicionada e continuamente agitada até que a composição obter uma composição homogênea.

Após foi realizado o envelhecimento amostral, sob agitação vigorosa à temperatura ambiente por 24 horas. O gel resultante apresentado na figura 4 possui a seguinte composição molar: 1.8 Na<sub>2</sub>O: 0.3 Cs<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10 SiO<sub>2</sub>: 0.5 (18-c-6): 100 H<sub>2</sub>O.

Figura 9: Gel formado após a mistura dos reagentes e que será levado para o tratamento hidrotérmico



. Fonte: Acervo Pessoal

A amostra foi transferida para uma autoclave revestida de teflon (Ethiktechnology) e iniciado o tratamento com aquecimento hidrotérmico sob condição estática a 110 ° C, durante 4 e 8 dias. A amostra sintetizada foi lavada com água deionizada até que tenha um pH 7 ou 8. Após foi seca durante a noite a temperatura de 80 °C, finalmente a amostra foi seca em estufa e calcinada por 6 h a 580 °C, no forno mufla.

As duas amostras foram tratadas hidrotérmicamente por 4 e 8 dias e foram denominadas como Cs, Na-RHO\_4d (2) e Cs, Na-RHO\_8d (2), respectivamente. Número 2 na (e) para saber a metodologia usada (metodologia 2).

## 4.2. TROCAS IÔNICAS

As zeólitas Cs, Na-RHO\_2d (1) e Cs, Na-RHO\_4d (1), não foram usadas para etapa de troca iônica por não apresentarem uma alta cristalinidade.

### 4.2.1 Troca de íons com amônia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

A troca iônica NH<sub>4</sub>-RHO foi preparado pela troca de íons na estrutura Cs,Na-RHO com NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Synth, >99,5 wt%). Utilizando 450ml de água deionizada para 0,5 M NH<sub>4</sub>Cl para 5g da zeólita Cs,Na-RHO. A temperatura de 80°C foi controlada por meio de banho termostatizado

contendo óleo. A solução foi mantida sob agitação constante por 24h e após foi lavada com 2 L de água deionizada e seca em estufa a uma de 80°C.

O processo de troca iônica, conforme a amostra foi repetido 1, 2 e 6 vezes. Conforme apresentado na tabela 2 abaixo, temos as amostras com seu número de troca iônicas e sua composição química.

Tabela 2: Número de trocas iônicas realizadas nas amostras com NH<sub>4</sub>Cl.

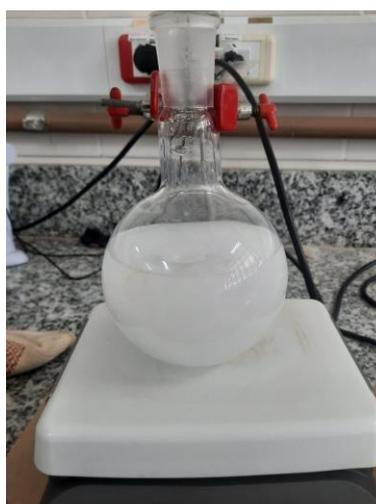
<b>ZEÓLITAS USADAS</b>	<b>MASSA DE ZEÓLITA (G)</b>	<b>MASSA DE NH<sub>4</sub>CL (G/MOL)</b>	<b>Nº DE TROCAS IÔNICAS</b>	<b>CONCENTRAÇÃO MOLAR NH<sub>4</sub>CL (MOL/L)</b>
CS,NA-RHO_4D(1)	5	10,71	2	0,5
CS,NA-RHO_4D(1)	5	10,71	2	0,5
CS,NA-RHO_4D(1)	5	10,71	1	0,5
CS,NA-RHO_8D(2)	5	10,71	1	0,5
CS,NA-RHO_8D(2)	5	10,71	2	0,5
CS,NA-RHO_8D(2)	5	10,71	2	0,5
CS,NA-RHO_8D(2)	5	10,71	6	0,5

Fonte: Acervo Pessoal

#### 4.2.2 Troca iônica com sódio (Na)

Devido à desaluminização após troca de íons NH<sub>4</sub> usando o procedimento acima, foi necessário alterar a zeólita Cs, Na-RHO\_4d e Cs, Na-RHO\_8d para as formas sódicas

Figura 10: Solução de acetato de sódio para troca iônica das zeólitas



Fonte: Acervo Pessoal

A troca com sódio foi realizada com 0,5 M de acetato de sódio para 3g do zeólito Cs, Na-RHO, e diluída em 400 ML de água deionizada. A solução foi mantida sob agitação constante por 24h em temperatura ambiente, após foi limpa com água deionizada e seca em estufa.

O nome da amostra após íons trocados Na-RHO, devido a Cs foi substituído por Na íons.

#### 4.2.3 Troca dos cátions de compensação por cobre ( $\text{Cu}_2^+$ )

Três amostras diferentes de Cs, Na-RHO,  $\text{NH}_4$ , Cs, Na-RHO e Na-RHO foram trocadas com íons. Para obter o carregamento diferente no poro da zeólita, as soluções foram variadas e a troca de íons foi repetida por 3 vezes.

Tabela 3: Zeólitas utilizadas no processo de troca iônica com cobre (A % de Cu observado nos nomes da amostra são uma expectativa dor calculada % wt carregado).

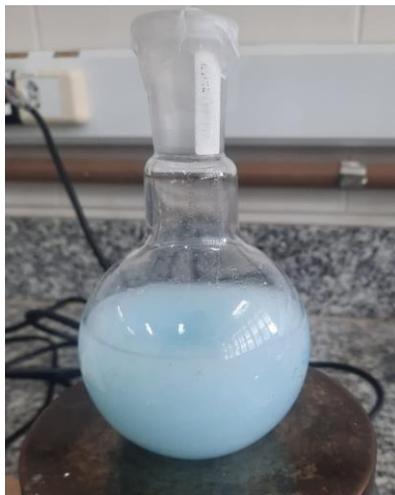
Porcentagem de Cu trocado	Zeólita usada	Massa de zeólita para troca com Cu(g)	Concentração de Cu acetato(mM)
2% Cu,Cs,Na-RHO_8d(2)	Cs,Na-RHO_8d(2)	1	0,09
5% Cu,Cs,Na-RHO_8d(2)	Cs,Na-RHO_8d(2)	5	0,35
7% Cu,Cs,Na-RHO_8d(2)	Cs,Na-RHO_8d(2)	1,5	0,52
10% Cu,Cs,Na-RHO_8d(2)	Cs,Na-RHO_8d(2)	2	2,83
5% Cu, $\text{NH}_4$ ,Cs,Na-RHO_8d(2)	$\text{NH}_4$ ,Cs, Na-RHO_8d(2)	1,5	0,23
7% Cu, $\text{NH}_4$ ,Cs,Na-RHO_8d(2)	$\text{NH}_4$ ,Cs,Na-RHO_8d(2)	1,5	0,34

Fonte: Acervo Pessoal

Todas as trocas foram repetidas três vezes, conforme o procedimento seguinte: Para as trocas de iônicas com cobre, 1g de zeólita RHO (Cs,Na-RHO\_8d e  $\text{NH}_4$ ,Cs,Na-RHO\_8d), foram utilizados para 200 ml de solução para 0,01mol/L de solução de acetato de cobre II (Sigma Aldrich, >99 wt%).

A solução foi agitada por 24 horas em temperatura ambiente. A troca de íons foi repetida duas vezes. Ao final da mudança, a amostra é limpa com água deionizada e o material sólido é separado do líquido por sucção ao vácuo. A amostra é então seca na estufa (Ethiktechnology) durante a noite a 60°C. A amostra é calcinada em oxigênio por 4h a 500° C.

Figura 11: Solução com acetato de cobre (II) para troca iônica com zeólitas



Fonte: Acervo Pessoal

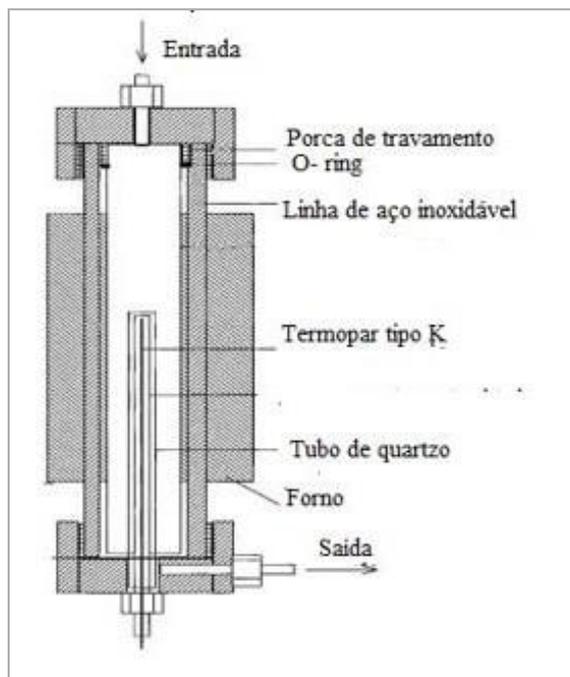
Foi realizada troca iônica com acetato de Cu (II), que não passaram por etapas de trocas de íons com  $\text{NH}_4$  e Na. O processo foi realizado da mesma forma para trocas com  $\text{NH}_4$  e Na.

