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

MONIZE PICININI

OXIDAÇÃO DIRETA DE METANO EM METANOL SOBRE CÁTIONS [OXO-Cu^{2+}] EM ZEÓLITAS Y E MORDENITA – EFEITO DA TEMPERATURA APLICADA AOS CICLOS ISOTÉRMICOS DE ATIVAÇÃO E REAÇÃO

São Carlos – SP
2023

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

MONIZE PICININI

OXIDAÇÃO DIRETA DE METANO EM METANOL SOBRE CÁTIONS [OXO-Cu^{2+}] EM ZEÓLITAS Y E MORDENITA – EFEITO DA TEMPERATURA APLICADA AOS CICLOS ISOTÉRMICOS DE ATIVAÇÃO E REAÇÃO

Tese de doutorado 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 Doutora em Engenharia Química.

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

São Carlos – SP
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Monize Picinini, realizada em 24/05/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Prof. Dr. Thiago de Melo Lima (UFF)

Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista (UFSJ)

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

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

Dedico este trabalho aos meus pais, Valquíria e Alexandre, e à minha querida avó Ana. Foi no amor de vocês que encontrei abrigo, e no apoio de cada gesto, o impulso para seguir adiante.

AGRADECIMENTOS

Gratidão é, sem dúvida, a palavra e o sentimento que melhor define o encerramento deste ciclo. Sou imensamente grata a todos que estiveram ao meu lado ao longo dessa caminhada e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Primeiramente agradeço a Deus, por renovar minhas forças a cada momento, permitindo-me enfrentar e superar os desafios sem jamais desistir.

Aos meus pais, Valquíria e Alexandre, e minha avó Ana, por serem meu alicerce em todos os momentos, me apoiando e incentivando a sempre ser melhor. Obrigada por todo amor e carinho ao longo da minha vida. Meu mais sincero obrigado a vocês.

Ao professor Dr. Ernesto Antônio Urquieta-Gonzalez agradeço por toda dedicação, apoio e orientação ao longo de todos esses anos. Sua contribuição foi essencial para este trabalho.

Aos professores Dr. Thiago de Melo Lima e Dr. João Batista Oliveira dos Santos pela participação e valiosas sugestões durante os exames de acompanhamento, qualificação e defesa de tese de doutorado.

Agradeço também aos professores Dr. Marcelo da Silva Batista e Dr. José Maria Corrêa Bueno pelas e contribuições oferecidas na defesa de tese de doutorado.

Aos colegas do CPqMAE – Carlos, Domingos, Eliane, Iago, Ivana, Flávio, João, Janaína, Jonas, Kele, Juliana, Maria Eduarda, Ricardo e William, obrigada pelos momentos de aprendizado, trocas e companheirismo. Estendo meus agradecimentos aos demais colegas do DEQ.

A todas as amizades que cultivei em São Carlos ao longo dos últimos seis anos, obrigada por fazerem desta cidade um lar. Pelas alegrias compartilhadas, pelo apoio nos momentos difíceis e, principalmente por tornarem essa jornada muito mais leve e divertida.

Aos meus amigos Caroline, Derick, Giovana e Nicolle, por simplesmente estarem ao meu lado, mesmo à distância. Minha eterna gratidão pela nossa amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos e aos demais professores do Departamento de Engenharia Química pelas oportunidades e ensinamentos.

Às agências de fomento CAPES (Código de financiamento 001) e FAPESP (Processo 2018/01258-5) pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho

Por fim, ao CNPq/EQUINOR (Processo 142393/2019-3) pela bolsa de doutorado concedida.

“The future belongs to those who believe in the beauty of their dreams.”

(Eleanor Roosevelt)

RESUMO

Espera-se que nas próximas décadas o gás natural, constituído principalmente por metano, se torne uma matéria-prima importante na indústria para a produção de intermediários químicos. Assim, é de grande interesse o desenvolvimento de processos para a oxidação direta de metano a metanol via rotas mais sustentáveis e de custo atraente, o que também reduziria a emissão de metano para a atmosfera e, consequentemente, seu impacto como gás de efeito estufa. Apesar dos avanços científicos alcançados no estudo desse processo, continua sendo um desafio a quebra das ligações C-H da molécula do metano, o que leva à necessidade do emprego de catalisadores altamente ativos e seletivos. As pesquisas têm sido direcionadas para o uso de zeólitas trocadas com cátions metálicos oxidados, de modo a recriar o mecanismo de reatividade similar ao encontrado na enzima metano mono-oxigenase, a qual converte metano a metanol sob condições de temperatura e pressão ambiente. Nesse contexto o trabalho teve como objetivo a oxidação direta de metano a metanol sobre zeólitas Y e mordenita incorporadas com oxo-cátions de cobre, analisando a influência da estrutura e das condições de ativação na formação, natureza e atividade dessas espécies, assim como as de reação com o metano. As Cu-zeólitas ativadas, foram caracterizadas por espectroscopia de raios X por dispersão de energia, difratometria de raios X, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, redução com hidrogênio e metano à temperatura programada e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier no modo de transmissão *in situ*. Para determinar as espécies ativas geradas na ativação e seu posterior consumo na etapa de reação, sob condições isotérmicas, análises de espectroscopia na região do ultravioleta visível por reflectância difusa foram realizadas *in situ* no decorrer dessas etapas. Todas as Cu-zeólitas estudadas foram capazes de converter metano em metanol. A distinção entre o perfil de atividade zeólita Y e mordenita foi associado à natureza das espécies ativas de cobre formadas e à temperatura de reatividade dessas espécies com o metano. Os espectros DRS-UV-Vis *in situ*, evidenciaram em ambas Cu-zeólitas bandas relacionadas a espécies ativas de cobre de natureza dimérica e trimérica e, para a zeólita mordenita, foi observada também, a formação de espécies de cobre ativas de natureza monoméricas.

Palavras-chave: Metano, metanol, processo isotérmico, zeólita Y, mordenita, Cu-oxocátions, DRS-UV-Vis *in situ*.

ABSTRACT

It is expected that in the coming decades, natural gas, consisting mainly of methane, will become an important raw material in the industry to produce chemicals and intermediates. Thus, it is of great interest to develop processes for the direct oxidation of methane to methanol via more sustainable and cost-effective routes, which would also reduce methane emissions to the atmosphere and, consequently, its impact as a greenhouse gas. Despite the scientific advances achieved in the study of this process, the breakage of the C-H bonds of the methane molecule remains a challenge, which has encouraged the development of highly active and selective catalysts. The studies have focused on exchanging zeolites with oxidized metallic cations to recreate the reactivity mechanism like that found in the enzyme methane monooxygenase, which converts methane to methanol under atmospheric conditions of temperature and pressure. In the discussed context, the objective of the work was to study the direct oxidation of methane to methanol over zeolites Y and mordenite exchanged with copper oxo-cations, analyzing the influence of the zeolitic structure and the activation conditions on the formation, nature, and activity of the generated species, as well as the conditions related to the methane reaction. The activated Cu-zeolites were characterized by energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, hydrogen, and methane temperature-programmed reduction, and *in situ* Fourier transform infrared spectroscopy by transmission mode. In order to determine the active species generated during activation and their subsequent consumption during methane reaction, both operated isothermally, *in situ* ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy analysis was performed. All the studied Cu-zeolites were able to convert methane to methanol. The activity profiles of the zeolite Y and mordenite were associated with the nature of the generated active copper species and their reaction temperature with methane. The *in situ* DRS-UV-Vis spectra showed bands related to dimeric and trimeric copper species in both the studied Cu-zeolites. Formation of monomeric active copper species was also observed for mordenite.

Keywords: Methane, methanol, isothermal process, zeolite Y, mordenite, Cu-oxocations, *in situ* DRS-UV-Vis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Emissão global de metano em 2019.....	23
Figura 2.2	Produtos químicos obtidos a partir dos processos de oxidação e desidrogenação do gás natural…….…….....	24
Figura 2.3	Reações nas quais o metanol é industrialmente utilizado como matéria-prima…….…….	27
Figura 2.4	Representação da estrutura das enzimas: a) sMMO; b) pMMO….....	30
Figura 2.5	Produtividade e seletividade ao metanol em relação à conversão de metano utilizando a enzima MMO e catalisadores homogêneos e heterogêneos…….....	32
Figura 2.6	Unidades compostas de construção presentes em diferentes estruturas zeolíticas…...…….	33
Figura 2.7	Formação das estruturas LTA e FAU a partir das unidades de construção…….....	34
Figura 2.8	Representação dos cátions compensadores de carga na zeólita e sua capacidade de troca iônica…….…….....	35
Figura 2.9	Tipos de seletividade de forma: (a) Reagente; (b) Produto; (c) Estado de transição…….……	36
Figura 2.10	(a) Representação esquemática da estrutura FAU; (b) Estrutura FAU vista ao longo da direção [110]…….…….....	37
Figura 2.11	Representação da localização dos sítios catiônicos na estrutura FAU…….	38
Figura 2.12	Representação dos anéis de 8 e 12 membros da estrutura MOR.....	39
Figura 2.13	Representação da localização dos sítios catiônicos da estrutura MOR…….....	40
Figura 2.14	Representação do mecanismo reacional da oxidação direta de metano a metanol sobre cátions de cobre em zeólitas.....	41
Figura 2.15	Desempenho de diferentes estruturas zeolíticas incorporadas com cátions de cobre oxidados na conversão direta de metano a metanol…….....	42

Figura 2.16 Efeito da adição de cobre (aquoso) sobre a seletividade da zeólita Fe-ZSM-5: (▲) Somatória dos produtos (Ácido fórmico e Metanol); (■) Ácido fórmico; (♦) Metanol……..…….... 44

Figura 2.17 Concentração de metanol no processo de extração *online* ao longo do tempo…….....……..... 47

Figura 2.18 Extração do metanol adsorvido na zeólita Cu-ZSM-5: (a) Em função do tempo; (b) Influência do solvente..... 48

Figura 2.19 Perfis TPR-CH_4 das zeólitas Cu-MOR, Cu-BEA, Cu-MFI e Cu-FAU……..... 49

Figura 2.20 Espectros de FTIR *in situ* das espécies metoxi formadas após a reação com metano em diferentes temperaturas para Cu-FAU..... 50

Figura 2.21 Influência na produção de metanol de acordo com: (a) Tempo de reação com o metano; (b) Temperatura de ativação..……..... 51

Figura 2.22 Estrutura das espécies ativas de cobre sugeridas para a zeólita mordenita ao longo do tempo…….……. 52

Figura 2.23 Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* após a ativação em O_2 a 450 °C (A) e após a reação com CH_4 a 200°C (B) para as zeólitas: (a) Cu-MOR; (b) Cu-Y…….....….....…..... 53

