



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INFLUÊNCIA DE AGENTES DE ATIVAÇÃO NA GERAÇÃO DE ESPÉCIES  
ATIVAS EM ZEÓLITAS Cu-ZSM-5 – APLICAÇÃO NA CONVERSÃO DE METANO  
A METANOL

**Mestrando:** João Emanuel Cabral da Mata

**Orientador:** Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

SÃO CARLOS, SP

2023

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

**INFLUÊNCIA DE AGENTES DE ATIVAÇÃO NA GERAÇÃO DE ESPÉCIES  
ATIVAS EM ZEÓLITAS Cu-ZSM-5 – APLICAÇÃO NA CONVERSÃO DE METANO  
A METANOL**

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

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

**São Carlos, SP**

**2023**

## AGRADECIMENTOS

À minha família, a base sólida que sustenta meus sonhos. À minha mãe, pai (*in memoriam*), irmã, sobrinhas, tia, avó e cunhado, por serem meu porto seguro, fonte de apoio incondicional e amor infinito. Sem o suporte de vocês, esta jornada não teria sido a mesma.

Ao Professor Ernesto, meu orientador e mentor, a gratidão é imensa por essa oportunidade. Suas orientações e *insights* foram cruciais para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Monize Picinini, amiga e mentora, que não só me ensinou muito, mas também inspirou meu crescimento acadêmico e pessoal. Sua influência é um presente que transcende as páginas desta dissertação.

Aos amigos que se tornaram companheiros de estudo e risadas. Taciana Barros, Otta Costa, Igor Marafon, Diego Zumpano, Leonardo de Souza, Gilberto Branquinho, César Rangel, obrigado pela amizade, vocês transformarão os desafios encontrados em São Carlos em momentos inesquecíveis.

Aos colegas de trabalho, uma parte essencial da minha jornada profissional. Jonas Albuquerque, Eliane Soares, Maria Estela, Mateus Gonçalves, Flávio Moraes, Carlos Valdéz, Maria Eduarda, Camila, Henrique Carvalhais, William Castelblanco, agradeço por compartilharem conhecimento e experiências que enriqueceram meu percurso.

Aos meus amigos de AL, essencialmente Anderson Henrique, Matheus Jadejish e Verônica Ambrózio. Mesmo de longe, me ajudaram muito a me manter focado e vier em São Carlos.

Aos pilares acadêmicos - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia, Departamento de Engenharia Química e Universidade Federal de São Carlos. Obrigado por fornecerem a estrutura e formação que moldaram meu percurso e renderão frutos.

Às fomentadoras incansáveis da pesquisa, CNPq, CAPES e FAPESP, cujo apoio financeiro foi essencial. Suas contribuições permitiram que este estudo se tornasse realidade.

E finalmente, a todos aqueles que, mesmo não mencionados, desempenharam um papel significativo nesta jornada. A todos, meu profundo agradecimento.

*Nós não podemos mudar o que está feito,  
podemos apenas seguir em frente.  
(Arthur Morgan)*

## RESUMO

As mudanças climáticas são pautas atuais muito debatidas no mundo e são consequência do impacto da intensificação do efeito estufa causado pelo acúmulo na atmosfera de gases como o dióxido de carbono, óxido nitroso, monóxido de carbono, metano (CH<sub>4</sub>), entre outros. Assim, torna-se necessário desenvolver meios para agregar valor a esses gases e minimizar suas emissões. No caso do metano, o desafio colocado é sua conversão direta para produzir metanol via catálise heterogênea e atendendo os princípios da química verde. Os catalisadores mais amplamente estudados para essa reação são zeólitas trocadas com oxocátions (Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). A formação dessas espécies é influenciada por fatores intrínsecos ao processo de preparação do catalisador, tais como condições de incorporação dos cátions de cobre, agente de ativação e condições de operação, dentre outros. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a geração e natureza de oxo-cátions de cobre em zeólitas ZSM-5 ao se variar o agente de ativação (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar ou ar sintético) e se verificar a atividade dessas espécies na conversão direta de metano a metanol (MTM). Como precursoras foram utilizadas zeólitas NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (Si/Al = 11,5 e 15), as quais foram submetidas a troca iônica com acetato de cobre. As zeólitas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), redução com hidrogênio à temperatura programada (H<sub>2</sub>-RTP), fisissorção de nitrogênio, fluorescência de raios X (FRX), dessorção de amônia à temperatura programada (NH<sub>3</sub>-DTP) e análises de FTIR no modo de transmissão com piridina adsorvida *in situ*. O processo reacional ocorreu em três etapas: (1) ativação das Cu-ZSM-5 utilizando como agentes ativantes CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ar sintético e He; (2) reação MTM; (3) extração *ex situ* do metanol utilizando etanol. Para a identificação das espécies ativas e o seu consumo na reação, realizaram-se análises *in situ* de DRS-UV-vis. Resultados de DRX e H<sub>2</sub>-RTP mostraram que a amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 foi a mais indicada para os ensaios catalíticos e caracterizações mais complexas por possuir mais átomos de Cu em posição de troca na zeólita. Os ensaios catalíticos mostraram que todos os agentes de ativação empregados foram capazes de gerar espécies ativas e formar MeOH, no entanto, as espécies geradas pelos agentes O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> produziram menos metanol que as espécies geradas usando ar sintético e um gás inerte, mostrando que com as espécies geradas pelo O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> pode ter ocorrido *overoxidation* do metano a CO e CO<sub>2</sub> ou terem se formado aglomerados de oxocátions de Cu inativos para a reação DMTM. Os espectros de DRS-UV-Vis mostraram a formação de espécies oxocátions com todos os agentes de ativação em estudo e, também, as espécies que foram consumidas durante a reação, sendo elas intermediários tais como μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>)peroxo dicobre e espécies trans-1,2-peroxo dicobre, [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>], [Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>x</sub>], Z<sub>2</sub>-Cu(II) e Z[Cu(II)O]. O ar sintético mostrou ser o agente de ativação mais adequado, por ser o mais sustentável e capaz de formar espécies suficientemente ativas na reação DMTM.

**Palavras-chave:** Metano; Metanol; Zeólitas Cu-ZSM-5; Agentes de ativação; Oxocátions de Cu<sup>2+</sup>, DRS-UV-Vis *in situ*.

## ABSTRACT

Climate change is a current topic of much debate around the world and is a consequence of the impact of the intensification of the greenhouse effect caused by the accumulation in the atmosphere of gases such as carbon dioxide, nitrous oxide, carbon monoxide, methane (CH<sub>4</sub>), among others. Therefore, it is necessary to develop ways to add value to these gases and minimize their emissions. In the case of methane, the challenge is its direct conversion to produce methanol via heterogeneous catalysis and in compliance with the principles of green chemistry. The most widely studied catalysts for this reaction are oxocation-exchanged zeolites (Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). The formation of these species is influenced by factors intrinsic to the catalyst preparation process, such as conditions of incorporation of copper cations, activation agent and operating conditions, among others. Therefore, this work aimed to evaluate the generation and nature of copper oxo-cations in ZSM-5 zeolites by varying the activation agent (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar or synthetic air) and verify the activity of these species in the conversion direct methane to methanol (MTM). As precursors, NH<sub>4</sub>-ZSM-5 zeolites (Si/Al = 11,5 and 15) were used, which were subjected to ion exchange with copper acetate. The zeolites were characterized by X-ray diffractometry (XRD), reduction with hydrogen at programmed temperature (H<sub>2</sub>-RTP), nitrogen physisorption, X-ray fluorescence (FRX), ammonia desorption at programmed temperature (NH<sub>3</sub>-DTP) and analyzes FTIR in transmission mode with pyridine adsorbed in situ. The reaction process occurred in three stages: (1) activation of Cu-ZSM-5 using CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, synthetic air and He as activating agents; (2) MTM reaction; (3) ex situ extraction of methanol using ethanol. To identify the active species and their consumption in the reaction, in situ DRS-UV-vis analyzes were carried out. XRD and H<sub>2</sub>-RTP results showed that the Cu-Z(11,5)\_2x24 sample was the most suitable for catalytic tests and more complex characterizations as it has more Cu atoms in exchange positions in the zeolite. The catalytic tests showed that all the activation agents used were capable of generating active species and forming MeOH, however, the species generated by the O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> agents produced less methanol than the species generated using synthetic air and an inert gas, showing that with The species generated by O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> may have seen overoxidation of methane to CO and CO<sub>2</sub> or clusters of Cu oxocations inactive for the DMTM reaction have formed. The DRS-UV-Vis spectra showed the formation of oxocation species with all activating agents under study and also the species that were consumed during the reaction, being intermediates such as  $\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )peroxo dicobre and trans-1,2-peroxo dicobre species, [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>], [Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>x</sub>], Z<sub>2</sub>-Cu(II) and Z[Cu(II)O]. Synthetic air proved to be the most suitable activation agent, as it is the most sustainable and capable of forming species sufficiently active in the DMTM reaction.

**Keywords:** Methane; Methanol; Cu-ZSM-5 zeolites; Activation agents; Cu<sup>2+</sup> oxocations, DRS-UV-Vis *in situ*.

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CH<sub>3</sub>OH: Metanol

Cu-Z: Zeólita ZSM-5 contendo cobre

Cu-HZ: Zeólita calcinada trocada com cobre

CPqMAE: Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia

DEMa: Departamento de Engenharia de Materiais

DRS-UV-Vis: Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível aplicada *in situ*

DMTM: *Direct methane to methanol*

DRX: Difractometria de raios X

DP: Diâmetro de poros

EtOH: Etanol

FTIR: Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão aplicada com adsorção de piridina

FRX: Fluorescência de raios X por energia dispersiva

HZ: Zeólita ZSM-5 Calcinada

IZA: Associação Internacional de Zeólitas

LACAP: Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada

LabIn: Laboratório de Instrumentação

LCE: Laboratório de Caracterização Estrutural

LMCT: Zona de transferência de carga do ligante para o metal

MeOH: Metanol

MFI: Zeólita com estrutura MFI

MMO: Metano Monooxigenase

sMMO: Metano Monooxigenase Solúvel

pMMO: Metano Monooxigenase Particulada

MOR: Zeólita com estrutura Mordenita

MTM: *Methane to methanol*

NH<sub>3</sub>-DTP: Dessorção com NH<sub>3</sub> à temperatura programada

NH<sub>4</sub>-Z: Zeólita ZSM-5 contendo amônio

S<sub>ext</sub>: Área externa específica

Si/Al: Razão Si/Al

SSU: Subunidade Secundária de Construção

TCD: Detector de condutividade térmica

USC: Unidade secundária de construção

Vmp: Volume de microporos

ZSM-5: Zeolite Socony Mobil 5



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades do metano .....	6
Tabela 2.2: Composição do biogás, gás natural e <i>syngas</i> .....	8
Tabela 2.3: Propriedades do metanol .....	10
Tabela 2.4: Métodos de produção do gás de síntese e suas reações .....	12
Tabela 2.5: Classificação dos microporos de zeólitas em relação ao tamanho .....	14
Tabela 2.6: Classificação dos poros de zeólitas hierárquicas em relação ao seu tamanho .....	14
Tabela 2.7: Catalisadores estudados na reação de MTM com suas respectivas produções e agentes de ativação utilizados.....	23
Tabela 2.8: Complexos de oxo-cátions de Cu e seus respectivos números de onda.	30
Tabela 4.1: Amostras e suas metodologias de troca iônica .....	35
Tabela 4.2: Condições operacionais de análise.....	43
Tabela 5.1: Consumo de H <sub>2</sub> das amostras de Cu-ZSM-5 .....	48
Tabela 5.2: Parâmetros texturais das amostras HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)_2x24.....	50
Tabela 5.3: Dessorção de NH <sub>3</sub> das amostras HZ(11,5) e HZ(15) .....	51
Tabela 5.4: Concentração de sítios ácidos das amostras NH <sub>4</sub> -Z(11,5) e Cu-Z(11,5)_2x24.....	52
Tabela 5.5: Produção de metanol da zeólita Cu-Z(11,5)_2x24 .....	54
Tabela 5.6: Espécies envolvidas na etapa ativação.....	61
Tabela 5.7: Espécies envolvidas na etapa reação .....	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação da estrutura química do metano .....	6
Figura 2.2: Consumo de gás natural por setores .....	7
Figura 2.3: Consumo de gás natural no mundo .....	7
Figura 2.4: Representação da estrutura química do metanol.....	9
Figura 2.5: Participação do consumo de metanol em 2018 .....	9
Figura 2.6: Rotas de reação com metano .....	11
Figura 2.7: Tetraedro T de Al ou Si .....	15
Figura 2.8: Diferentes formas de SBU's .....	15
Figura 2.9: Exemplos de poliedros .....	16
Figura 2.10: Estrutura das zeólitas e seus canais .....	16
Figura 2.11: Canais de zeólitas e seus tamanhos.....	17
Figura 2.12: Exemplos de subunidades estruturais.....	18
Figura 2.13: a) Seletividade de reagentes; b) seletividade de produtos; c) seletividade de estado de transição .....	18
Figura 2.14: Sítio ácido de Lewis (a) e sítio ácido de Brønsted (b) .....	19
Figura 2.15: Estrutura da zeólita ZSM-5.....	20
Figura 2.16: Anéis da zeólita ZSM-5 .....	21
Figura 2.17: Unidades da estrutura da zeólita ZSM-5 .....	21
Figura 2.18: Etapas da reação MTM .....	22
Figura 2.19: Influência da produção de metanol ao variar os agentes de ativação...25	25
Figura 2.20: Linha do tempo com as espécies importantes na reação MTM .....	26
Figura 2.21: Espécies oxo-cátions envolvidas durante a reação MTM .....	26
Figura 2.22: Espectro de absorção da zeólitas Cu-ZSM-5 pré-reduzida.....	27
Figura 2.23: Formação da espécie $[Cu_2O]_{2+}$ a partir da espécie $[Cu_2(O_2)]^{2+}$ .....	28
Figura 2.24: Espécies polinucleares de cobre.....	29
Figura 2.25: Espécie <i>mono(hydroxy)dicopper</i> (a) e espécie <i>bis(dihydroxy)dicopper</i> (b) .....	29
Figura 4.1: Etapas do processo de troca iônica .....	34
Figura 4.2: Unidade de avaliação catalítica.....	41
Figura 4.3: Etapas da avaliação catalítica .....	42
Figura 4.4: Curva analítica de concentração do metanol .....	43

Figura 5.1: Difrátogramas de raios X das amostras HZSM-5 de razão Si/Al = 11,5 e 15 .....	<b>45</b>
Figura 5.2: Difrátograma das amostras Cu-ZSM-5.....	<b>46</b>
Figura 5.3: Perfis de H <sub>2</sub> -RTP das amostras Cu-ZSM-5.....	<b>47</b>
Figura 5.4: Isotermas de fisissorção de nitrogênio das amostras HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)_2x24.....	<b>49</b>
Figura 5.5: NH <sub>3</sub> -DTP das amostras HZ(11,5) e HZ(15).....	<b>50</b>
Figura 5.6: Espectros de FTIR das amostras HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)_2x24.....	<b>52</b>
Figura 5.7: Produção de metanol da amostra Cu-Z(11,5)_2x24 ativada com ar sintético, He, CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .....	<b>53</b>
Figura 5.8: Espectros de DRS-UV-Vis in situ da amostra Cu-Z(11,5)_2x24 em 0 min e 60 min de ativação com O <sub>2</sub> (a), CO <sub>2</sub> (b), Ar (c) e ar sintético (d) a 450 °C.....	<b>55</b>
Figura 5.9: Espectros DRS-UV-Vis in situ da amostra Cu-Z(11,5)_2x24 ao final da ativação com O <sub>2</sub> (a), CO <sub>2</sub> (b), Ar (c) e ar sintético (d) e final da reação com CH <sub>4</sub> a 200 °C .....	<b>56</b>
Figura 5.10: Clivagem homolítica (A) e heterolítica (B) do metano .....	<b>57</b>
Figura 5.11: Espectro de DRS-UV-Vis in situ obtidos da diferença entre os espectros coletados no início e ao final da ativação a 450 °C com os agentes O <sub>2</sub> (a), CO <sub>2</sub> (b), Ar (c) e ar sintético (d) da zeólita Cu-Z(11,5)_2x24 .....	<b>59</b>
Figura 5.12: Espectro de DRS-UV-Vis in situ obtidos da diferença entre os espectros coletados no final da ativação com os agentes O <sub>2</sub> (a) e ar sintético (b) e ao final da reação com metano a 200 °C da zeólita Cu-Z(11,5)_2x24.....	<b>61</b>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>3</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. Metano</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2. Metanol</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3. Processos de valorização do metano</b> .....	<b>10</b>
2.3.1. Oxidação indireta do metano .....	12
2.3.2. Oxidação direta de metano a metanol .....	12
<b>2.4. Zeólitas</b> .....	<b>13</b>
2.4.1. Propriedade da troca iônica .....	19
2.4.2. Zeólita ZSM-5 .....	20
<b>2.5. Processo de conversão de metano a metanol</b> .....	<b>21</b>
<b>2.6. Agentes de ativação</b> .....	<b>24</b>
<b>2.7. Espécies ativas</b> .....	<b>25</b>
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>32</b>
3.1. Objetivo geral.....	32
3.2. Objetivos específicos.....	32
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
<b>4.1. Materiais</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2. Obtenção das zeólitas trocadas com Cu<sup>2+</sup></b> .....	<b>33</b>
<b>4.3. Caracterização</b> .....	<b>35</b>
4.3.1. Difratomia de raios X (DRX) .....	36
4.3.2. Redução com hidrogênio à temperatura programada (H <sub>2</sub> -RTP).....	36
4.3.3. Fisissorção de nitrogênio .....	37
4.3.4. Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX).....	38
4.3.5. Dessorção de amônia à temperatura programada (NH <sub>3</sub> -DTP) .....	38
4.3.6. Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão aplicada com adsorção de piridina <i>in situ</i> .....	39
4.3.7. Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível aplicada <i>in situ</i> (DRS-UV-Vis).....	40
<b>4.4. Avaliação catalítica</b> .....	<b>40</b>
<b>4.5. Quantificação do metanol produzido</b> .....	<b>42</b>

<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>45</b>
<b>5.1. Zeólita ZSM-5</b> .....	<b>45</b>
5.1.1. Difractometria de raios X das zeólitas precursoras .....	45
<b>5.2. Zeólitas Cu-ZSM-5</b> .....	<b>46</b>
5.2.1. Difractometria de raios X das zeólitas trocadas com cobre.....	46
5.2.2. Redução com hidrogênio à temperatura programada .....	47
5.2.3. Fisissorção de nitrogênio.....	49
5.2.4. Dessorção com NH <sub>3</sub> à temperatura programada .....	50
5.2.5. Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão aplicada com adsorção de piridina <i>in situ</i> .....	51
5.2.6. Avaliação catalítica .....	53
5.2.7. Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível aplicada <i>in situ</i> .....	54
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>65</b>
<b>7. RECOMENDAÇÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS</b> .....	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>68</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A terra é constituída de uma massa de ar composta por 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio, 1% argônio e 0,03% de dióxido de carbono. O equilíbrio térmico do planeta depende da quantidade e composição da massa de ar, pois ela impede perda do calor recebido através da radiação solar sobre a terra para o espaço em sua volta (SOUSA, 2022). Essa dinâmica regula a temperatura terrestre com o auxílio dos gases atmosféricos em um fenômeno denominado de efeito estufa (PEZZI, 2007).

Logo, o efeito estufa torna o planeta habitável, sempre situando a temperatura em faixas próximas a 30 °C. No entanto, quando a concentração desses gases na atmosfera se altera, ocorre o desequilíbrio da temperatura para valores maiores ou menores. Os gases mais influentes no processo de agravamento do efeito estufa são: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), ozônio (O<sub>3</sub>) e vapor d'água (H<sub>2</sub>O). Dessa lista, destaca-se a ação do CO<sub>2</sub> e do CH<sub>4</sub>, o primeiro é emitido em quantidades exorbitantes anualmente – em 2022 foram emitidos 36,8 bilhões – e o segundo é 21 vezes mais agressivo que o gás carbônico na intensificação do aquecimento global (AFP, 2023; PROCLIMA, 2022; PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇAS CLIMÁTICAS, 2006).

De acordo com a ANP (2021), o metano está presente nos gases gerados pela degradação da matéria orgânica, denominado como biogás e, também, no gás natural, o qual é composto por hidrocarbonetos gasosos e contaminantes, sendo eles: metano, etano, propano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. O metano, por se tratar de um gás altamente poluente, torna-se necessário remediar seus impactos por meio da redução de sua emissão à atmosfera ou a sua valorização utilizando-o em outros processos. No entanto, converter o metano ainda é um grande desafio por se tratar de um hidrocarboneto muito estável com alta energia de ligação C-H (104 kJ.mol<sup>-1</sup>), com os produtos da sua oxidação parcial sendo mais reativos (WOERTINK *et al.*, 2009).

A rota comercial atual para a obtenção do metanol, a partir do metano, se dá de forma indireta. Primeiramente ocorre o processo de produção do gás síntese (*syngas*, mistura de CO + H<sub>2</sub>), o qual em processo posterior é convertido a metanol. No entanto, esses processos exigem elevados valores de temperatura e pressão (NAPOLITANO, 2005). O metanol é um álcool utilizado na indústria como solvente e como matéria prima na produção de diversos intermediários e produtos.

Nesse contexto, realizar a conversão do metano em metanol de forma direta tem sido um desafio para a comunidade científica. Essa reação é termodinamicamente possível e pode ser realizada em temperaturas brandas quando comparada ao método tradicional da sua reforma catalítica. Conforme dados da literatura, a problemática de converter o metano em produtos de maior valor agregado, como o metanol, pode ser avaliada tecnologicamente utilizando zeólitas com cátions de cobre oxidados (oxocátions), que permitem a conversão direta de metano em metanol, portanto sem a necessidade da etapa intermediária de produção do gás de síntese (TOMKINS *et al.*, 2016).

Como conhecido, zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, compostos por átomos de Si e Al coordenados tetraedricamente com átomos de oxigênio. Por estar realizando quatro ligações, o Al presente na estrutura cristalina gera uma carga negativa que deve ser compensada com cátions a fim de se neutralizar essa carga. Essa propriedade fornece a possibilidade de adicionar cátions metálicos variados de acordo com as propriedades requeridas pelo processo catalítico a ser aplicado. Esse fenômeno é denominado de troca iônica e é um dos fatores que garante a versatilidade da zeólita em vários processos de conversão.

A conversão de metano em metanol (MTM) sobre zeólitas trocadas com oxocátions de cobre (II), ocorre em três etapas: (I) ativação do catalisador com agentes de ativação para formação do oxo-cátions ativos na reação; (II) reação de conversão do metano em metanol; (III) extração do metanol utilizando um solvente. Os agentes de ativação são cruciais para o processo de ativação das espécies ativas que realizam a reação. São exemplos de gases de ativação: ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, He (SUSHKEVICH *et al.*, 2021).

Os debates atuais acerca do aumento da eficiência das zeólitas nas reações de MTM com sítios ativos de cobre(II) catiônico e oxidado estão relacionados com: tipo e propriedades texturais da zeólita, quantidade de cobre(II) trocado (acessíveis e não acessíveis), agente de ativação, natureza das espécies ativas geradas (oxocátions, [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>]) responsáveis pela conversão e condições operacionais utilizadas na ativação e reação do metano a metanol. Quanto ao tópico das espécies ativas, inicialmente a conversão de metano em metanol em zeólitas ZSM-5 e mordenita era associada a espécie bis(μ-oxo) dicobre, no entanto, com o trabalho de Woertink *et al.* (2009), concluiu-se que o oxo-cátion mono(μ-oxo) dicobre tinha maior eficiência.

Posteriormente, outras espécies como os trímeros, espécies polinucleares e hidróxido de cobre vêm sendo indicadas como ativas na reação MTM (NEWTON *et al.*, 2020).

Ao se empregar o metano para produzir metanol sob condições operacionais mais brandas, reduz-se a energia necessária gerando valor agregado ao CH<sub>4</sub> e, ao mesmo tempo, mitigando os problemas atrelados à sua contribuição no agravamento do efeito estufa. Como mencionado, os agentes de ativação influenciam na geração e natureza dos oxo-cátions [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>], os que terão um papel crucial na seletividade e conversão direta do metano em metanol evitando que ele se oxide consecutivamente em CO e CO<sub>2</sub> (WANG *et al.*, 2019). Nesse contexto, é essencial estudar o impacto desses agentes de ativação na geração de oxo-cátions, a fim de alcançar nível de atividade que possa competir em termos de rendimento e seletividade com o método tradicional de sua reforma catalítica, temática a qual é abordada nesta dissertação.

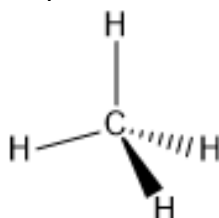


## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Metano

O metano (Figura 2.1) é o hidrocarboneto mais estável devido à proximidade entre o átomo de carbono e o de hidrogênio. Algumas das suas propriedades se apresentam na Tabela 2.1. Conforme é observado na Figura 2.2, o CH<sub>4</sub> é um gás muito versátil, podendo ser utilizado como combustível para geração de energia em termelétricas, aquecimento residencial ou nas indústrias para produção de amônia, etanol e cloreto de metila, por exemplo. Além disso, pode ser reutilizado quando produzido em excesso nas plataformas de extração de petróleo para o aumento de pressão nos poços, queima, geração de energia ou ser emitido diretamente na atmosfera como nos casos de aterros sanitários durante o processo de degradação da matéria orgânica e criação de gado, o que é bastante prejudicial para o meio ambiente (VILAR, 2017).

**Figura 2.1:** Representação da estrutura química do metano



Fonte: Autor, 2022.

**Tabela 2.1:** Propriedades do metano.

Propriedade	Valor
Densidade (kg.cm <sup>-3</sup> )	0,717
Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	16,04
Ponto de ebulição (°C)	- 161,6
Ponto de fusão (°C)	- 182,5
Temperatura crítica (°C)	- 82,1
Pressão crítica (kPa)	4640

Fonte: Gama Gases, 2022.