Estas amostras foram denominadas como 5% Cu,Na,Cs\_RHO, 10% Cu, Na-Cs\_RHO, 15% Cu, Na-Cs\_RHO.

#### 4.3 Processo de reação metano para metanol

A reação de oxidação de metano a metanol foi realizada em um forno de aço inoxidável onde é inserido o reator de leito fixo de quartzo. Na figura 12, é apresentado um esquema do forno utilizado durante a reação. Para reação é usado 0,25g de massa do catalisador no reator adicionado no reator de leito fixo de quartzo (suportado com lã de quartzo). Todas as reações foram realizadas com a mesma massa de catalisador (0,25g).

Figura 12:Esquema do forno utilizado para as reações.



Fonte: Acervo Pessoal

O processo catalítico consiste inicialmente na ativação do catalisador em fluxo de  $O_2$  com taxa de aquecimento de 120ml/min, por 60 min a 450°C. O reator é resfriado a uma temperatura de 200°C para o fluxo de He ser introduzido por 15 minutos, para limpeza da linha. Logo é purgado o gás metano para que ocorra a reação por 30 minutos (foi realizada em duas faixas de temperaturas 250°C e 350°C) com um fluxo de 100ml/min de metano.

Após é realizada limpeza do reator com gás He por 15 a uma temperatura de 90°C. Finalizada a etapa da reação irá ocorrer a extração do metanol de forma offline, amostra é transferida para um micro tubo e agitada por 24 horas. Após o metanol é extraído e analisado por cromatografia gasosa.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

##### 4.4.1 Caracterização Análise XRD

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados no difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance Eco, com radiação  $K\alpha Cu$  operando à 25 mA e 40 kV. de  $Cu K\alpha$ . As amostras foram digitalizadas no intervalo  $4^\circ - 50^\circ 2\theta$ , com um tamanho de etapa de 0,02. Este equipamento possui um detector de alta velocidade com discriminador de energia que elimina a necessidade de uso de monocromador.

#### 4.4.2 Análise da cristalização

Conforme o apresentado por (YIT SIEW NG et al., 2019), a porcentagem cristalização da estrutura das amostras foi calculada por meio da equação.

$$\text{Cristalização (\%)} = \frac{\Sigma \text{Intensidade do pico do XRD da amostra}}{\Sigma \text{Intensidade do pico característico da RHO}} \times 100$$

Finalizados os 8 dias de tratamento hidrotérmico sem tratamento ultrassônico a zeólita RHO, possui picos característicos apresentados no XRD no ângulo  $2\Theta$  de  $8,3^\circ$ ,  $16,6^\circ$ ,  $18,6^\circ$ ,  $25,1^\circ$ ,  $26,4^\circ$ ,  $30,2^\circ$ ,  $32,5^\circ$  e  $35, 7^\circ$ .

#### 4.4.3 Fluorescência de raios-X (XRF)

A composição química das amostras foi determinada com a fluorescência de raios-X espectrômetro. Um analisador emite raios- X de fluorescência sob as amostras que fazem os seus elementos fiquem fluorescentes e retornam ao detector de raios-X do analisador.

O equipamento utilizado foi Bruker D8 Advance ECO a fonte que emite raios-X é um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de  $1,5\text{\AA}$ /  $8,047\text{ keV}$ (Cu- $K\alpha_1$ ) e opera na potência de 1,0 Kw.

#### 4.4. Adsorção de nitrogênio

Para avaliação da cristalinidade e pureza, morfologia e tamanho médio das partículas, e área superficial, respectivamente. Após a troca iônica os materiais serão caracterizados, também, por DRX. As amostras serão previamente tratadas sob vácuo à temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, eliminando água e gases adsorvidos, e posteriormente transferidas para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com a amostra sob pressões relativas (P/P0) variando entre 0 a 1.

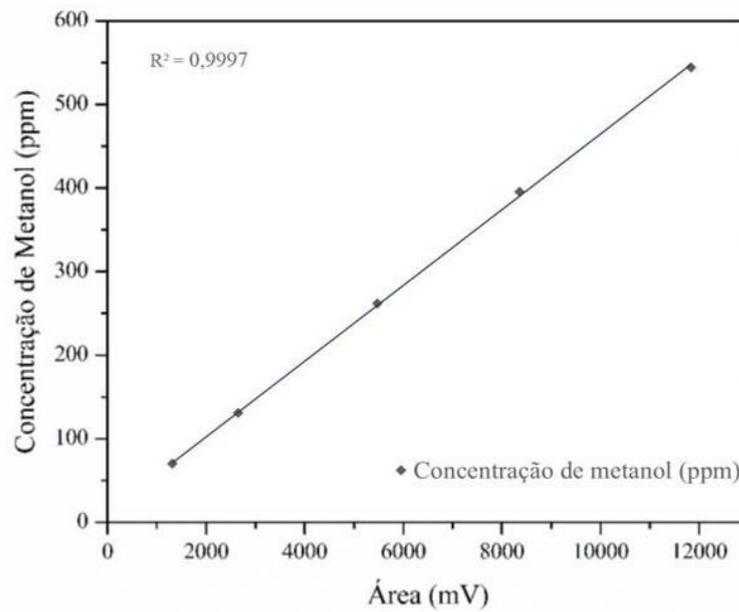
#### 4.4.5 Cromatografia gasosa (CG)

Análise por cromatografia de gás é utilizada para indicara formação de metanol. amostra vaporizada é transportada por um gás inerte, geralmente hélio ou nitrogênio. O gás inerte selecionado para a realização da análise de cromatografia gasosa transporta os analitos pela coluna com a fase estacionária. Na coluna é feita a separação dos analitos de interesse e posteriormente é realizada a sua identificação e quantificação.

A concentração do metanol em ppm ( $C_{MeOH}$ ) em água após a extração é obtida com a equação 1 que é obtida com a curva analítica (figura 12) para diferentes concentrações de metanol injetados no cromatógrafo.

Equação 1:  $C_{MeOH} = 0,0447 \cdot \text{Área}_{pico} + 11,709$

Figura 13: Curva analítica para diferentes concentrações de metanol (ppm)



Fonte: Acervo Pessoal

A produção de metanol é expressa pela unidade  $\mu\text{mol g}_{\text{catalisador}}^{-1}$ , a equação 2

utilizada para a conversão do resultado obtido, sendo  $C_{MeOH}$  a concentração de metanol em ppm,  $m_{\text{água}}$  a massa de utilizada para a extração,  $MM_{MeOH}$  a massa molar e  $m_{\text{catalisador}}$  a massa de catalisador empregado nas reações.

$$Produtividade_{MeOH} = \frac{\left( \frac{C_{MeOH} \cdot m_{\text{água}}}{MM_{MeOH}} \right)}{m_{\text{catalisador}}} \quad (2)$$

A seletividade ao metanol foi determinada através da equação 3, sendo a produtividade representada por  $P_{MeOH}$  e total por  $P_{\text{total}}$ , que é obtida por meio da soma de possíveis produtos formados na reação.

$$Seletividade_{MeOH} = \frac{P_{MeOH}}{P_{\text{total}}} \cdot 100\% \quad (3)$$

Equação para cálculo de metano convertido em metanol:

$$X_{CH_4} = \frac{[MeOH]_f}{[CH_4]_a} \quad (4)$$

A conversão de metano a metanol ( $X_{CH_4}$ ) foi calculada a partir a equação 4, onde a concentração molar de metanol formado é representada por  $[MeOH]_f$  e  $[CH_4]_a$  a concentração molar total do metano alimentado(IPEK; LOBO, 2016)

## 6. RESULTADOS E DISCURSÃO

### 6.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA RHO

O estudo realizado por Mccusker em 1990, foi um dos primeiros a sugerir a aplicação de irradiação ultrassônica antes do procedimento de aquecimento hidrotérmico para ser uma alternativa rápida de nano microestruturas de partículas.