Figura 2.24 Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* de zeólitas Cu-MOR após a ativação em oxigênio e reação com metano em função da: (a) Temperatura; (b) Tempo..... 54

Figura 2.25 (a) Comparação entre os espectros Raman das zeólitas Cu-ZSM-5 e Cu-MOR ativados em oxigênio; (b) Espectros Raman das zeólitas Cu-MOR coletados em diferentes comprimentos de onda…….……..... 57

Figura 2.26 Comparação dos espectros Raman da zeólita Cu-SSZ-13 hidratada e após a ativação em oxigênio em função: (a) Tempo de ativação; (b) Espécies ativas..... 58

Figura 4.1 Esquema das metodologias reacionais empregadas: (a) Isotérmica; (b) Não isotérmica..... 67

Figura 5.1 Difratogramas de raios X das zeólitas: (a) NaY (2,5) e NaY (6,0); (b) NaMOR (6,5). Os ângulos de referência das zeólitas são representados por │ 70

Figura 5.2 Ajuste para os picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos: (111) para as zeólitas (a) NaY (2,5) e (b) NaY (6,0); (200) para a zeólita (c) NaMOR (6,5)..... 71

Figura 5.3 Micrografias eletrônicas de varredura para a zeólita NaY (2,5) em escala: (a) 5 µm; (b) 2 µm; (c) 1 µm..... 72

Figura 5.4 Micrografias eletrônicas de varredura para a zeólita NaY (6,0) em escala: (a) 5 µm; (b) 2 µm; (c) 1 µm..... 73

Figura 5.5 Micrografias eletrônicas de varredura para a zeólita NaMOR (6,5) em escala: (a) 5 µm; (b) 2 µm; (c) 1 µm..... 74

Figura 5.6 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas: (a) NaY (2,5); (b) NaY (6,0); (c) NaMOR (6,5)..... 75

Figura 5.7 Distribuição de diâmetro de poro obtida por BJH para as zeólitas: a) NaY (2,5); (b) NaY (6,0); (c) NaMOR (6,5)..... 76

Figura 5.8 Espectros de FTIR no modo de transmissão *in situ* com piridina adsorvida para as zeólitas as zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5)..... 77

Figura 5.9 Mapeamento por contraste químico da zeólita Cu0,05-Y (2,5) para os elementos silício, alumínio e cobre..... 80

Figura 5.10 Mapeamento por contraste químico da zeólita Cu0,05-Y (6,0) para os elementos silício, alumínio e cobre..... 80

Figura 5.11 Mapeamento por contraste químico da zeólita Cu0,05-MOR (6,5) para os elementos silício, alumínio e cobre..... 81

Figura 5.12 Difratogramas de raios X das zeólitas trocadas com cátions de cobre: (a) Cu*x*-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0); (b) Cu*x*-MOR (6,5). Os ângulos de CuO (referência) são representados por │ 82

Figura 5.13 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas Y trocadas com cátions de cobre: (a) Cu0,02-Y (2,5); (b) Cu0,03-Y (2,5); (c) Cu0,04-Y (2,5); (d) Cu0,05-Y (2,5); (e) Cu0,05-2TI-Y (2,5); (f) Cu0,05-Y (6,0)..... 83

Figura 5.14 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas MOR trocadas com cátions de cobre: (a) Cu0,02-MOR (6,5); (b) Cu0,03-MOR (6,5); (c) Cu0,04-MOR (6,5); (d) Cu0,05-MOR (6,5); (e) Cu0,05-2TI-MOR (6,5)..... 84

Figura 5.15 Perfis TPR-H_2 das zeólitas trocadas com cátions de cobre: (a) Cu*x*-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0); (b) Cu*x*-MOR (6,5)..... 87

Figura 5.16 Espectros de DRS-UV-Vis das zeólitas trocadas com cátions de cobre: (a) Cu*x*-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0); (b) Cu*x*-MOR (6,5)..... 89

Figura 5.17 Espectros de FTIR no modo de transmissão *in situ* com piridina adsorvida para as zeólitas trocadas com cátions de cobre: (a) Cu*x*-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0); (b) Cu*x*-MOR (6,5)..... 90

Figura 5.18 Produção de metanol em diferentes temperaturas sob regime isotérmico para as zeólitas: (a) Cu0,05-Y (2,5); (b) Cu0,05-Y (6,0); (c) Cu0,05-MOR (6,5)..... 93

Figura 5.19 Perfis TPR-CH_4 das zeólitas: (a) Cu0,05-Y (2,5); (b) Cu0,05-MOR (6,5)..... 95

Figura 5.20 Produção de metanol sob condições isotérmicas para as zeólitas: (a) Cu*x*-Y (2,5) a 350 °C; (b) Cu*x*-MOR (6,5) a 450 °C..... 97

Figura 5.21 Influência na produção de metanol para a zeólita Cu0,05-Y (2,5) sob condições isotérmicas à temperatura de 350 °C em relação ao: (a) Tempo de ativação; (b) Tempo de reação com o metano..... 99

Figura 5.22 Teste de reuso ao longo de 4 ciclos reacionais para as zeólitas: (a) Cu0,05-Y (2,5) a 350 °C; (b) Cu0,05-MOR (6,5) a 450 °C..... 100

Figura 5.23 Difratogramas de raios X das zeólitas trocadas com cátions de cobre após quatro ciclos reacionais: (a) Cu0,05-Y (2,5) a 350 °C; (b) Cu0,05-MOR (6,5) a 450 °C..... 101

Figura 5.24 Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-Y (2,5) coletados ao longo da etapa de ativação e reação com metano à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C..... 103

Figura 5.25 Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-Y (6,0) coletados ao longo da etapa de ativação e reação com metano à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C..... 104

Figura 5.26 Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-MOR (6,5) coletados ao longo da etapa de ativação e reação com metano à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C..... 105

Figura 5.27 Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-Y (2,5) obtidos a partir da diferença entre os espectros coletados em 0 e 60 minutos na etapa de ativação à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C..... 108

Figura 5.28 Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-MOR (6,5) obtidos a partir da diferença entre os espectros coletados em 0 e 60 minutos na etapa de ativação à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C..... 110

Figura 5.29 Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* obtidos a partir da diferença entre os espectros coletados em 60 minutos na etapa de ativação e reação com o metano para a zeólita: (a) Cu0,05-Y (2,5) a 350 °C; (b) Cu0,05-MOR (6,5) a 450 °C..... 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades do metano…….....	22
Tabela 2.2	Participação e consumo dos combustíveis na demanda energética em 2021……...	24
Tabela 2.3	Processos industriais para a produção de gás de síntese a partir do metano…….….....	25
Tabela 2.4	Energia livre de Gibbs para as reações de oxidação do metano a produtos em diferentes temperaturas.....……....	26
Tabela 2.5	Classificação das zeólitas de acordo com a razão Si/Al…….....	33
Tabela 2.6	Classificação da geometria de poros e sistema de canais para determinadas estruturas zeolíticas…….…..…	35
Tabela 2.7	Produção de metanol para as zeólitas Co-FER e Ni-FER.....…….…….....	43
Tabela 2.8	Resultados da reação CH_4-H_2O_2 empregando diferentes metais na zeólita ZSM-5…….…….....	45
Tabela 2.9	Produção de metanol utilizando diferentes solventes e ciclos de extração *offline*.....	48
Tabela 2.10	Bandas de absorção na região do ultravioleta visível e as respectivas espécies determinadas em zeólitas com cátions de cobre em sítios de compensação de carga.....……....	55
Tabela 2.11	Bandas de deslocamento Raman e as respectivas espécies determinadas em zeólitas com cátions de cobre em sítios de compensação de carga.....……	58
Tabela 2.12	Principais zeólitas aplicadas na oxidação direta de metano a metanol e as condições referentes aos oxidantes, temperatura de reação com o metano, percentual mássico de metal e produção de metanol.....	59
Tabela 4.1	Condições operacionais das análises cromatográficas…….....	68
Tabela 5.1	Tamanho do cristalito para as zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5).....	71
Tabela 5.2	Análise química por EDX das zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5).....	74

Tabela 5.3 Propriedades texturais das zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5)..... 77
Tabela 5.4 Concentração de sítios ácidos para as zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5)..... 78
Tabela 5.5 Análise química por EDX das zeólitas trocadas com cátions de cobre e as razões Cu/Al..... 79
Tabela 5.6 Propriedades texturais das zeólitas trocadas com cátions de cobre..... 85
Tabela 5.7 Consumo de hidrogênio e redutibilidade do cobre nas zeólitas trocadas com cátions de cobre..... 88
Tabela 5.8 Concentração de sítios ácidos para as zeólitas trocadas com cátions de cobre..... 91
Tabela 5.9 Comparação entre a produção de metanol obtida sob condições isotérmicas e não isotérmica para as zeólitas Cu0,05-Y (2,5), Cu0,05-Y (6,0) e Cu0,05-MOR (6,5)..... 96
Tabela 5.10 Produção de metanol por grama de zeólita e por μmol de cobre para as zeólitas trocadas com cátions de cobre..... 97
Tabela 5.11 Propriedades texturais das zeólitas Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-MOR (6,5) após quatro ciclos reacionais..... 101

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BEA	Tipo de estrutura zeolítica - Beta
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BP	British Petroleum
CBU	Unidades composta de construção *(Composite Building Units)*
C-H	Ligação carbono-hidrogênio
CHA	Tipo de estrutura zeolítica – Chabazita
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
DRS-UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta visível por reflectância difusa
$\Delta H°$	Variação da entalpia de formação
ΔGr	Energia livre de Gibbs
DFT	Teoria do funcional da densidade *(Density Functional Theory)*
dp	Diâmetro do poro
DCT	Detector de condutividade térmica
DRX	Difração de raios X
DME	Dimetil éter
EDX	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
EMT	Tipo de estrutura zeolítica – Faujasita hexagonal
EPA	United States Environmental Protection Agency
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica *(Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy)*
EXAFS	Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X prolongada *(Extended X-ray Absorption Fine Structure)*
FAU	Tipo de estrutura zeolítica – Faujasita
FER	Tipo de estrutura zeolítica - Ferrierita
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada *(International Union of Pure and Applied Chemistry)*
IZA	Associação Internacional de Zeólitas *(International Zeolite Association)*