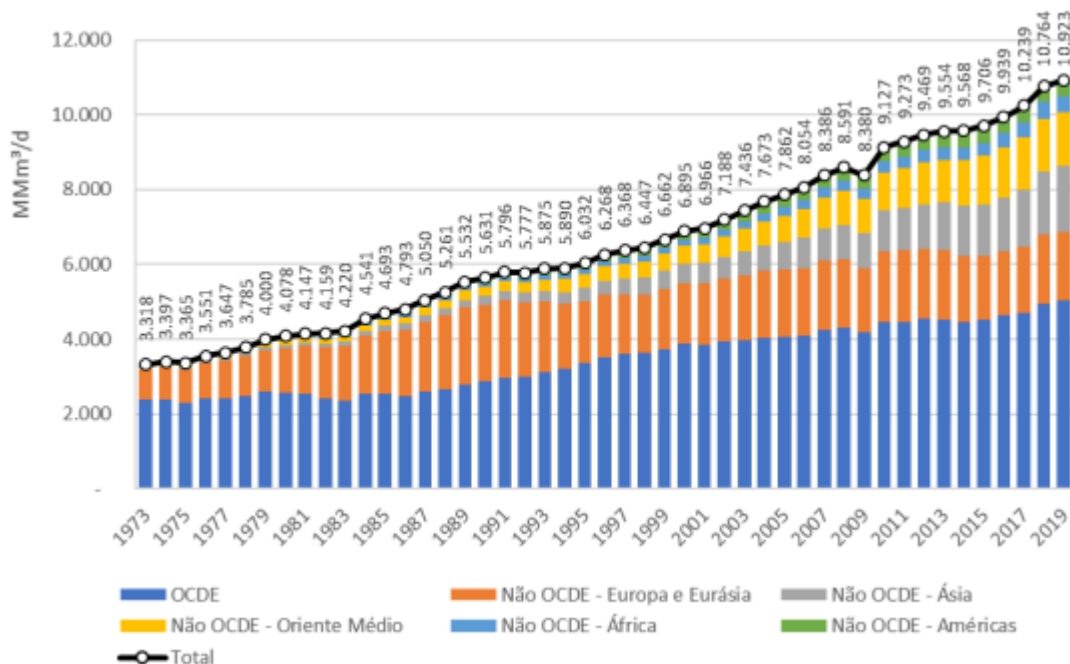
**Figura 2.2:** Consumo de gás natural por setores.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2020.

A crescente geração e eliminação de metano na atmosfera não deve ser vista apenas como um problema urgente a ser resolvido, visto que esse gás é 21 vezes mais poluidor que o CO<sub>2</sub> segundo o IPCC (2006), mas também como uma oportunidade de agregar valor ao CH<sub>4</sub> ao utilizá-lo em processos industriais. Até 2019, a sua demanda aumentou como componente do gás natural, como pode ser observado na Figura 2.3.

**Figura 2.3:** Consumo de gás natural no mundo.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2020.

Além do metano presente no gás natural, é possível encontrá-lo, também, no biogás em quantidades inferiores. O biogás é uma mistura de gases gerados pela degradação de resíduos orgânicos como esterco de animais, resíduos agrícolas e alimentares por ação de microrganismos em meio anaeróbico. Quando purificado, retira-se contaminantes como sulfeto de hidrogênio, siloxanos, gás carbônico e umidade, dando origem ao denominado biometano. O biogás é uma fonte de energia renovável, limpa, com o biometano tendo propriedades semelhantes às do metano proveniente do gás natural (COELHO, 2018). A composição do biogás, gás natural e gás de síntese podem ser encontradas na Tabela 2.2, no entanto, vale ressaltar que a composição pode variar dependendo da origem do gás.

**Tabela 2.2:** Composição do biogás, gás natural e *syngas*.

Compostos	Unidade	Concentração		
		Biogás	Gás natural	Syngas
Metano	Vol %	55-70	91	0-15
Etano	Vol %	0	5,1	0
Propano	Vol %	0	1,8	0
Butano	Vol %	0	0,9	0
Pentano	Vol %	0	0,3	0
Dióxido de carbono	Vol %	25-40	0,61	25-35
Hidrogênio	Vol %	0	0	20-40
Sulfeto de hidrogênio	ppm	0,5-1	<0,001	0
Nitrogênio	Vol %	<0,001	0,32	2-5
Amônia	ppm	<0,01	<0,001	<0,001
Monóxido de carbono	ppm	<0,01	0	35-40

Fonte: Monnet, 2003; Perlingeiro, 2014.

Sendo assim, nota-se que converter o metano em produtos de alto valor pode ser um meio para mitigar os impactos do efeito estufa e gerar interesse por parte da indústria. Um dos meios de empregar o CH<sub>4</sub> é na oxidação direta do metano para produzir o metanol, um composto químico utilizado como solvente industrial, matéria prima para produção de biodiesel e outros componentes industriais.

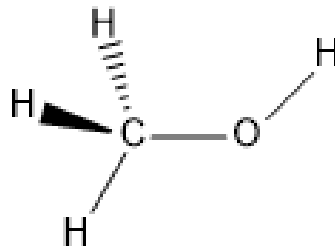
No entanto, o processo de conversão direta de metano em metanol ainda é um desafio, pois não consegue competir, em termos de conversão e seletividade, com o

processo envolvendo sua reforma catalítica. Ademais, como já comentado, a ligação C-H é muito forte, fazendo com que a reação necessite de catalisadores eficientes para ocorrer sua quebra. Vale ressaltar que o metanol formado é mais reativo que o próprio metano, podendo sofrer oxidações consecutivas e formar formiato, monóxido e dióxido de carbono, no processo denominado no inglês de overoxidation que diminui a seletividade para o metanol (NEWTON *et al.*, 2020).

## 2.2 Metanol

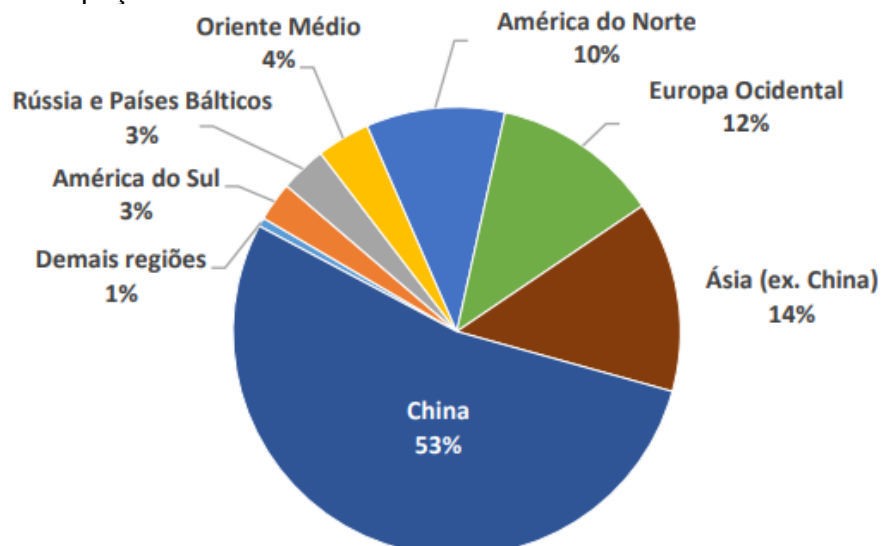
O metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , Figura 2.4) é um composto líquido em temperatura ambiente, volátil, incolor e com odor alcoólico suave. De acordo com Camargo (2007), desde sua descoberta quando o composto era destilado a partir da madeira, o metanol teve um aumento expressivo de consumo como pode ser visualizado por meio da Figura 2.5.

**Figura 2.4:** Representação da estrutura química do metanol



Fonte: Autor, 2022.

**Figura 2.5:** Participação do consumo de metanol em 2018.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2019.

Devido às propriedades atreladas à sua estrutura, o metanol é polar e reativo, por conta do grupo hidroxila e, por isso, é um produto muito utilizado nas indústrias como solvente inorgânico, na produção formaldeído e metil terc-butil éter (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2023). Observa-se algumas propriedades do metanol na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3:** Propriedades do metanol.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Densidade (kg.cm <sup>-3</sup> )	792
Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	32,04
Ponto de ebulição (°C)	78,3
Ponto de fusão (°C)	64,70
Temperatura crítica (°C)	243,1
Pressão crítica (kPa)	8096

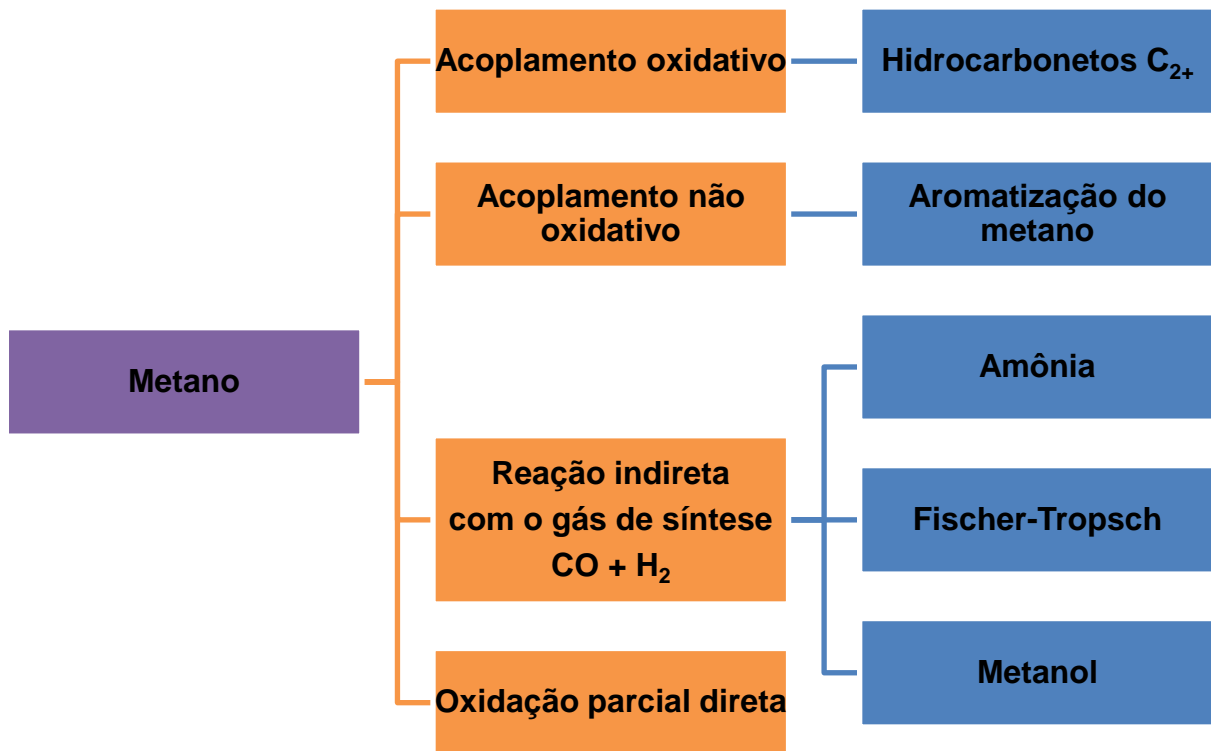
Fonte: Pereira, Andrade 1998; Camargo, 2007.

Devido à crescente demanda global, o metanol tem sido objeto de muitos estudos para o desenvolvimento de métodos de produção a partir da oxidação direta do metano, com o objetivo de reduzir os impactos ambientais do efeito estufa, tempo e custo de produção.

### 2.3 Processos de valorização do metano

A Figura 2.6 mostra rotas onde o metano pode ser valorizado, sendo elas: acoplamento oxidativo para hidrocarbonetos com mais de dois carbonos; acoplamento não oxidativo, que é responsável pela aromatização do metano; rota indireta, que utiliza o gás de síntese; ou, por fim, utilizado para produzir metanol em uma reação direta. No processo indireto denominado de reforma catalítica do metano, o qual converte 85 – 97% do reagente, há a etapa intermediária de obtenção do gás de síntese (H<sub>2</sub>/CO) para produzir metanol, amônia, hidrocarbonetos, produção de combustíveis líquidos etc (BLANKS; WITTRIG; PETERSON, 1990). Nesse processo, a seletividade para o produto desejado é influenciada pelas condições adotadas no processo, como temperatura, catalisador e pressão, razão estequiométrica do *syngas* (MARTINELLI, 2011).

**Figura 2.6:** Rotas de reação com metano.



Fonte: Adaptado de Suarez *et al.*, 2016.

Na via indireta denominada de reforma catalítica, há 4 meios de obter o gás de síntese para a formação do metanol a partir do metano, são eles: reforma a vapor, onde o metano reage com vapor; reforma a seco, onde o  $\text{CH}_4$  reage com dióxido de carbono; e reforma autotérmica, em que ocorre ao mesmo tempo uma reação de oxidação direta e reforma a vapor.

Porém, essas reações exigem grande quantidade de energia para serem executadas (empregam-se temperaturas entre 700 e 1000 °C e pressões entre 15 e 30 bar), sendo assim, a solução encontrada para realizar esse processo foi operá-lo em larga escala, o que tornou esse processo lucrativo (NAPOLITANO, 2005). Mesmo em larga escala, os custos para manter a operação e a pegada de carbono são altos.

Por esses fatores, a rota direta de oxidação do MTM é considerada uma excelente alternativa frente às outras rotas, pois é possível utilizar condições reacionais mais brandas sem necessidade da etapa intermediária de produção do gás de síntese empregada na reforma catalítica, logo, menores quantidades de energia são exigidas e busca-se uma maior eficiência e seletividade para o metanol (PASSINI *et al.*, 2022).

### 2.3.1 Oxidação indireta do metano

Os métodos de produção do gás de síntese e suas respectivas reações podem ser encontradas na Tabela 2.4. Para esse processo, emprega-se catalisadores de níquel suportados em alumina (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (PICININI, 2019).

**Tabela 2.4:** Métodos de produção do gás de síntese e suas reações.

Método	Reação	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
<b>Reforma a vapor</b>	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$	+ 206
<b>Reforma a seco</b>	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$	+ 247
<b>Oxidação parcial</b>	$\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$	- 36
	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$	+ 206
<b>Reforma autotérmica</b>	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	- 40
	$\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 520

Fonte: Napolitano, 2005.

Depois de se produzir o hidrogênio e o monóxido de carbono, ocorre a reação de síntese formando o metanol (Equação 2.1). Nessa etapa, utilizam-se temperaturas mais brandas (240-260 °C), pressões mais altas (50-100 bar) e catalisadores contendo óxido de zinco e de cobre suportado em alumina (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (OLAH, 2005).



### 2.3.2 Oxidação direta de metano a metanol

Rotas diretas de conversão de metano a metanol são termodinamicamente possíveis e reduzem os custos de operação, pois requerem menos etapas e menores quantidades de energia para acontecer. Na Equação 2.2 é apresentada a equação com a rota direta de conversão de metano a metanol.



A reação de oxidação requer uma grande quantidade de energia para acontecer espontaneamente por conta da alta estabilidade da molécula. Como discutido anteriormente, a molécula do CH<sub>4</sub> é um hidrocarboneto muito estável em função da energia de ligação entre os átomos de hidrogênio e carbono (-104 kcal.mol<sup>-1</sup>). Com esses fatores em questão, o desafio de tornar essa reação economicamente viável ainda é grande, mas que pode ser enfrentado com catalisadores, os quais podem reduzir a energia de ativação da reação. O emprego de catalisadores vai reduzir etapas intermediárias para produzir metanol, tornando essa reação viável industrialmente e, com isso, conseguirá competir com os métodos tradicionais de reforma catalítica que operam sob altas demandas de energia e com etapas intermediárias (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019). Para o enfrentamento dos desafios que permeiam a reação direta de MTM existem as zeólitas trocadas com metais como catalisadores.

## 2.4 Zeólitas

As zeólitas são cristais com microporos uniformes compostos por aluminossilicatos, isto é, são compostos pelos elementos químicos silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O) em uma rede cristalina. De acordo com Pastore (2002), eles podem ser encontrados em quantidades pequenas em reservas naturais formados a partir da ação da água sob o magma em uma reação lenta onde ocorre a dissolução das rochas matrizes em soluções alcalinas ou salinas (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

As zeólitas foram descritas inicialmente em 1756 pelo Barão Axel Fredrick Crönsted quando descobriu a primeira zeólita denominada de estibilita e a nomeou de “pedra que ferve” a partir das palavras “*zeo*” e “*lithos*”, que significa ferver e pedra respectivamente, pois quando o minério era aquecido começava a expelir vapor d’água. As zeólitas podem ser classificadas como naturais ou sintéticas conforme a sua origem e são comumente utilizadas como peneiras moleculares para tratamento de efluentes e gases, no entanto, sua versatilidade é evidente tanto no campo industrial quanto no nosso cotidiano. Sua aplicação é essencial na indústria petroquímica em processos de craqueamento catalítico que transformam hidrocarbonetos pesados em leves, como querosene, gasolina e outros compostos.



As zeólitas são sólidos cristalinos homogêneos com microporos de dimensão menor que 2 nm que podem ser classificados em pequenos, médios, grandes e supergrandes conforme especificações visualizadas na Tabela 2.5. Esse material é composto por unidades primárias de construção em formato de tetraedros de silício e alumínio que se ligam através de átomos de oxigênio (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

**Tabela 2.5:** Classificação dos microporos de zeólitas em relação ao tamanho.

Largura do poro (nm)	Classificação
<0,4	Pequenos
0,4 – 0,6	Médios
0,6 – 0,8	Grandes
0,8 > 2,0	Supergrandes

Fonte: Scherer, 2009.

Por se tratar de um material microporoso, as zeólitas são empregadas em reações com reagentes abaixo de 2 nm. No entanto, é possível realizar alterações no material para que ele consiga ser empregado em processos com moléculas maiores que 2 nm. A modificação pode ser realizada por procedimentos como desaluminização e/ou dessilicalização, o primeiro é caracterizado por retirar Al da estrutura com soluções ácidas e o segundo retira Si da estrutura com soluções básicas. A alteração danifica a rede cristalina da zeólita gerando mesoporos ou até mesmo macroporos, dependendo das condições empregadas para realizar a alteração (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). A Tabela 2.6 apresenta as classificações do poro com base na sua largura.

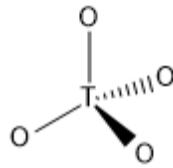
**Tabela 2.6:** Classificação dos poros de zeólitas hierárquicas em relação ao seu tamanho.

Largura do poro (nm)	Classificação
Diâmetro < 2	Microporo
2 < Diâmetro < 50	Mesoporo
50 < Diâmetro < 7500	Macroporo
7500 < Diâmetro	Megaporos

Fonte: Bekkum; Flanigen; Jansen, 1991; Thommes *et al.*, 2015.

Os poros surgem pelos espaços entre as unidades de construção formadas por tetraedros de Al e Si na estrutura da zeólitas (átomos T na Figura 2.7). Com isso, é possível nomear os poros através da quantidade de átomos T no anel que delimita a entrada ao poro. Uma zeólita com oito, dez ou doze átomos T delimitando o anel é classificada como de poro pequeno, médio ou grande, respectivamente.

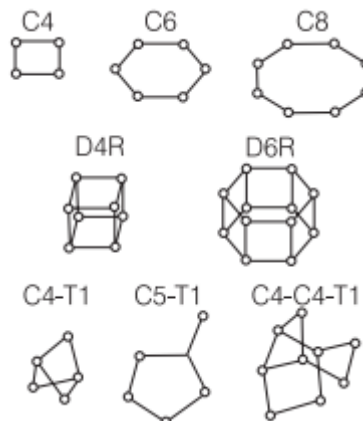
**Figura 2.7:** Tetraedro T de Al ou Si.



Fonte: Autor, 2023.

Além de classificar as zeólitas por meio da sua porosidade, também é possível descrevê-las e nomeá-las com base nas unidades secundárias de construção. A maneira como os tetraedros de silício e alumínio se organizam define a forma das unidades secundárias de construção (SBU). Na Figura 2.8, é possível observar as diferentes formas de como esses tetraedros podem se organizar para formar a SBU, onde a estrutura é definida através de letras (C, D e T) e n é a quantidade, em que: “Cn” indica a quantidade de átomos T num ciclo, “Dn” indica a quantidade de ciclos de átomos T unidos, ou seja, a quantidade de anéis duplos na estrutura e, por fim, “Cn-Tn” aponta a quantidade de ciclos e tetraedros isolados, respectivamente.

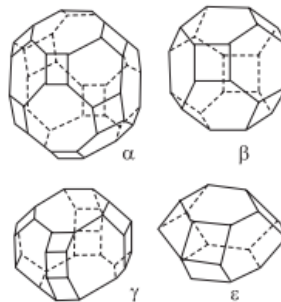
**Figura 2.8:** Diferentes formas de SBU's.



Fonte: Mascarenhas, Oliveira, Pastore, 2001.

As unidades secundárias de construção se organizam em forma de poliedros denominados de unidades de construção compostas, como visto na Figura 2.9. Tanto na Figura 2.8 quanto na Figura 2.9, os vértices encontrados nas estruturas possuem átomos de Si ou Al e a reta que os ligam, isto é, as arestas da estrutura, possuem um átomo de O em seu centro (IZA, 2022).

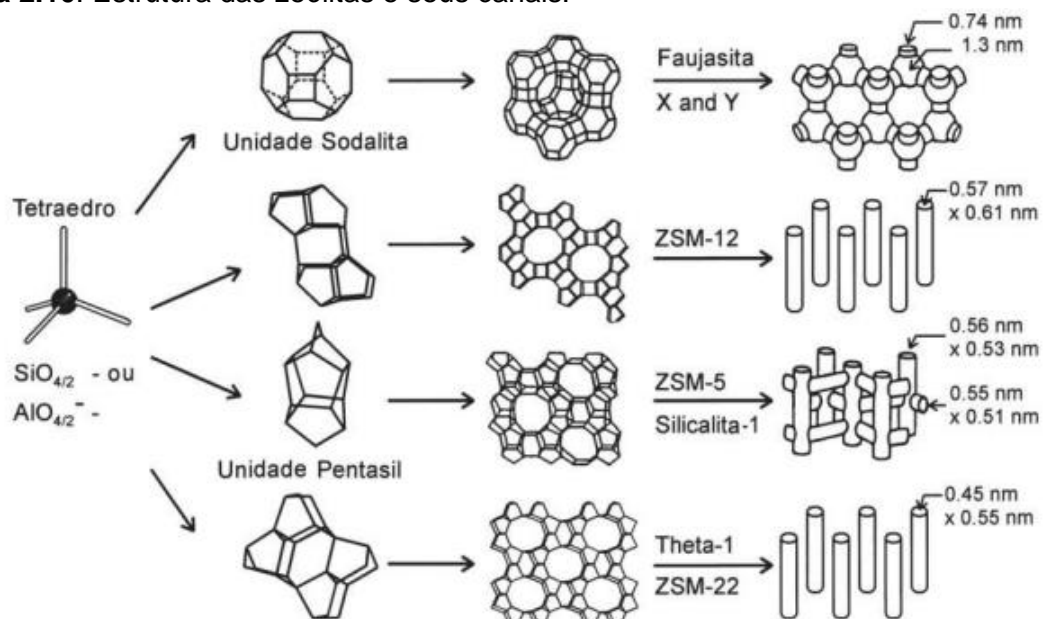
**Figura 2.9:** Exemplos de poliedros.



Fonte: Mascarenhas, Oliveira, Pastore, 2001.

Através do compartilhamento de 4 arestas, os tetraedros estabelecem ligações para criar as unidades de construção secundárias e formar estruturas mais complexas, como pode ser visto na Figura 2.10. Estas SBU's se organizam para formar as unidades de construção compostas (CBU), que por sua vez dão origem a estruturas variadas. Tais estruturas possuem canais com diâmetros bem definidos, que dependem da própria estrutura, e podem permitir a difusão de moléculas.

**Figura 2.10:** Estrutura das zeólitas e seus canais.



Fonte: Pozzo, 2018.

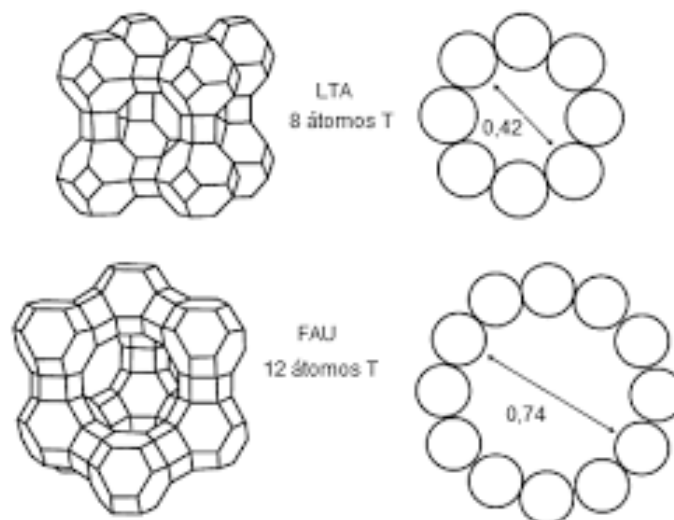
A composição da cela unitária de uma zeólita pode ser descrita por meio da genérica Equação 2.3.

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot m H_2O \quad (2.3)$$

Em que: M é o cátion de valência n; w o número de moléculas de água por célula unitária; o valor da razão y/x é a razão Si/Al; o somatório de x e y é o número total de tetraedros por célula unitária. De acordo com Darim (2015), a eficiência das zeólitas como catalisadores se dá em função dos fatores descritos abaixo:

- Estruturas que permitem a criação de espaços vazios que comportam os cátions de compensação;
- Canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares, o que dá origem a uma alta a área de superfície;
- Rede complexa de canais com dimensões uniformes proporciona uma seletividade para produtos desejados (a Figura 2.11 mostra as zeólitas LTA e FAU com seus respectivos canais e tamanho em nm).

**Figura 2.11:** Canais de zeólitas e seus tamanhos.

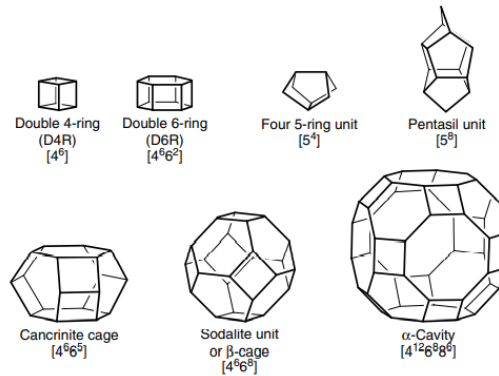


Fonte: Sousa, 2011.

Outras estruturas podem ser observadas na Figura 2.12, onde se encontram exemplos de como nomeia as CBU's através de algarismos numéricos com base na composição dos anéis e a quantidade de átomos T presente neles. Como exemplo, a

unidade sodalita é formada por um octaedro truncado com duas faces contendo seis anéis com 4 átomos T e oito são anéis com 6 átomos T, e por isso é designada como uma cela  $[4^66^8]$  (BEKKUM; FLANIGEN; JANSEN, 1991).