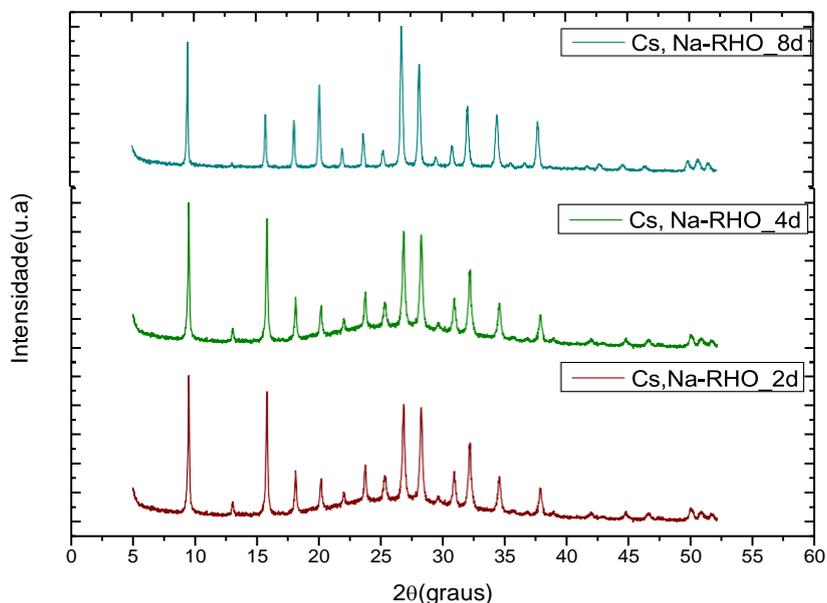
Para as amostras (Cs, Na-RHO\_2d (1), Cs, Na-RHO\_4d (1) e Cs, Na-RHO\_8d (1)) sintetizada por tratamento hidrotérmico com irradiação ultrassônica ocorreu por 120 minutos e após transferida para autoclave revestida de teflon para o tratamento hidrotérmico (metodologia 1). No entanto, a zeólita sintetizada em 8 dias a estrutura cristalina não se manteve retornando a forma amorfa.

Estudos realizados por Yit Siew Ng et al., obteve resultados positivos utilizando a irradiação ultrassônica antes do aquecimento hidrotérmico, onde a estrutura cristalina da zeólita foi formada com apenas dois dias de síntese. Porém, nós não conseguimos realizar a síntese da amostra com esta técnica de forma eficiente, o DRX da amostra com 8 dias de envelhecimento ultrassônico (não apresentados aqui) ainda mostra um material amorfo. Desta forma, foi necessário a realização de uma metodologia diferente para síntese do RHO

Através da análise DRX foi possível identificar o início da cristalização da estrutura RHO. As amostras foram realizadas variando o período de síntese em 2, 4 e 8 dias; conforme apresentado (figura 15), na estrutura picos mais intensos representam maior números de cristais. Na amostra observamos os picos de difração característicos das estruturas RHO denominadas de Cs, Na-RHO\_2d, Cs, Na-RHO\_4d e Cs, Na-RHO\_8d, que apresentou maior cristalinidade.

Liu et al., 2013; mostra que a estrutura cristalina é formada com 8 dias de síntese e sendo necessário utilizar um agente direcionador como o éter 18-coroa-6. A estrutura zeólitas sintetizada possuem picos característicos com respectivos ângulos  $2\theta$  em cerca de  $8,3^\circ$ ,  $16,6^\circ$ ,  $18,6^\circ$ ,  $25,1^\circ$ ,  $26,4^\circ$ ,  $30,2^\circ$ ,  $32^\circ$  e  $35,7^\circ$ , que está de acordo com o relatado por Liu et al.

Figura 14: Análise XRD para amostras sintetizada com tratamento hidrotérmico, por meio do tratamento hidrotérmico variando 2 dias, 4 dias e 8 dias.



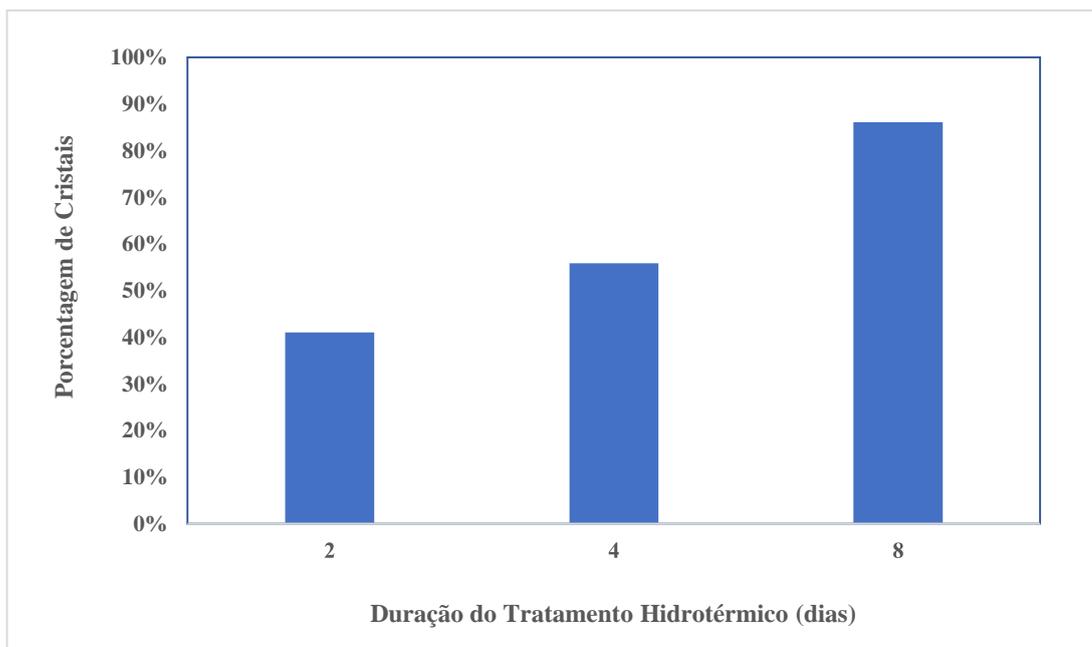
Fonte: Acervo Pessoal

Nearchou; Sartbaeva, 2014; também apresenta a importância do tratamento hidrotérmico para formar a estrutura RHO. Para as amostras na figura 15, que foram sintetizadas utilizando agente direcionador da estrutura o éter-18-coroa e o tratamento hidrotérmico com temperaturas elevadas e período prolongado de tratamento, a cristalização é mais bem definida após 8 dias de síntese (Cs, Na-RHO\_8d) como podemos observar acima a zeólita RHO.

Segundo Kim; Lee, picos de difração nítido e com alta intensidade representam uma região altamente cristalino presente em uma amostra sintetizada. Chatelain et al., relatou zeólitas RHO com boa cristalinidade para síntese com tratamento hidrotérmico de 2 dias sob as mesmas condições de acordo com resultado obtidos para zeólitas Cs, Na-RHO\_2d apresentou picos semelhantes aos da zeólita RHO, conforme exibido na figura 15. A amostra com sintetizada com tratamento hidrotérmico por 8 dias (Cs,Na-RHO\_8d), nós obtemos uma estrutura cristalina totalmente formada.

Ao calcular a cristalização da zeólita RHO, sintetizada apenas com tratamento hidrotérmico ocorrido na segunda metodologia, nós confirmamos uma melhor formação de cristais na estrutura.

Figura 15: Cristalinidade da estrutura RHO com tratamento hidrotérmico (metodologia 2)



Fonte: Acervo Pessoal

Na imagem acima nós podemos observar que a zeólita Cs, Na-RHO\_4d apresenta uma boa cristalização quando comparamos com a Cs, Na-RHO\_8d. A estrutura Cs, Na-RHO\_2d mostrou melhor cristalização do que a zeólita Cs, Na-RHO\_2d (1).

O resultado apresentado na figura 15, estão de acordo com o estudo apresentado por Yit Siew Ng Et Al., onde a estrutura com melhor cristalização foram as amostras que passaram por tratamento hidrotérmico com duração de 8 dias (1\_Cs, Na-Rho\_8d).

As análises de DRX e o estudo da formação de cristais para zeólitas RHO, que o tratamento hidrotérmico ultrassônico não é mais eficiente do que método convencional de síntese por tratamento hidrotérmico. Apesar, de estudos descreverem que a síntese assistida por irradiação ultrassônica possui um potencial para cristalinidade e morfologia.