LMCT	Transferência de carga do ligante para o metal *(Ligand-to-Metal Charge-Transfer)*
LTA	Tipo de estrutura zeolítica – A *(Linde Type A)*
MAZ	Tipo de estrutura zeolítica - Mazita
MCT	Detector de Mercúrio-Cádmio-Telúrio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Tipo de estrutura zeolítica - Mobil Five
MI	Methanol Institute
MMO	Enzima metano mono-oxigenase
pMMO	Enzima metano mono-oxigenase particulada
sMMO	Enzima metano mono-oxigenase solúvel
MTBE	Éter metil terc-butílico
MOR	Tipo de estrutura zeolítica - Mordenita
NADH	Dinucleótido de nicotinamida e adenina *(Nicotinamide adenine dinucleotide)*
OPM	Oxidação parcial do metano
PBU	Unidades primárias de construção (Primary Building Units)
RAM	Reforma autotérmica do metano
RSM	Reforma seca do metano
RVM	Reforma a vapor do metano
TPR-CH_4	Redução com metano à temperatura programada
TPR-H_2	Redução com hidrogênio à temperatura programada
SAPO	Zeólita de sílica alumino-fosfato
SBU	Unidades secundárias de construção (Secondary Building Units)
SSZ	Zeólita com estrutura chabazita
USY	Zeólita com estrutura faujasita *(UltraStable Y)*
X	Zeólita com estrutura faujasita
XANES	Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda *(X-ray Absorption Near Edge Structure)*
Y	Zeólita com estrutura faujasita
ZSM-5	Zeólita com estrutura MFI

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO **19**
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22
2.1 Metano 22
2.1.1 Oxidação do metano 25
2.1.1.1 Metanol 27
2.1.1.2 Metanal 28
2.1.1.3 Ácido metanoico 28
2.2 Enzima metano mono-oxigenase 29
2.3 Zeólitas 32
2.3.1 Faujasita 37
2.3.2 Mordenita 38
2.4 Zeólitas com cátions metálicos oxidados empregadas na oxidação direta do metano a metanol 40
2.4.1 Zeólitas como catalisadores 40
2.4.2 Parâmetros operacionais aplicados aos ciclos reacionais 45
2.4.3 Espécies ativas 52
3 OBJETIVOS 60
3.1 Objetivo geral 60
3.2 Objetivos específicos 60
4 MATERIAIS E MÉTODOS 61
4.1 Materiais 61
4.1.1 Preparação de zeólitas com cátions de cobre [oxo-Cu^{2+}] 61
4.1.2 Avaliação catalítica 61
4.2 Preparação de zeólitas com cátions de cobre [oxo-Cu^{2+}] 61
4.3 Caracterização 62
4.3.1 Análise química e mapeamento por contraste químico 62
4.3.2 Difratometria de raios X 62
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura 63
4.3.4 Fisissorção de nitrogênio 63
4.3.5 Redução com hidrogênio à temperatura programada 64
4.3.6 Redução com metano à temperatura programada 64
4.3.7 Espectroscopia na região do ultravioleta visível por reflectância difusa *in situ* 64

4.3.8 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier no modo transmissão *in situ* 65
4.4 Avaliação catalítica 66
4.4.1 Teste de reuso 68
4.4.2 Determinação da atividade catalítica 68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 70
5.1 Caracterização 70
5.1.1 Zeólitas precursoras 70
5.1.1.1 Difratometria de raios X 70
5.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura 72
5.1.1.3 Fisissorção de nitrogênio 75
5.1.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier no modo transmissão *in situ* 77
5.1.2 Zeólitas com cátions de cobre [oxo-Cu^{2+}] 78
5.1.2.1 Análise química e mapeamento por contraste químico 78
5.1.2.2 Difratometria de raios X 81
5.1.2.3 Fisissorção de nitrogênio 82
5.1.2.4 Redução com hidrogênio à temperatura programada 86
5.1.2.5 Espectroscopia na região do ultravioleta visível por reflectância difusa 89
5.1.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier no modo transmissão *in situ* 90
5.2 Avaliação catalítica 91
5.2.1 Testes de reuso 99
5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta visível por reflectância difusa *in situ* 101
6 CONCLUSÕES 112
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 115
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 116
APÊNDICE A 137
APÊNDICE B 138
APÊNDICE C 139
APÊNDICE D 140
APÊNDICE E 141

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o gás natural vem apresentando maior participação na demanda energética mundial, devido principalmente à descoberta de novas reservas e consequentemente o aumento da produção e consumo. No entanto, para que o gás natural desempenhe um papel mais considerável na demanda energética é necessário reduzir as emissões de metano (BP, 2022). O metano, principal componente do gás natural, é considerado um gás de efeito estufa, sendo o segundo maior poluente após o dióxido de carbono, mas quando comparados, o impacto do metano na atmosfera é cerca de vinte e cinco vezes superior (DEAN *et al*., 2018). Sendo assim, com o intuito de reduzir as emissões de metano e valorizá-lo como matéria-prima, visto que apenas 5% do metano consumido é direcionado para a indústria química, há grande interesse em convertê-lo em produtos de maior valor agregado (ZAKARIA e KAMARUDIN, 2016; BABA e MIYAJI, 2020; KAPSALYAMOVA e PALTSEV, 2020).

Os principais processos químicos industriais envolvendo o metano são as reações de oxidação e desidrogenação, a partir dos quais se obtém uma ampla gama de produtos ou intermediários químicos, como o metanol (BABA e MIYAJI, 2020). Devido à sua alta versatilidade de manufatura, o metanol é considerado um componente chave na produção de diversos intermediários, como o formaldeído, ácido acético e acetato de metila, responsáveis pela produção de tintas, plásticos, resinas, entre outros (OTT *et al.*, 2000; MOKRANI e SCURRELL, 2009). A produção industrial do metanol ocorre por uma rota indireta através de duas etapas, onde, primeiramente é gerado gás de síntese a partir da oxidação do metano, o qual, subsequentemente, é convertido em metanol. Ambas as etapas ocorrem sob condições de temperatura e pressão severas, resultando em um processo altamente energético e consequentemente de alto custo, sendo que cerca de 60-70% do custo da produção de metanol está relacionado à reforma do gás de síntese (OLIVOS-SUAREZ *et al*., 2016; SHARMA *et al*., 2020; SANTOS *et al*., 2021). Sendo assim, o desenvolvimento de uma rota direta para a oxidação do metano a metanol, constituindo uma alternativa mais sustentável às tecnologias convencionais, é altamente desejável e vem ganhando notoriedade nos últimos anos (CRABTREE, 1995; SILVA, 2016; SANTOS *et al*., 2021).

A oxidação direta do metano, possui potencial como um processo de baixo custo, além de auxiliar na redução da emissão desse gás, porém, essa rota oxidativa possui desafios consideráveis, sendo a quebra das ligações C-H um dos principais. Além do mais, termodinamicamente, a geração de monóxido e dióxido de carbono é altamente favorecida em comparação com os demais produtos e, cineticamente, a oxidação do metano é mais lenta do

que as reações que podem subsequentemente levar à oxidação excessiva do metanol (AHLQUIST *et al.,* 2009; STAROKON *et al.,* 2013; RAVI *et al.,* 2019). Desse modo, é necessário o desenvolvimento de um sistema catalítico eficiente, o que envolverá catalisadores altamente ativos e seletivos capazes de superar os obstáculos dessa rota (ZHANG *et al*., 2003; SILVA, 2016; SANTOS *et al*., 2021).

Nos últimos anos, as pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de catalisadores que recriem de maneira conceitualmente semelhante, o mecanismo reacional das enzimas metano mono-oxigenase (MMO) (SILVA, 2016; SANTOS *et al*., 2021). Essas enzimas podem ser classificadas como enzima particulada ou solúvel, com centros metálicos de cobre ou ferro, respectivamente, nos quais as moléculas de oxigênio reagem, formando espécies oxidantes fortes o suficiente para quebrar as ligações C-H e converter metano em metanol em condições de temperatura e pressão ambiente (ROSS e ROSENZWEIG, 2017; ROSS *et al*., 2019; BABA e MIYAJI, 2020). Embora a MMO tenha sido considerada um catalisador eficiente e seletivo para a oxidação direta do metano em metanol, sua sensibilidade às condições operacionais praticadas (temperatura, pressão e pH) pode interferir na atividade catalítica. Além do mais, o alto custo das enzimas limita seu uso em escala industrial quando comparado a outros materiais (RUDROFF *et al*., 2018; BABA e MIYAJI, 2020; ZHAO, CHOCKALINGAM E CHEN, 2002).

Com base na estrutura dos sítios ativos encontrados na enzima MMO, vários avanços foram alcançados com o objetivo de aprimorar o rendimento da oxidação direta de metano a metanol, principalmente a partir do uso das zeólitas incorporadas com cátions metálicos oxidadas em sítios de compensação de carga (oxo-cátions), os quais são propostos como as espécies ativas para essa reação (GROOTHAERT *et al*., 2005; SMEETS *et al*., 2005). A atividade de oxo-cátions de ferro, cobalto, níquel, entre outros, foi investigada na oxidação direta do metano, no entanto, foi observado a necessidade do uso de agentes oxidantes como óxido nitroso e peróxido de hidrogênio (FANG *et al*., 2019; KALAMARAS *et al*., 2016; OHYAMA *et al*., 2021; SHAN *et al*., 2014; TABOR *et al*., 2019). Entretanto, essa condição não foi observada em zeólitas incorporadas com oxo-cátions de cobre, as quais exibiram até o momento os maiores rendimentos de metanol, empregando distintas estruturas zeolíticas, como CHA, FAU, FER, MFI, MAZ e MOR (SUSHKEVICH e BOKHOVEN, 2019; TABOR *et al*., 2019; NEWTON *et al*., 2020; OHYAMA *et al*., 2021).

Ao longo dos anos têm sido sugerido diferentes configurações de espécies ativas de cobre formadas nas zeólitas após sua ativação, além de que uma estrutura zeolítica pode ser capaz de gerar diferentes espécies ao mesmo tempo. Com base nos dados de DRS UV-Vis, os

trabalhos já identificaram espécies catiônicas monoméricas, diméricas e triméricas de cobre. As divergências na configuração dessas espécies, podem estar relacionadas ao fato de que as condições operacionais exercem influência na sua formação (NEWTON *et al*., 2020). Assim, as condições empregadas na etapa de ativação, como temperatura, agente oxidante, tempo de ativação, entre outras, podem influenciar a natureza e atividade das espécies ativas formadas. Em um estudo típico, zeólitas incorporadas com cátions metálicos são avaliadas em um processo de reação composto de três etapas: (i) ativação das zeólitas sob atmosfera oxidante para a formação das espécies catiônicas oxidadas; (ii) oxidação do metano nesses oxo-cátions; (iii) extração online ou offline do metanol adsorvido na zeólita usando um solvente (GROOTHAERT *et al*., 2005; ALAYON *et al*., 2012; WULFERS *et al*., 2015).