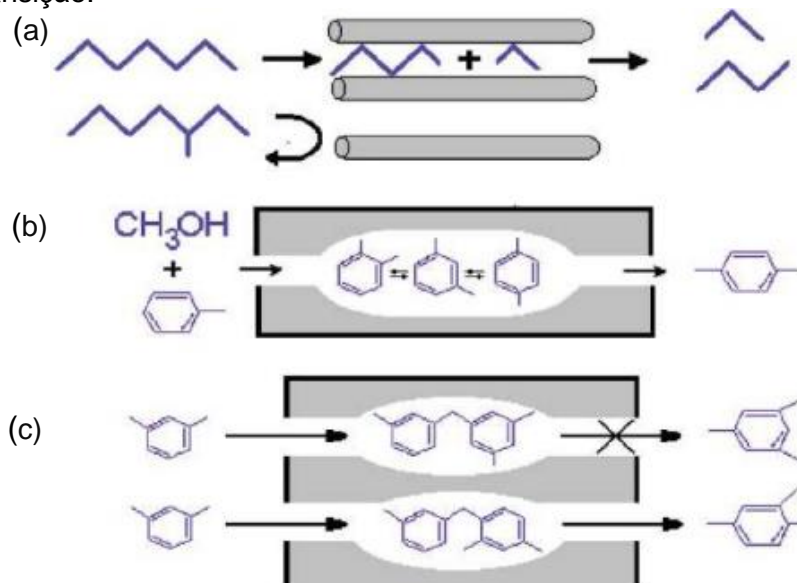
**Figura 2.12:** Exemplos de subunidades estruturais.



Fonte: Bekkum; Flanigen; Jansen, 1991.

Por conta da eficiência oriunda das reações que ocorrem em seus canais e superfície externa dos seus cristais, as zeólitas são comumente utilizadas em catálise heterogênea, como no craqueamento catalítico e separação de compostos devido às suas propriedades. Estas podem ser visualizadas na Figura 2.13, a qual mostra que as zeólitas possuem a propriedade de seletividade de forma, permitindo que o material tenha capacidade de fazer, por meio dos microporos zeolíticos, seleção de reagentes [Fig. 2.13 (a)], de produtos [Fig. 2.13 (b)] ou do estado de transição [Fig. 2.13 (c)].

**Figura 2.13:** a) Seletividade de reagentes; b) seletividade de produtos; c) seletividade ao estado de transição.



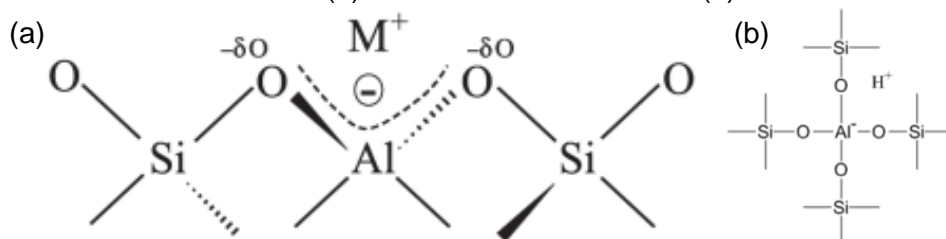
Fonte: adaptado de Darim, 2015.

### 2.4.1 Propriedade da troca iônica

Os tetraedros de átomos T possuem 4 ligações com os átomos O presentes na rede cristalina. Com isso, o átomo de Al presente na matriz da zeólita gera cargas negativas devido a sua capacidade de fazer apenas três ligações, ao contrário do Si que é capaz de realizar 4 ligações e, com isso, suas cargas ficam neutralizadas. Essa característica permite incorporar prótons e cátions inorgânicos que compensam as cargas negativas provenientes do  $\text{Al}^{3+}$ , tornando a estrutura estável eletrostaticamente. Esse processo é denominado de troca iônica e com isso é possível criar sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, o primeiro é gerado por uma região deficiente em  $e^-$  e o segundo é compensado por cátions  $\text{H}^+$ .

A compensação da carga negativa gerada pelo Al pode ser observada na Figura 2.14, onde o cátion genérico monovalente M (a) e o  $\text{H}^+$  (b) balanceiam a carga negativa da estrutura por meio de uma atração eletrostática. São exemplos de cátions empregados na compensação: hidrogênio, amônio, sódio, cobre, ferro, entre outros. Logo, quanto maior a quantidade de alumínio na estrutura, maior será a capacidade da zeólita de realizar a troca iônica (RIBEIRO; RODRIGUES, 2001). Neste estudo, os sítios de ácidos Lewis são formados pelos átomos de Cu, no entanto, vale ressaltar que os sítios ácidos de Brønsted também são importantes para estabilização dos íons metóxi e do metanol após a reação com  $\text{CH}_4$  (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2018).

**Figura 2.14:** Sítio ácido de Lewis (a) e sítio ácido de Brønsted (b).



Fonte: Scherer, 2009.

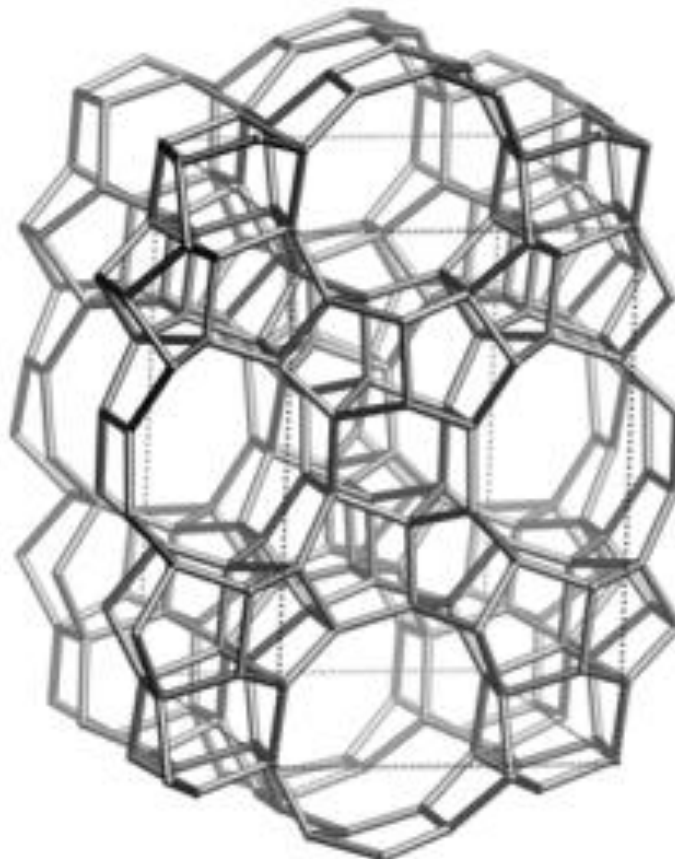
Alguns fatores podem interferir na troca iônica e na força dos sítios ácidos, como: concentração da solução eletrolítica externa; pH temperatura, dimensão dos canais, entre outros (SHINZATO, 2007). Para realizar a troca iônica, a zeólita deve entrar em contato com uma solução aquosa contendo o sal com o cátion que vai fazer a troca iônica por um determinado intervalo de tempo, temperatura e agitação

(BRAGA; MORGON, 2007). Porém, se o sal não se solubilizar facilmente ou a esfera de hidratação do cátion for maior que o poro da zeólita, a troca iônica pode ser realizada no estado sólido onde é adicionado o sal diretamente em contato com o material, mistura-se e, em seguida, aquece-se o material (WEITKAMP, 2000).

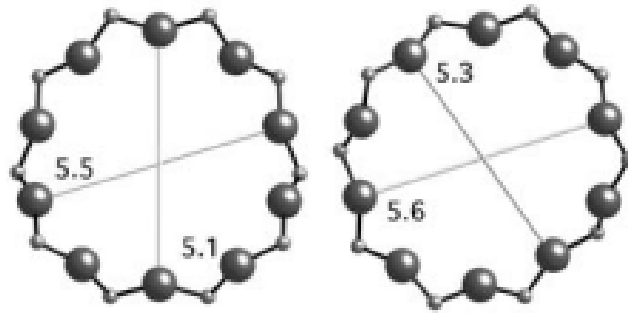
#### 2.4.2 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil 5*, Figura 2.15) possui uma cela composta por  $\text{Na}_n \text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ,  $n < 27$ , tem razão Si/Al igual ou superior a 10 e anéis de tamanho médio constituídos por 10 membros e dimensões de 0,55 x 0,51 nm e de 0,56 x 0,53 Å (Figura 2.16) (IZA, 2022). A zeólita ZSM-5, segundo a IZA (2022), possui estrutura MFI (*Mobil Five*), é dotada de estabilidade hidrotérmica, alta acidez quando compensadas por prótons e elevada área superficial, possui seletividade quanto a forma do reagente e é empregada em processos de craqueamento, isomerização e alquilação, entre outros (CATUZO, 2020).

**Figura 2.15:** Estrutura da zeólita ZSM-5.



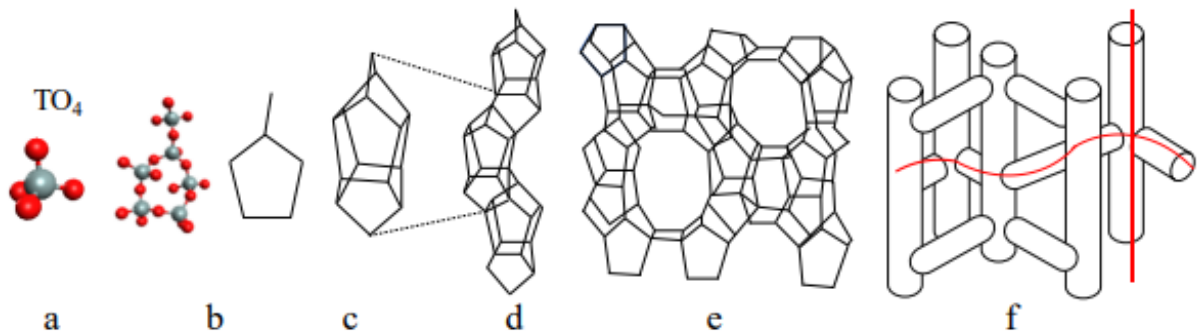
**Figura 2.16:** Anéis da zeólita ZSM-5.



Fonte: Internacional Zeolite Association, 2022.

Como visto na Figura 2.17, a estrutura da ZSM-5 é constituída por 6 unidades tetraédricas que formam a unidade secundária C5-T1 (Figura 2.17b). A unidade secundária se combina para criar a CBU denominada pentasil (Figura 2.17c). As unidades pentasil se organizam em uma cadeia longa (Figura 2.17d) que juntas formam a estrutura MFI da zeólita ZSM-5. Por fim, na Figura 2.17f há os canais tridimensionais característicos da estrutura da ZSM-5, que facilitam a difusão das moléculas envolvidas no meio catalítico (IZA, 2022).

**Figura 2.17:** Unidades da estrutura da zeólita ZSM-5.



Fonte: Catuzo, 2020.

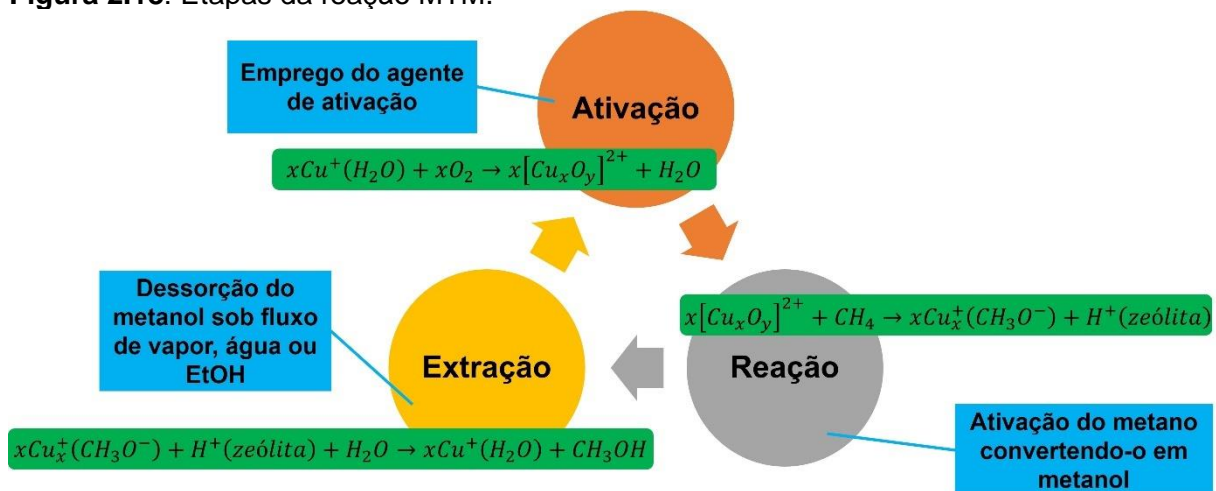
## 2.5 Processo de conversão de metano a metanol

Como já descrito, o processo de conversão de MTM se inicia com a etapa de ativação do catalisador. Essa etapa tem como objetivo formar as espécies ativas responsáveis pela conversão, isto é, transformar o cobre, que está compensando a carga negativa do Al, em oxo-cátion. Em seguida, ocorre a etapa reacional, onde o metano passa por meio dos canais do catalisador e, com o decorrer do tempo, forma-se metanol ou íons metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) (SUSHKEVICH; van BOKHOVEN, 2018).



Por fim, ocorre a fase de extração dos produtos, nesse momento o catalisador é colocado sob efeito de agitação em um solvente como água ou etanol, em um método denominado de offline, ou vapor de água em um procedimento chamado de online. Nesse contexto, o processo se inicia com o cobre, que está compensando a carga do Al no estado +2, será em seguida oxidado ao formar a espécie ativa. Durante a reação, o cátion parte do estado  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^{1+}$ , e, no processo de extração, voltará a compensar a carga negativa do alumínio, sua carga será  $2+$  novamente e estará disponível para ser novamente ativado e reagir com o metano. Todo esse passo a passo é denominado no inglês de “*step-wise*”, ou seja, um processo reacional realizado em etapas. Além do processo em etapas, é possível realizar a reação MTM de forma contínua quando ocorre a reação do metano com os oxo-cátions e, ao mesmo tempo, ocorre a extração dos  $\text{CH}_3\text{OH}$  e regeneração da espécie ativa com agentes de ativação. Um resumo do que ocorre na reação de oxidação de metano em metanol é observado na Figura 2.18.

**Figura 2.18:** Etapas da reação MTM.



Fonte: Autor, 2023.

Na literatura o desenvolvimento de metodologias para melhorar a produção de MeOH aumentou exponencialmente, tornando o processo mais eficiente e sustentável. Os trabalhos de Woertink *et al.* (2009), Groothaert *et al.* (2005), Tomkis *et al.* (2016) e Beznis, Weckhuysen e Bitter (2010) produziram metanol a partir da zeólita ZSM-5 trocada com cobre com produção de  $\text{CH}_3\text{OH}$  na média de 5 a 200  $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$  por meio do processo *step-wise*. Esses estudos tinham como objetivo aumentar a eficiência da produção de MeOH sobre a zeólita Cu-ZSM-5 e determinar

as espécies ativas responsáveis pela conversão do CH<sub>4</sub>. Além disso, essas Cu-zeólitas foram ativadas com o auxílio de oxigênio e ar sintético, ambos os gases são os mais utilizados na literatura para ativar a zeólita. Vale destacar os trabalhos de Fang *et al.* (2022) e Burnett. *et al.* (2019), ambos realizados em processos isotérmicos, isto é, sem variação de temperatura. O primeiro trabalho estudou a reação de MTM em reatores operados em batelada a 50 °C ativando com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e produzindo 184,6 μmol de MeOH/g de catalisador. O segundo o estudo produziu 26,6 μmol.gcat<sup>-1</sup> com Cu-ZSM-5 e ativando com ar sintético

No entanto, vale ressaltar alguns exemplos da literatura que utilizaram outras zeólitas. Atualmente, a zeólita de estrutura MAZ, trocada com Cu apresenta alta atividade na reação de MTM, como visto no trabalho de Knorpp *et al.* (2018), a qual produziu 200 μmol.gcat<sup>-1</sup> ao ativar o material com O<sub>2</sub> e 36 bar de pressão, uma das melhores performances produzida na comunidade científica. Por fim, vale destacar as inovações desenvolvidas por Bueno e colaboradores (2021), Passini *et al.* (2022) e Ipek *et al.* (2017). O primeiro trabalho criou um processo livre de oxigênio ao realizar a ativação da zeólitas MOR contendo Cu com dióxido de carbono a 450 °C produzindo 80 μmol.gcat<sup>-1</sup>. Os outros dois trabalhos ativaram os catalisadores de estrutura FER e SSZ-13 com He produzindo 7,2 μmol.gcat<sup>-1</sup> e 28,5 μmol.gcat<sup>-1</sup> respectivamente. Com os trabalhos citados anteriormente, observa-se que o agente de ativação exerce uma função importante na formação de espécies ativas que produzam o CH<sub>3</sub>OH. A Tabela 2.7 mostra um apanhado sobre os catalisadores descritos anteriormente com suas respectivas produções de MeOH.

**Tabela 2.7:** Catalisadores estudados na reação de MTM com suas respectivas produções e agentes de ativação utilizados. (*continua*)

Catalisador	Agente de ativação	T ativação (°C)	T reação (°C)	Tipo de processo	Cu/Al	Produção de MeOH	Referência
Cu-ZSM-5	O <sub>2</sub>	450	200	Step-wise	0,54	14,2 μmol.gcat <sup>-1</sup>	Woertink <i>et al.</i> , 2009
Cu-ZSM-5	O <sub>2</sub>	T amb.	200	Step-wise	0,58	7,23 μmol.gcat <sup>-1</sup>	Groothaert <i>et al.</i> , 2005
Cu-ZSM-5	O <sub>2</sub>	450	200	Step-wise	4,7*	103,3 μmol.gcat <sup>-1</sup>	Tomkins <i>et al.</i> , 2016
Cu-ZSM-5	O <sub>2</sub>	550	150	Step-wise	2,6*	6,4 mmol.molCu <sup>-1</sup>	Beznis, Weckhuysen, Bitter, 2010
2.2CuH-FER-B	Ar sintético e He	550	200	Step-wise	2,2*	7,4 e 7,2 μmol.gcat <sup>-1</sup>	Passini <i>et al.</i> 2022
Cu-ZSM-5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	50	Isotérmico <sup>a</sup>	2,02*	184,6 μmol	Fang <i>et al.</i> , 2022

**Tabela 2.7:** Catalisadores estudados na reação de MTM com suas respectivas produções e agentes de ativação utilizados. (*final*)

Cu-MAZB	O <sub>2</sub>	450	200	Step-wise	4,4*	200 μmol.gcat <sup>-1</sup>	Knorpp <i>et al.</i> , 2018
Cu-6.5MOR-Na	O <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub>	450	250	Step-wise	0,25	75 e 80 μmol.gcat <sup>-1</sup>	Bueno <i>et al.</i> 2021
Cu-ZSM-5 (30:1)	O <sub>2</sub>	200	200	Isotérmico <sup>a</sup>	0,2	26,6 μmol.gcat <sup>-1</sup>	Burnett <i>et al.</i> , 2019
H-Cu-SSZ-13	O <sub>2</sub> e He	450	200	Step-wise	0,39	28,5 μmol.gcat <sup>-1</sup>	Ipek <i>et al.</i> , 2017

\*Teor de Cu (m/m)

<sup>a</sup>Processo em etapas sem variar a temperatura

Fonte: Autor, 2023.

## 2.6 Agentes de ativação

Os agentes de ativação – também conhecidos como agentes ativantes – fazem parte de uma etapa crucial durante a reação de conversão de CH<sub>4</sub> para CH<sub>3</sub>OH. Esses agentes são responsáveis por ativar o catalisador, ou seja, por formar as espécies ativas responsáveis por transformarem o metano em metanol. São exemplos de agentes de ativação: ar sintético ou atmosférico, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e gases inertes (He ou Ar, por exemplo) (MIZUNO, 2020; PASSINI *et al.* 2022; KIM; YANG; PARK, 2022; NEWTON, *et al.*, 2020).

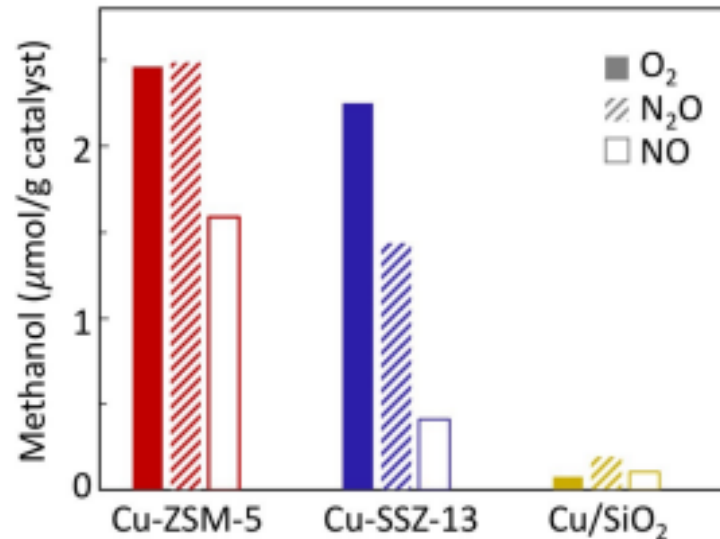
Os agentes de ativação são responsáveis por formar os oxo-cátions, isto é, formar espécies onde o Cu<sup>2+</sup> se liga ao O. A depender do agente de ativação empregado, é perceptível um aumento na produção do produto desejado por conta das espécies ativas formadas. Há espécies que são mais ativas na reação de MTM que outras e podem ser formadas com maior facilidade com alguns agentes que outros, como no caso do oxo-cátion mono(μ-oxo) dicobre que é mais reativo para essa conversão que o oxo-cátion bis(μ-oxo) dicobre (WOERTINK *et al.*, 2009)

Durante o processo de ativação, o catalisador é submetido a um fluxo de agente de ativação com emprego de temperatura e rampa de aquecimento. Nesses processos são empregadas temperaturas que dependem do agente que se está trabalhando (VANELDEREN *et al.*, 2012).

Com base nos resultados de produção de CH<sub>3</sub>OH do trabalho de Wang *et al.* (2018) mostrado na Figura 2.19, torna-se visível a diferença de produção desse composto ao variar o agente de ativação, mostrando que oxo-cátions diferentes foram formados e cada um deles teve uma eficiência diferente. A influência fica evidente

principalmente nos resultados envolvendo a zeólita SSZ-13 trocada com Cu, a qual obteve maior produção quando se empregou o oxigênio.

**Figura 2.19:** Influência da produção de metanol ao variar os agentes de ativação.



Fonte: Wang *et al.*, 2018.

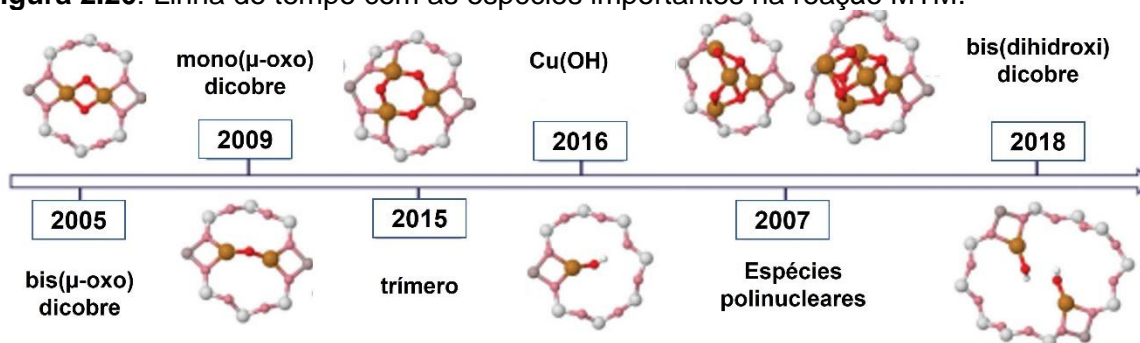
## 2.7 Espécies ativas

Como descrito anteriormente, atualmente a rota mais empregada para converter o metano em metanol é realizada em grande escala utilizando o gás de síntese. No entanto é exigido altos valores de temperatura e pressão. Na natureza enzimas metanotróficas metabolizam metano a temperatura ambiente, denominadas de metano monooxigenase, produzindo metanol durante a degradação do gás. Essas enzimas se dividem em metano monooxigenase solúvel (sMMO), cujas espécies ativas são compostas por Fe, e a metano monooxigenase particulada (pMMO), onde as espécies são compostas por átomos de Cu (VANELDEREN *et al.*, 2011).

Essas enzimas possuem alto valor de conversão e seletividade, no entanto, ainda não possuem capacidade de competir industrialmente com o método tradicional de se obter metanol devido à sua sensibilidade em relação às condições operacionais e por questões econômicas. Muitas pesquisas estão sendo realizadas numa tentativa de imitar o sítio ativo com Fe e Cu presente nas enzimas MMO em catalisadores (MIZUNO, 2020). Entre os catalisadores estudados, as zeólitas são bastante promissoras ao apresentar sítios trocados com oxo-cátions de Fe ou Cu e proporcionar alta seletividade na reação MTM.

Zeólitas Cu-ZSM-5 ativadas com oxigênio alcançaram a seletividade superior a 98% para produção de MeOH e baixa produção de formiato, CO e CO<sub>2</sub> a temperaturas brandas (100 °C) (WOERTINK *et al.*, 2009). Com base nessas condições, nota-se que essa reação é bem promissora quando comparada ao método tradicional que emprega gás de síntese como etapa intermediária para alcançar o CH<sub>3</sub>OH. No entanto, a reação de conversão ocorre apenas em uma fração do Cu disperso no catalisador. Dessa forma, faz-se necessário estudar e identificar os sítios contendo Cu que atuam na reação, assim como sua disposição no sítio catalítico. Na Figura 2.20, é possível encontrar uma linha do tempo a qual mostra o progresso de descoberta das espécies ativas responsáveis pela reação MTM. No decorrer do texto, cada uma das espécies será mais bem descrita.