Os resultados encontrados no nosso trabalho revelam que a estrutura da zeólita não se mantém estável retornando a forma amorfa. Desta forma, as zeólitas sintetizadas com a primeira metodologia foram descartadas. Buscando melhores resultados apenas as zeólitas sintetizadas

com tratamento hidrotérmico por 4 e 8 dias que possuem a melhor formação de estrutura é utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

### 6.2.2. Análise químicas

As zeólitas foram sintetizadas por tratamento hidrotérmico e utilizando éter-18- coroa-6 agente direcionador para forma a estrutura da zeólita RHO. O trabalho de Nearchou; Sartbaeva, relatou que sem a utilização de um agente direcionador de estrutura orgânica a estrutura RHO pode ser formada, mas zeólitas com diferentes estruturas podem ser formados durante a síntese. Sendo necessário uma razão específica de Cs / Na, para se obter uma estrutura pura do zeólito RHO. Após a síntese as amostras obtidas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico apresentaram zeólita RHO, possuía a composição mostrada na tabela 4 abaixo:

Tabela 4: Composição da zeólita sintetizada com tratamento hidrotérmico sem o uso de direcionadores orgânicos (metodologia 1).

<b>Amostras</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Cs/Al</b>
<b>Cs, Na-RHO_2d (1)</b>	2,8*10 <sup>-5</sup>	0,2*10 <sup>-5</sup>
<b>Cs, Na-RHO_4d (1)</b>	1,4	0,3
<b>Cs, Na-RHO_8d (1)</b>	3,4	ND

Fonte: Acervo Pessoal

Como pode ser observado a razão Si/Al aumentou de acordo com números de dias de síntese e as razões Na/Al e Cs/Al diminui com o aumento dos dias.

A análise de fluorescência de raios X (FRX), foi usada para examinar a composição química das amostras. Os elementos analisados foram Si, Al, Cs e Cu. A análise revelou a composição química apresentada abaixo:

Tabela 5: Análise química para amostra sintetizadas em 4 dias e 8 dias, sintetizadas pelo método hidrotérmico usando direcionadores orgânicos (metodologia 2).

<b>Amostras</b>	<b>Cs (mMol)</b>	<b>Si (mMol)</b>	<b>Al (mMol)</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Cs/ Al</b>	<b>Cs/Si</b>
<b>Cs, Na-RHO_4d (2)</b>	7,7	17,9	6,8	2,6	1,1	4,3
<b>Cs, Na-RHO_8d(2)</b>	1,7	19	6,8	2,7	2,5	0,9

Fonte Acervo Pessoal

De particular interesse é a proporção de céσιο presente na estrutura Cs, Na-RHO\_4d e Cs, Na-RHO\_8d. Apesar do Cs possuir um papel importante na formação desta zeólita ele dificulta sua aplicação em processos catalíticos.

Sintetizados com sódio e césio como os cátions de estrutura extra, foi realizada trocas iônicas de cátions com  $\text{NH}_4^+$ . As amostras que trocadas com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  foram analisadas com a técnica XRF (X-ray Fluorescence) e abaixo é apresentado os resultados da composição química das amostras.

Tabela 6: Composição química obtida por XRF de amostra de RHO após a troca de íons  $\text{NH}_4$  por 1, 2 e 6 vezes

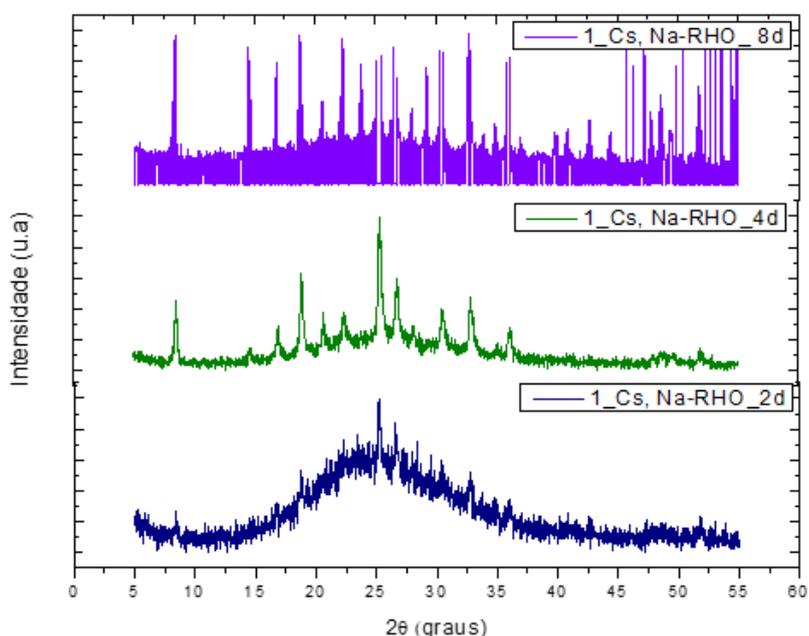
AMOSTRAS	Nº DE TROCAS IÔNICAS	CS (MMOL)	SI (MMOL)	AL (MMOL)	SI/AL
CS, NA-RHO_8D (2)	-	2,0	17,7	6,8	2,5
CS, NA-RHO_8D (2)	1	1,0	22,7	7,6	2,9
CS, NA-RHO_8D (2)	2	0,4	26,2	7,6	3,4
CS, NA-RHO_8D (2)	6	0,0	28,3	7,4	3,8

Fonte: Acervo Pessoal

As amostras nao foram calcinadas antes da analise XRF.

Observando a relação Si/Al houve um aumento da sua concentração na estrutura com o número de repetições da troca de íons  $\text{NH}_4^+$ , sugerindo que ocorreu desamoniação das amostras. A desaluminização pode ser explicado devido o tamanho do raio  $\text{NH}_4^+$  (1,43Å) é menor que o de  $\text{Cs}^+$  (1,67Å), posicionando o  $\text{NH}_4^+$  mais próximo do sítio Al, distorcendo a estrutura 8R na região da janela. Assim, os íons de  $\text{NH}_4^+$  são distocidos da simetria tetraedrica (ALEXANDER; VEGA; LUZF, 1987)

Figura 16: Análise DRX para amostras preparadas com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (sintetizadas com metodologia 2)



Fonte: Acervo Pessoal

A imagem acima apresenta o processo de desalunização onde as amostras preparadas com troca iônica utilizando  $\text{NH}_4^+$ , a estrutura cristalina não consegue se manter retornando a fase amorfa do material.

Em amostras Cs,Na-RHO, os íons de  $\text{Cs}^+$  estão localizados no centro do sítio da janela D8R, enquanto os íons de  $\text{Na}^+$  ficam próximos ao centro da janela 8R e sítios próximos ao 6R na gaiola  $\alpha$  tornando a estrutura mais estável (LOZINSKA et al., 2012). Amostras preparadas por troca iônica com  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  a química estrutural dessas amostras foi analisada após a troca iônica com Cu.

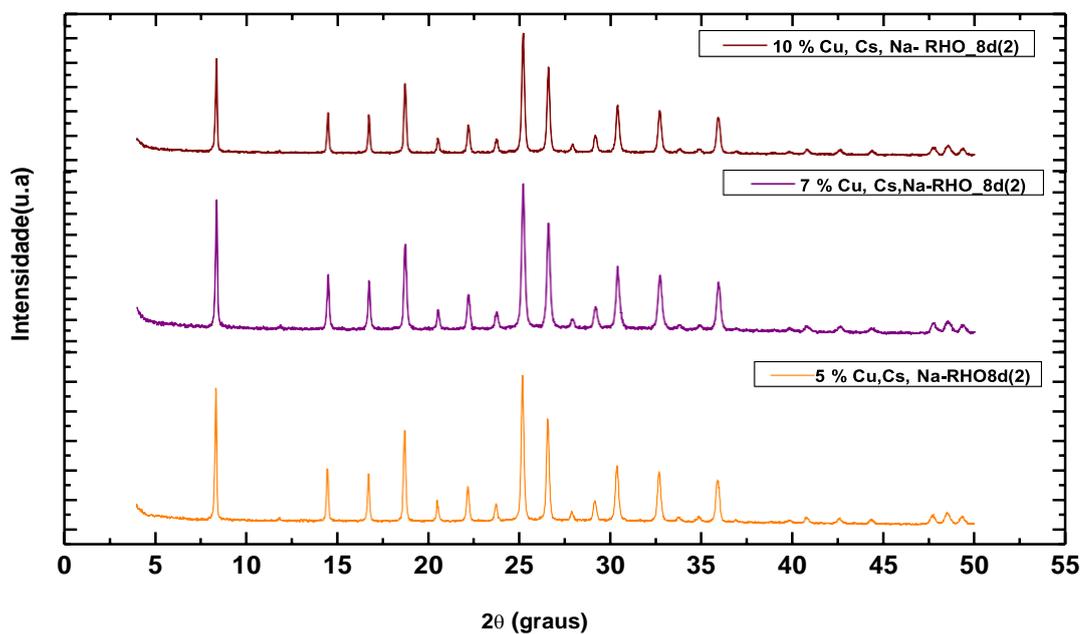
Tabela 7: Análise química de concentração de Cu (nota-se que o %Cu anotado no nome da amostra é um valor esperado e não um valor real)