Além das condições de ativação, a estrutura da zeólita pode, também, influenciar a natureza das espécies geradas e, consequentemente, a sua atividade, devido as suas propriedades, como tamanho de poros, sistema de canais, razão Si/Al, entre outros. Sendo assim, há a necessidade de se avançar no conhecimento do efeito da estrutura da zeólita e de suas propriedades de superfície na formação, natureza e atividade das espécies ativas, assim como o impacto das condições operacionais utilizadas na sua geração. Dentro desse contexto, a pesquisa desenvolvida foi dirigida ao estudo da influência na atividade para conversão direta de metano em metanol, realizada sobre zeólitas Y e mordenita incorporadas com espécies catiônicas oxidadas de cobre. Os resultados foram analisados considerando-se, além do impacto da estrutura das zeólitas, na geração, natureza e atividade dessas espécies, a influência das condições de ativação da zeólita e de reação com metano, realizadas isotermicamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metano

O metano (CH_4) é considerado o hidrocarboneto mais simples, mas também o mais estável pelo fato de possuir fortes ligações C-H, sendo então menos reativo que os demais hidrocarbonetos. A quebra dessas ligações requer o uso de agentes oxidantes e/ou altas temperaturas, o que pode levar à oxidação completa do metano, produzindo água e gás carbônico. Algumas propriedades do metano estão detalhadas na Tabela 2.1 (CRABTREE, 1995).

Tabela 2.1. Propriedades do metano.

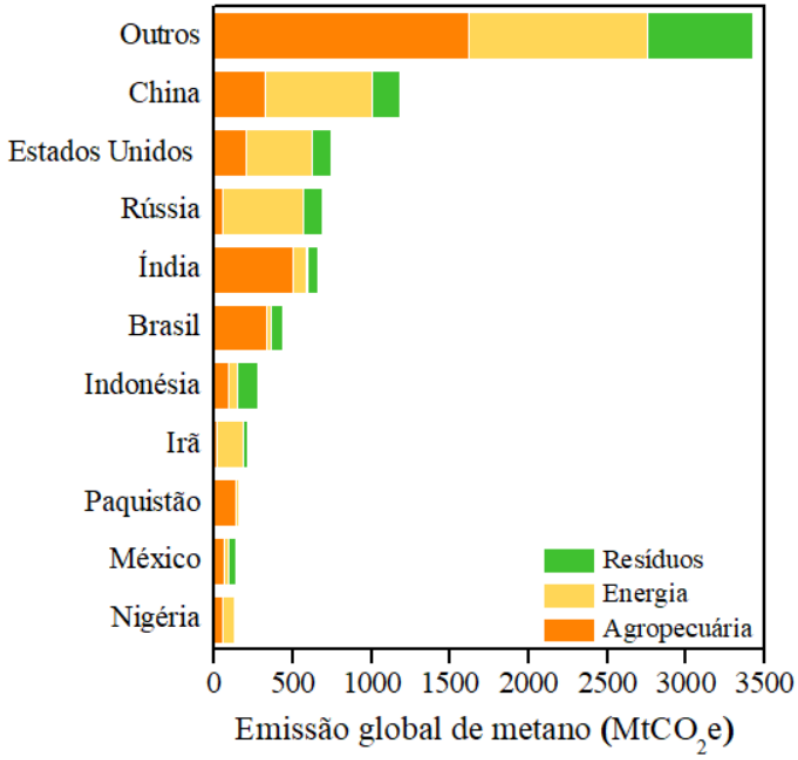
Propriedades	Valores
Massa molar (g mol^{-1})	16,04
Ponto de fusão (°C)	- 182,60
Ponto de ebulição (°C)	- 161,60
Densidade relativa (CNTP)	0,5539
Temperatura crítica (°C)	-82,59
Pressão crítica (bar)	45,90

Fonte: CRABTREE, 1995.

A formação do metano pode ocorrer através de processos biogênicos, termogênicos ou pirogênicos, onde a origem do processo pode ser natural ou antropogênica. Entre as principais fontes de metano associadas às atividades humanas estão a produção de gás natural e biogás (LUNDEGARD, 2005; SAUNOIS *et al.*, 2020). O biogás, obtido a partir da digestão anaeróbica de material orgânico é composto principalmente por metano (50-80%), dióxido de carbono (20-45%) e traços de impurezas (ADELEKAN, 2012). A composição do gás natural também é majoritariamente metano, com teor acima de 70%, e proporções menores de etano e propano, além de impurezas, como água, dióxido de carbono (CO_2), gás sulfídrico (H_2S) e nitrogênio (MATAR e HATCH, 2001).

As fontes de metano associadas às atividades humanas são responsáveis por cerca de 50-65% da emissão mundial, sendo oriundas principalmente de três setores: agropecuária, energia e resíduos. Entre os principais emissores de metano no mundo, o Brasil ocupa a quinta posição, conforme Figura 2.1, sendo a agropecuária responsável por cerca de 80% dessas emissões (DEAN *et al.*, 2018; Climate Watch, 2019).

Figura 2.1. Emissão global de metano em 2019.



Fonte: Adaptado de Climate Watch, 2019.

A emissão de metano na atmosfera contribui para o efeito estufa, sendo considerado o segundo maior poluente, atrás apenas do dióxido de carbono. No entanto, quando comparados, o metano apresenta maior eficiência na retenção de radiação, de modo que seu impacto é cerca de vinte e cinco vezes superior ao CO_2, porém, sua eliminação da atmosfera ocorre de modo mais rápido (DEAN *et al.*, 2018). Por essa razão, a redução das emissões de metano se tornou a estratégia mais eficiente contra o agravamento do aquecimento global, a qual pode ser realizada através do aperfeiçoamento dos equipamentos utilizados para produzir, armazenar e transportar o gás natural, mas principalmente na captura desse gás e sua aplicação para fins energéticos e industriais (EPA, 2019).

A redução das emissões de metano é fundamental para que o gás natural desempenhe um papel mais considerável na demanda energética mundial. Em 2021, o gás natural atingiu o patamar de 24,4% de participação na demanda energética, atrás apenas do petróleo e carvão, conforme detalha a Tabela 2.2. Os principais países impulsionadores de consumo e produção de gás natural atualmente são os Estados Unidos e a China (BP, 2022).

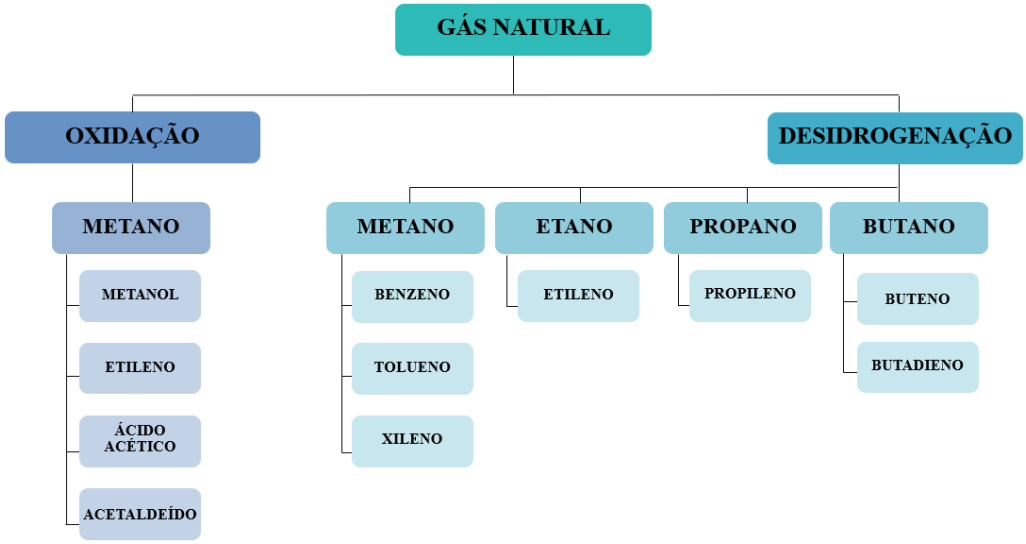
Tabela 2.2. Participação e consumo dos combustíveis na demanda energética em 2021.

Fonte de energia	Consumo (EJ)	Participação na demanda energética	Variação em relação a 2020
Petróleo	184,2	30,9%	0,1%
Carvão	160,1	26,9%	0,1%
Gás natural	145,4	24,4%	-0,1%
Hidrelétricas	40,3	6,8%	-0,5%
Renováveis[a]	39,9	6,7%	2,4%
Nuclear	25,3	4,3%	-1,9%

[a] Energia renovável mais biocombustíveis (Exceto a hidrelétrica); Fonte: Adaptado BP, 2022.

A descoberta de novas reservas de gás natural e consequentemente o aumento da produção, torna o metano economicamente mais atrativo, elevando o interesse na sua valorização, principalmente como matéria-prima na indústria química, visto que apenas 5% do metano consumido é direcionado para essa finalidade. Entre os principais processos industriais envolvendo o metano está a reação de oxidação e desidrogenação, a partir dos quais é obtido uma ampla gama de intermediários químicos, conforme ilustrado na Figura 2.2, que são responsáveis pela produção de diferentes produtos, como resinas, borrachas, plásticos, solventes, entre outros (BP, 2022; KAPSALYAMOVA e PALTSEV, 2020; BABA e MIYAJI, 2020).

Figura 2.2. Produtos químicos obtidos a partir dos processos de oxidação e desidrogenação do gás natural.



Fonte: Adaptado de BABA e MIYAJI, 2020.

2.1.1 Oxidação do metano

A partir da oxidação do metano em escala industrial é gerado o gás de síntese (H_2 + CO) o qual é convertido a metanol ou outros produtos, como etileno, ácido acético e acetaldeído, sendo essa rota denominada de oxidação indireta (OLIVOS-SUAREZ *et al*., 2016). A produção de gás de síntese pode ocorrer através de três processos: reforma seca do metano (RSM), reforma a vapor do metano (RVM) e oxidação parcial do metano (OPM), apresentadas na Tabela 2.3. Há também uma quarta alternativa, a reforma autotérmica do metano (RAM), que seria a combinação das Reações 2.2 e 2.3, as quais ocorrem simultaneamente (AASBERG-PETERSEN *et al*., 2001; SANTOS *et al*., 2021).

Tabela 2.3. Processos industriais para a produção de gás de síntese a partir do metano.

Processo	Reação	$\Delta H°_{298\ K}$ (kJ mol^{-1})	
Reforma seca	$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$	247,3	(2.1)
Reforma a vapor	$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$	205,6	(2.2)
Oxidação parcial	$CH_{4(g)} + {}^1/_2\ O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$	-35,6	(2.3)

Fonte: KIKUCHI e CHEN, 1998; SANTOS *et al*., 2021.