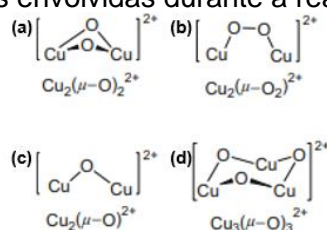
**Figura 2.20:** Linha do tempo com as espécies importantes na reação MTM.



Fonte: adaptado de Newton *et al.*, 2020.

Na Figura 2.21 é possível identificar em ordem quatro tipos de espécies encontradas/teorizadas em zeólitas ZSM-5 trocadas com Cu: bis(μ-oxo) dicobre [Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [Fig. 2.21 (a)]; μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>)peroxo dicobre [Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> [Fig. 2.21 (b)]; mono(μ-oxo) dicobre [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> [Fig. 2.21 (c)]; e tricobre, trímero [Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> [Fig. 2.21 (d)]. Vale ressaltar que a espécie tricobre é comumente associada à zeólita mordenita (estrutura MOR), no entanto, esse oxo-cátion pode ser encontrado na ZSM-5 como foi possível observar através de estudos de DFT (MARKOVITS *et al.*, 2016).

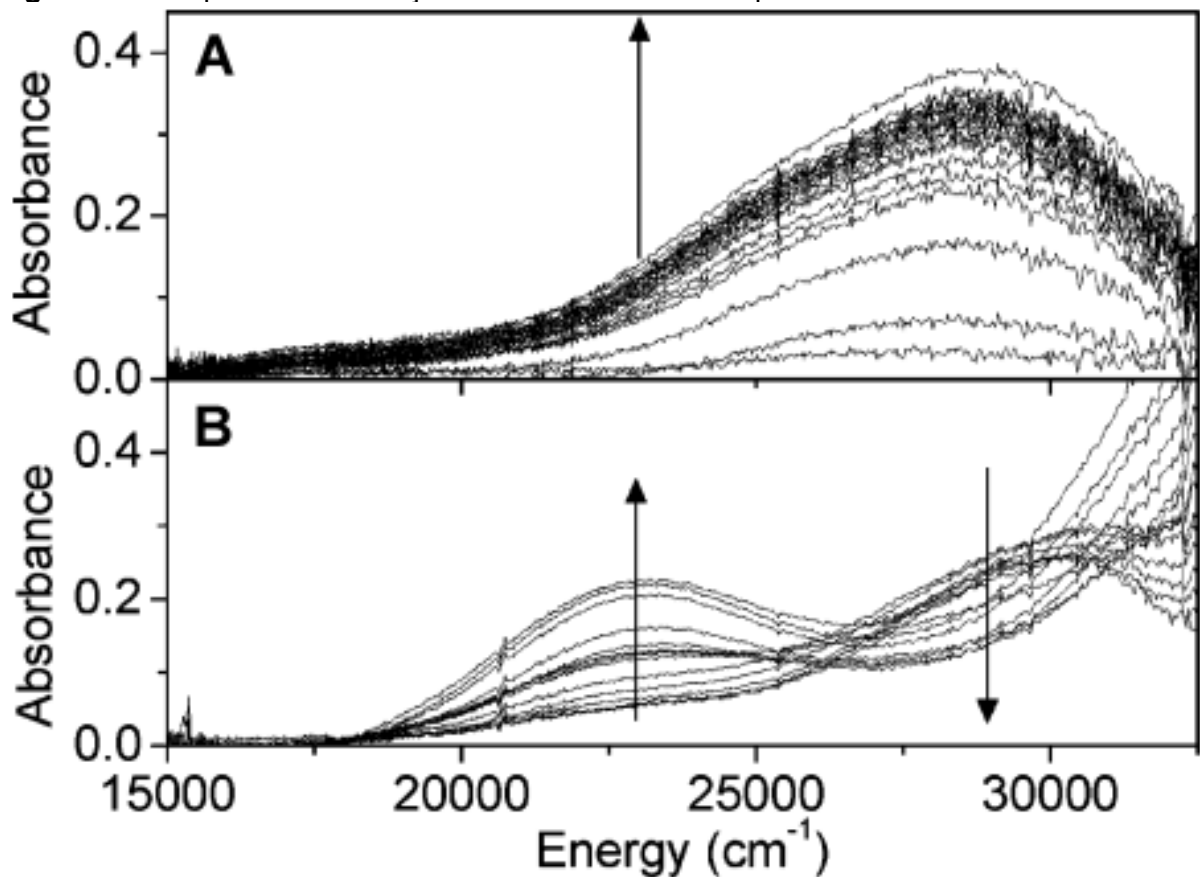
**Figura 2.21:** Espécies oxo-cátions envolvidas durante a reação MTM.



Fonte: adaptado de Markovits *et al.*, 2016.

Ao ativar zeólitas Cu-ZSM-5 (Cu/Al = 0,3 e 0,5) com He a 450 °C e em seguida submeter o mesmo material ao O<sub>2</sub> em temperatura ambiente, Smeets *et al.* (2010) observaram o surgimento de uma banda de absorção no espectro UV-Vis em 29.000 cm<sup>-1</sup> (Figura 2.22 A), cuja espécie ativa foi denominada de μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>)peroxo dicobre, [Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> com base nos resultados da análise de DRS-UV-Vis *in situ* e ajuda da espectroscopia Raman. Após 2 min de exposição ao oxigênio em temperatura ambiente, a banda em 29.000 cm<sup>-1</sup> alcançou equilíbrio até se reduzir quando foi aquecida em uma atmosfera de He, a qual gerou a espécie ativa consoante com a banda em 22.700 cm<sup>-1</sup> denominada de mono(μ-oxo) dicobre (Figura 2.22 B), [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>.

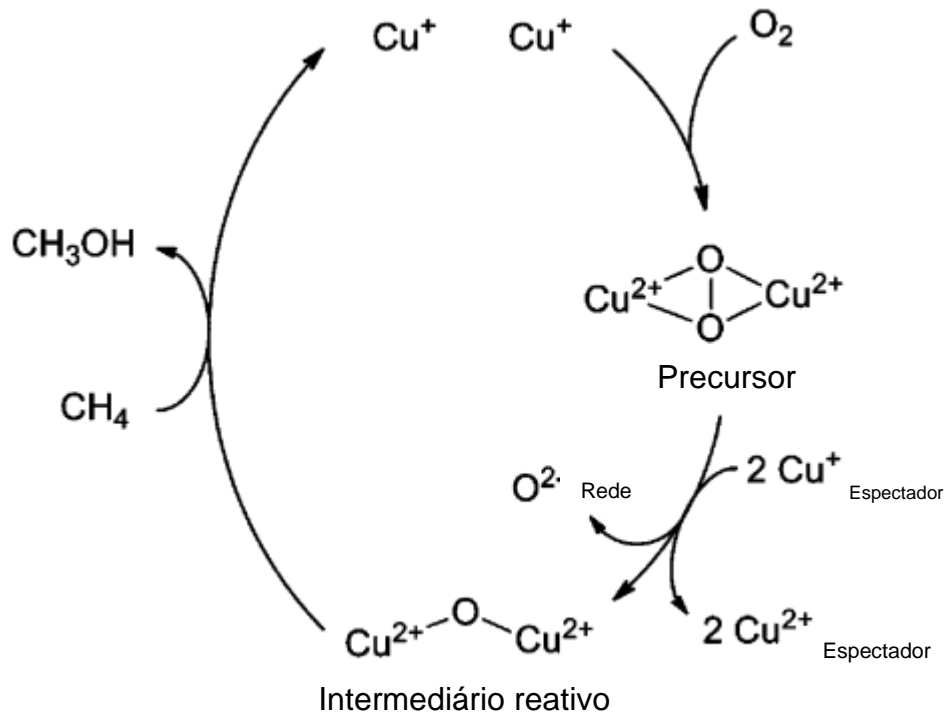
**Figura 2.22:** Espectro de absorção da zeólitas Cu-ZSM-5 pré-reduzida.



Fonte: Smeets *et al.*, 2010.

Depois das análises, Smeets *et al.* (2010) elaboraram um esquema descrevendo a formação da espécie mono(μ-oxo) dicobre a partir do intermediário μ-(η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>)peroxo dicobre (Figura 2.23). Para ocorrer a formação do [Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>, é necessário que cobres espectadores presentes forneçam elétrons para que a ligação O–O se quebre e assim gere a espécie [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>.

**Figura 2.23:** Formação da espécie  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  a partir da espécie  $[\text{Cu}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ .

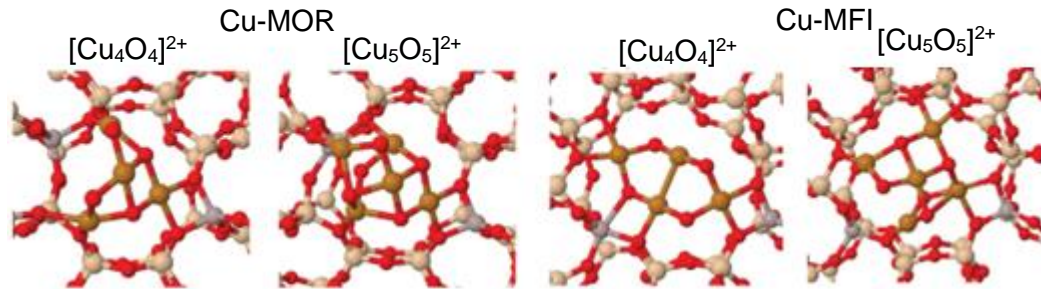


Fonte: adaptado de Smeets *et al.*, 2010.

Além da espécie mono( $\mu$ -oxo) dicobre, Smeets, Groothaert e Schoonheydt (2005) propuseram a espécie bis( $\mu$ -oxo) dicobre na mesma região que a espécie  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ , isto é, com banda de absorção em  $22.700 \text{ cm}^{-1}$ . No entanto, Smeets *et al.* (2010), mostraram que a espécie  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  é a mais ativa no caso da reação de conversão de MTM.

Além das espécies mono-, di- e trinucleares, Palagin *et al.* (2017) encontraram evidências de espécies tetra- e pentâmeros que se mostraram estáveis e ativas na reação de MTM. Essas espécies são compostas por  $[\text{Cu}_4\text{O}_4]^{2+}$  e  $[\text{Cu}_5\text{O}_5]^{2+}$  e sua formação simulada em zeólitas mordenitas (MOR) e ZSM-5 (MFI) através da teoria de funcional da densidade (DFT) e podem ser encontradas na Figura 2.24.

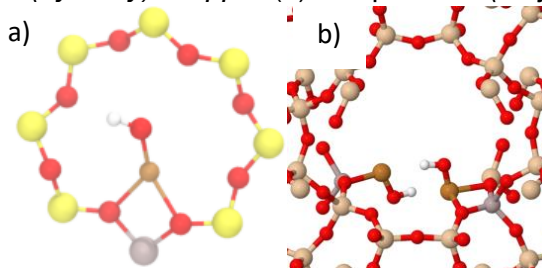
**Figura 2.24:** Espécies polinucleares de cobre.



Fonte: adaptado de Palagin *et al.*, 2017.

Por fim, as espécies constituídas por monômeros e dímeros (Figura 2.25 a e b) de cobre-hidroxi são exemplos de espécies que se mostraram estáveis e ativas com base em estudos de DFT em reações de MTM nas zeólitas com estruturas CHA e MOR com base na teoria do funcional da densidade. Esses clusters possuem como ligantes ao átomo de cobre um radical hidroxila, no entanto, vale ressaltar que as espécies diméricas de  $[\text{CuOH}]$  se mostraram mais ativas que as monoméricas (SUSHKEVICH; VEREL; BOKHOVEN, 2019; KULKARNI *et al.*, 2016; SUSHKEVICH; PALAGIN; BOKHOVEN, 2018).

**Figura 2.25:** Espécie *mono(hydroxy)dicopper* (a) e espécie *bis(dihydroxy)dicopper* (b).

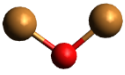

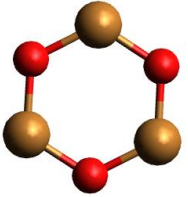
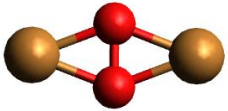
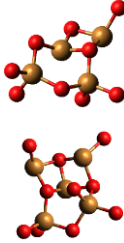
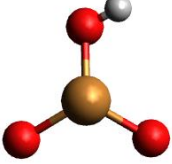
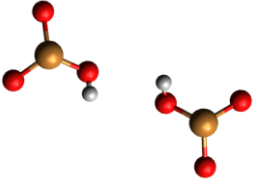
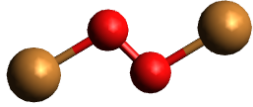


Fonte: adaptado de Sushkevich; Palagin; van Bokhoven, 2018; Kulkarni *et al.*, 2016.

A Tabela 2.8 mostra um resumo com exemplos de oxo-cátions encontrados na literatura e seus respectivos número de onda no ultravioleta visível.



**Tabela 2.8:** Complexos de oxo-cátions de Cu e seus respectivos números de onda.

Espécies de Cu	Estrutura	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Referência
Mono( $\mu$ -oxo) dicobre		20.400 - 23.800 18.200 - 22.700	Woertink <i>et al.</i> , 2009
Bis( $\mu$ -oxo) dicobre		30.800 - 32.700 22.300 - 25.000	Groothaert <i>et al.</i> , 2005
Trímeros ([Cu <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> )		23.000 - 38.000; 33.100	Adeyiga; Suleiman; Odoh, 2021; Gabrienko <i>et al.</i> 2020
$\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )peroxo dicobre (espécie intermediária)		<b>Planar:</b> 22.300 - 25.000; 27.300 - 29.600 <b>Ponte:</b> 17.000 - 19.700; ~27.800	Smeets <i>et al.</i> , 2010; Groothaert, <i>et al.</i> , 2005
Espécies polinucleares ([Cu <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Cu <sub>5</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup> )*		Ainda em estudo	Palagin <i>et al.</i> , 2017
Bis( $\mu$ -hidroxy) dicobre		31.000 – 33.500 37.500 – 38.500	Yashnik; Ismagilov, 2015; Gabrienko <i>et al.</i> , 2020
Bis( $\mu$ -dihidroxy) dicobre*		31.000 – 33.500	Gabrienko <i>et al.</i> , 2020; Sushkevich; Palagin; van Bokhoven, 2018
Trans- $\mu$ -1,2-peroxo dicobre		29.000, 22.900, 19.000, 16.200	Ipek <i>et al.</i> , 2017; Passini <i>et al.</i> , 2022

Legenda:  Cobre;  Oxigênio;  Hidrogênio.

\*Espécie determinada por estudos teóricos

Fonte: Autor, 2023.

Sendo assim, estudar as espécies que se formam no catalisador durante a etapa de ativação e a influência do agente nesse processo, principalmente na geração das espécies mais ativas, é uma etapa importante para que seja possível aumentar a produção de metanol, criar caminhos para a obtenção de espécies mais reativas, competir industrialmente com os métodos tradicionais e reduzir a pegada de carbono do CH<sub>4</sub>.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

O presente trabalho visa avaliar a influência dos agentes de ativação (ar sintético, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e He) na geração de espécies ativas em zeólitas ZSM-5 trocadas com cobre possuindo diferentes razões Si/Al (11,5 e 15) para a reação de oxidação parcial de metano a metanol.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Avaliar qual o melhor procedimento de troca iônica para se obter amostras de ZSM-5 com teor de Cu em posição de troca adequada para formar as espécies oxo-cátions [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] capazes de produzir metanol;
- Caracterizar os catalisadores obtidos por meio das técnicas de H<sub>2</sub>-RTP e DRX para determinar a melhor amostra para a avaliação catalítica e caracterizações mais complexas;
- Investigar as propriedades texturais (volume de microporos, área superficial específica externa) da zeólita ZSM-5 comercial e trocada com cobre;
- Identificar as espécies oxo-cátions de cobre formados de acordo com os agentes de ativação empregados por meio dos ensaios de DRS-UV-Vis *in situ*.
- Determinar o agente de ativação para se empregar em reações de conversão de metano em metanol com base em ensaios de avaliação catalítica e DRS-UV-Vis *in situ*.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Os materiais utilizados para produzir o catalisador foram as zeólitas ZSM-5 comerciais na forma amoniacal (NH<sub>4</sub>-ZSM-5) de razão Si/Al = 11,5 e 15. Para introduzir os cátions de cobre em sítios de compensação na zeólita, foram realizadas trocas iônicas utilizando solução de acetato de cobre (II) [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 0,05 M Sigma-Aldrich, 99%] em tempos e temperaturas variadas.

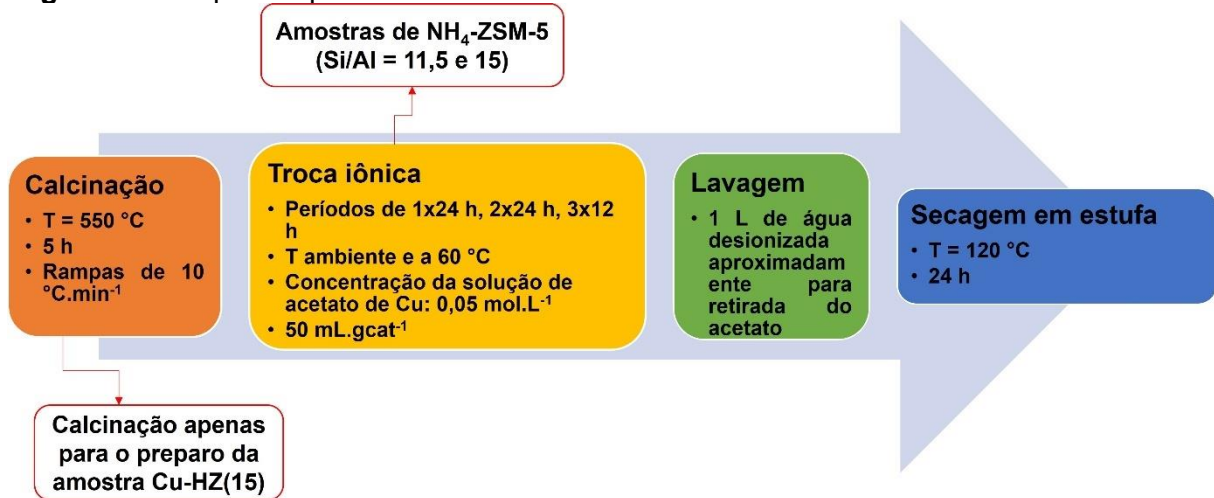
Na etapa de avaliação catalítica, os gases utilizados foram He (99,99%, Linde), ar sintético (99,99%, White Martins), dióxido de carbono (99,99%, White Martins), oxigênio (99,99%, White Martins) e metano puro (99,99%, White Martins). Os métodos de preparação de catalisadores, testes catalíticos e caracterizações serão descritas mais à frente.

### 4.2 Obtenção das zeólitas trocadas com Cu<sup>2+</sup>

As zeólitas NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (Si/AL = 11,5 e 15) foram submetidas ao processo de troca iônica com base numa adaptação do método empregado por Picinini (2019). As amostras foram imersas em uma solução de acetato de cobre II 0,05 M [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O] sob o efeito de agitação utilizando a proporção de 50 mL.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Além da troca direta, foi feito a calcinação da zeólita comercial NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (Si/AL = 15) para se realizar uma troca com o material sendo compensado por cátions H<sup>+</sup>.

Após o processo de troca iônica, todas as amostras foram lavadas com água desionizada utilizando a centrífuga Allegra X-12 da Beckman Coulter a 7500 RPM. Depois da lavagem ser concluída, as amostras foram transferidas para uma estufa para secagem a 110 °C durante 24 horas. As etapas do procedimento de troca iônica podem ser observadas na Figura 4.1 e serão descritas a seguir.

**Figura 4.1:** Etapas do processo de troca iônica.



Fonte: Autor, 2023.

Após a finalização do processo de troca iônica, seis amostras foram obtidas. Para diferenciar as amostras, foi adotado o modelo de nomenclatura “X-Z(R)\_Y”, em que:

- X é o cátion de compensação;
- Z se refere a zeólita ZSM-5;
- R é a razão Si/Al;
- Y é uma informação adicional como quantidade/tempo de troca e temperatura.

A partir da troca direta das amostras Z(15) de razão Si/Al = 15, foram obtidas as amostras Cu-Z(15) e Cu-Z(15)\_T60, ambas as trocas foram realizadas por 24 h, mas a primeira amostra foi feita em temperatura ambiente e a segunda a 60 °C. Além disso, foi obtida a amostra Cu-HZ(15), esta foi preparada a partir da troca feita em temperatura ambiente por 24 h da amostra HZ(15), a zeólita previamente pré-tratada a 550 °C por 5 h compensada por cátions H<sup>+</sup>.

Quanto à amostra Z(11,5) de razão Si/Al = 11,5, foram obtidos três catalisadores com tempos de troca iônica distintos a temperatura ambiente, sendo eles: Cu-Z(11,5) com uma troca por 24 h, Cu-Z(11,5)\_2x24 com duas trocas consecutivas de 24 h, e, por fim, Cu-Z(11,5)\_3x12 com três trocas consecutivas de 12 h. A Tabela 4.1 mostra todas as amostras obtidas e as condições de troca catiônica

adotadas. Além disso, uma pequena quantidade da amostra NH<sub>4</sub>-Z(11,5) foi calcinada para as análises de DRX e fisissorção de N<sub>2</sub>.

**Tabela 4.1:** Amostras e suas metodologias de troca iônica.

Amostra	Quantidade de trocas	Tempo de troca (h)	Temperatura
Cu-Z(11,5)_2x24	2	24	Ambiente
Cu-Z(11,5)_3x12	3	12	Ambiente
Cu-Z(11,5)	1	24	Ambiente
Cu-Z(15)	1	24	Ambiente
Cu-Z(15)_T60	1	24	60 °C
Cu-HZ(15)	1	24	Ambiente

Fonte: Autor, 2023.

### 4.3 Caracterização

As zeólitas foram caracterizadas em sua forma amoniacal, calcinada e trocadas com cobre. A NH<sub>4</sub>-ZSM-5 e HZSM-5 foram caracterizadas através da difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, dessorção com amônia à temperatura programada (NH<sub>3</sub>-DTP). Após a troca iônica, as zeólitas com cobre foram caracterizadas com DRX e redução com hidrogênio à temperatura programada (H<sub>2</sub>-RTP) com o objetivo de se observar alterações na estrutura e determinar a amostra com o maior conteúdo de Cu<sup>2+</sup> em posições de troca iônica na zeólita com base no perfil de consumo de hidrogênio. Depois de se analisar os resultados de DRX e H<sub>2</sub>-RTP em conjunto, a melhor amostra foi determinada para análises mais complexas e para os ensaios de avaliação catalítica.

Além disso, também foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo transmissão com adsorção de piridina (FTIR) e espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta-visível *in situ* (DRS-UV-Vis), a primeira teve como objetivo investigar sítios ácidos de Lewis, os quais são de interesse para a reação MTM, e a segunda aponta formação e natureza das espécies ativas. Após o processo de extração, o metanol produzido foi quantificado por cromatografia gasosa. Por fim, vale ressaltar que a análise de FTIR/piridina também foi realizada com a amostra protônica de razão Si/Al = 11,5, a

análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) e fisissorção de N<sub>2</sub> foram realizadas com a amostra com maior população de Cu em posição de troca adequada para a reação de MTM escolhida com base nas análises de DRX e H<sub>2</sub>-RTP.

#### 4.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X permite identificar as fases cristalinas do material e com isso determinar se a estrutura da zeólita permaneceu inalterada e se ocorreu a formação de espécies inativas na reação MTM como o CuO. As zeólitas possuem como propriedade a sua cristalinidade e, por meio do DRX, é possível identificar cada um dos planos atômicos mediante os picos de difração presentes no difratograma, o que torna possível identificar a estrutura da amostra.

Essa análise foi realizada com a zeólita em sua forma amoniacal, protonada e logo depois do processo de troca. As amostras que foram submetidas ao processo de troca iônica foram ativadas em uma mufla à uma temperatura de 550 °C por 5 h para como um pré-tratamento e para induzir formação de espécies inativas nas zeólitas trocadas com cobre. As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku MiniFlex com tubo de Cu e filtro de Ni operando sob radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm). A velocidade empregada no goniômetro foi igual a 10<sup>o</sup>.min<sup>-1</sup> e a variação do ângulo na faixa de 5 a 70<sup>o</sup> (2 $\theta$ ) e passo de 0,02<sup>o</sup>.

As análises foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp) no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE). Além disso, foram utilizados padrões de DRX oriundos dos repositórios da *American Mineralogist Crystal Structure Database* e da *Internacional Zeolite Association* para observar a formação do CuO e verificar a estrutura da zeólita respectivamente.

#### 4.3.2 Redução com hidrogênio à temperatura programada (H<sub>2</sub>-RTP)

A técnica de redução com hidrogênio à temperatura programada consiste em determinar as espécies redutíveis de cobre presentes na amostra de catalisador quando ativado, seus estados de oxidação e a temperatura de redução dessas espécies. Para isso, foi utilizado o equipamento Micromeritics modelo AutoChem II 2920, o qual possui um detector de condutividade térmica (TCD), situado no LaCap/CPqMAE da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

A caracterização foi realizada com aproximadamente 50 mg de amostra, a qual foi inserida em um reator de quartzo do tipo “U” e aquecida até 450 °C durante 1 h com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e vazão de ar sintético (30 mL.min<sup>-1</sup>) para pré-tratar o catalisador. Depois, a amostra foi resfriada com He (30 mL.min<sup>-1</sup>) até alcançar a temperatura de 50 °C. Por fim, a análise foi iniciada, onde a amostra foi aquecida até alcançar a temperatura de 950 °C com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup> de uma mistura composta por 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (V/V).

#### 4.3.3 Fisissorção de nitrogênio

As propriedades texturais relacionadas a área específica externa ( $S_{ext}$ ), volume de microporos ( $V_{mp}$ ) e diâmetro de poros (DP) foram obtidas através das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio na sua temperatura de ebulição (-196 °C), através do equipamento Micromeritics ASAP 2420 instalado no Laboratório de Instrumentação (LabIn), situado no CPqMAE/UFSCar.

Antes de se realizar as análises, 200 mg de amostra foram submetidas a um pré-tratamento a uma temperatura de 300 °C por 4 h e rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup> com o intuito de se criar vácuo. Em seguida, a amostra foi submetida a um fluxo de gás inerte por duas horas com o objetivo de retirar impurezas remanescentes como água e gases fisissorvidos.