Amostras	Cu (mMol)	Si (mMol)	Al (mMol)	Si/Al	Cu/ Al
2%Cu,Cs,Na-RHO_8d(2)	0,8	16,8	6,6	2,5	0,1
5%Cu,Cs,Na-RHO_8d(2)	1,8	16,6	5,7	2,9	0,3
7%Cu,Cs,Na-RHO_8d(2)	0,7	17,6	5,7	2,9	0,7
5%Cu,Cs,NH <sub>4</sub> -RHO_8d(2)	0,4	17,8	6,7	2,6	0,6
7%Cu,Cs,NH <sub>4</sub> -RHO_8d(2)	1,2	16,8	6,4	2,6	1,9

Fonte: Acervo Pessoal

As estruturas com melhor concentração de cobre são 5%Cu, Cs, Na-RHO\_4d e 7%Cu, Cs, NH<sub>4</sub>-RHO\_8d. Os cátions de Cu ocupam uma posição descentralizada nos sítios 6R, sem que a estrutura seja distorcida. Para que os cátions Cu ocupem a estrutura da zeólita RHO é necessário que a estrutura seja capaz de se adaptar a diferentes tipos de cátions. Para que a estrutura não torne a forma amorfa. Este fenômeno é comum em zeólitas flexíveis para cátions que possuem raios iônicos, carga ou eletronegatividade muito diferente. (LOZINSKA et al., 2021).

Figura 17: Análise DRX após troca iônica com cobre (amostras sintetizadas com metodologia 2).



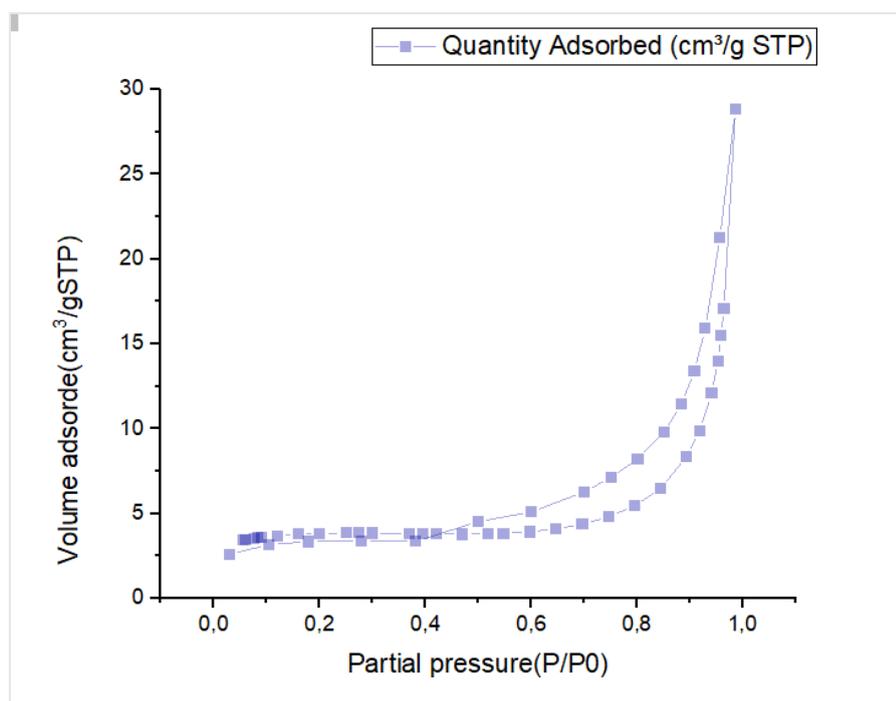
Fonte: Acervo Pessoal

Os padrões de DRX (Figura 17) mostram uma fase de óxido de Cu não relacionada formada na zeólita, o que pode ser explicado por uma pequena partícula de óxido de Cu, uma boa distribuição de Cu ou um óxido de Cu não cristalino formado no poro do RHO.

### 6.2.3 Adsorção de nitrogênio RHO

A isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> da zeólita RHO sintetizado na proporção em peso de SiO<sub>2</sub>, em nosso estudo foi analisado a amostra Cs, Na-RHO\_8d (2).

Figura 18: Adsorção de nitrogênio na zeólita Cs, Na-RHO\_8d



Fonte: :Acervo Pessoal

Conforme apresentado a adsorção é muito baixa quando a pressão parcial é inferior a 0,8; o que pode ser entendido pelo tamanho dos poros do zeólito RHO que são pequenos para adsorver uma molécula de nitrogênio. As isotermas em pressão mais alta ( $P/P_0=0,8-1,0$ ), indica a existência de mesoporos ou macroporos na RHO.

Confalonieri et al., 2020 em seu estudo realizou a síntese de duas zeólitas denominadas RHO-1 e RHO-2, produzidas com diferentes composições química e diferentes tamanhos de partículas. Para RHO-1 a isoterma de  $N_2$  corresponde a 0,8 a pressão parcial que corresponde a mesoporosidade das interpartículas. RHO-2 não possui alta área superficial externa nem mesoporosidade como demonstrado pela baixa densidade do laço de histerese acima de 0,8  $P/P_0$ .

A zeólita Cs, Na-RHO\_8d(2), apresenta a mesoporosidade bem definida como a RHO-1. Porém, as duas estruturas possuem baixa adsorção, mostrando que poros estão bloqueados pelos cátions utilizados nas sínteses. De acordo com resultados apresentado, as isotermas de adsorção de  $N_2$  foram medidas a 200°C por 2h. Possui uma área superficial específica obtidos no BET é de 10,39  $m^2/g$ .

#### 6.2.4 Formação de metanol

As amostras de zeólitas foram obtidas com diferente tempo de síntese (2, 4 e 8 dias) e com várias quantidades nominais de Cu trocadas (x%Cu). Os catalisadores que ativam C-H mais promissores até agora são zeólitas preparadas com Cu (VOGIATZIS et al., 2017b). A oxidação de metano envolve centro ativos oxo de Cu<sup>II</sup>, seguido de reoxidação de Cu<sup>I</sup> por água com a consequente formação de molécula hidrogênio (PALAGIN; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019). Um centro ativo reage com metano produzindo um fragmento de CH<sub>3</sub> ligado a um átomo de cobre sítio ativo da zeólita. Após a ativação do metano no átomo de cobre, forma-se uma espécie metoxi e ambos os átomos de Cu são reduzidos a Cu<sup>I</sup>. A adição de água irá auxiliar o processo de hidrólise as espécies metoxi para produção do metanol (PALAGIN; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

Apenas para as amostras sintetizadas em 8 dias (2%Cu-RHO-8d, 5%Cu-RHO-8d, 7%Cu-RHO-8d e 10% Cu,Na,Cs-RHO) verifica se que o metanol é formado com rendimentos maiores para as amostras obtidas com 8 dias de tratamento hidrotérmico e que corresponde a amostra com alta cristalinidade.

O protocolo convencional de reação metano a metanol em zeólitas à base de cobre é realizado em temperaturas acima de 400°C para ativação dos sítios ativos de cobre com oxigênio após a temperatura é reduzida para 200 ° C para reação com metano (ZHU et al., 2020). Desta forma, as amostras são ativadas em oxigênio a 450°C e a reação com metano ocorre em duas faixas de temperaturas de 250°C e 350°C.