A geração do gás de síntese ocorre sobre catalisadores de níquel suportado em alumina (Ni/Al_2O_3) utilizando condições operacionais severas, com pressão de 15-30 bar e temperatura entre 850-900 °C. O metanol é produzido através da hidrogenação do gás de síntese (Reação 2.4), sobre catalisadores de óxido de cobre e óxido de zinco suportados em alumina ($CuO/ZnO/Al_2O_3$), e sob condições de pressão de 50-100 bar e temperatura entre 250-350 °C. Devido as condições operacionais empregadas em ambas as etapas, esses processos demandam um alto consumo de energia, sendo consequentemente, de alto custo (OLAH, 2005; SHARMA *et al*., 2020).

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)} \qquad \Delta H°_{298\ K} = -90{,}1\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (2.4)$$

Cerca de 60-70% do custo da produção de metanol por essa rota, está associado ao processo de reforma do gás de síntese. Sendo assim, a oxidação direta do metano (Reação 2.5) é considerada promissora, sendo uma alternativa conveniente às tecnologias convencionais, uma vez que seja alcançada uma seletividade e conversão mínima (ZHANG *et al*., 2003; SANTOS *et al*., 2021). A implementação desse processo industrialmente reduziria o elevado

consumo energético da rota indireta e o número de etapas, e evitaria o investimento necessário para a construção de uma planta de gás de síntese (CRABTREE, 1995; SILVA, 2016).

$$CH_{4(g)} + {}^{1}/_{2}\, O_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)} \qquad \Delta H^{\circ}{}_{298\ K} = -126{,}2\ kJ\ mol^{-1} \qquad (2.5)$$

A oxidação direta de metano a metanol é termodinamicamente possível, mesmo à temperatura ambiente, no entanto a geração de outros produtos é favorecida, como é possível observar na Tabela 2.4, a qual apresenta a energia livre de Gibbs para as reações de oxidação de metano a metanol, formaldeído, monóxido e dióxido de carbono, em diferentes temperaturas (ZHANG *et al*., 2003).

Tabela 2.4. Energia livre de Gibbs para as reações de oxidação do metano a produtos em diferentes temperaturas.

Reação	**ΔG_r (kJ mol^{-1})**				
	298 K	**700 K**	**800 K**	**1000 K**	
$CH_{4(g)} + ½\ O_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)}$	-111	-91	-86	-76	(2.6)
$CH_{4(g)} + O_{2(g)} \rightarrow HCHO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	-288	-294	-296	-298	(2.7)
$CH_{4(g)} + 1.5O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$	-544	-578	-586	-603	(2.8)
$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$	-801	-799	-799	798	(2.9)

Fonte: Adaptado de ZHANG *et al*., 2003.

O principal desafio da oxidação direta está na quebra das ligações C-H do metano, visto que sua geometria tetraédrica simétrica gera ligações uniformes, tornando o metano mais estável e menos reativo. A energia de dissociação da ligação C-H do metano é 440 kJ mol^{-1} enquanto a do metanol é de 393 kJ mol^{-1}, ou seja, o metanol é mais facilmente oxidado que o metano, o que pode resultar na formação de outros produtos, como formaldeído, ácido fórmico e dióxido de carbono, conforme Reação 2.10, visto que a adição de oxigênio é acompanhada por uma diminuição progressiva da energia, favorecendo assim as oxidações consecutivas (STAROKON *et al.*, 2013).

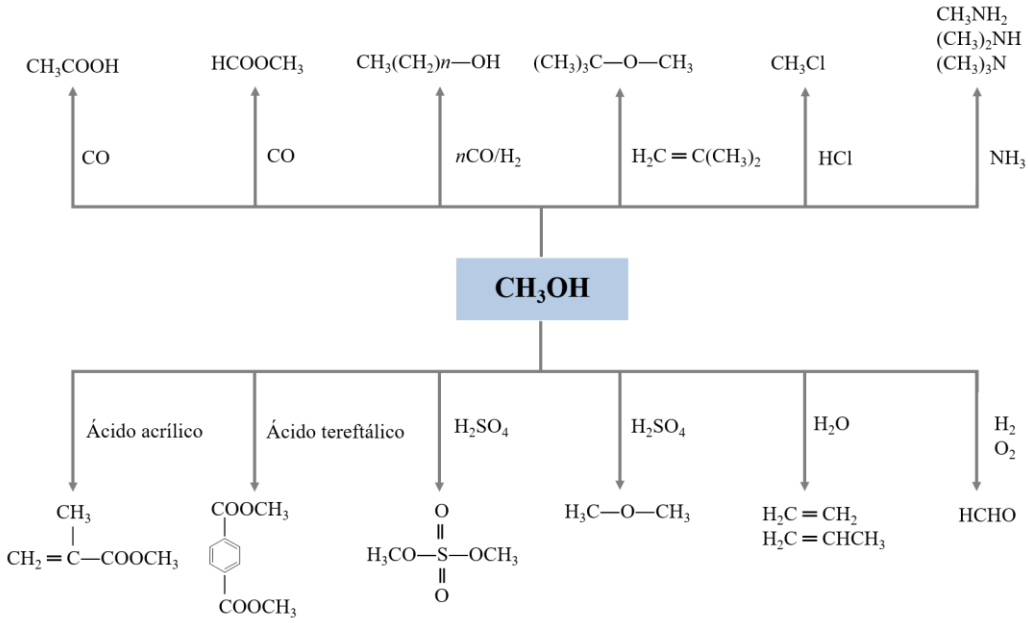
$$CH_4 \xrightarrow{½O_2} CH_3OH \xrightarrow{½O_2} HCOH \xrightarrow{½O_2} HCOOH \xrightarrow{½O_2} CO_2 + H_2O \qquad (2.10)$$

2.1.1.1 Metanol

O metanol (CH_3OH) é caracterizado como o composto mais simples da família dos álcoois, sendo classificado como tóxico, inflamável, volátil, com polaridade relativamente alta e líquido a temperatura ambiente (OTT *et al*., 2000; MATAR e HATCH, 2001).

Cerca de 80% do metanol produzido é utilizado como matéria-prima ou solvente em processos da indústria química. O metanol é considerado um componente chave na indústria química, principalmente nas reações de desidrogenação, desidrogenação oxidativa, carbonilação, esterificação e amonólise para a geração de uma ampla gama de intermediários, como representado na Figura 2.3 (CHENG e KUNG, 1994; OTT *et al.*, 2000).

Figura 2.3. Reações nas quais o metanol é industrialmente utilizado como matéria-prima.



Fonte: Adaptado de OTT *et al*., 2000.

O metanol é amplamente utilizado na indústria automotiva como combustível e agente anticongelante para radiadores, além de ser intermediário para a formação de dimetil éter (DME) e éter metil terc-butílico (MTBE) e ser componente do biodiesel. É utilizado na geração de formaldeído, ácido acético e acetato de metila, os quais são responsáveis pela produção de diversos produtos, como tintas, plásticos, resinas, fármacos, entre outros (CHENG e KUNG, 1994; MOKRANI e SCURRELL, 2009; MI). Devido à sua alta versatilidade de manufatura, é estimado que o mercado global de metanol cresça até 48 bilhões de dólares até 2024, ante o valor de 25 bilhões de dólares em 2018. Sendo assim, o aperfeiçoamento da produção de metanol é essencial para atender à crescente demanda (SHARMA *et al*., 2020).

2.1.1.2 Metanal

O metanal (HCHO), usualmente denominado formaldeído, pertence à família dos aldeídos alifáticos, sendo descrito como um gás inflamável e altamente reativo (polimerizações) à temperatura ambiente, sendo classificado como tóxico e cancerígeno (GERBERICH e SEAMAN, 2004; SALTHAMMER *et al*., 2010; BAHMANPOUR *et al.*, 2014). A produção industrial ocorre a partir do metanol, o qual passa por reações de desidrogenação (Reação 2.11) e de oxidação parcial (Reação 2.12), utilizando um catalisador de prata, ou através do processo denominado Formox, onde utiliza-se apenas a reação de oxidação e um catalisador de óxido metálico (BAHMANPOUR *et al.*, 2014; BRAZ *et al.*, 2019).

$$CH_3OH \rightleftharpoons HCHO + H_2 \qquad \Delta H°_{298\,K} = 84\ kJ\ mol^{-1} \qquad (2.11)$$

$$CH_3OH + ½\ O_2 \rightarrow HCHO + H_2O \qquad \Delta H°_{298\,K} = -159\ kJ\ mol^{-1} \qquad (2.12)$$

O metanal se tornou um composto importante na indústria química, devido ao baixo custo, alta pureza e variedade de reações químicas em que pode atuar. Industrialmente, o metanal é considerado uma matéria-prima importante para a produção de diversos produtos, como resinas, polímeros e tintas. Além do mais, também é utilizado como conservante, desinfetante e biocida (GERBERICH e SEAMAN, 2004; SALTHAMMER *et al*., 2010).

2.1.1.3 Ácido metanoico

O ácido metanoico (HCOOH), comumente denominado ácido fórmico, pertence à família dos ácidos carboxílicos, porém distingue-se por sua força ácida e sua reatividade como reagente redutor. Embora seja relativamente estável à temperatura ambiente, o ácido metanoico é termicamente instável e possui duas rotas de decomposição, a reação de desidratação e desidrogenação (REUTEMANN e KIECZKA, 2011). A produção industrial ocorre a partir de duas rotas, a carbonilação do metanol (Reação 2.13) utilizando um catalisador básico ($NaOCH_3$ ou $KOCH_3$), gerando assim o metanoato de metila, o qual é submetido a um processo de hidrólise para obtenção do ácido metanoico (Reação 2.14), e o metanol liberado na segunda etapa retorna à etapa de carbonilação (CUNHA *et al*., 2018).

$$CH_3OH + CO \rightarrow HCOOCH_3 \qquad \Delta H°_{298\,K} = -29\ kJ\ mol^{-1} \qquad (2.13)$$

$$HCOOCH_3 + H_2O \rightarrow HCOOH + CH_3OH \qquad \Delta H°_{298\,K} = 16{,}3\ kJ\ mol^{-1} \qquad (2.14)$$

Devido a sua acidez, características de aldeído e propriedades redutoras, o ácido fórmico possui diversas áreas de aplicabilidade, entre as principais estão a ensilagem, indústria de curtumes, indústria têxtil, indústria alimentícia e farmacêutica. A coagulação de borracha, dessulfurização de gases, acidificação de poços de petróleo e agente de limpeza são outras finalidades do ácido fórmico. Além do mais, pesquisas recentes mostram que o ácido fórmico tem potencial para células de combustível e pode ser usado para armazenamento de hidrogênio (REUTEMANN e KIECZKA, 2011; LU *et al*., 2018).