Depois das etapas de pré-tratamento, as amostras foram transferidas para a unidade de fisissorção, em que o nitrogênio entrou em contato com a zeólitas sob pressões relativas  $p/p_0$  variando de 0 a 1. Por fim, a área externa e o volume de microporos da zeólitas foram determinados através do método *t-plot* (Equação 4.1) com base no método usado por Ramesh *et al.* (2014).

$$t(\text{Å}) = \left( \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Em que:  $t$  é a espessura da monocamada de nitrogênio medida em Å e  $\left(\frac{p}{p_0}\right)$  é a pressão relativa variando de 0 a 1, onde  $p$  é no vácuo e  $p_0$  igual a 1 atm.



#### 4.3.4 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX)

A concentração de cobre foi medida por meio de fluorescência de raios X usando um equipamento Shimadzu, modelo EDX-720, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. Essa caracterização foi realizada com a amostra com maior teor de cátions Cu em posição de troca na zeólita e teve como objetivo determinar a composição química do material. Através dos resultados, foi possível calcular a razão Cu/Al da zeólita e sua redutibilidade, a qual fornece a porcentagem de Cu disponível para se transformar em espécie ativa. Essa propriedade foi determinada através da Equação 4.2.

$$\text{Redutibilidade } \% = \frac{H_{2 \text{ exp}}}{Cu_{\text{frx}}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Em que:  $H_{2 \text{ exp}}$  é o consumo de hidrogênio experimental adquirido através da análise de  $H_2$ -RTP e  $Cu_{\text{frx}}$  é o teor de Cu adquiridos por meio dos resultados de FRX.

#### 4.3.5 Dessorção de amônia à temperatura programada ( $NH_3$ -DTP)

A dessorção de amônia à temperatura programada permite identificar a quantidade e força dos sítios ácidos. Para isso, foi usado o equipamento Micromeritics modelo AutoChem II 2920 com detector de condutividade térmica (TCD) localizado no LACAp localizado no CPqMAE. Vale ressaltar que essa análise é feita em conjunto com a caracterização por FTIR/piridina, pois a análise  $NH_3$ -DTP não determina a natureza dos sítios, isto é, não diferencia sua natureza entre Lewis ou Brønsted. Para essa análise, aproximadamente 100 mg de catalisador foram inseridas em um reator de quartzo em formato de "U" e em seguida pré-tratadas com He a 550 °C por 45 min com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Depois do tratamento com He, a amostra foi resfriada até a temperatura de 120 °C para que o processo de quimissorção de amônia (10%  $NH_3$ /He V/V) se iniciasse. A amostra em seguida foi então submetida a uma vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> por 60 min He. A  $NH_3$  fisissorvida e retida nos canais do material foi eliminada através do fluxo de He e, posteriormente, a  $NH_3$  quimissorvida passou pelo processo de dessorção

programada até 550 °C sob fluxo de He com rampa de aquecimento de 15 °C.min<sup>-1</sup> por 30 min.

#### 4.3.6 Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão aplicada com adsorção de piridina *in situ*.

Para determinar a natureza dos sítios ácidos, isto é, indicar se eles são de Lewis e Brønsted, foi necessário realizar análises com o FTIR com adsorção de piridina, realizada *in situ*, utilizando uma célula de transmissão e uma janela de fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>) por meio do equipamento Vertex 70 da Bruker que contém um MCT, instalado no LanIn do CPqMAE/UFSCar.

Para as análises, aproximadamente 12 mg de amostra foram prensadas com uma pressão de 3 toneladas e pré-tratadas a 350 °C sob fluxo de argônio (100 mL.min<sup>-1</sup>) para retirada de água adsorvida no material. Posteriormente, a amostra foi resfriada até a temperatura 150 °C para retirada do branco e, em seguida, ser saturada *in situ* com pequenas doses de vapor de piridina (entre 1 mL e 4 mL) para quantificação dos sítios ácidos conforme o deslocamento do espectro. Após a constatação de que os espectros não variavam mais, o excesso de vapor de piridina foi purgado com fluxo de argônio (100 mL.min<sup>-1</sup>) até que os espectros não se modificassem.

A temperatura adotada de coleta dos espectros foi 150 °C com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> na faixa de 4000 a 1000 cm<sup>-1</sup>. Os espectros com e sem piridina adsorvida foram subtraídos. O cálculo das concentrações dos sítios ácidos foi feito por meio das Equações 4.3, 4.4 e 4.5.

$$C_B(\text{mmol. g}^{-1}) = \frac{A_B}{\varepsilon_B} \frac{1}{\alpha} \quad (4.3)$$

$$C_L(\text{mmol. g}^{-1}) = \frac{A_L}{\varepsilon_L} \frac{1}{\alpha} \quad (4.4)$$

$$\alpha(\text{mg. cm}^{-2}) = \frac{m_{\text{cat}}}{\pi r^2} \quad (4.5)$$

Em que, A<sub>B</sub> e A<sub>L</sub> é a área da banda de Brønsted e de Lewis respectivamente, m<sub>cat</sub> é a massa do catalisador e r é o raio da pastilha. Utilizou-se os seguintes coeficientes de extinção integrados: ε<sub>L</sub> = 1,73 cm.μmol<sup>-1</sup> e ε<sub>B</sub> = 1,23 cm.μmol<sup>-1</sup> (TAMURA, SHIMIZU, SATSUMA; 2012).

#### 4.3.7 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível aplicada *in situ* (DRS-UV-Vis)

A espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível foi utilizada para determinar as espécies ativas presentes no interior dos poros e na superfície externa do catalisador. Para isso, foi utilizado o espectrofotômetro Evolution 300 UV-Vis da Thermo Scientific. O equipamento contém uma câmara de reação de alta temperatura denominada de HVC-DRP-5 e o acessório Harrick-Praying Mantis, instalado no LabIn do CPqMAE/UFSCar.

Nessa caracterização, 30 mg de amostra foram inseridas no porta amostra para a coleta de espectros antes, durante e depois da ativação a 450 °C com fluxo de agente de ativação (60 mL.min<sup>-1</sup>) e durante e depois da reação com metano puro (30 mL.min<sup>-1</sup>) a 200 °C. Os agentes de ativação utilizados nessa etapa foram: argônio (agente de ativação inerte), oxigênio puro, dióxido de carbono e ar sintético.

Na análise foram empregados os parâmetros: (I) largura de banda igual a 2 nm; (II) velocidade de escaneamento igual a 600 nm.min<sup>-1</sup>; (III) e faixa de varredura situada entre 190 nm a 1100 nm. A função Kubelka-Munk (Equação 4.6) foi utilizada para se converter os resultados de refletância para absorbância (WECKHUYSEN; VOORT; CATANA, 2000). Os espectros foram subtraídos com o intuito de se determinar as espécies ativas formadas e consumidas durante a ativação do material e reação com CH<sub>4</sub>, respectivamente.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.6)$$

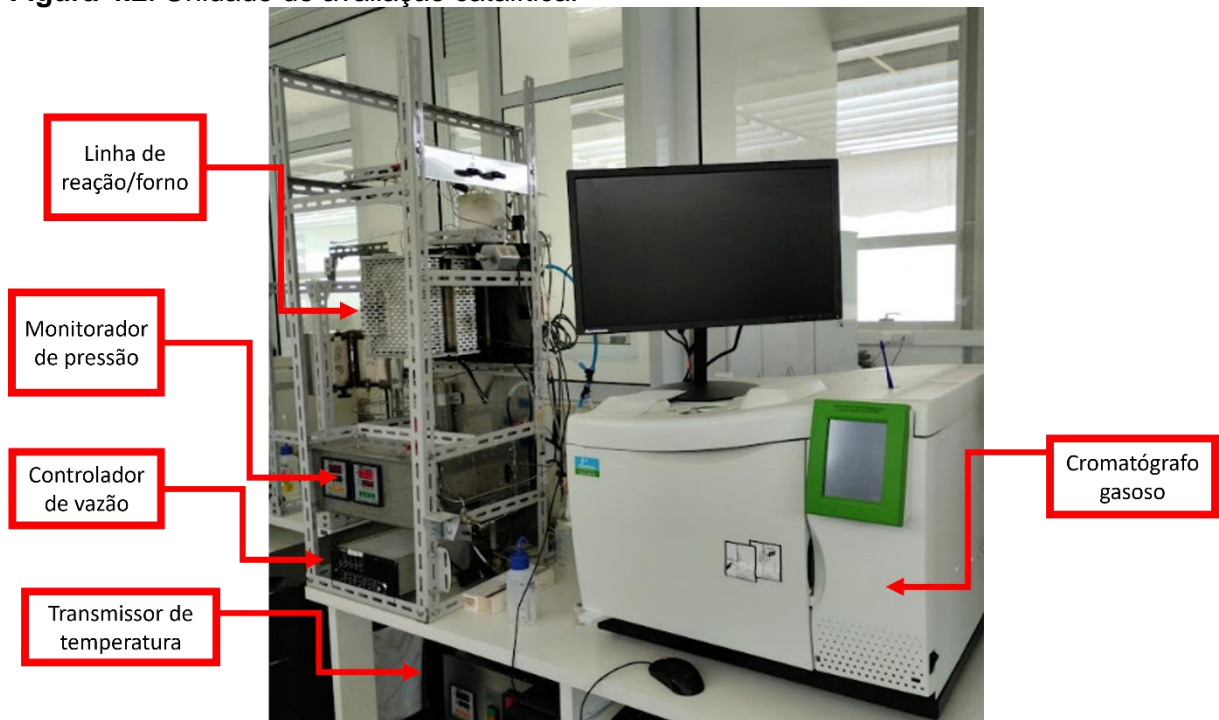
Em que: R é o valor em reflectância da amostra.

#### 4.4 Avaliação catalítica

Para o teste catalítico, foi utilizado um reator de vidro empregado em reações com metano, possuindo placa de sílica sinterizada, instalado no LACAp do CPqMAE/UFSCar, mostrado na Figura 4.2. Para a avaliação catalítica, foi utilizado 0,3 g de catalisador e se empregou a metodologia adaptada de Picinini (2019), a qual

consiste em três etapas: (I) ativação do catalisador; (II) reação de oxidação do metano; e (III) extração dos produtos *offline*.

**Figura 4.2:** Unidade de avaliação catalítica.

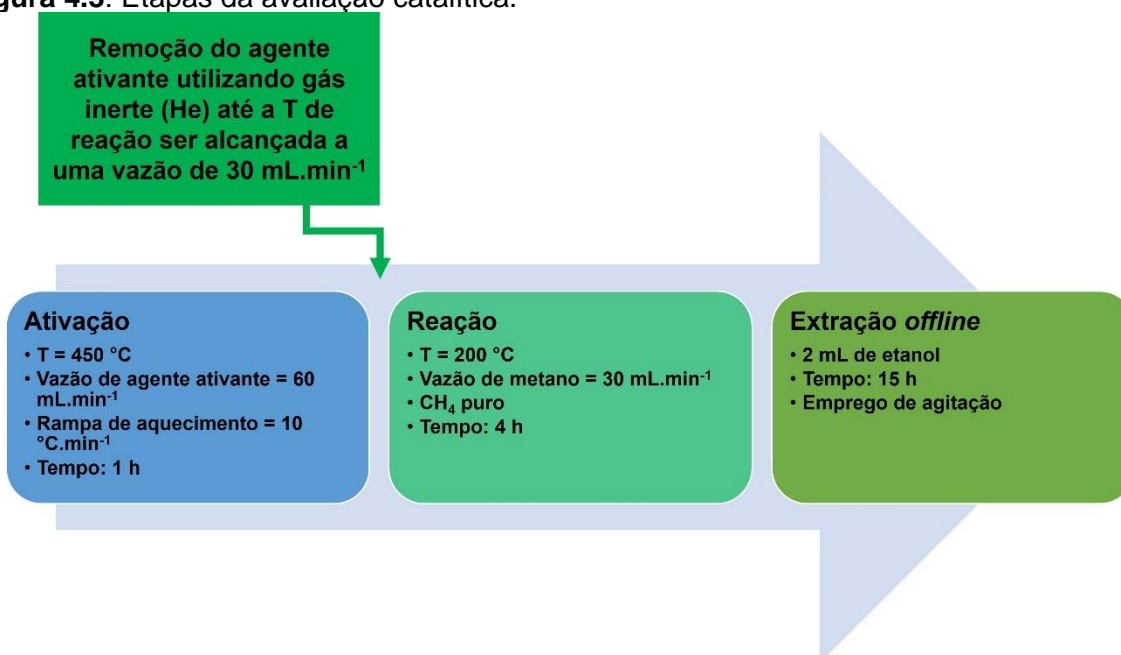


Fonte: Autor, 2023.

Para a ativação foi empregada uma temperatura de 450 °C, rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de agente ativante (60 mL.min<sup>-1</sup>) durante 1 h. Os agentes de ativação utilizados durante a etapa de ativação para gerar as espécies ativas foram: ar sintético, He (agente de ativação inerte), O<sub>2</sub> puro, e CO<sub>2</sub>. Entre a etapa de ativação e de reação com os agentes de ativação O<sub>2</sub> e ar sintético, foi realizado uma purga do gás utilizando He como gás de arraste (30 mL.min<sup>-1</sup>) até a temperatura de reação de 200 °C ser alcançada.

Depois da ativação, empregou-se um fluxo de 30 mL.min<sup>-1</sup> metano puro por 4 h a 200 °C (rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup>) para realizar a conversão do metano em metanol. Por fim, a extração dos produtos foi realizada com 2 mL de etanol em um vial por 15 h e com emprego de agitação. A Figura 4.3 há as etapas empregadas no teste catalítico.

**Figura 4.3:** Etapas da avaliação catalítica.



Fonte: Autor, 2022.

Os produtos extraídos da reação foram quantificados utilizando a metodologia de Picinini (2019) com o auxílio de um cromatógrafo localizado na sala de reatores do LACAp no CPqMAE/UFSCar.

#### 4.5 Quantificação do metanol produzido

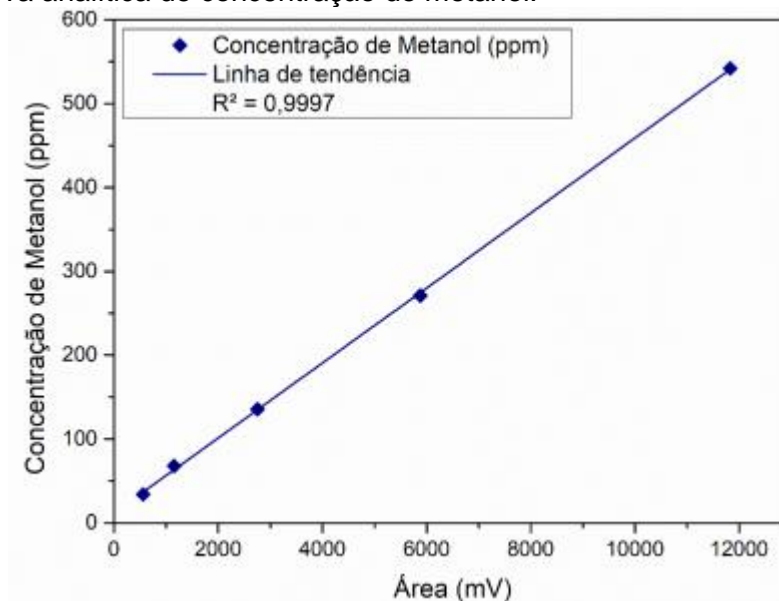
Para quantificação do metanol produzido a partir da conversão de metano a metanol, 1 µL da solução pós-extração foi injetado a 200 °C em um cromatógrafo a gás Clarus 680 GC da empresa Perkin Elmer, o qual contém em seu interior uma coluna capilar Elite-Q PLOT (30 m x 0,53 mm x 20 µm) e um detector de condutividade térmica (TCD) que operou a 220 °C e uma vazão de He como gás de arraste igual a 7 mL.min<sup>-1</sup>, conforme metodologia descrita por Picinini (2019). Um resumo das condições operacionais pode ser observado na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Condições operacionais de análise.

Parâmetro	Condições operacionais
Quantidade de amostra injetada	1 $\mu\text{L}$
Temperatura do TCD	220 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura do injetor	200 $^{\circ}\text{C}$
Vazão de He de arraste	7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Programação do forno	A coluna foi aquecida inicialmente até 60 $^{\circ}\text{C}$ , permanecendo por 5 min, e em seguida até 200 $^{\circ}\text{C}$
Tempo de análise	20 min

Fonte: Picinini, 2019.

A concentração de metanol foi determinada com base na curva de calibração apresentada na Figura 4.4. A partir da curva, foi possível extrair a equação relacionada à concentração de metanol produzido em ppm, como pode ser vista na Equação 4.7, em que:  $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$  é a concentração molar de metanol em ppm e  $A_{\text{pico}}$  é a área do pico correspondente do cromatograma.

**Figura 4.4:** Curva analítica de concentração do metanol.

Fonte: Passini, 2021.

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0447 \cdot A_{\text{pico}} + 11,709 \quad (4.7)$$

Depois, a produção de metanol foi quantificada através da Equação 4.8, em que:  $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) é a produtividade de metanol,  $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$  é a concentração de

metanol em ppm,  $m_{EtOH}$  é a massa de etanol (g) utilizada para realizar a extração do metanol,  $m_{cat}$  é a massa do catalisador e  $MM_{CH_3OH}$  é massa molar do metanol.

$$P_{CH_3OH} = \left( \frac{\frac{C_{CH_3OH} \cdot m_{EtOH}}{MM_{CH_3OH}}}{m_{cat}} \right) \quad (4.8)$$

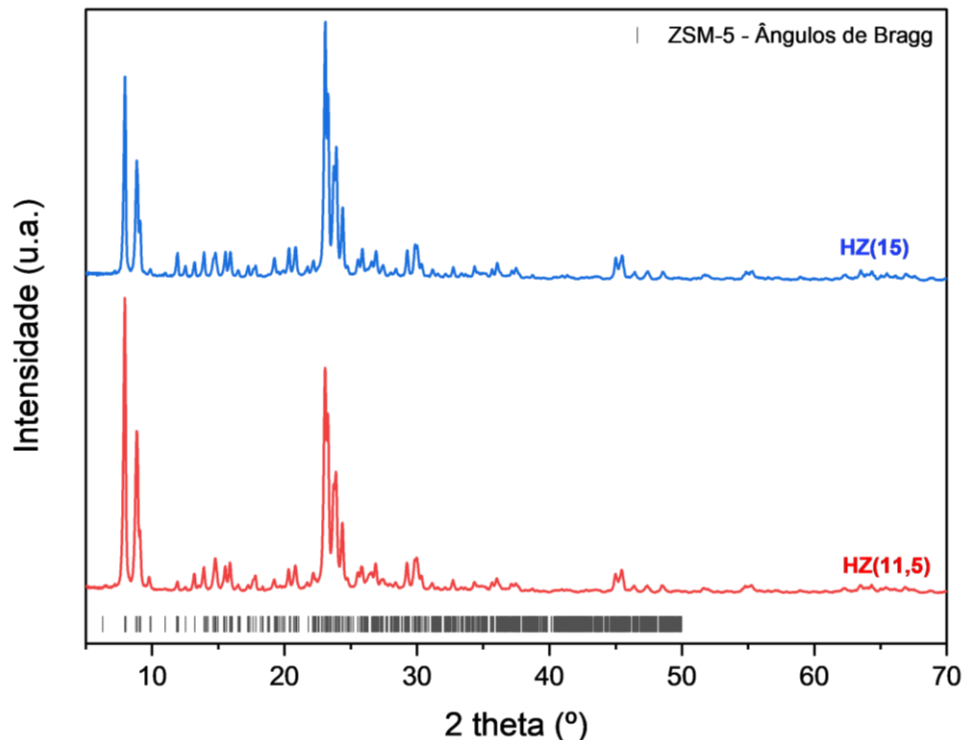
## 5. RESULTADOS

### 5.1. Zeólitas ZSM-5

#### 5.1.1. Difratometria de raios X das zeólitas precursoras

As zeólitas HZ(11,5) e HZ(15) foram caracterizadas através de difratometria de raios X. Os difratogramas se apresentam na Figura 5.1. Nota-se que os picos de difração encontrados no difratograma correspondem aos graus  $2\theta$  da estrutura MFI de zeólitas ZSM-5, sendo os principais: 7,9; 8,8; 9,12; 13,9; 14,80; 15,54; 23,16; 23,30; 23,98; 24,40; e 29,96°. Estes ângulos referem-se aos picos de difração correspondentes aos planos cristalinos (101), (020), (111), (102), (301), (131), (501), (051), (242), (133), (503) (IZA, 2023; SABARISH; UNNIKRISHNAN, 2019).

**Figura 5.1:** Difratomogramas de raios X das amostras HZSM-5 de razão Si/Al = 11,5 e 15.



Fonte: Autor, 2023.

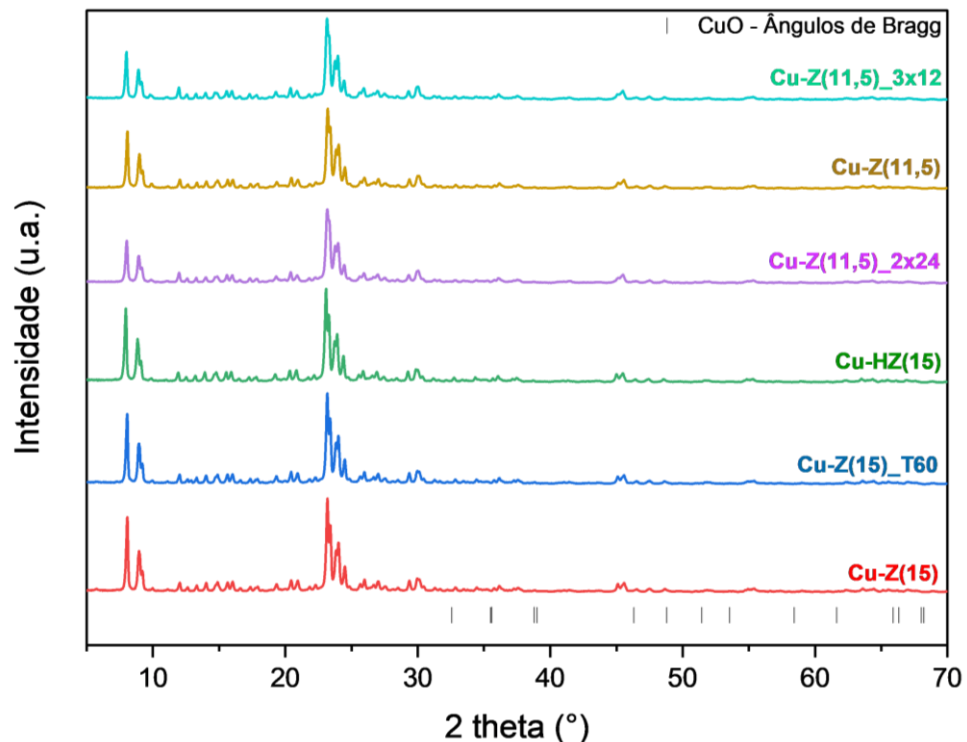


## 5.2. Zeólitas Cu-ZSM-5

### 5.2.1. Difratometria de raios X das zeólitas trocadas com cobre

Os difratogramas das amostras trocadas com cobre se apresentam na Figura 5.2. Em todas as amostras, não foi possível observar picos em  $2\theta$  referentes à formação da espécie óxido de cobre, inativa para a reação MTM. Isso indica que a estrutura não foi alterada pelos tratamentos aplicados (AMERICAN MINERALOGIST CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, 2003; IZA, 2023).

**Figura 5.2:** Difrátograma das amostras Cu-ZSM-5.

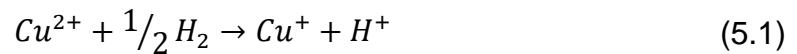


Fonte: Autor, 2023.

Vale destacar o comportamento dos picos  $7,9$ ;  $8,9$ ;  $23,16$ ;  $23,30$ ;  $23,98^\circ$  em  $2\theta$  presentes nas amostras, os quais foram menos intensos com o decréscimo da razão Si/Al. Este fator está relacionado à característica do metal, o qual absorve raios X, com isso, em uma zeólita de baixa razão Si/Al há uma maior quantidade de metais e, desse modo, haverá uma maior absorção de raios X e formação de picos menos intensos nos difratogramas (AL-DUGHAITHER; LASA, 2014; AMERICAN MINERALOGIST CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, 2023).

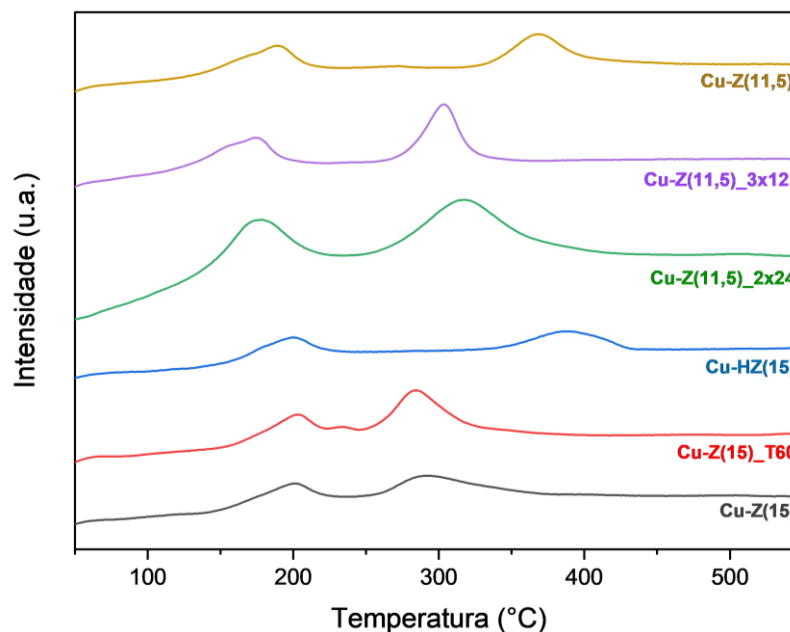
### 5.2.2. Redução com hidrogênio à temperatura programada

Conforme Torre-Abreu *et al.* (1999), a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  em posições de troca iônica em zeólitas, ocorre em duas etapas. A inicial corresponde à redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  (Reação 5.1) e a segunda de  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}^0$  (Reação 5.2). Ademais, quando há a existência de  $\text{CuO}$ , também pode ocorrer a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^0$  diretamente no primeiro pico.