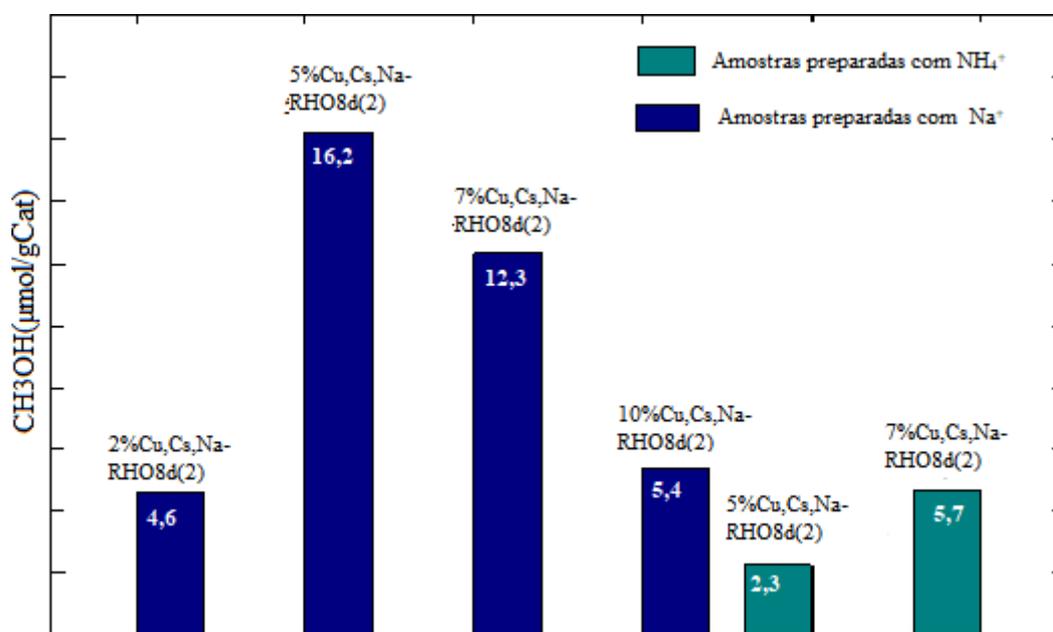
Como apresentado na figura 13 a formação de metanol é relativamente baixa a temperatura de 250°C em 350 °C foi obtida o rendimento melhor. O rendimento de metanol por grama de zeólita na ordem de 16µmol/g de metanol pode ser considerado baixo quando se compara com os catalisadores mais ativos como a CuMFI, CuFAU, CuBEA e CuMOR que foi relatado na literatura por (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

A variação de temperatura da etapa de reação com metano busca o entendimento da melhor temperatura para obtermos metanol, a figura 13 mostra ainda que a uma melhor formação de metanol quando a reação com CH<sub>4</sub> ocorre a 350 °C. No entanto, devemos considerar que os ensaios foram realizados sob pressão de 1 atm de CH<sub>4</sub>. A grande reatividade química do metanol, comparada à do metano favorece a formação de produtos indesejados como CO e CO<sub>2</sub>, tornando a oxidação seletiva do metano em metanol extremamente difícil (RAVI; RANOCCHIARI; VAN BOKHOVEN, 2017).

A quantidade de metanol extraída da reação de oxidação com a estrutura RHO trocado com Cu, após a interação com metano. É analisado por cromatografia gasosa e o melhor rendimento foi de 16,2 micromol/gcat para amostra 2%Cu-RHO-8d com a temperatura de 350°C. O resultado mostra que ainda não foi possível ativar a estrutura da zeólita RHO de maneira eficiente para obter uma quantidade desejável de metanol por mol de cobre, como apresentado por outras estruturas de zeólitas.

O desempenho de zeólitas na catálise está diretamente relacionado a sua alta estabilidade química e térmica e também às suas características estruturais: a área interna dos poros que deve ser bem definida e a presença de cátions extraestruturais(LOZINSKA et al., 2021). Comparamos a formação de metanol em amostras trocadas com  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$  o resultado é apresentado na figura abaixo:

Figura 19:Rendimento de metanol com amostras preparadas por trocas iônicas com Na<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e síntese com duração de 8dias



Fonte :Acervo Pessoal

A composição catiônica extraestrutural pode ser modificada por troca iônica aquosa, como foi realizado no nosso trabalho. Muitos estudos investigam como ocorre o processo de adsorção à medida que o tipo de cátion é variado. A variação dos cátions pode alterar a configuração da estrutura para reagir quando “ativado” o que iria provocar uma interação mais fraca com cátions de O<sub>2</sub>. As amostras da figura 19, as zeólitas preparadas com troca iônica de Na (2% Cu,Na,Cs-RHO(2), 5% Cu,Na,Cs-RHO(2), 7% Cu,Na,Cs-RHO(2) e 10% Cu,Na,Cs-RHO(2)), possui melhor formação de metanol.

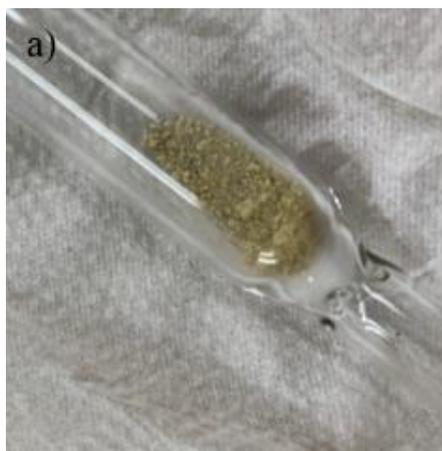
Trabalhos realizados por Guo Et Al., 2015; Loinska Et Al.,2012 apontam que os cátions de Na preferem os sítios S8R, que bloqueiam as janelas e se movem para permitir a absorção através do mecanismo de alçapão. Isto confere melhor seletividade para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. As amostras preparadas com NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (5% Cu, Cs,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-RHO8d(2), 7% Cu, Cs,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-RHO8d(2)), provocam uma distorção muito forte na estrutura o que diminui sua estabilidade ela não favorece a formação de metanol(GUO et al., 2019).

Contudo, os rendimentos decrescem com o aumento do Cu nominal empregado na troca iônica, conforme as figuras 19. As possíveis causas sobre a queda de rendimento ainda não podem ser identificadas. Especula-se a uma queda de cristalinidade com o aumento da concentração de Cu no processo de troca iônica, que pode ser confirmado por difração de raios-x. Pode se observar que o metanol é formado nas amostras e apesar da quantidade de metanol ser pequena, acredita-se que a zeólita RHO possua potencial para produzir metanol.

Resultados descritos na literatura por Knorpp et al., 2019; para catalisadores como Cu-MOR e Cu-MAZ, que mostra um aumento significativo do rendimento com o aumento da pressão de metano de 1 atm para 20-30 atm. de CH<sub>4</sub>, é alcançado um alto rendimento de metanol de 141 μmol-MeOH por grama-zeólita, que é equivalente aos rendimentos convencionais. Por exemplo: Este aumento de rendimento deve ser devido aos efeitos difusivos, que são esperados para a estrutura da RHO por apresentar supercavidades e aberturas de poros. As estruturas de canais de zeólitas e peneiras moleculares exercem grande influência na rota de reação, controlando assim a distribuição do produto na reação com metanol.

Outra característica avaliada para identificar se as amostras preparadas são capazes de reagir com CH<sub>4</sub> com metano para formar metanol foi a mudança de cor das amostras após atividade catalítica. Um estudo realizado por Schöss; Schulenburg; Turek, 2016, sobre a oxidação do cobre em alta temperatura. Durante o processo de reação o baixo volume de oxigênio as amostras exibem uma cor mais clara, enquanto as maiores concentrações de oxigênio formaram um produto de cor escura. Desta forma, foi suposto que a amostra mais clara havia apenas uma camada de óxido de cobre

Figura 20: Amostras após reação 10%Cu, Cs, Na,-RHO\_8d(2))

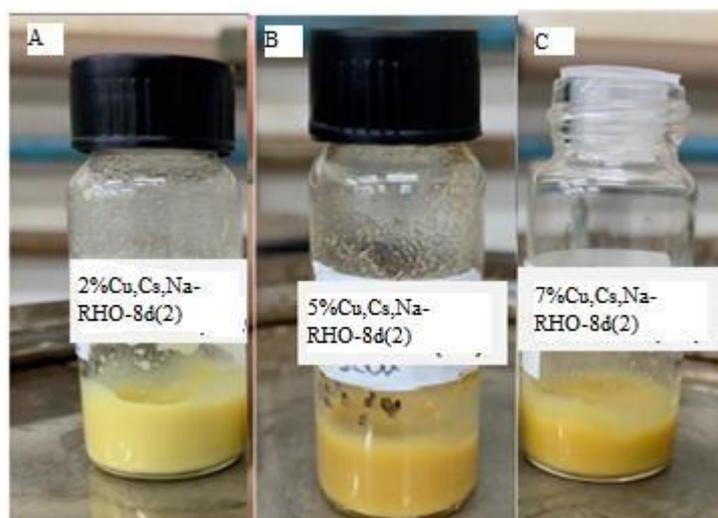


Fonte: Acervo Pessoal

As propriedades físico-químicas do material catalítico estão relacionadas com a ativação dos reagentes e o desempenho catalítico (Fang et al., 2022). A cor amarela nas amostras apresentadas na figura 20, após a reação com metano a temperatura de 350°C ocorreu uma variação na coloração da amostra. Nosso resultado se mostra de similar ao resultado do estudo realizado por Schöss; Schulenburg; Turek, 2016.

No entanto, a variação de tons amarelos ainda não possui uma explicação na literatura.

Figura 21: Amostras extraídas após reação com metanol (A= 2%Cs,Na -RHO8d(2), B=5% Cu, Cs, Na -RHO8d(2), C= 7%Cu, Cs, Na-RHO 8d (2)). A ativação das amostras ocorreu a 450° C e reação com metano a 350°C.