A oxidação do ácido metanoico irá produzir água e gás carbônico, os quais são os produtos mais favoráveis da oxidação direta do metano, caso não seja empregado um sistema catalítico eficiente. Houve progressos encorajadores nos últimos anos, com a finalidade de evitar as oxidações consecutivas e, consequentemente, a geração de dióxido de carbono e água, onde os pesquisadores buscaram recriar o mecanismo de reatividade da enzima metano mono-oxigenase em catalisadores heterogêneos (ZHANG *et al*., 2003; LABINGER, 2004; SILVA, 2016; SANTOS *et al*., 2021).

2.2 Enzima metano mono-oxigenase

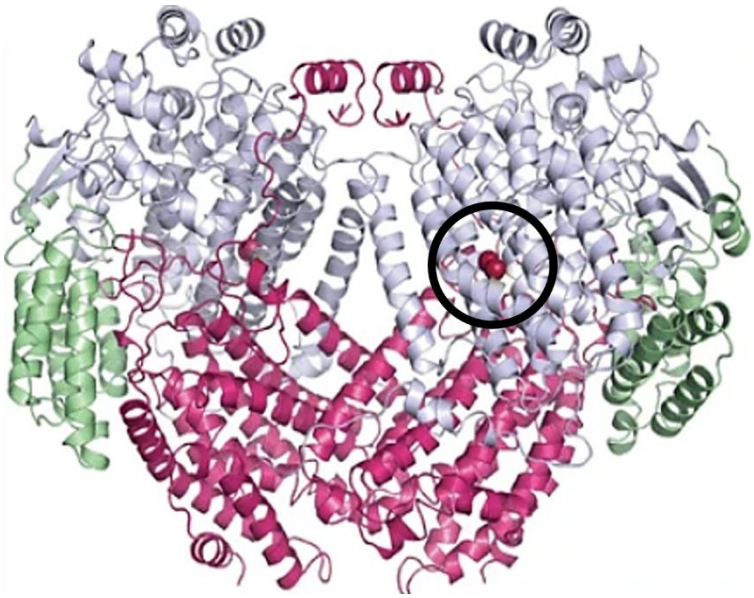
A enzima metano mono-oxigenase é biosintetizada por bactérias oxidantes de metano, que a utilizam como fonte de carbono e energia. Em condições ambiente (20-40 °C e 1 bar) a enzima MMO oxida seletivamente o metano em metanol na presença de oxigênio molecular e doadores de elétrons, conforme Reação 2.15. Um átomo de oxigênio é incorporado ao metano pela enzima, formando o metanol, e outro átomo de oxigênio é reduzido por um doador de elétrons, denominado NADH (Dinucleótido de nicotinamida e adenina) para a geração de água (ZHANG *et al*., 2003; SILVA *et al*., 2008; FRIEDLE *et al*., 2010; BABA e MIYAJI, 2020).

$$CH_4 + O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad (2.15)$$

A capacidade dessas enzimas em quebrar as ligações C-H em condições amenas, está relacionada à formação de espécies oxigenadas extremamente reativas sobre os sítios metálicos da estrutura enzimática. Há duas formas distintas dessa enzima, a metano mono-oxigenase solúvel (sMMO), que possui sítios metálicos de ferro, e a metano mono-oxigenase particulada (pMMO), com sítios metálicos de cobre, as quais são representados na Figura 2.4. A enzima sMMO apresenta um único sítio ativo diferro (círculos vermelhos), enquanto a enzima pMMO possui sítios ativos mono e dicobre (círculos cinza) (ROSS e ROSENZWEIG, 2017).

Figura 2.4. Representação da estrutura das enzimas: a) sMMO; b) pMMO.

(a)



(b)

Fonte: Adaptado de ROSS e ROSENZWEIG, 2017.

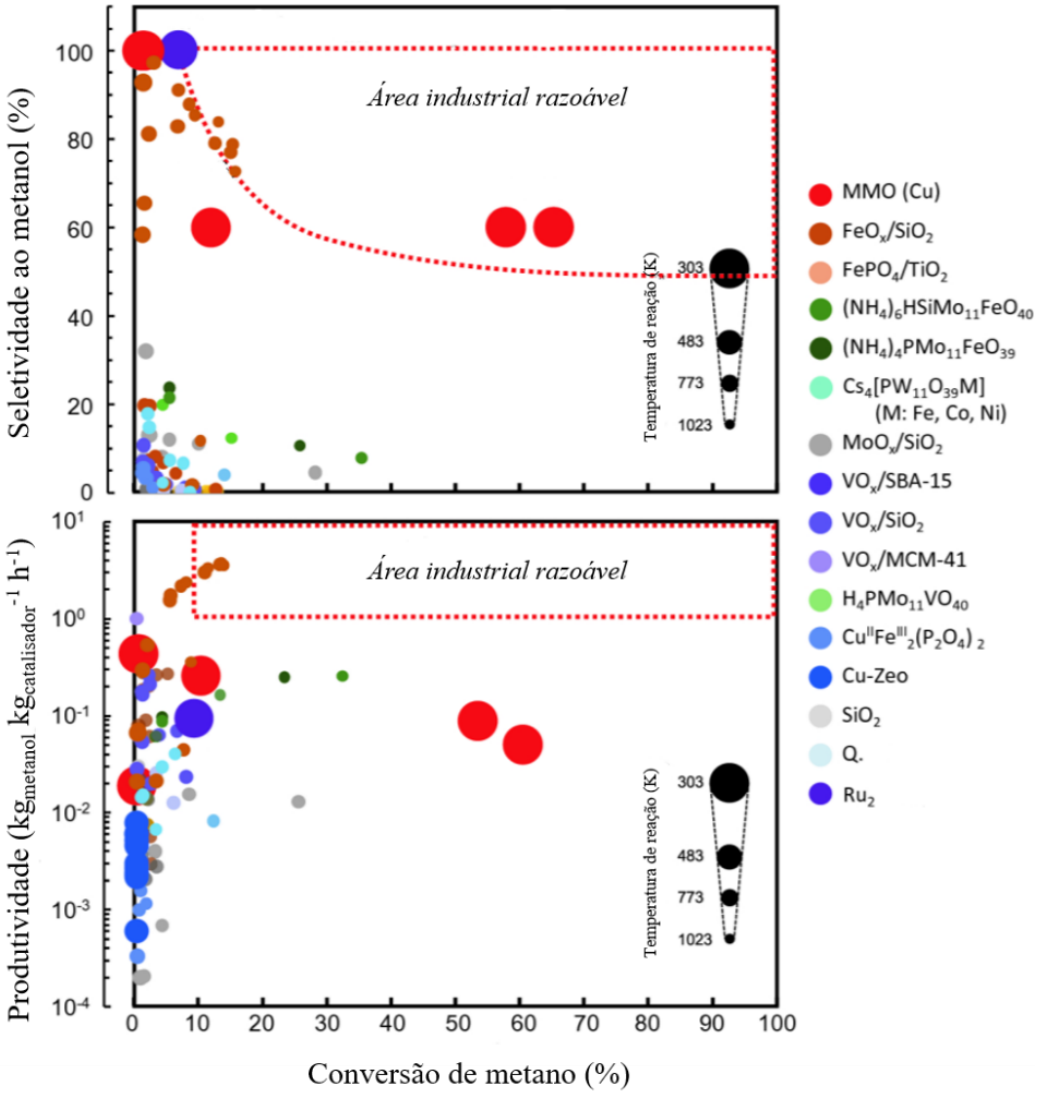
A conversão de metano através da enzima MMO é uma via atrativa visto que essa reação ocorre sob condições de pressão e temperatura ambiente, enquanto industrialmente é necessário

condições operacionais severas para quebrar as ligações C-H. Além do mais, as enzimas apresentam alta seletividade ao metanol, ou seja, as oxidações consecutivas são controladas (BABA e MIYAJI, 2020).

O emprego de biocatalisadores, como as enzimas, em processos industriais apresentou um aumento significativo nas últimas décadas, principalmente para a geração de produtos utilizados na indústria farmacêutica e alimentícia. Entre as vantagens dos biocatalisadores está sua alta versatilidade, seletividade e capacidade de atuar em condições reacionais brandas. No entanto, as enzimas são materiais sensíveis às condições operacionais, como temperatura, pressão e pH, além de enfrentar a competitividade de custos com os catalisadores já consolidados, o que pode limitar o emprego das mesmos (THOMAS *et al.*, 2002; ZHAO *et al.*, 2002; FABER, 2018; RUDROFF *et al*., 2018).

A aplicação das enzimas MMO como biocatalisadores para a produção industrial de metanol, ainda requer desenvolvimento, visto que a produtividade apresentada por elas é insuficiente para os padrões industriais, como aponta a Figura 2.5. Além dos biocatalisadores, uma série de catalisadores homogêneos e heterogêneos vêm sendo estudados com a finalidade de oxidar metano a metanol, utilizando o mecanismo de reatividade das enzimas metano mono-oxigenase como inspiração, como é o caso das zeólitas com cátions metálicos em sítios de compensação de carga, os quais ao serem oxidados formam espécies capazes de converter seletivamente o metano (SILVA, 2016; BABA e MIYAJI, 2020).

Figura 2.5. Produtividade e seletividade ao metanol em relação à conversão de metano utilizando a enzima MMO e catalisadores homogêneos e heterogêneos.



Fonte: Adaptado de BABA e MIYAJI, 2020.

2.3 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos (dp < 2 nm) constituídas por uma estrutura de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados por átomos de oxigênio, configurando um sistema tridimensional. A composição das zeólitas pode ser expressa pela fórmula $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].{}_wH_2O$, onde n é a valência do cátion M, $x + y$ o número total de tetraedros por célula unitária, y/x a razão atômica Si/Al e w o número de moléculas de água (XU *et al.*, 2009). A razão Si/Al das zeólitas pode ser classificada como baixa, intermediária ou de alta sílica, assim como detalhado na Tabela 2.5.