A Figura 5.3 mostra os perfis de  $\text{H}_2$ -RTP correspondentes da Cu-ZSM-5. O primeiro pico consiste na redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  em uma faixa de temperatura situada entre 145 °C e 250 °C e ao segundo pico é caracterizado por mostrar a redução do  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}^0$  em uma faixa de temperatura mais elevada situada de 265 °C a 450 °C. Vale ressaltar que na faixa das temperaturas de redução mais baixas, pode ocorrer simultaneamente a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  em  $\text{CuO}$  por volta de 200 °C, esse fenômeno aumenta o consumo de  $\text{H}_2$  no primeiro pico e mostra a presença da espécie inativa, o que não é o caso das amostras analisadas.

**Figura 5.3:** Perfis de  $\text{H}_2$ -RTP das amostras Cu-ZSM-5.



Fonte: Autor, 2023.

Na Tabela 5.1 há valores referentes ao consumo de hidrogênio das 6 amostras de zeólitas trocadas com átomos de Cu. Entre todos os catalisadores, a amostra Cu-HZ(15) foi a que menos consumiu H<sub>2</sub>, indicando que não seria tão apropriada para ser utilizada, pois poderá não formar quantidade significativa de espécies ativas responsáveis por produzir MeOH. A zeólita Cu-Z(11,5)\_2x24 teve maior consumo de H<sub>2</sub>, o que indica que, pela quantidade incorporada de cátions de Cu em posições de troca iônica, há maiores chances de formar um número significativo de oxo-cátions [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] no processo de ativação, se apresentando como mais apropriada para os estudos propostos.

**Tabela 5.1:** Consumo de H<sub>2</sub> das amostras de Cu-ZSM-5.

Amostra	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol.gcat <sup>-1</sup> )		
	1º Pico	2º Pico	Total
Cu-Z(11,5)_2x24	0,34	0,35	0,69
Cu-Z(11,5)_3x12	0,20	0,20	0,40
Cu-Z(11,5)	0,11	0,13	0,24
Cu-Z(15)	0,08	0,10	0,18
Cu-Z(15)_T60	0,09	0,10	0,19
Cu-HZ(15)	0,09	0,09	0,18

Fonte: Autor, 2023.

Além disso, a amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 foi submetida a análise de FRX para se calcular a redutibilidade e a razão Cu/Al do material. A redutibilidade se refere a quantidade de cobre carregado disponível para ser reduzido ou formar espécies ativas e é determinada com base nos dados de FRX e de consumo de H<sub>2</sub>. A redutibilidade do catalisador foi igual a 96,8% e a razão Cu/Al igual a 0,29, abaixo de 0,5, o qual é o valor máximo de Cu/Al a ser atingido, visto que um Cu compensa a carga de até dois Al. Tanto os valores de redutibilidade quanto o de Cu/Al são próximos de valores encontrados na literatura ideais para produzir quantidades significativas de MeOH (PASSINI *et al.*, 2022; BEZNIS; WECHUYSEN; BITTER, 2010; PICININI, 2019).

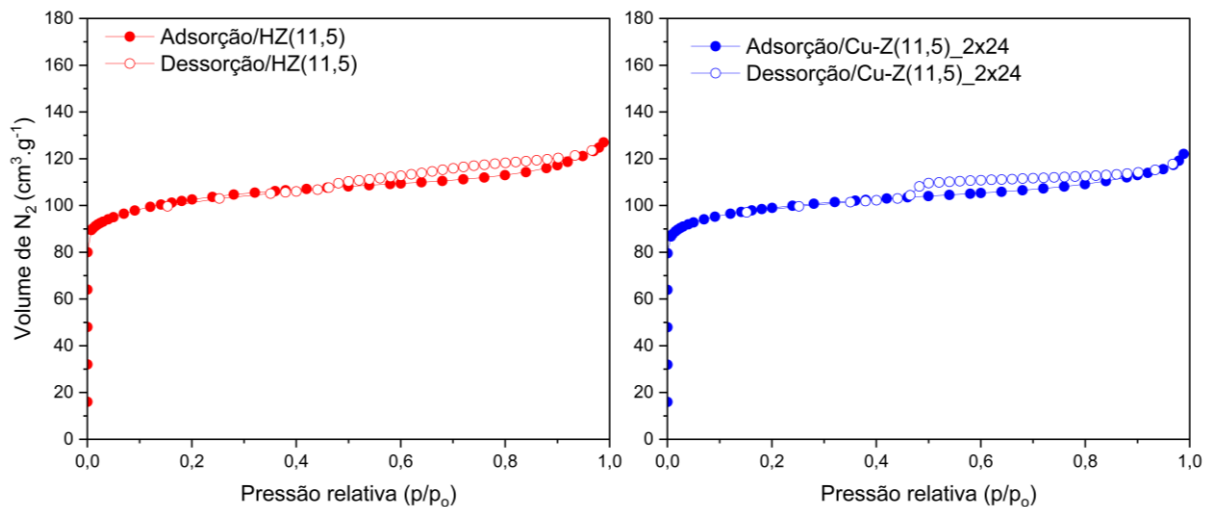
Nesse contexto, ao analisar em conjunto os resultados de DRX, H<sub>2</sub>-RTP e redutibilidade, o material Cu-Z(11,5)\_2x24 foi escolhido para os ensaios de avaliação catalítica e análises mais complexas, pois o catalisador apresentou uma estrutura

esperada para esse tipo de zeólita e ausência da formação de CuO, ademais, também apresentou alto consumo de H<sub>2</sub> e redutibilidade, indicando que a amostra possui Cu acessível para formar as espécies ativas.

### 5.2.3. Fisissorção de nitrogênio

A Figura 5.4 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)\_2x24. Ambas as isotermas correspondem ao tipo 1, que é característico de materiais microporosos. Vale destacar o comportamento das isotermas de adsorção e dessorção em ambas as zeólitas, que, em certo momento, se separam. Essa característica é denominada de histerese do tipo H4 e é encontrada em materiais onde o diâmetro de entrada do poro é maior do que o seu diâmetro interno, aumentando a dificuldade da dessorção (THOMMES *et al.*, 2015).

**Figura 5.4:** Isotermas de fisissorção de nitrogênio das amostras HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)\_2x24.



Fonte: Autor, 2023.

Além disso, observa-se uma tendência na redução do volume da monocamada de nitrogênio na amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 devido ao metal da troca estar ocupando o interior dos poros. Este fato pode ser observado na Tabela 5.2, onde são apresentados valores referentes a área externa específica, volume de microporos e diâmetro de microporos cuja redução é atribuída à ocupação do átomo de Cu.

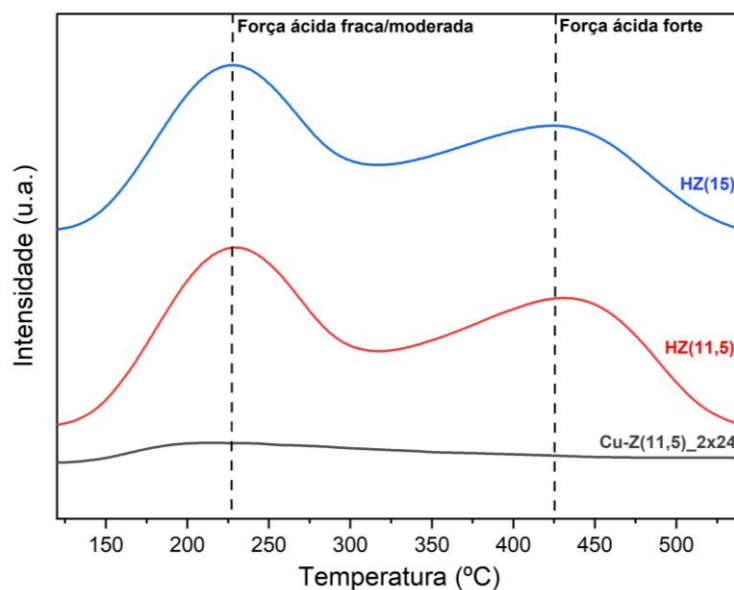
**Tabela 5.2:** Parâmetros texturais das amostras HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)\_2x24.

Amostra	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_m$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	DP (nm)
HZ(11,5)	39,99	0,14	0,60
Cu-Z(11,5)_2x24	36,37	0,13	0,52

Fonte: Autor, 2023.

#### 5.2.4. Dessorção de $\text{NH}_3$ à temperatura programada

O procedimento de dessorção à temperatura programada mostra a força ácida do catalisador, mas não define quais são os sítios de Lewis e de Brønsted, o que torna necessário realizar, também, análises de FTIR com piridina adsorvida *in situ*. Os picos em temperaturas moderadas correspondem a sítios de força fraca/moderada, enquanto os picos em temperaturas mais elevadas condizem com sítios ácidos fortes. Como visto na Figura 5.5, as amostras HZ(11,5) e HZ(15) que não foram submetidas ao processo de troca iônica foram encontrados sítios de força ácida fraca/moderada em maior quantidade e fortes em menor quantidade em temperaturas situadas nos intervalos de 150 a 315 °C e de 320 a 550 °C, respectivamente. No entanto, a zeólita Cu-Z(11,5)\_2x24 obteve redução dos sítios ácidos, principalmente os sítios ácidos de força forte que são caracterizados pela presença do cátion  $\text{H}^+$ . Esse fato era esperado, visto que os sítios com cátions de Cu são caracterizados como sítios ácidos de Lewis (KATADA *et al.*, 1997; NIWA; KATADA, 2013; PALČIĆ; VALTCHEV, 2020).

**Figura 5.5:**  $\text{NH}_3$ -DTP das amostras HZ(15), HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)\_2x24.

Fonte: Autor, 2023.

A Tabela 5.3 traz valores quantitativos referentes a dessorção de amônia. Nota-se que a quantidade de  $\text{NH}_3$  dessorvido está diretamente relacionada com a razão Si/Al, pois, de acordo com Moreno e Rajagopal (2009), em razões Si/Al menores, há maior quantidade de Al e, conseqüentemente, maior quantidade de sítios ácidos. Nesse contexto, a zeólita de menor razão Si/Al possui maior capacidade de troca iônica por conter mais Al para compensar a carga.

**Tabela 5.3:** Dessorção de  $\text{NH}_3$  das amostras HZ(11,5) e HZ(15).

<b>Amostra</b>	<b>Dessorção de <math>\text{NH}_3</math> (<math>\text{mmol.g}^{-1}</math>)</b>
HZ(11,5)	1,28
HZ(15)	1,05
Cu-Z(11,5)_2x24	1,38

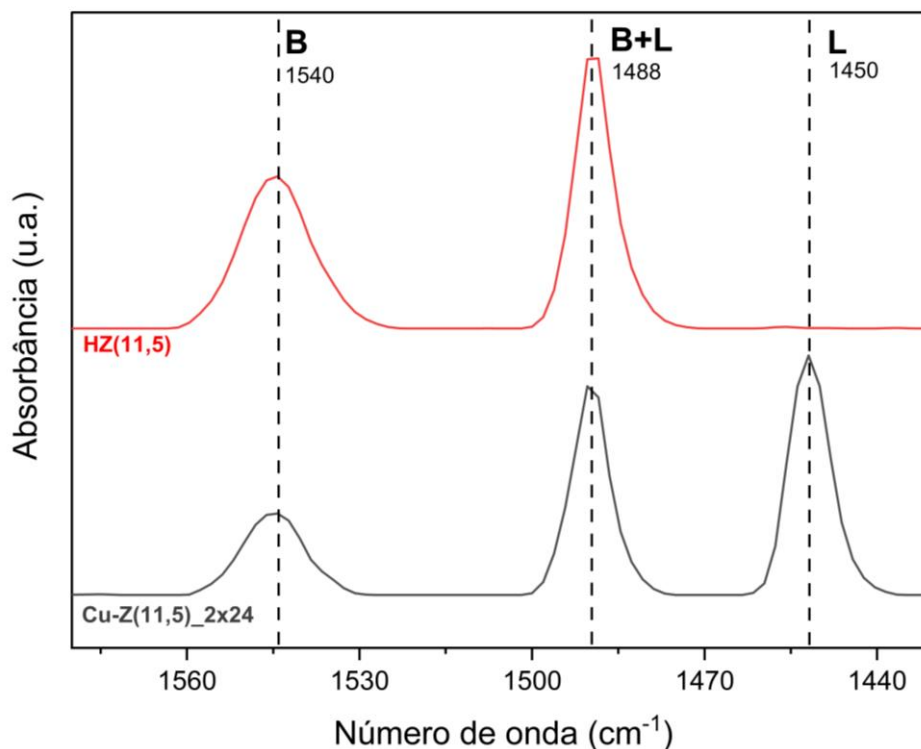
Fonte: Autor, 2023.

#### 5.2.5. Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão aplicada com adsorção de piridina

Como comentado anteriormente, os ensaios de  $\text{NH}_3$ -DTP apenas indicam a força dos sítios ácidos com suas respectivas faixas de temperatura, tornando necessário realizar análises de FTIR com piridina, que foi adsorvida *in situ*, para quantificar e diferenciar a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, que podem ser observados nos números de onda 1540 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente (PASSINI, 2021).

A Figura 5.6 apresenta os espectros de FTIR com adsorção de piridina das amostras HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)\_2x24. A primeira amostra, depois de passar pela etapa de pré-tratamento e perder o cátion amônio, torna-se compensada por cátions  $\text{H}^+$ , sendo assim, possui sítios ácidos de Brønsted. No entanto, quando se compara os espectros da amostra sem cobre com o espectro da amostra submetida ao processo de troca iônica, observa-se a diminuição dos sítios ácidos de Brønsted e um aumento dos sítios ácidos de Lewis. Segundo Li e Pidko (2019), o comportamento de ambos os espectros é justificado pela presença do cobre trocado depois que a amostra passou pela etapa de troca iônica e, com isso, reduz-se os sítios ácidos contendo o íon  $\text{H}^+$ . Nesse processo, os sítios ácidos de Lewis gerados pelo átomo de Cu aumentam e os de Brønsted diminuem respectivamente.

**Figura 5.6:** Espectros de FTIR das amostras HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)\_2x24.



Fonte: Autor, 2023.

A quantificação dos sítios ácidos foi feita através dos espectros e é encontrada na Tabela 5.4, a qual mostra que a amostra sem metal possui concentração detectável somente de sítios ácidos de Brønsted, esta é igual a  $339 \mu\text{mol.g}^{-1}$ . No entanto, após o processo de troca, a concentração é reduzida de  $339 \mu\text{mol.g}^{-1}$  para  $172 \mu\text{mol.g}^{-1}$  e aumento de sítios ácidos de Lewis de aproximadamente  $0 \mu\text{mol.g}^{-1}$  para  $247 \mu\text{mol.g}^{-1}$  totalizando  $419 \mu\text{mol.g}^{-1}$  de ambos tipos de sítio. Vale destacar que os sítios ácidos na reação DMTM, são importantes, visto que ambos são responsáveis por estabilizar espécies metóxi e metanol nos anéis zeolíticos e evita que elas se oxidem em monóxido de carbono (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2018).

**Tabela 5.4:** Concentração de sítios ácidos das amostras HZ(11,5) e Cu-Z(11,5)\_2x24.

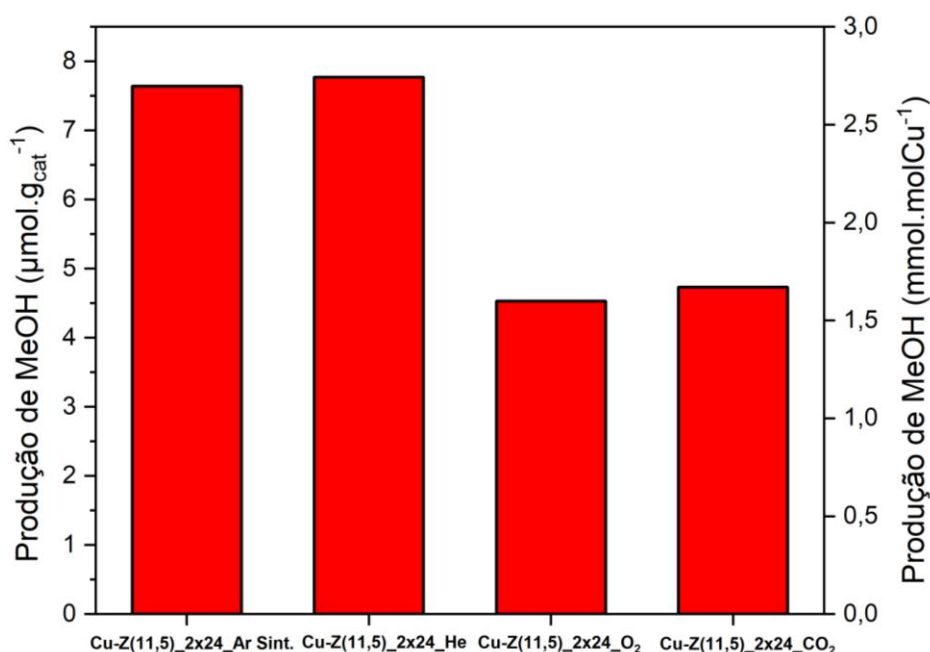
Amostras	Concentração ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )			Razões	
	$C_L$	$C_B$	$C_{\text{Total}}$	$C_L/C_B$	$C_B/C_{L+C_B}$
HZ(11,5)	---	339	339	---	1,0
Cu-Z(11,5)_2x24	247	172	419	1,44	0,41

Fonte: Autor, 2023.

### 5.2.6. Avaliação catalítica

Na Figura 5.7 é observada a produção de metanol ( $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ ) e atividade específica ( $\text{mmol.molCu}^{-1}$ ) da amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 ativada com ar sintético, hélio, dióxido de carbono e oxigênio. Constata-se que as ativações realizadas com dióxido de carbono e oxigênio foram as que menos produziram metanol e tiveram comportamentos semelhantes, com 4,73 e 4,53  $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ , respectivamente, indicando que são os agentes de ativação menos indicados para a zeólita ZSM-5 trocada com cátions de Cu (BEZNIS; WECKHUYSEN; BITTER, 2010; GROOHTHAERT *et al.*, 2005; PEREIRA *et al.*, 2024). Ambos os agentes de ativação descritos são compostos por oxigênio, o qual é responsável por promover a formação de clusters de aglomerados de cátions oxidados de  $\text{Cu}^{2+}$  inativos, os que são menos estáveis e, conseqüentemente, menos ativos na reação de MTM (PASSINI *et al.*, 2022). Vale ressaltar que tanto o  $\text{O}_2$  quanto o  $\text{CO}_2$ , promovem o fenômeno *overoxidation*, ou seja, o metanol produzido é oxidado consecutivamente em CO e  $\text{CO}_2$ , o que diminui a quantidade de  $\text{CH}_3\text{OH}$  produzido (PICININI, 2019). Também, ressalta-se que o  $\text{CO}_2$  tem maior capacidade de formar espécies ativas quando comparado ao  $\text{O}_2$ , devido a problemas de acessibilidade da molécula de  $\text{CH}_4$  quando o catalisador é ativado com o gás dióxido de carbono (PEREIRA *et al.* 2024).

**Figura 5.7:** Produção de metanol da amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 ativada com ar sintético, He,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ .



Fonte: Autor, 2023.



Os agentes de ativação He e ar sintético foram os mais eficientes para a reação de MTM, com  $7,77 \mu\text{mol.gcat}^{-1}$  para o primeiro e  $7,64 \mu\text{mol.gcat}^{-1}$  para o segundo. Ambos os agentes tiveram comportamento semelhante, este fenômeno era esperado pois gases inertes compõem a maior parte do ar sintético, além de conter dióxido de carbono e oxigênio em pressões parciais menores e, com isso, a atividade do catalisador é maior e a possibilidade de formar aglomerados de Cu inativos é menor (PASSINI *et al.*, 2022). Vale destacar que o agente ar sintético é mais atraente, pois oxigênio puro é um gás altamente perigoso, além de apresentar pegada de carbono consideravelmente menor que os outros gases de ativação aqui estudados. Dessa forma, os resultados da avaliação catalítica mostram que o ar sintético ou atmosférico pode ser utilizado como substituinte dos gases de ativação He, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. A Tabela 5.5 faz um apanhado acerca da produção de metanol conforme o agente de ativação empregado.

**Tabela 5.5:** Produção de metanol da zeólita Cu-Z(11,5)\_2x24

Ativação	Produção de MeOH/gcat ( $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ )	Produção de MeOH/mol de Cu ( $\text{mmol.molCu}^{-1}$ )
Cu-Z(11,5)_2x24_Ar Sint.	7,64	2,74
Cu-Z(11,5)_2x24_He	7,77	2,70
Cu-Z(11,5)_2x24_O <sub>2</sub>	4,53	1,59
Cu-Z(11,5)_2x24_CO <sub>2</sub>	4,73	1,67

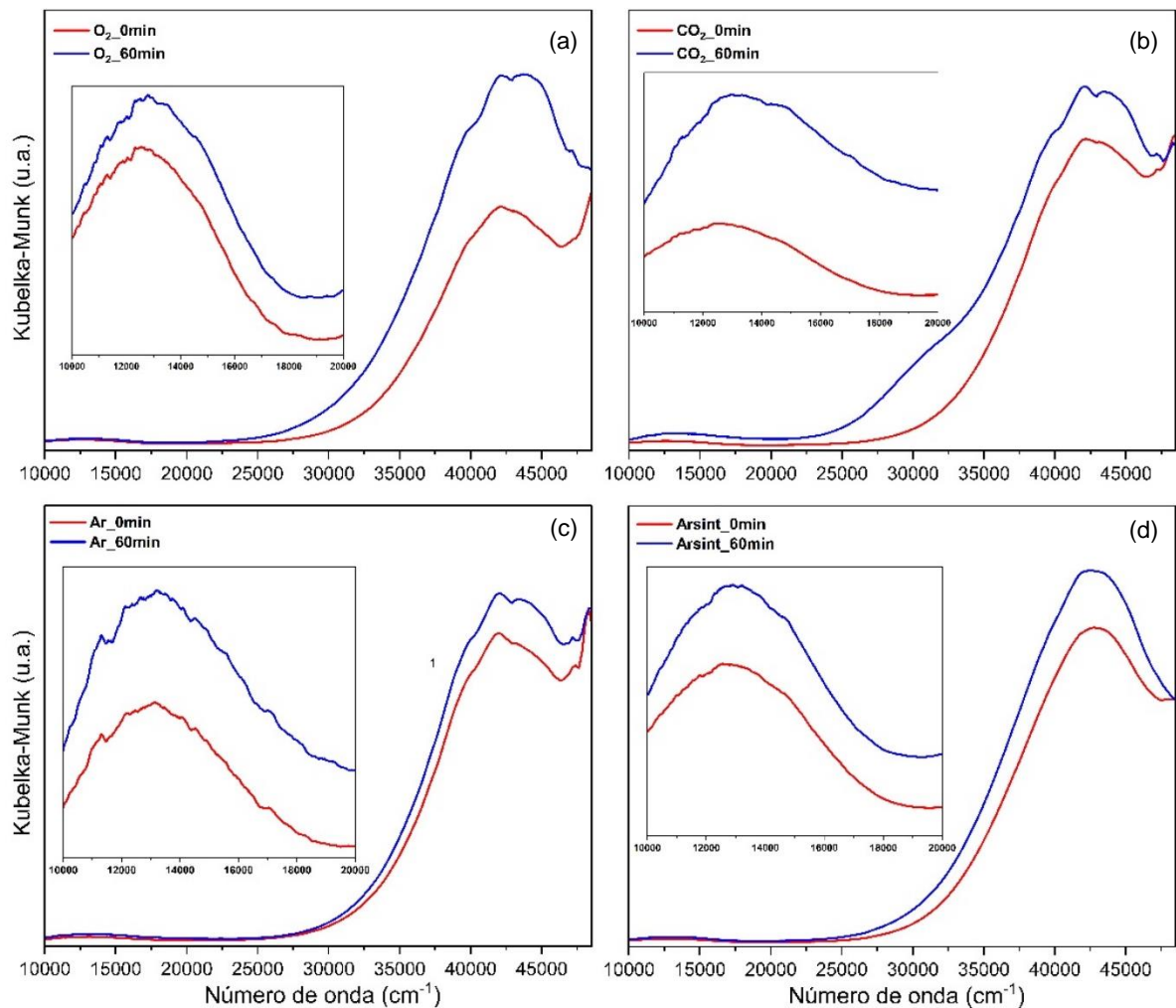
Fonte: Autor, 2023.

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

Com o intuito de avaliar as espécies oxo-cátions [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] responsáveis pela produção de metanol, realizou-se análises de DRS-UV-Vis *in situ* com a amostra Cu-Z(11,5)\_2x24, a qual foi submetida às condições reacionais similares as empregadas na avaliação catalítica, variando os agentes de ativação entre ar sintético, oxigênio, dióxido de carbono e argônio a 450 °C. Na Figura 5.8 estão apresentados os espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 na etapa inicial e final da ativação com oxigênio (a), CO<sub>2</sub> (b), argônio (c) e ar sintético (d). A formação de espécies ativas é indicada pelo deslocamento vertical do espectro, quanto maior o deslocamento mais

espécies são formadas, no entanto, a atividade dessas espécies pode variar de acordo com sua natureza ou, até mesmo, podem nem participar da reação (BREZICKI *et al.*, 2021; PICININI, 2019). Neste caso, o deslocamento é mais evidente para os agentes de ativação  $O_2$ , ar sintético e  $CO_2$ , enquanto o deslocamento para o agente argônio foi menor. A atividade e função das espécies podem variar na reação de MTM.