Fonte: Acervo Pessoal

O oposto do esperado a menor concentração de Cu, foi a que obteve melhor resultado na produção do metanol e quando aumentamos o valor de Cu nas amostras esse rendimento diminuiu a temperatura de 350°C.

O melhor resultado a temperatura de reação de 350°C pode ser atribuída à forte estabilização das espécies metoxi pelos sítios ácidos de Bronsted, que impediria a formação de dióxido de carbono, como foi estudado por Sushkevich; Van Bokhoven, 2018, para zeólita CuMor que possui as características cristalinas semelhantes à da zeólita RHO.

A zeólita RHO, possui estrutura 8MR que seria adequada para reação de oxidação de metano a metanol como zeólita MOR. Em baixas temperaturas, os sítios ativos podem ativar a ligação de C-H, formando espécies metoxi intermediárias, que é facilmente adsorvida, se a temperatura for aumentada pode ocorrer a superoxidação do cobre formando dióxido de carbono. Porém, é necessário aumentar a temperatura pra melhorar produção de metanol.

Porém com a falta de dados na literatura, não podemos afirmar que com o aumento da temperatura a produção de metanol será melhorada ou se ocorrerá a superoxidação de Cu. No nosso trabalho, durante a etapa de reação das amostras, nós podemos sugerir que as amostras não são ativadas no processo de reação ou que durante processo de troca iônica o Cu não foi impregnado na estrutura da zeólita.

## 7. Conclusão

A amostra foi sintetizada por meio do processo hidrotérmico utilizando como agente direcionados eter-18-coroa de forma eficiente formando Estrutura cristalina característica da zeólita RHO com o período de 8 dias. A zeólita Cu-RHO, apresentou atividade em alta temperatura (350 °C) quando ativada também a 350 °C, essa propriedade a torna com potencial para a produção do metanol por meio do processo isotérmico. O baixo rendimento apresentado (16  $\mu\text{mol CH}_3\text{OH/g-Zeólita}$ ) necessita ser otimizado através do aumento do teor de Cu efetivamente trocado e aumento da temperatura de reação.

É essencial estudar a estrutura RHO, para entender como melhorar a troca iônica com o Cu, não existe ainda muitos estudos na literatura para esta zeólita baixo rendimento para reação de oxidação de metano a metanol, que nos possibilita sugerir melhores condições de operação. Compreender onde estão localizados seus sítios ativos e até qual temperatura esta estrutura se mantém cristalina e quando ocorre superoxidação do Cu, para obtermos um bom rendimento de metanol.

Para total compreensão da zeólita Na, Cs-RHO. Para garantir a confiabilidade dos resultados as análises do teor de Cu e serão refeitos para as amostras: Na, Cs-RHO-(8d) com 2% de Cu, Na, Cs-RHO-(8d) com 5% de Cu e Na, Cs-RHO-(8d) com 7% de Cu.

A reação de oxidação direta de metano em metanol é cada vez mais importante e o estudo de novos catalisadores apesar de ser um desafio é essencial. Desta forma, apesar do baixo rendimento de metanol para nossa zeólita RHO, podemos estudar essa zeólita com intuito de adequar as melhores condições de síntese e melhor entender o processo de atividade catalítica, para obtermos melhores catalisadores.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHLQUIST, M. et al. Product protection, the key to developing high performance methane selective oxidation catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 47, p. 17110–17115, 2 dez. 2009.

AKPORIAYE, D. E.; PRICE, G. D. Systematic enumeration of zeolite frameworks. **Zeolites**, v. 9, n. 1, p. 23–32, 1 jan. 1989.

ALEXANDER, S.; VEGA, J.; LUZF, Z. **Characterization of NH<sub>4</sub>-rho and Vacuum-Calcined H-rho Zeolites by Multinuclear NMRJ. Phys. Chem.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

AL-SHIHRI, S. et al. Insights into the direct selective oxidation of methane to methanol over ZSM-5 zeolites in aqueous hydrogen peroxide. **Catalysis Today**, v. 353, p. 269–278, 15 ago. 2020.

ÁLVAREZ, M.; MARÍN, P.; ORDÓÑEZ, S. Harnessing of Diluted Methane Emissions by Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol over Cu/Mordenite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 26, p. 9409–9417, 7 jul. 2021.

AROCKIARAJ, M. et al. Relativistic distance based and bond additive topological descriptors of zeolite RHO materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 1250, p. 131798, fev. 2022.

BALASUBRAMANIAN, R. et al. Oxidation of methane by a biological dicopper centre. v. 465, 2010.

BELLUCCI, F.; BOGNER, J. E.; STURCHIO, N. C. Greenhouse Gas Emissions at the Urban Scale. Elements . **Geoscienceworld**, v. 8, p. 445–449, 1 dez. 2012.

BI, S.; LIN, Z.; JORDAN, R. F. Theoretical Investigation of C-H/Olefin Coupling Catalyzed by Zirconium(IV) Complexes. 2004.

BOZBAG, S. E. et al. Methane to methanol over copper mordenite: yield improvement through multiple cycles and different synthesis techniques. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 13, p. 5011–5022, 2016.

C-C WANG, V. et al. Alkane Oxidation: Methane Monooxygenases, Related Enzymes, and Their Biomimetics. 2017.

CHATELAIN, T. et al. Synthesis and characterization of high-silica zeolite RHO prepared in the presence of 18-crown-6 ether as organic template. **Microporous Materials**, v. 4, n. 2–3, p. 231–238, 1 jun. 1995.

CHOUDHARY, T. V.; BANERJEE, S.; CHOUDHARY, V. R. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, n. 1–2, p. 1–23, 8 ago. 2002.

CLARIDGE, J. B. et al. New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide. **Journal of Catalysis**, v. 180, n. 1, p. 85–100, 15 nov. 1998.

CONFALONIERI, G. et al. CO<sub>2</sub> adsorption in nanosized RHO zeolites with different chemical compositions and crystallite sizes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 306, p. 110394, 15 out. 2020.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. 2003.

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**, v. 145, p. 42–61, maio 2016.

DAI, J. et al. 2021–2025 is a period of great development of China's natural gas industry: Suggestions on the exploration and development of natural gas during the 14th five-year plan in China. **Journal of Natural Gas Geoscience**, v. 6, n. 4, p. 183–197, 1 ago. 2021.

DALENA, F. et al. Methanol Production and Applications: An Overview. **Methanol: Science and Engineering**, p. 3–28, 1 jan. 2018.

DINH, K. T. et al. Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 9, p. 8306–8313, 7 set. 2018.

DINH, K. T. et al. Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites. v. 18, p. 9, 2022.

ELBASHIER, E. et al. Influence of natural gas composition on adsorption in calcite Nanopores: A DFT study. **Applied Surface Science**, v. 568, p. 150940, 1 dez. 2021.

FANG, Z. et al. Identifying the crucial role of water and chloride for efficient mild oxidation of methane to methanol over a  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ -ZSM-5 catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 405, p. 1–14, jan. 2022.

FREAKLEY, S. J. et al. Methane Oxidation to Methanol in Water. **Accounts of Chemical Research**, v. 54, n. 11, p. 2614–2623, 1 jun. 2021.

GIANNETO, P. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO. In: LUZ, A. B. DA (Ed.). . **Zeolitas: características, propriedades y aplicaciones industriales**. [s.l: s.n.]. p. 4–10.

GÖLTL, F. et al. Computationally Exploring Confinement Effects in the Methane-to-Methanol Conversion Over Iron-Oxo Centers in Zeolites. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 12, p. 8404–8409, 2 dez. 2016.

GROOHAERT, M. H. et al. Selective Oxidation of Methane by the Bis( $\mu$ -oxo)dicopper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1394–1395, 1 fev. 2005.

GUO, P. et al. A zeolite family with expanding structural complexity and embedded isorecticular structures. **Nature**, v. 524, n. 7563, p. 74–78, 15 ago. 2015.

GUO, X. et al. Thermochemistry of formation of ion exchanged zeolite RHO. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 274, p. 373–378, jan. 2019.

HARIS MAHYUDDIN, M. et al. Direct Conversion of Methane to Methanol by Metal-Exchanged ZSM-5 Zeolite (Metal = Fe, Co, Ni, Cu). 2016.

HOWARTH, R. W. Ideas and perspectives: is shale gas a major driver of recent increase in global atmospheric methane? **Biogeosciences**, v. 16, n. 15, p. 3033–3046, 14 ago. 2019.

HU, D.; ORDOMSKY, V. V.; KHODAKOV, A. Y. Major routes in the photocatalytic methane conversion into chemicals and fuels under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 286, p. 119913, 5 jun. 2021.