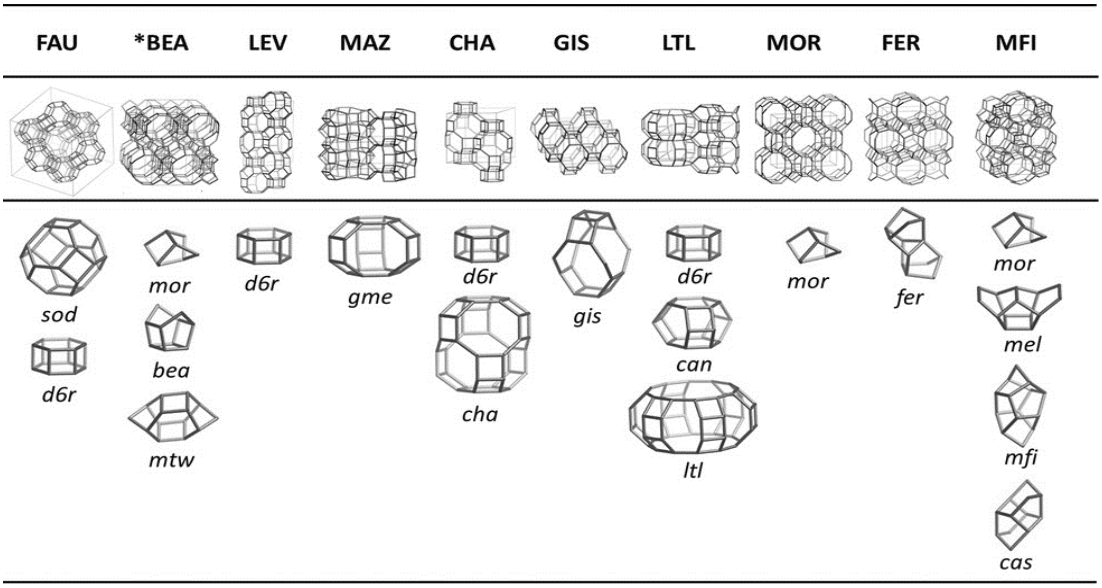
Tabela 2.5. Classificação das zeólitas de acordo com a razão Si/Al.

Teor de sílica	Si/Al	Zeólitas
Baixa	1 – 1,5	X
Intermediária	2 – 5	Y e MOR
Alta	10 - ∞	ZSM-5 e BEA

Fonte: FLANIGEN *et al*., 2010.

As unidades tetraédricas de silício e alumínio são denominadas unidades primárias de construção, PBU (do inglês Primary Building Units), as quais dão origem a diferentes unidades secundárias de construção, SBU (do inglês Secondary Building Units), de modo que as estruturas zeolíticas podem ser constituídas por mais de um tipo de SBU (XU *et al*., 2009; SMEETS e ZOU, 2017). No entanto, as unidades mais comuns para descrever as estruturas zeolíticas são as unidades compostas de construção, CBU (do inglês Composite Building Units), as quais estão representadas na Figura 2.6, de acordo com a sua estrutura zeolítica. O exemplo mais simples de CBU são os anéis formados por *n* tetraedros, e a junção das unidades geram estruturas mais complexas, como por exemplo, as cavidades (LOBO, 2003; SMEETS e ZOU, 2017).

Figura 2.6. Unidades compostas de construção presentes em diferentes estruturas zeolíticas.

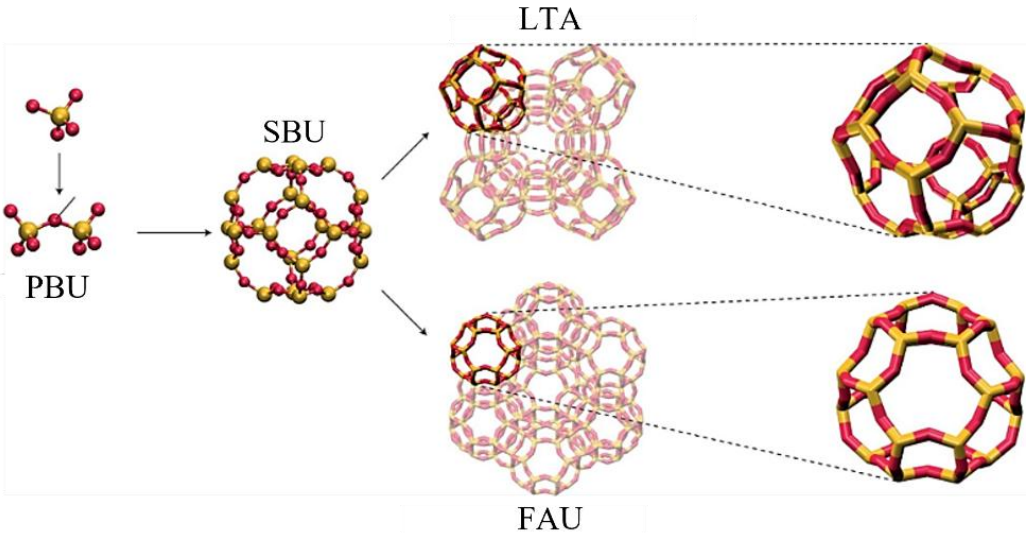


Fonte: LI *et al*., 2018.

Sendo assim, de forma resumida, as estruturas são formadas a partir da conexão dos tetraedros de silício e alumínio através de um átomo de oxigênio compartilhado, resultando nas

unidades secundárias de construção, as quais se conectam de modo a gerar uma ampla gama de poliedros, as unidades compostas de construção, que por sua vez se ordenam resultando em diferentes estruturas cristalinas, conforme exemplos ilustrados na Figura 2.7 (MOSHOESHOE *et al*., 2017).

Figura 2.7. Formação das estruturas LTA e FAU a partir das unidades de construção.



Fonte: Adaptado de WECKHUYSEN, 2016.

Uma das características das zeólitas é a formação de poros e canais, os quais são classificados conforme a dimensão da abertura de poro. A abertura dos poros é classificada de acordo com o tamanho do anel da zeólita, ou seja, o número de unidades de tetraedros que compõe a mesma. São definidos como poros pequenos aqueles com anéis de até 8 membros, médios com anéis de 10 membros, grandes com anéis de 12 membros e acima desse patamar é considerado poro extragrande, no entanto é raro zeólitas que apresentam esse tipo de poro. O sistema de canais de cada zeólita em particular, poderá permitir a difusão de moléculas em 1, 2 ou 3 dimensões (XU *et al*., 2009; BROACH, 2010). A Tabela 2.6 apresenta a classificação de algumas estruturas zeolíticas de acordo com sua geometria de poros e canais.

Tabela 2.6. Classificação da geometria de poros e sistema de canais para determinadas estruturas zeolíticas.

Estrutura	Geometria – Poro	Tamanho – Poro (Å)	Classificação – Poro	Sistema de canais
CHA	8	3,8 x 3,8	Pequeno	Tridimensional
FER	8	3,5 x 4,8	Médio	Bidimensional
	10	4,2 x 5,4		
MFI	10	5,1 x 5,5	Médio	Tridimensional
	10	5,3 x 5,6		
MOR	8	2,6 x 5,7	Grande	Unidimensional
	12	6,5 x 7,0		
BEA	12	5,6 x 5,6	Grande	Tridimensional
	12	6,6 x 6,7		
FAU	12	7,4 x 7,4	Grande	Tridimensional

Fonte: IZA; XU *et al*., 2009.

Outras características como a alta estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, acidez e seletividade de forma tornam as zeólitas relevantes no cenário industrial. Sua capacidade de troca iônica se deve a presença do alumínio na estrutura, o qual gera uma carga negativa que deve ser balanceada por cátions extraestruturais. Usualmente, os cátions empregados são H^+, Na^+ e NH_4^+ (Figura 2.8), no entanto há uma extensa gama de cátions que podem ser incorporados como compensadores de carga, os quais podem proporcionar diferentes propriedades para aplicação em adsorção ou catálise (PAYRA e DUTTA, 2003).

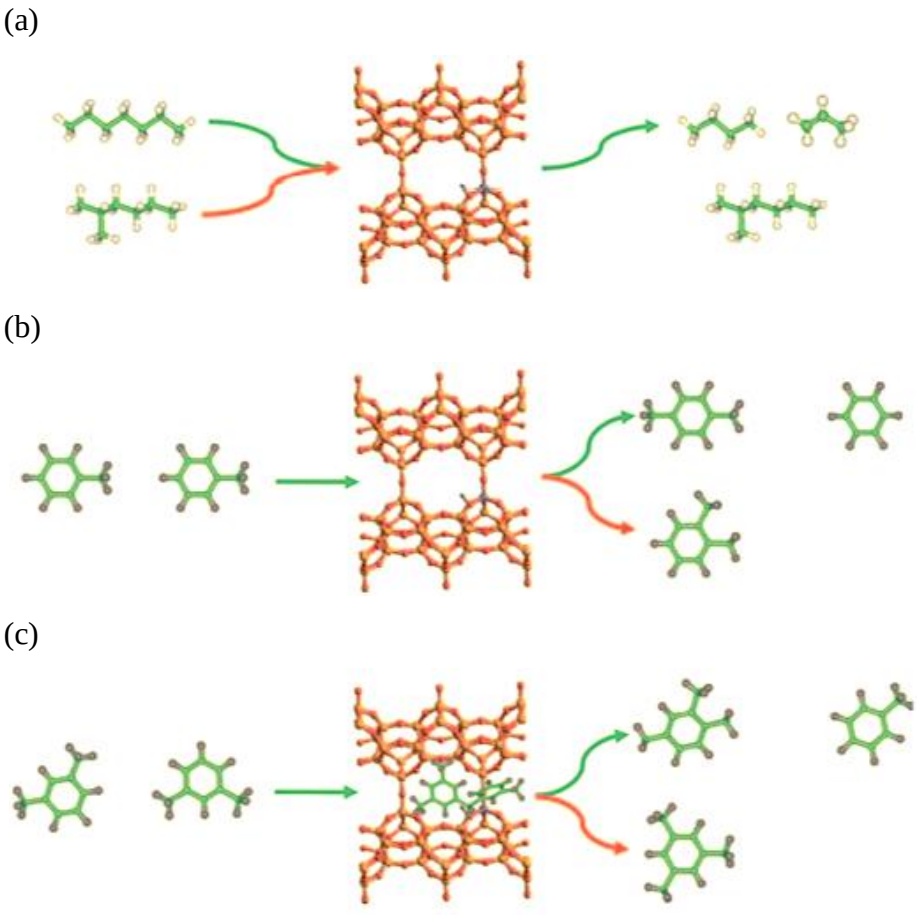
Figura 2.8. Representação dos cátions compensadores de carga na zeólita e sua capacidade de troca iônica.

Fonte: VILELLA e STUDT, 2016.

A estrutura zeolítica ao ser neutralizada por prótons formam sítios ácidos de Brønsted, de força moderada a forte, enquanto cátions metálicos geram sítios fracos de Lewis. A força, localização e acessibilidade aos sítios ácidos de Brønsted e/ou de Lewis estão relacionadas com a estrutura zeolítica e a razão Si/Al. Os sítios de Brønsted são definidos como doadores de prótons e são tipicamente relacionados a grupos hidroxilas da zeólita. Enquanto os sítios ácidos de Lewis são caracterizados como receptores de elétrons e estão associados aos átomos de alumínio extrarrede, defeitos estruturais, cátions compensadores de carga e regiões amorfas (GROEN *et al*., 2005; BRADLEY *et al*., 2010).