**Figura 5.8:** Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 em 0 min e 60 min de ativação com  $O_2$  (a),  $CO_2$  (b), Ar (c) e ar sintético (d) a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

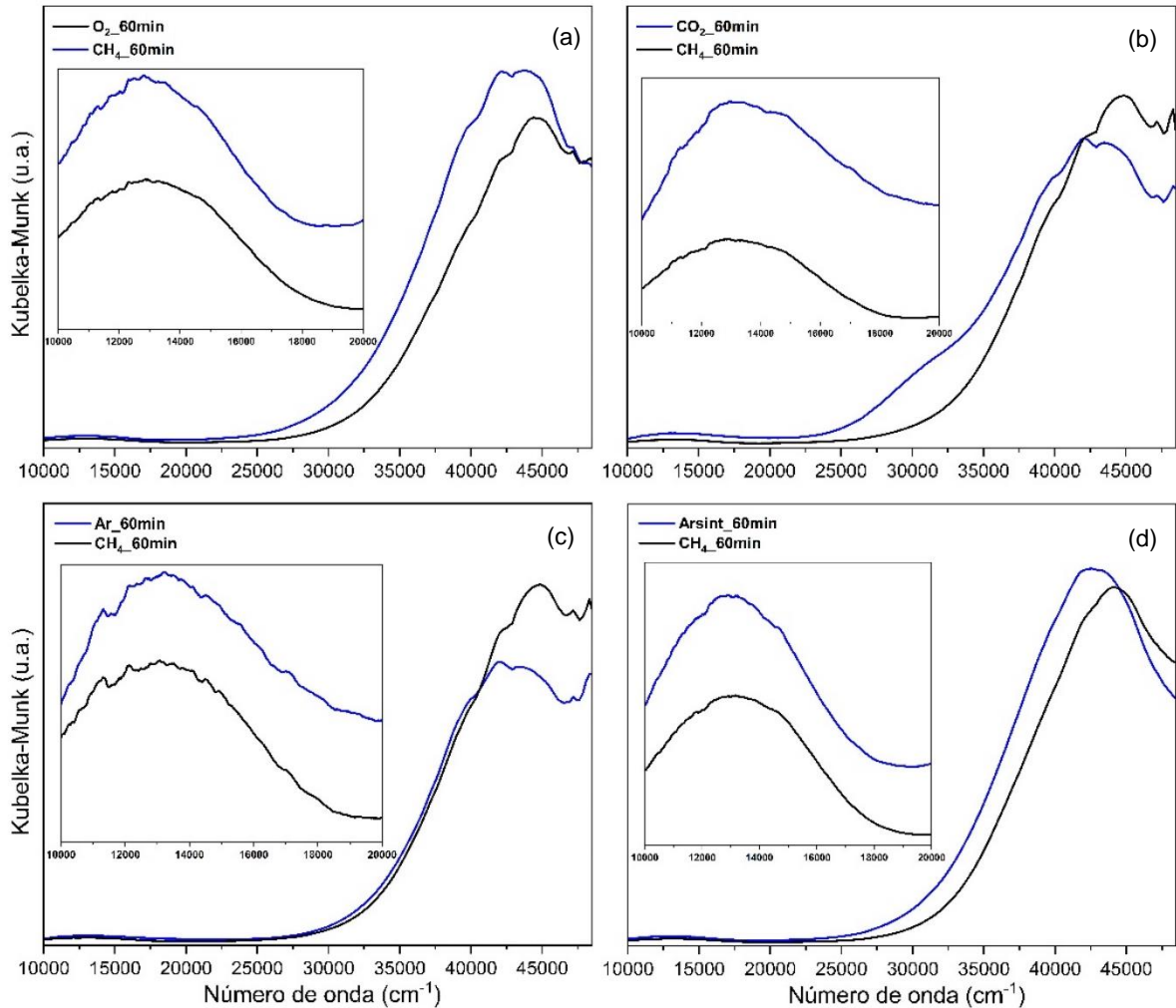


Fonte: Autor, 2023.

Na Figura 5.9 são exibidos os espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 coletados ao final da ativação com oxigênio (a),  $CO_2$  (b), argônio (c) e ar sintético (d) e da reação com  $CH_4$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Vale ressaltar que, os espectros de reação dos agentes de ativação dióxido de carbono e argônio apresentam um cruzamento na região de número de onda situada entre  $40.000 - 50.000\text{ cm}^{-1}$ , este

comportamento não é esperado para o experimento e deve ser investigado mais a fundo.

**Figura 5.9:** Espectros DRS-UV-Vis *in situ* da amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 ao final da ativação com O<sub>2</sub> (a), CO<sub>2</sub> (b), Ar (c) e ar sintético (d) e final da reação com CH<sub>4</sub> a 200 °C.



Fonte: Autor, 2023.

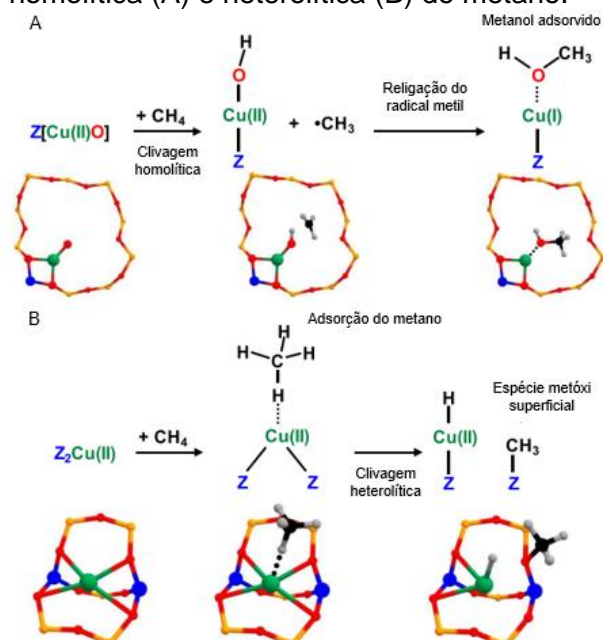
A Figura 5.11 mostra os espectros de DRS-UV-Vis *in situ* deconvoluídos obtidos pela diferença do início e final da ativação com os agentes de ativação O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, ar sintético a 450 °C. As regiões no intervalo de 10.000 – 16.000 cm<sup>-1</sup> são zonas de transição dos orbitais d-d, enquanto as regiões entre 20.000 e 48.500 cm<sup>-1</sup> compreende zonas de transferência de e<sup>-</sup> do O ligante da espécie, denominado de O extra rede, para o metal.

A partir do espectro de O<sub>2</sub> exibido na Figura 5.11 (a), foi observado bandas de absorção em 15.000, 29.800, 34.100, 37.100, 39.300, 42.000, 44.800 e 47.300 cm<sup>-1</sup>. A banda em 15.000 cm<sup>-1</sup> refere-se a zona de transição dos orbitais d-d, desidratação

da primeira esfera de hidratação do cátion e um indicativo da formação de espécies ativas (BURNET *et al.*, 2019; GABRIENKO *et al.*, 2020). Em 29.800, 37.100 e 39.300  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se espécies intermediárias  $\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )peroxo dicobre, as quais são precursoras das espécies monoméricas mono( $\mu$ -oxo) dicobre  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  também encontrado nessa região e, por fim, a espécie trans-1,2-peroxo dicobre  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$  (IPEK *et al.*, 2017; ARTSIUSHEUSKI; van BOKHOVEN; SUSHKEVICH, 2022; SMEETS *et al.*, 2010).

Além disso, Gabrienko *et al.* (2019) encontraram espécies bis( $\mu$ -hidroxi) dicobre  $[\text{Cu}(\text{OH})]$ , bis( $\mu$ -dihidroxi) dicobre, polinucleares de  $\text{CuOH}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{OH}_2)]$  e  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$  respectivamente. Também nesse contexto, nas bandas comentadas espécies de  $\text{Cu}^{2+}$  monoméricas  $\text{Z}_2\text{-Cu(II)}$  (em que Z é Si-O-Al) se mostraram ativas na reação MTM quando ativadas com  $\text{O}_2$ , estas realizam a clivagem heterolítica do  $\text{CH}_4$  para formar o  $\text{MeOH}$  e o mecanismo pode ser encontrado na Figura 5.10 A (PASSINI *et al.*, 2022; GABRIENKO *et al.*, 2020; IKUNO *et al.*, 2019). Vale ressaltar, também que, em 29.800  $\text{cm}^{-1}$ , Gabrienko *et al.* (2020) também identificaram a espécie  $\text{Z}[\text{Cu(II)O}]$  como ativa para a reação de MTM, esta espécie, por meio do átomo de O extra rede, realiza a clivagem homolítica do metano para formar o metanol como visto n Figura 5.10 B. A banda correspondente ao número de onda igual a 34.100  $\text{cm}^{-1}$  condiz com a espécie trimérica  $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$  (GABRIENKO *et al.*, 2020; PASSINI *et al.*, 2022; ADEYIGA; SULEIMAN; ODOH *et al.*, 2021).

**Figura 5.10:** Clivagem homolítica (A) e heterolítica (B) do metano.



Fonte: adaptado de Gabrienko *et al.*, 2019.

Em 42.000, 44.800 e 47.300  $\text{cm}^{-1}$  as bandas estão associadas a remoção de água, o que faz com que o Cu interaja com o O da zeólita e forme espécies monoméricas  $Z_2\text{-Cu(II)}$ ,  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$  e  $Z[\text{Cu(II)O}]$ . Atualmente as espécies monoméricas CuOH têm sido apontadas como ativas para reação de MTM e como espécies intermediárias para formação de espécies mono-, di- e poliméricas  $[\text{Cu}_x\text{O}_y]$  e  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$  (IKUNO *et al.*, 2019). Ademais, a banda em 47.300  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao trímero, o qual foi encontrado por meio de estudos de DFT na zeólita MAZ no trabalho de Pereira *et al.* (2024).

O espectro do agente de ativação  $\text{CO}_2$  presente na Figura 5.11 (b) teve bandas de absorção nas seguintes regiões: 14.000, 23.400, 27.300, 31.600, 36.000, 38.500, 41.800, 44.100 e 46.000  $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 14.000  $\text{cm}^{-1}$  há a zona de transição de  $e^-$  nos orbitais d-d e perda de água da primeira esfera de hidratação do Cu. A banda referente ao número de onda 23.400, 31.600 e 36.000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a espécies diméricas e triméricas. Em 27.300 e 38.500  $\text{cm}^{-1}$  se encontram espécies mono, trans-1,2-peroxo dicobre, espécies intermediárias e polinucleares  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$ ,  $Z[\text{Cu(II)O}]$  e  $Z_2\text{-Cu(II)}$ . Por fim, as bandas localizadas nos números de onda iguais a 41.900, 44.100 e 46.500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem a bandas de remoção de água da 1ª esfera de hidratação do Cu e transferência do elétron do O extra rede com o cátion Cu, indicando que espécies oxo-cátions foram formadas.

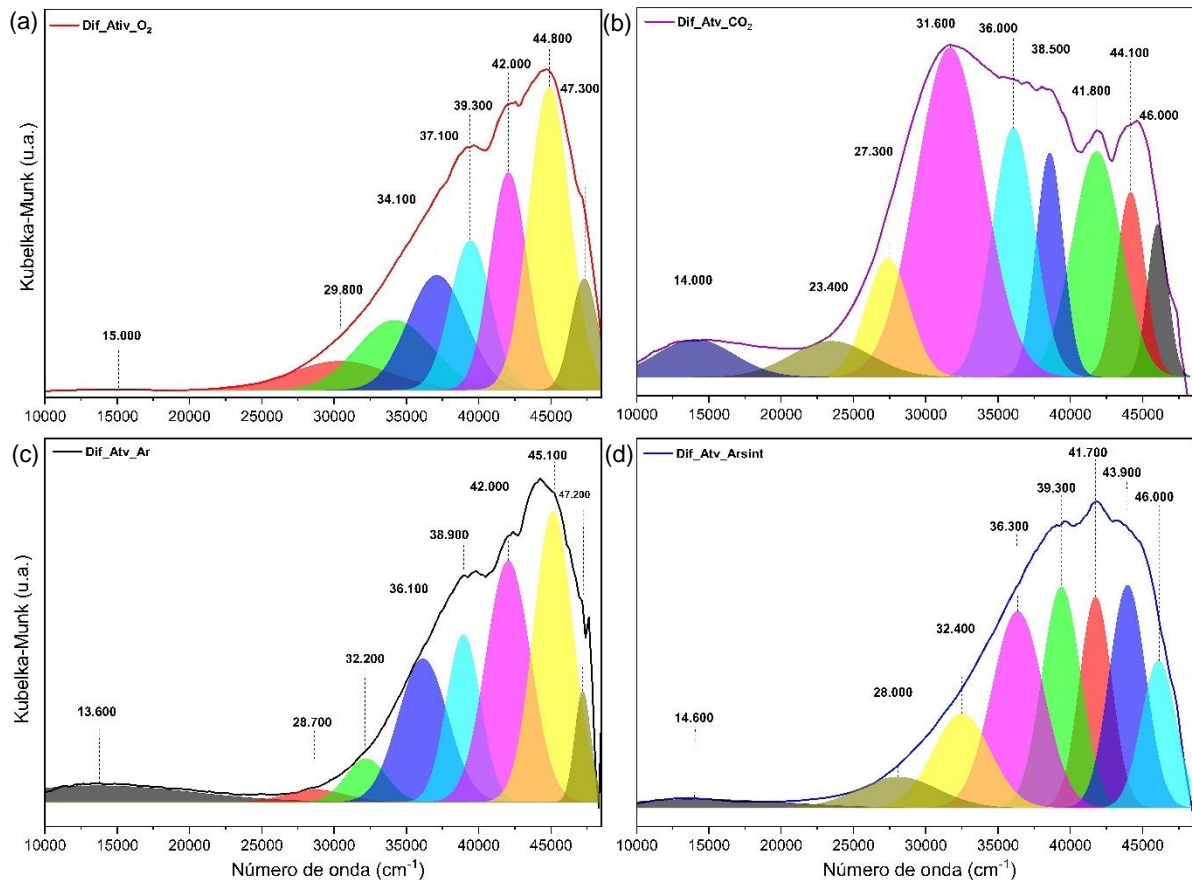
Quanto ao espectro com o agente de ativação argônio localizado na Figura 5.11 (c), foram observadas bandas de espécies em 13.600, 28.700, 32.200, 36.100, 38.900, 42.000, 45.100 e 47.200  $\text{cm}^{-1}$ . A banda referente ao número de onda igual a 13.600  $\text{cm}^{-1}$ , refere-se à remoção de  $\text{H}_2\text{O}$  da primeira esfera de hidratação do Cu, transição dos orbitais d-d quando alcança o estado  $\text{Cu}^{2+}$  e um indicativo de formação de espécies. Em 28.700, 36.100 e 38.900  $\text{cm}^{-1}$  se encontram as bandas de espécies transicionais  $\mu\text{-(}\eta^2\text{:}\eta^2\text{)peroxo}$  dicobre e espécies oxo-cátions, sendo elas: monomérica mono( $\mu\text{-oxo}$ ) dicobre,  $Z_2\text{-Cu(II)}$  e  $Z[\text{Cu(II)O}]$ , polinucleares de cobre-hidroxilas  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$  e trans-1,2-peroxo dicobre.

Em 32.200  $\text{cm}^{-1}$  se encontram a espécie dimérica bis( $\mu\text{-oxo}$ ) dicobre  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$  e trimérica (PASSINI *et al.*, 2022). Em 42.000, 45.100 e 47.200  $\text{cm}^{-1}$  referem-se a bandas LMCT das espécies diméricas, triméricas  $Z[\text{Cu(II)O}]$  e  $Z_2\text{-Cu(II)}$  e relacionado à perda de água da primeira esfera de hidratação do Cu, o que corrobora com a formação de espécies  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$  que se encontram no número de onda igual a 38.900

$\text{cm}^{-1}$ , as quais necessitam de água para serem formadas (GABRIENKO *et al.*, 2020; PASSINI *et al.*, 2022).

Por fim, na Figura 5.11 (d) é apresentado o espectro de DRS-UV-Vis *in situ* deconvoluído do agente de ativação ar sintético, o qual apresenta bandas de absorção em 14.600, 28.000, 32.400, 36.300, 39.300, 41.700, 43.900 e 46.000  $\text{cm}^{-1}$ . Em 14.600  $\text{cm}^{-1}$  se encontram as zonas dos de desidratação do átomo de Cu assim como a transferência de  $e^-$  entre os orbitais d-d. A banda localizada no número de onda igual a 28.000  $\text{cm}^{-1}$  representa a formação da espécie intermediária  $\mu-(\eta^2:\eta^2)$ peroxo dicobre e as espécies ativas: monomérica mono( $\mu$ -oxo) dicobre e trans-1,2-peroxo dicobre, além de mono- e polinucleares de  $Z_2\text{-Cu(II)}$ ,  $Z[\text{Cu(II)O}]$  e  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$  que podem ser encontradas também nas bandas de 36.300 e 39.300  $\text{cm}^{-1}$ . Enfim, as regiões em 41.700, 43.900 e 46.000  $\text{cm}^{-1}$  são zonas LMCT das espécies e de remoção da água da esfera de hidratação do Cu.

**Figura 5.11:** Espectro de DRS-UV-Vis *in situ* obtidos da diferença entre os espectros coletados no início e ao final da ativação a 450 °C com os agentes  $\text{O}_2$  (a),  $\text{CO}_2$  (b), Ar (c) e ar sintético (d) da zeólita Cu-Z(11,5)\_2x24.



Fonte: Autor, 2023.

Para determinar os oxo-cátions envolvidos durante a etapa de reação com  $\text{CH}_4$ , foi necessário realizar a subtração entre os espectros de 60 min de ativação e 60 min de reação com  $\text{CH}_4$ . As bandas que se apresentarem nos espectros subtraídos participaram ativamente da reação MTM. Sendo assim, a Figura 5.12 (a) apresenta os espectros de DRS-UV-Vis *in situ* deconvoluídos obtidos da diferença entre o espectro ao final da ativação com  $\text{O}_2$  e de reação com metano, onde notam-se bandas de absorção em 12.800, 29.800, 35.100, 37.300, 39.100, 41.400 e 44.300  $\text{cm}^{-1}$ . A presença das bandas encontradas no espectros deconvoluídos de reação indicam que as espécies citadas anteriormente, neste caso, espécies trans-1,2-peroxo dicobre, mono( $\mu$ -oxo) dicobre,  $\text{Z}[\text{Cu}(\text{II})\text{O}]$  e  $\text{Z}_2\text{-Cu}(\text{II})$  em 29.800  $\text{cm}^{-1}$ , trímeros  $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$  em 35.100  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Z}_2\text{-Cu}(\text{II})$  e espécies monoméricas e polinucleares de  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$  em 37.300 e 39.600  $\text{cm}^{-1}$ , foram responsáveis pela conversão de metano em metanol. As bandas em 41.400 e 44.300  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às zonas LMCT e ao consumo de espécies  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$ ,  $\text{Z}_2\text{-Cu}(\text{II})$  e oxo-cátions  $[\text{Cu}_x\text{O}_y]$ . No entanto, os oxo-cátions diméricos e triméricos de Cu foram os principais responsáveis pela atividade na reação MTM em virtude da alta intensidade de consumo.

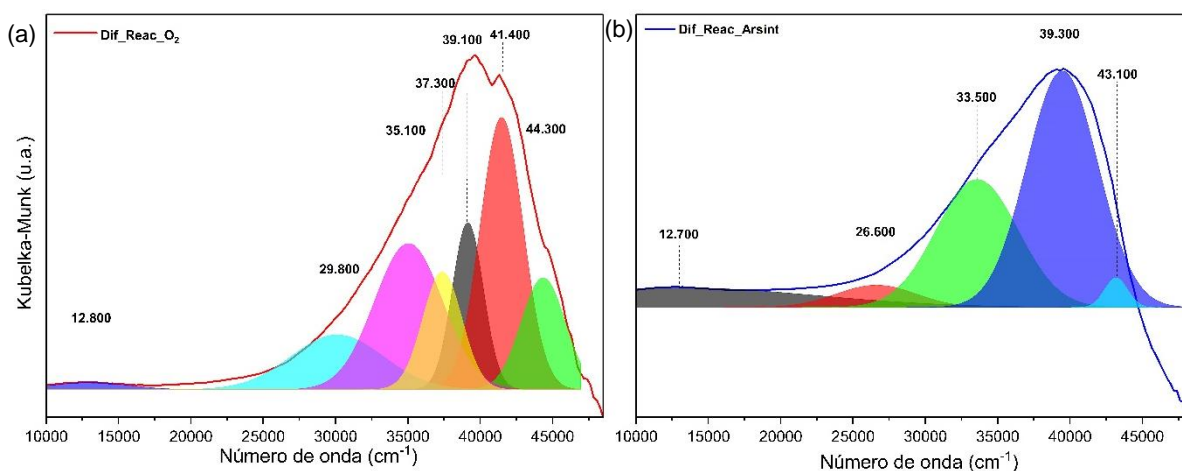
Quanto ao espectro deconvoluído obtido da diferença entre o espectro ao final da ativação com o agente de ativação  $\text{CO}_2$  e de reação com metano, este foi omitido em virtude do comportamento dos espectros encontrados na Figura 5.9 (b) para serem estudados a fundo. No entanto, espera-se que as espécies envolvidas na reação MTM ativadas com  $\text{O}_2$  sejam encontradas também, sendo elas: banda relacionada a espécies  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$ ,  $\text{Z}_2\text{-Cu}(\text{II})$ , trans-1,2-peroxo dicobre, outros oxo-cátions  $[\text{Cu}_x\text{O}_y]$  e bandas LMCT.

O espectro deconvoluído de DRS-UV-Vis *in situ*, obtido da diferença entre o espectro ao final da ativação com ar sintético e de reação com metano e ar sintético presente na Figura 5.12 (b) apresentou bandas de absorção em: 12.700, 26.600, 33.500, 39.300 e 43.100  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 26.600  $\text{cm}^{-1}$  indica que as espécies trans-1,2-peroxo dicobre e monomérica de Cu participaram da reação. Além disso, as espécies indicadas pelas bandas em 26.600, 33.500, 39.500 e 43.100  $\text{cm}^{-1}$ , mostram que houve consumo de espécies diméricas e triméricas  $[\text{Cu}_x\text{O}_y]^{2+}$ ,  $\text{Z}_2\text{-Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Z}[\text{Cu}(\text{II})\text{O}]$ ,  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$ , estas foram as principais responsáveis pela conversão MTM.

Em relação ao espectro deconvoluído obtido da diferença entre o espectro ao final da ativação com argônio e de reação com metano, este também foi omitido a fim de entender o comportamento da região situada no intervalo de 40.000 - 50.000  $\text{cm}^{-1}$ .

1. Porém, espera-se que as espécies que participaram da reação quando ativadas com ar sintético também participem ativamente da reação MTM, em virtude de o ar sintético ser composto majoritariamente por gás inerte. As espécies esperadas são consistentes com as espécies  $[Cu_x(OH)_x]$ ,  $Z[Cu(II)O]$ ,  $Z_2-Cu(II)$ , trans-1,2-peroxo dicobre,  $[Cu_2O]^{2+}$ , bis( $\mu$ -oxo) dicobre e triméricas.

**Figura 5.12:** Espectro de DRS-UV-Vis *in situ* obtidos da diferença entre os espectros coletados no final da ativação com os agentes  $O_2$  (a) e ar sintético (b) e ao final da reação com metano a 200 °C da zeólita Cu-Z(11,5)\_2x24.



Fonte: Autor, 2023.

As Tabelas 5.6 e 5.7 fazem um apanhado com todas as espécies que participaram da reação MTM com os respectivos agentes de ativação.

**Tabela 5.6:** Espécies envolvidas na etapa ativação. (*continua*)

Agente	Espécie	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
	Perda de H <sub>2</sub> O da primeira esfera de hidratação do Cu, zona de transição dos orbitais d-d	15.000
	$\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )peroxo dicobre	29.800
$O_2$	Mono( $\mu$ -oxo) dicobre	29.800
	Trans-1,2-peroxo dicobre	29.800
	Trímero	34.100
	$Z_2-Cu(II)$	29.800, 37.300, 39.300
	$Z[Cu(II)O]$	29.800, 37.300, 39.300
	$Cu_x[OH]_y$	29.800, 37.300, 39.300
	Zonas LMCT	42.000, 44.800, 47.300



**Tabela 5.6:** Espécies envolvidas na etapa ativação. (continua)

	Perda de H <sub>2</sub> O da primeira esfera de hidratação do Cu, zona de transição dos orbitais d-d	14.000
	$\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )peroxo dicobre	27.300
	Mono( $\mu$ -oxo) dicobre	27.300
	Trans-1,2-peroxo dicobre	27.300
CO <sub>2</sub>	Bis( $\mu$ -oxo) dicobre	23.400, 31.600, 36.000
	Trímero	27.300, 38.500
	Z <sub>2</sub> -Cu(II)	27.300, 38.500
	Z[Cu(II)O]	27.300, 38.500
	Cu <sub>x</sub> [OH] <sub>y</sub>	41.800, 44.100, 46.000
	Zonas LMCT	27.300, 38.500
	Perda de H <sub>2</sub> O da primeira esfera de hidratação do Cu, zona de transição dos orbitais d-d	13.600
	$\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )peroxo dicobre	28.700
	Mono( $\mu$ -oxo) dicobre	28.700
	Trans-1,2-peroxo dicobre	28.700
Ar	Bis( $\mu$ -oxo) dicobre	32.200
	Trímero	32.200
	Z <sub>2</sub> -Cu(II)	28.700, 36.100, 38.900
	Z[Cu(II)O]	28.700, 36.100, 38.900
	Cu <sub>x</sub> [OH] <sub>y</sub>	28.700, 36.100, 38.900
	Zonas LMCT	42.200, 45.100, 47.200
	$\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^2$ )peroxo dicobre	14.600
	Mono( $\mu$ -oxo) dicobre	28.000
Ar sint.	Trans-1,2-peroxo dicobre	28.000
	Bis( $\mu$ -oxo) dicobre	28.000
	Trímero	32.400

**Tabela 5.6:** Espécies envolvidas na etapa ativação. (*final*)

Z <sub>2</sub> -Cu(II)	32.400
Z[Cu(II)O]	28.000, 36.300, 39.300
Cu <sub>x</sub> [OH] <sub>y</sub>	28.000, 36.300, 39.300
Zonas LMCT	28.000, 36.300, 39.300

Fonte: Autor, 2023.

**Tabela 5.7:** Espécies envolvidas na etapa reação.

Agente	Espécie	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
	Zona de transição dos orbitais d-d	12.800
	Mono(μ-oxo) dicobre	29.800
	Trans-1,2-peroxo dicobre	29.800
	Trímero	35.100
O <sub>2</sub>	Z <sub>2</sub> -Cu(II)	29.800, 35.100, 39.100
	Z[Cu(II)O]	29.800, 35.100, 39.100
	Cu <sub>x</sub> [OH] <sub>y</sub>	29.800, 35.100, 39.100
	Zonas LMCT	41.400, 44.300
	Zona de transição dos orbitais d-d	12.700
	Bis(μ-oxo) dicobre	33.500
	Trímero	33.500
Ar sint.	Z <sub>2</sub> -Cu(II)	33.500, 39.300
	Z[Cu(II)O]	33.500, 39.300
	Cu <sub>x</sub> [OH] <sub>y</sub>	33.500, 39.300
	Zona LMCT	43.100

Fonte: Autor, 2023.