IKUNO, T. et al. Formation of Active Cu-oxo Clusters for Methane Oxidation in Cu-Exchanged Mordenite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 14, p. 8759–8769, 11 abr. 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**, v. 52, n. 91, p. 13401–13404, 2016.

KESHAVARZ, A. et al. Simultaneous methanol production and separation in the methanol synthesis reactor to increase methanol production. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 158, p. 108176, dez. 2020.

KIM, J. H.; LEE, Y. M. Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)–silica hybrid membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 193, n. 2, p. 209–225, 15 nov. 2001.

KNORPP, A. J. et al. Comparative performance of Cu-zeolites in the isothermal conversion of methane to methanol †. **11794 | Chem. Commun**, v. 55, p. 11794, 2019.

LANDRIGAN, P. J.; FRUMKIN, H.; LUNDBERG, B. E. The False Promise of Natural Gas. **New England Journal of Medicine**, v. 382, n. 2, p. 104–107, 9 jan. 2020.

LANGE, J.-P. et al. Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 20, p. 8674–8680, 22 maio 2019.

LAPSHIN, A. E.; GOLUBEVA, O. YU. Distribution of extra-framework cations and water molecules in synthetic high-silica (Na, Cs)-rho-zeolite. **Glass Physics and Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 420–424, 8 jul. 2013.

LIEBERMAN, R. L.; ROSENZWEIG, A. C. **Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[www.nature.com/nature](http://www.nature.com/nature)>.

LIU, S. et al. Cesium-free synthesis of aluminosilicate RHO zeolite in the presence of cationic polymer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 3, p. 352–356, 1 ago. 2010.

LIU, X. et al. Hydrothermal synthesis of zeolite Rho using methylcellulose as the space-confinement additive. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5453–5458, 1 jul. 2013.

LOZINSKA, M. M. et al. Understanding carbon dioxide adsorption on univalent cation forms of the flexible zeolite Rho at conditions relevant to carbon capture from flue gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 42, p. 17628–17642, 24 out. 2012.

LOZINSKA, M. M. et al. Cation Gating and Relocation during the Highly Selective “Trapdoor” Adsorption of CO<sub>2</sub> on Univalent Cation Forms of Zeolite Rho. 2014.

LOZINSKA, M. M. et al. Cation Ordering and Exsolution in Copper-Containing Forms of the Flexible Zeolite Rho (Cu,M-Rho; M=H, Na) and Their Consequences for CO<sub>2</sub> Adsorption. 2021.

LUNA, F. J. MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA USO EM CATÁLISE. **Química Nova**, v. 24, p. 885–892, 7 mar. 2001.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, v. 63, n. 2–4, p. 165–174, 2000.

MASIH, D. et al. Methanol conversion to lower olefins over RHO type zeolite. **Catalysis Communications**, v. 37, p. 1–4, 5 jul. 2013.

MCCUSKER, B.Y. (No Title) **Prince, E. Mater. Res. Bull.** [s.l.] Parise, 1990. MERKX, M. et al. Dioxygen Activation and Methane Hydroxylation by Soluble Methane Monooxygenase: A Tale of Two Irons and Three Proteins. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 15, p. 2782–2807, 3 ago. 2001.

MOUSAVI, S. F. et al. Template free crystallization of zeolite Rho via Hydrothermal synthesis: Effects of synthesis time, synthesis temperature, water content and alkalinity. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 7149–7158, ago. 2013.

NARSIMHAN, K. et al. Methane to Acetic Acid over Cu-Exchanged Zeolites: Mechanistic Insights from a Site-Specific Carbonylation Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 5, p. 1825–1832, 11 fev. 2015.

NEARCHOU, A.; SARTBAEVA, A. From chip-in-a-lab to lab-on-a-chip: towards a single handheld electronic system for multiple application-specific lab-on-a-chip (ASLOC). v. 17, p. 2496, 2014a.

NEARCHOU, A.; SARTBAEVA, A. From chip-in-a-lab to lab-on-a-chip: towards a single handheld electronic system for multiple application-specific lab-on-a-chip (ASLOC). v. 17, p. 2496, 2014b.

NENOFF, T. M. et al. Flexibility of the Zeolite RHO Framework. *In Situ* X-ray and Neutron Powder Structural Characterization of Cation-Exchanged BePO and BeAsO RHO Analogs. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 33, p. 14256–14264, 1 jan. 1996.

OLIVOS-SUAREZ, A. I. et al. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities. 2016.

OTSUKA, K.; WANG, Y. Direct conversion of methane into oxygenates. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1–2, p. 145–161, dez. 2001.

PALAGIN, D.; SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Water Molecules Facilitate Hydrogen Release in Anaerobic Oxidation of Methane to Methanol over Cu/Mordenite. 2019.

PALOMINO, M. et al. Zeolite Rho: a highly selective adsorbent for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation induced by a structural phase modification. **Chem. Commun**, v. 48, p. 215–217, 2012.

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**, v. 7, n. July, p. 1–7, 2019.

R SNYDER, B. E. et al. The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites. **Nature Publishing Group**, 2016.

RAVI, M.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol-A Critical Assessment. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 52, p. 16464–16483, 22 dez. 2017a.

RAVI, M.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol-A Critical Assessment. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 52, p. 16464–16483, 22 dez. 2017b.

ROBSON, H. E. et al. Synthesis and Crystal Structure of Zeolite Rho—A New Zeolite Related to Linde Type A. In: [s.l: s.n.]. p. 106–115.

ROSS, M. O.; ROSENZWEIG, A. C. A tale of two methane monooxygenases. **J Biol Inorg Chem**, v. 22, p. 307–319, 2017.

SANTOS, P. V. DOS. Impactos ambientais causados pela perfuração em busca do petróleo. **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT**, v. 1, n. 1, p. 153–163, 2012.

SAUNDERS, P. J. et al. A review of the public health impacts of unconventional natural gas development. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 40, n. 1, p. 1–57, 5 fev. 2018.

SCHÖSS, M. A.; SCHULENBURG, F.; TUREK, T. Oxidation of copper at high temperature as an example for gas-solid reactions in a downer reactor – experiments and model-based analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 151, p. 116–129, set. 2016.

SCHÜTH, F. Making more from methane. **Science**, v. 363, n. 6433, p. 1282–1283, 22 mar. 2019.

SOBOLEV, V. I. et al. Selective oxidation of methane to methanol on a FeZSM-5 surface. **Catalysis Today**, v. 24, n. 3, p. 251–252, jun. 1995.

SOKOLOVSKII, V. D. et al. Methane partial oxidation. Challenge and perspective. **Catalysis Today**, v. 42, n. 3, p. 191–195, jul. 1998.

STAROKON, E. V. et al. Room-Temperature Oxidation of Methane by  $\alpha$ -Oxygen and Extraction of Products from the FeZSM-5 Surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 2155–2161, 10 fev. 2011.

SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Effect of Brønsted acid sites on the direct conversion of methane into methanol over copper-exchanged mordenite †. **Cite this: Catal. Sci. Technol**, v. 8, p. 4141, 2018.

SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Methane-to-Methanol: Activity Descriptors in Copper-Exchanged Zeolites for the Rational Design of Materials. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 7, p. 6293–6304, 5 jul. 2019.

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**, v. 50, n. 2, p. 418–425, 21 fev. 2017.

VOGIATZIS, K. D. et al. Electronic Structure of the  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  Cluster in Mordenite Zeolite and Its Effects on the Methane to Methanol Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 40, p. 22295–22302, 12 out. 2017a.

VOGIATZIS, K. D. et al. Electronic Structure of the  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  Cluster in Mordenite Zeolite and Its Effects on the Methane to Methanol Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 40, p. 22295–22302, 12 out. 2017b.

WEI, C. et al. Temporal characteristics of greenhouse gases ( $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ ) in the megacity Shanghai, China: Association with air pollutants and meteorological conditions. **Atmospheric Research**, v. 235, p. 104759, 1 maio 2020.

WILSON, S. T. et al. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. **American Chemical Society**, v. 104, p. 1146–1147, 1982.

WOERTINK, J. S. et al. A  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 45, p. 18908–18913, 10 nov. 2009.

YIT SIEW NG, T. et al. Zeolite RHO Synthesis Accelerated by Ultrasonic irradiation treatment. [s.d.].

YIT SIEW NG, T. et al. Zeolite RHO Synthesis Accelerated by Ultrasonic irradiation treatment. [s.d.].

YUSUF, R. O. et al. Methane emission by sectors: A comprehensive review of emission sources and mitigation methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5059–5070, set. 2012.

ZHU, J. et al. Cu-Erionite Zeolite Achieves High Yield in Direct Oxidation of Methane to Methanol by Isothermal Chemical Looping. **Chem. Mater**, v. 2020, p. 13, 1448.