O consumo de espécies durante a reação de MTM corrobora com os dados de produção. Quanto aos agentes de ativação argônio e ar sintético, ambos tiveram produções de metanol muito próximas nos ensaios catalíticos, coerente com a produção de espécies ativas semelhantes. Em todas as reações, as espécies principais pela produção de MeOH foram os oxo-cátions [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>], se destacando o as espécies triméricas, Z<sub>2</sub>-Cu(II) e polinucleares de [Cu<sub>x</sub>(OH)<sub>x</sub>] e Z[Cu(II)O]. Nesse

contexto, o agente de ativação mais vantajoso para ser utilizada na reação de MTM com zeólitas ZSM-5 trocadas com Cu é o ar sintético, ele é abundante, poderia ser extraído da natureza, tem a capacidade de formar espécies ativadas de natureza e atividade variada, elimina a necessidade de estar se trabalhando com o O<sub>2</sub>, um gás perigoso. Por fim, vale ressaltar que o ar sintético comercial possui uma pegada de carbono consideravelmente menor em relação aos outros agentes utilizados no estudo. Com base nos resultados obtidos, foi possível elucidar um pouco mais sobre a influência dos agentes de ativação na formação de espécies participantes da reação de MTM.

## 6. CONCLUSÕES

A técnica de difratometria de raios X mostrou que as amostras obtidas através do processo de troca iônica não tiveram suas estruturas alteradas e mostraram picos nos ângulos de Bragg esperados para a ZSM-5. Vale ressaltar que a troca iônica com  $\text{Cu}^{2+}$  não gerou picos com intensidades observáveis relacionados a espécies inativas, como no caso do CuO. Entre as amostras, a zeólita Cu-Z(11,5)\_2x24 teve o maior consumo de hidrogênio e, conseqüentemente, maior redutibilidade, indicando que há cátions de cobre(II) o suficiente para formar espécies ativas. Além disso, as faixas de redução do  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  e de  $\text{Cu}^+$  para Cu metálico ficaram situadas, coerentemente, nos intervalos entre 150 a 250 °C e 265 a 450 °C respectivamente.

Através da fisissorção de N<sub>2</sub>, foram obtidas isotermas de fisissorção do tipo 1, tanto para a amostra HZ(11,5) quanto para a Cu-Z(11,5)\_2x24, que mostram que o material possui microporos, cuja janela de acesso possui diâmetro ligeiramente menor que o diâmetro do microporo (histerese do tipo H4). Percebeu-se que houve redução dos parâmetros área externa específica e volume de microporos depois do processo de troca iônica, devido à incorporação do cátion metálico.

Por meio da análise NH<sub>3</sub>-DTP, observou-se nas zeólitas ZSM-5 na forma protônica a presença de sítios com forças ácidas fracas/moderadas na faixa de temperatura entre 150 e 350 °C e fortes associados à na faixa de temperatura entre 360 e 550 °C. A quantidade de amônia dessorvida indica que a amostra de razão Si/Al igual a 11,5 tem maior capacidade de conter Cu para compensar a carga do Al. Os resultados obtidos por meio da técnica de FTIR com adsorção de piridina indicaram que a zeólita HZ-5 apresentou somente sítios ácidos de Brønsted devido à presença do cátion H<sup>+</sup> que compensa a carga dos átomos de Al. Após o processo de troca iônica com  $\text{Cu}^{2+}$ , observou-se uma diminuição nos sítios ácidos de Brønsted e um aumento nos sítios ácidos de Lewis, que surgem pela presença do cátion cobre(II). É importante destacar que a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted é importante para se obter um bom rendimento na reação MTM, e essa condição foi encontrada na amostra Cu-Z(11,5)\_2x24.

Os resultados da avaliação catalítica revelaram que a amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 foi capaz de produzir metanol quando ativadas com ar sintético, He, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Verificou-se que a amostra, quando ativada com O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a produção de metanol foi menor, indicando que o oxigênio promoveu à formação de aglomerados

de oxocátions de  $\text{Cu}^{2+}$ , com baixa atividade para a reação MTM, os que podem ter conduzido à oxidação MeOH em CO e  $\text{CO}_2$ . Além disso, a amostra Cu-Z(11,5)\_2x24 demonstrou uma alta atividade e comportamentos semelhantes na reação de MTM, quando ativada com gás inerte ou ar sintético, em função que o ar sintético é composto majoritariamente de gás inerte. Nesse contexto, dentre os agentes de ativação estudados, o ar sintético, se apresenta como mais apropriado devido a sua disponibilidade e, em comparação aos outros agentes estudados, possui consideravelmente menor pegada de carbono.

Os resultados obtidos a partir do espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu-Z(11,5)\_2x24, revelaram a formação de espécies ativas quando ativadas com oxigênio, argônio, ar sintético e dióxido de carbono, sendo possível verificar, também, as espécies formadas que foram consumidas durante a etapa de reação. Os espectros deconvoluídos de ativação com o oxigênio e o dióxido de carbono mostraram que eles formaram espécies semelhantes, como Mono( $\mu$ -oxo) dicobre, trans-1,2-peroxo dicobre, trímeros,  $\text{Z}[\text{Cu}(\text{II})\text{O}]$ ,  $\text{Z}_2\text{-Cu}(\text{II})$  e  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$ , e tiveram baixa produtividade de metanol devido à formação de aglomerados de Cu inativos para reação, além de induzir a oxidação consecutiva do metanol em CO e  $\text{CO}_2$ . Quanto as espécies responsáveis pela conversão do metano em metanol com o agente de ativação argônio e ar sintético, foram observadas a espécie intermediária  $\mu$ -( $\eta^2:\eta^2$ )peroxo, espécies ativas mono-, bis( $\mu$ -oxo) dicobre, trímeros, trans-1,2-peroxo dicobre,  $\text{Z}[\text{Cu}(\text{II})\text{O}]$ ,  $\text{Z}_2\text{-Cu}(\text{II})$  e  $[\text{Cu}_x(\text{OH})_x]$ . Por esses resultados, verificou-se que ambos os agentes tiveram um papel similar na ativação da amostra estudada.

Entre todos os agentes de ativação, o ar sintético desempenhou o melhor papel na conversão de metano em MeOH com zeólitas ZSM-5 trocadas com cátions de cobre e, por esse motivo, ele foi o mais indicado para ser empregado nas reações MTM. Este fato é evidenciado por meio dos ensaios de avaliação catalítica e com a variedade espécies ativas formadas durante as análises de DRS-UV-Vis *in situ*.

## 7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ativação com outros agentes de ativação como  $N_2O$  e  $H_2O_2$ ;
- Fazer ensaios de  $H_2$ -RTP das amostras com diferentes agentes de ativação;
- Utilizar caracterizações suplementares para reforçar os resultados de DRS-UV-Vis *in situ* como espectroscopia Raman, EPR ou por meio de TD-DFT;
- Realizar ensaios DRIFTS para observar a interação do metano com as espécies ativas;
- Investigar se as espécies de oxocátions formadas variam com a concentração de Cu no material de Si/Al = 11,5;
- Executar reações em ciclo variando os agentes de ativação;
- Fazer a reação em tempos menores e temperaturas variadas.
- Realizar estudos de simulação DFT dirigidos a elucidar a natureza das espécies oxocátions que se formam durante a etapa de ativação de zeólitas contendo cátions  $Cu^{2+}$  em sítios de compensação de carga.
- Estudar o comportamento dos espectros de DRS-UV-Vis *in situ* na região  $40.000 - 50.000\text{ cm}^{-1}$ .

## REFERÊNCIAS

- ADEYIGA, Olajumoke; SULEIMAN, Olabisi; ODOH, Samuel O. Copper-oxo active sites for methane C-H activation in zeolites: molecular understanding of impact of methane hydroxylation on UV-Vis spectra. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 12, p. 8489-8499, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03510>>. Acesso em: 1 nov. 2023.
- AFP. **Emissões de CO<sub>2</sub> atingiram recorde em 2022, mas abaixo do esperado**. 2023. Disponível em: <<https://exame.com/mundo/emissoes-de-co2-atingiram-recorde-em-2022-mas-abaixo-do-esperado/>>. Acesso em: 25 nov. 2023.
- AGÊNCIA Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Processamento de gás natural**, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/processamento-de-gas-natural>>. Acesso em: 7 dez. 2022.
- AL-DUGHAIHER, Abdullah; LASA, Hugo de. HZSM-5 zeolites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios. Characterization and NH<sub>3</sub> desorption kinetics. **I&EC Research**, v. 53, n. 40, p.15303-15316, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie4039532>>. Acesso em: 21 jun. 2023.
- ARTSIUSHEUSKI, Mikalai A.; van BOKHOVEN, Jeroen; SUSHKEVICH, Vitaly L. Structure of selective and nonselective dicopper (II) sites in CuMFI for methane oxidation to methanol. **ACS Catalysis**, v. 12, n. 24, p. 15626-15637, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05299>>. Acesso em: 14 out. 2023.
- AMERICAN Mineralogist Crystal Structure Database. **The american mineralogist crystal structure database**. 2003. Disponível em: <<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>>. Acesso em: 17 mar. 2023.
- BEKKUM, H van; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. New York: Elsevier, 1991.
- BLANKS, R. F.; WITTRIG, T. S.; PETERSON, D. A. Bidirectional adiabatic synthesis gas generator. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 8, p. 2407-2413, 1990. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80122-U](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80122-U)>. Acesso em: 29 mar. 2023.
- BRAGA, Atualpa A. C.; MORGON, Nelson H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100030>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

BEZNIS, Nadzeya V; WECKHUYSEN, Bert M.; BITTER, Johannes H. Cu-ZSM-5 zeolites for the formation of methanol from methane and oxygen: probing the active sites and spectator species. **Catalysis Letters**, v. 134, p. 14-22, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10562-010-0380-6>>. Acesso em: 24 out. 2023.

BREZICKI, Gordon. *et al.* Effect of the Co-cation on Cu speciation in Cu-exchanged mordenite and ZSM-5 catalysts for the oxidation of methane to methanol. **ACS Catalysis**, v. 11, p. 4973-4987, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00543?rel=cite-as&ref=PDF&jav=VoR>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

BUENO, José Maria Corrêa. *et al.* **Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular em baixas temperaturas**. Patente nº BR 102021022316-2 A2, 8 nov. 2021. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/2f5b8d4e-aebd-4512-a972-f7a7b5e4ff4b/content>>. Acesso em: 14 out. 2023.

BURNETT, L. *et al.* Isothermal cyclic conversion of methane to methanol using copper-exchanged ZSM-5 zeolite materials under mild conditions. **Applied Catalysis A**, v. 587, 117272, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117272>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

CAMARGO, André Moreira de. **Inventário sobre o ciclo de vida do metanol para as condições brasileiras**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <[https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-07012008-175208/publico/Dissertacao\\_Andre\\_Camargo\\_Ed\\_Revisada.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-07012008-175208/publico/Dissertacao_Andre_Camargo_Ed_Revisada.pdf)>. Acesso em: 7 dez. 2022.

CATUZO, Gabriel Liscia. **Investigação das propriedades catalíticas de zeólitas ZSM-5 em reações do glicerol**. 2020. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/194194>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

COELHO, Suani Teixeira. **Tecnologias de produção e uso de biogás e biometano**. São Paulo: IEE-USP, 2018.

COMPANHIA Ambiental do Estado de São Paulo. **Metanol**. 2023. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Metanol.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

DARIM, Hélio Rubens Abdo. **Propriedades ácidas e texturais de zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas ou desaluminizadas** – análise do rendimento e seletividade de olefinas leves durante a transformação de cicloexano e metilcicloexano. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Disponível em:



<<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/8580/DissHRAD.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 6 dez. 2022.

EMPRESA de Pesquisa Energética. **Competitividade do gás natural**: estudo de caso na indústria de metanol. Brasília, 2019. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN\\_Metanol%20\(002\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN_Metanol%20(002).pdf)>. Acesso em: 6 dez. 2022.

EMPRESA de Pesquisa Energética. **Demanda de gás natural nos mercados nacional e internacional**: horizonte 2020-2030. Brasília, 2020. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-490/topico-531/EPE,%202020%20-%20Nota%20T%C3%A9cnica%20Demanda%20de%20G%C3%A1s%20Natural%20vFinal.pdf>>. Acesso em: 6 dez. 2022.

FANG, Zhihao. *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, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.034>>. Acesso em: 19 out. 2023.

GABRIENKO, Anton A. *et al.* Methane activation on H-ZSM-5 zeolite with low copper loading. the nature of active sites and intermediates identified with the combination of spectroscopic methods. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 2037-2050, 2020. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b03462>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

GAMA Gases. **Propriedades dos gases**: metano. 2023. Disponível em: <<http://www.gamagases.com.br/propriedades-dos-gases-metano.html>>. Acesso em: 15 mar. 2023.

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo; RANGEL, Maria do Carmo; URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto Antonio. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100023>>. Acesso em: 24 out. 2023.

GROOTHAERT, Marijke H. *et al.* Selective oxidation of methane by the bis( $\mu$ -oxo)dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites. **JACS Communications**, v. 127, n. 5, p. 1394-1395, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja047158u>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

IKUNO, Takaaki. *et al.* formation of Cu-oxo clusters active for methane oxidation in Cu-exchanged mordenite. **J. Phys. Chem.**, v. 123, n. 14, p. 8759-8769, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10293>>. Acesso em: 22 out. 2023.

IPEK, Bahar. *et al.* Formation of  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$  and  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$  toward C–H bond activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39. **ACS Catalysis**, v. 7, n.7, p. 4291-4303, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03005>>. Acesso em: 21 out. 2023.

KIM, M. S.; YANG, G. S.; PARK, E. D. effects of cu species on liquid-phase partial oxidation of methane with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts. **Catalysts**, v. 12, n. 10, p. 1224. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/catal12101224>>. Acesso em: 5 nov. 2023.

KNORPP, Amy J. Copper-exchanged omega (MAZ) zeolite: copper-concentration dependent active sites and its unprecedented methane to methanol conversion. **ChemCatChem**, v. 10, n. 24, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cctc.201801809>>. Acesso em: 13 aug. 2023.

INTERGOVERNMENTAL Panel on Climate Change. **Guidelines for national greenhouse gas inventories**, 2006. Disponível em: <<http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol5.html>>. Acesso em: 29 mar. 2023.

INTERNATIONAL Zeolite Association. **Database of zeolite structures**. 2022. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

KULKARNI, Ambarish R. *et al.* Monocopper active site for partial methane oxidation in Cu-exchanged 8MR zeolites. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 10, p. 6531-6536, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01895>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

KATADA, Naonobu. *et al.* Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, n. 31, p. 5969–5977, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp9639152>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

LI, Guanna; PIDKO, Evgeny A. The nature and catalytic function of cation sites in zeolites: a computational perspective. **ChemCatChem**, v. 11, n. 1, p. 134-156, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cctc.201801493>>. Acesso em: 22 jun 2023.

MARKOVITS, Monica A. C. *et al.* Effect of location and distribution of al sites in ZSM-5 on the formation of Cu-oxo clusters active for direct conversion of methane to methanol. **Topics in Catalysis**, v. 59, p. 1554-1563, 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11244-016-0676-x>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

MARTINELLI, Daniele de Macedo Henrique. **Síntese de catalisadores do tipo  $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  como precursores catalíticos para reação oxidação parcial do**

**metano**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Disponível em: <[https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/12769/1/S%c3%adnteseCatalisadoresTipoLaNixFe1-xO3\\_Martinelli\\_2011.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/12769/1/S%c3%adnteseCatalisadoresTipoLaNixFe1-xO3_Martinelli_2011.pdf)>. Acesso em: 7 dez. 2022.

MASCARENHAS, Artur J. Santos; OLIVEIRA, Erica C.; PASTORE, Heloíse O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, p. 25-34, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/peneiras.pdf>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

MIZUNO, Stefanie Caroline Mayumi. **Compreendendo a reação 'step-wise' de conversão de metano a metanol usando zeólitas trocadas ionicamente com cobre**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Disponível em: <[https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/13216/tesefinal\\_StefanieMizuno.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/13216/tesefinal_StefanieMizuno.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>. Acesso em: 7 dez. 2022.

MONNET, F. **An introduction to anaerobic digestion of organic wastes**. 2003. Disponível em: <[https://biogasmax.co.uk/media/introanaerobicdigestion\\_\\_073323000\\_1011\\_24042007.pdf](https://biogasmax.co.uk/media/introanaerobicdigestion__073323000_1011_24042007.pdf)>. Acesso em: 29 mar. 2023.

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200044>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

NAPOLITANO, Marcos Nogueira. **Estudo da oxidação parcial do metano a gás de síntese usando catalisadores de platina suportada**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/28971/1/EstudoOxidacaoParcial.pdf>>. Acesso em: 6 dez. 2022.

NEWTON, Mark A. *et al.* Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: a critical examination. **Chemical Society Review**, v. 49, n. 5, p. 1449-1486, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7CS00709D>>. Acesso em: 22 jun. 2023.

NIWA, M.; KATADA, N. New method for the temperature-programmed desorption (DTP) of ammonia experiment for characterization of zeolite acidity: a review. **The Chemical Record**, n. 13, p. 432-455, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/tcr.201300009>>. Acesso em: 25 jun. 2023.

OLAH, George A. Beyond oil and gas: the methanol economy. **Angewandte Chemie**, v. 44, n. 18, p. 2636-2639, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.200462121>>. Acesso em: 29 mar. 2023.

PALAGIN, Dennis. et al. Assessing the relative stability of copper oxide clusters as active sites of a CuMOR zeolite for methane to methanol conversion: size matters?. **Nanoscale**, n. 9, p.1144-1153, 2017. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2017/nr/c6nr07723d>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

PALČIĆ, Ana; VALTCHEV, Valentin. Analysis and control of acid sites in zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 606, n. 117795, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117795>>. Acesso em: 27 set. 2023.

PASSINI, Ricardo J. *et al.* Direct methane to methanol stepwise conversion over Cu-oxo species in zeolites – Insights on the Cu-zeolite activation in air or helium from in situ UV-Vis analyses. **Molecular Catalysis**, v. 530, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112605>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

PASSINI, Ricardo José. **Oxidação direta de metano a metanol sobre espécies [Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] incorporadas em zeólitas ferrierita**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/14694/Tese%20-%20Ricardo%20Jose%20Passini.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 6 dez. 2022.

PASTORE, Heloise O. A estrutura dos silicatos. **Revista Chemkeys**, Campinas, n. 10, p. 1-20, 2002. Disponível em: <<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9651/5068>>. Acesso em: 6 dez. 2022.

PERLINGEIRO, Carlos Augusto G. **Biocombustíveis no Brasil: fundamentos, aplicações e perspectivas**. Rio Janeiro: Synergia Editora, 2014.

PEREIRA, Pedro Afonso de Paula; ANDRADE, Jailson B. de. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 744-754, 1998. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/n4SWXCXCzbFBQwQgbBJRsmr/?lang=pt#>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

PEREIRA, Tássia Caroline P.; Conversion of methane to methanol over Cu-MAZ (zeolite omega): an oxygen-free process using H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> as oxidants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 342, p. 123370-123380, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123370>>. Acesso em: 10 out. 2023.

PEZZI, Luciano Ponzi. **Balanco de calor do sistema oceano-atmosfera**. 2007. Disponível em: <[http://oceanografia.cptec.inpe.br/~roceano/cursos/II-ESBM/ESBM\\_Aula\\_02.pdf](http://oceanografia.cptec.inpe.br/~roceano/cursos/II-ESBM/ESBM_Aula_02.pdf)>. Acesso em: 9 dez. 2022.

PICININI, Monize. **Oxidação de metano a metanol sobre zeólitas Cu.MOR: efeito do método de preparação na atividade catalítica.** 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/11712/Oxida%C3%A7%C3%A3o%20de%20metano%20a%20metanol%20sobre%20ze%C3%B3litas%20Cu.MOR%20-%20Efeito%20do%20m%C3%A9todo%20de%20prepara%C3%A7%C3%A3o%20na%20atividade%20catal%C3%ADtica.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 6 dez. 2022.

POZZO, Daniel Marcos Dal. **Aplicação de diferentes zeólitas como catalisadores heterogêneos para a síntese de ésteres alquílicos.** 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Federal Tecnológica do Paraná, Medianeira. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3242/4/aplicacaodiferenteszeolitascat-alisadores.pdf>>. Acesso em: 9 dez. 2022.

PROGRAMA Estadual de Mudanças Climáticas do Estado de São Paulo. **Gases do efeito estufa.** 2022. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/proclima/gases-do-efeito-estufa/>>. Acesso em: 9 dez. 2022.

RAMESH, K. *et al.* Porosity distribution, surface area, and morphology of synthetic potassium zeolites: a SEM and N<sub>2</sub> adsorption study. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 45, n. 16, p. 2171-2181, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00103624.2014.929699>>. Acesso em: 29 mar. 2023.

RIBEIRO, Kátia Dias Ferreira; RODRIGUES, Sérgio. Tratamento de efluentes galvânicos utilizando zeólitas natural e sintética. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45., 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: 2001. Disponível em: <<https://view.officeapps.live.com/op/view.aspx?src=https%3A%2F%2Fwww.ipen.br%2Fbiblioteca%2Fcd%2Fcbc%2F2001%2Fartigos%2F1-008.doc&wdOrigin=BROWSELINK>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

SABARISH, R.; UNNIKRISHNAN, G. Synthesis, characterization and evaluations of micro/mesoporous ZSM-5 zeolite using starch as bio template. **SN Applied Sciences**, v. 1, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1036-9>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

SCHERER, Ediane Karine. **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY** – rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4024/2405.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 9 dez. 2022.

SHINZATO, Mirian Chieko. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27/28, n. 1/2, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-929X.20070005>>. Acesso em: 19 dez. 2023.

SMEETS, Pieter J. *et al.* Oxygen precursor to the reactive intermediate in methanol synthesis by Cu-ZSM-5. **JACS Communications**, v. 132, p. 14736-14738, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja106283u>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

SMEETS, Pieter J.; GROOHTHAERT, Marijke H.; SCHOONHEYDT, Robert A. Cu based zeolites: a UV–vis study of the active site in the selective methane oxidation at low temperatures. **Catalysis Today**, v. 110, p. 303-309, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586105006474>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

SOUSA, Diana Nara Ribeiro. **Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4070/3584.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 9 dez. 2022.

SOUSA, Rafaela. **Atmosfera terrestre**. 2022. Disponível em: <<https://mundoeducacao.uol.com.br/geografia/atmosfera-terrestre.htm>>. Acesso em: 9 dez. 2022.

SUAREZ, Alma I. Olivos. *et al.* Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: challenges and opportunities. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2965–2981, 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.6b00428>>. Acesso em: 8 dez. 2022,

SUSHKEVICH, Vitaly L.; van BOKHOVEN, Jeroen A. Effect of Brønsted acid sites on the direct conversion of methane into methanol over copper-exchanged mordenite. **Catalysis Science & Technology**, v. 16, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8CY01055B>>. Acesso em: 21 jun 2023.

SUSHKEVICH, Vitaly L. *et al.* Identification of kinetic and spectroscopic signatures of copper sites for direct oxidation of methane to methanol. **Angewandte Chemie**, v. 60, n. 29, p. 15944-15953, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.202101628>>. Acesso em: 22 jun. 2023.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; PALAGIN, Dennis; BOKHOVEN, Jeroen Anton van. Effect of active sites structure on activity of copper mordenite in aerobic and anaerobic conversion of methane to metanol. **Angewandte Chemie**, v. 130, n. 29, p. 9044-9048, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ange.201802922>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; VEREL, René; BOKHOVEN, Jeroen A. van. Pathways of methane transformation over copper-exchanged mordenite as revealed by *in situ* NMR and IR spectroscopy. **Angewandte Chemie**, v. 132, n. 2, p. 920-928, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ange.201912668>>. Acesso em: 28 mar. 2023.

TAMURA, Masazumi; SHIMIZU, Ken-ichi. SATSUMA, Atsushi. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 433-434, p. 135-145, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008>>. Acesso em: 28 aug. 2023.

THOMMES, Matthias. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

TOMKINS, Patrick. *et al.* Isothermal cyclic conversion of methane into methanol over copper-exchanged zeolite at low temperature. **Angewandte Chemie**, v. 55, n. 18, p. 5467-5471, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201511065>>. Acesso em: 18 out. 2023.

TORRE-ABREU, C. *et al.* Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolites: the role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites. **Catalysis Today**, v. 54, n. 4, p. 407-418, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00204-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00204-7)>. Acesso em: 21 jun. 2023.

VANELDEREN, Pieter. *et al.* Coordination chemistry and reactivity of copper in zeolites. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 2, p. 483-494, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.07.008>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

VANELDEREN, Pieter. *et al.* Cu-ZSM-5: a biomimetic inorganic model for methane oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 284, p. 157-164, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.009>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

VILAR, Lucila. **Estudos revelam que a emissão de gás metano no lixão do Aurá é equivalente a queima de 34 mil hectares de floresta**. 2017. Disponível em: <<https://www.portal.ufpa.br/index.php/ultimas-noticias2/7711-estudos-revelam-que-a-emissao-de-gas-metano-no-lixao-do-aura-e-equivalente-a-queima-de-34-mil-hectares-de-floresta>>. Acesso em: 20 jun. 2023.

WANG, Guiru. *et al.* Reactivity descriptors of diverse copper-oxo species on ZSM-5 zeolite towards methane activation. **Catalysis Today**, v. 338, p. 108-116, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.007>>. Acesso em: 5 set. 2023.

WANG, Xueting. *et al.* Copper-modified zeolites and silica for conversion of methane to methanol. **Catalysts**, Basel, v. 8, n. 11, p. 545, 2018. Disponível em: <[https://www.mdpi.com/2073-4344/8/11/545?type=check\\_update&version=1](https://www.mdpi.com/2073-4344/8/11/545?type=check_update&version=1)>. Acesso em: 6 dez. 2022.

WECKHUYSEN, Bert M.; VOORT, Pascal Van Der; CATANA, Gabriela. **Spectroscopy of transition metal ions on surfaces**. Leuven University Press: Bélgica, 2000.

WEITKAMP, Jens. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 175-188, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)>. Acesso em: 28 mar. 2023.

WOERTINK, Julia S., *et al.* A [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. **PNAS**, v. 106, n. 45, 2009. Disponível em: <<https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.0910461106>>. Acesso em: 9 dez. 2022.

YASHNIK, Svetlana; ISMAGILOV, Zinfer. Cu-substituted ZSM-5 catalyst: controlling of deNO<sub>x</sub> reactivity via ion-exchange mode with copper–ammonia solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 241-254, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.021>>. Acesso em: 13 out. 2023.