A estrutura zeolítica com poros e cavidades com dimensões bem definidas são decisivas para a seletividade de forma, ou seja, o caminho da reação, onde é possível processar determinados reagentes, a formação de determinados produtos ou a formação de estados de transição específicos, conforme esquematizado na Figura 2.9 (SMART e MOORE, 2012; MILLINI e BELLUSSI, 2017).

Figura 2.9. Tipos de seletividade de forma: (a) Reagente; (b) Produto; (c) Estado de transição.



Fonte: MILLINI e BELLUSSI, 2017.

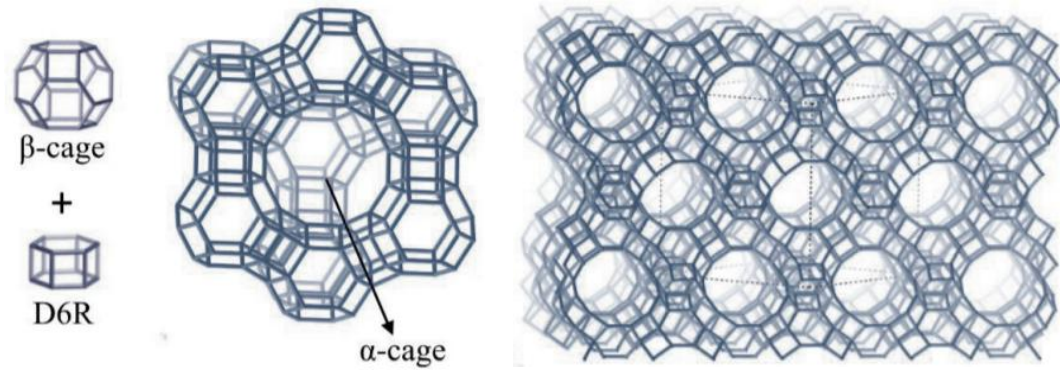
A introdução das zeólitas como catalisadores industriais, como as estruturas FAU e MOR, ocasionou o aprimoramento do rendimento e seletividade dos processos, além de benefícios econômicos e ambientais, principalmente devido às suas propriedades, como capacidade de regenerabilidade e de serem facilmente separadas do meio reacional. A seguir serão descritas as zeólitas com estrutura FAU e MOR, as quais foram empregadas nesse estudo.

2.3.1 Faujasita

As zeólitas com estrutura faujasita (FAU) são caracterizadas por um sistema tridimensional de poros perpendiculares, com abertura delimitada por anéis de doze membros, com parâmetros de célula $a = b = c = 24{,}3$ Å, caracterizando uma estrutura cristalina cúbica, enquadrando-se no grupo espacial *Fd3m.* Sua constituição ocorre através da conexão de cavidades sodalita (*β-cage*) por meio de anéis duplos de seis membros (D6R), resultando em uma cavidade maior, usualmente denominada super cavidade (*α-cage*), representadas na Figura 2.10 (IZA; XU *et al*., 2009).

Figura 2.10. (a) Representação esquemática da estrutura FAU; (b) Estrutura FAU vista ao longo da direção [110].

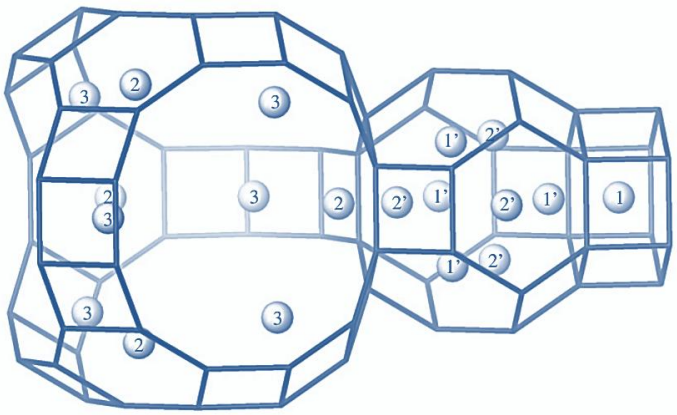
(a) (b)



Fonte: CARDENAS, 2019; IZA.

Os sítios catiônicos da estrutura FAU, representados na Figura 2.11, estão localizados no centro da unidade D6R (sítio 1), na cavidade sodalita na direção da unidade D6R (sítio 1') e na direção da super cavidade (sítio 2'), na super cavidade no sentido dos anéis de seis membros (sítio 2) e próximo aos anéis de quatro membros (sítio 3). Os sítios 1, 1', 2, 2' e 3 podem acomodar 16, 32, 32, 32 e 96 cátions, respectivamente, porém, a adição de água e adsorvatos pode modificar a distribuição dos cátions (BROACH, 2010).

Figura 2.11. Representação da localização dos sítios catiônicos na estrutura FAU.



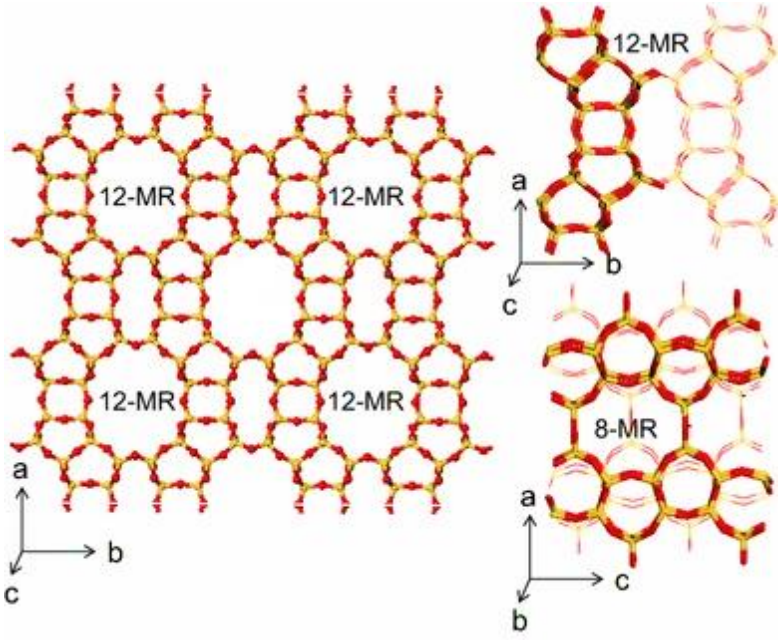
Fonte: BROACH, 2010.

No geral, zeólitas com estrutura FAU podem ter sua composição química descrita através da fórmula $Na_{29}Al_{58}Si_{134}O_{384}.240H_2O$. As zeólitas X e Y possuem a mesma estrutura FAU, no entanto possuem diferenças em sua composição e desse modo, nas suas propriedades. As zeólitas X apresentam razão Si/Al entre 1 e 1,5, e acima desse patamar se definem como zeólitas Y, no entanto, não é característico desse material atingir altos valores de razão Si/Al. A partir de processos de desaluminização, ou seja, remoção de alumínios da estrutura zeolítica, é possível obter a zeólita USY (do inglês UltraStable Y) com maiores razões Si/Al. As zeólitas citadas são amplamente utilizadas como catalisadores no refino de petróleo e para separação e limpeza de gases (BROACH, 2010; SCHWIEGER *et al*., 2017).

2.3.2 Mordenita

A zeólita mordenita, com estrutura MOR, possui parâmetros de célula a = 18,1 Å, b = 20,5 Å, c = 7,5 Å, caracterizando uma estrutura cristalina ortorrômbica, enquadrando-se no grupo espacial *Cmcm*. A formação da estrutura ocorre a partir de anéis de cinco membros que formam a unidade *mor*, as quais são conectadas por anéis de quatro membros, resultando em um sistema poroso composto por três conjuntos de canais. Os canais principais são paralelos na direção [001], ambos com abertura elíptica, sendo formados por anéis de 12 e 8 membros, os quais estão interconectados com o canal de direção [010], formado por anéis de 8 membros, representados na Figura 2.12 (SIMONCIC e ARMBRUSTER, 2004; XU *et al*., 2009; KALVACHEV *et al*., 2021).

Figura 2.12. Representação dos anéis de 8 e 12 membros da estrutura MOR.

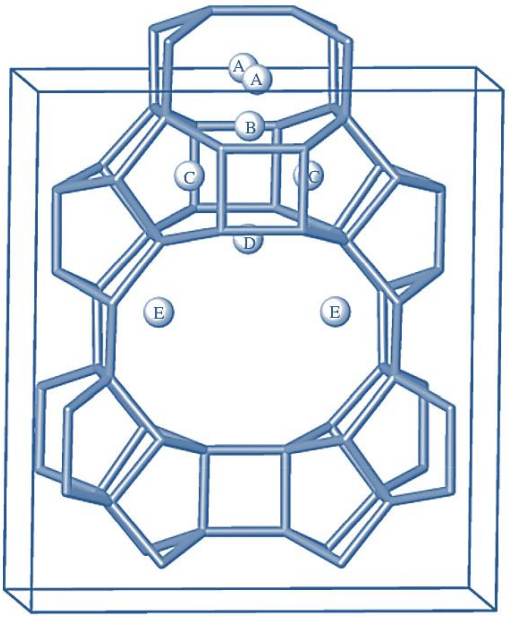


Fonte: BORONAT e CORMA, 2015.

Embora a estrutura apresente um sistema bidimensional, os canais com poros de oito membros são considerados muito estreitos para a difusão da maioria das moléculas, desse modo a mordenita é definida como um sistema unidimensional, com difusão apenas ao longo da direção [001]. Os sítios catiônicos dessa estrutura estão localizados nos canais de oito membros (A, B e C) e nos canais de 12 membros (D e E), conforme esquematizado na Figura 2.13 (LOBO, 2003; BROACH, 2010).

A zeólita mordenita usualmente possui uma razão Si/Al entre 4 e 12, com composição descrita por $Na_8Al_8Si_{40}O_{96}.24H_2O$. Além do mais, devido à sua alta estabilidade química e térmica e grande capacidade de adsorção, essa zeólita é muito utilizada em processos industriais de adsorção e catálise, como na alquilação, hidrocraqueamento ou hidroisomerização de hidrocarbonetos, entre outros (ALY, 2012; BROACH, 2010). No entanto, sua característica de sistema poroso unidimensional apresenta consideráveis desvantagens em relação a outras zeólitas, como por exemplo: difusão mais lenta, quando comparado a sistemas bi e tridimensionais; apenas uma fração do volume de poros é acessível às moléculas, geralmente as mais próximas a entrada do poro e, bloqueio dos poros, impedindo a entrada e saída das moléculas (LOBO, 2003).

Figura 2.13. Representação da localização dos sítios catiônicos da estrutura MOR.



Fonte: BROACH, 2010.

2.4 Zeólitas com cátions metálicos oxidados empregadas na oxidação direta do metano a metanol

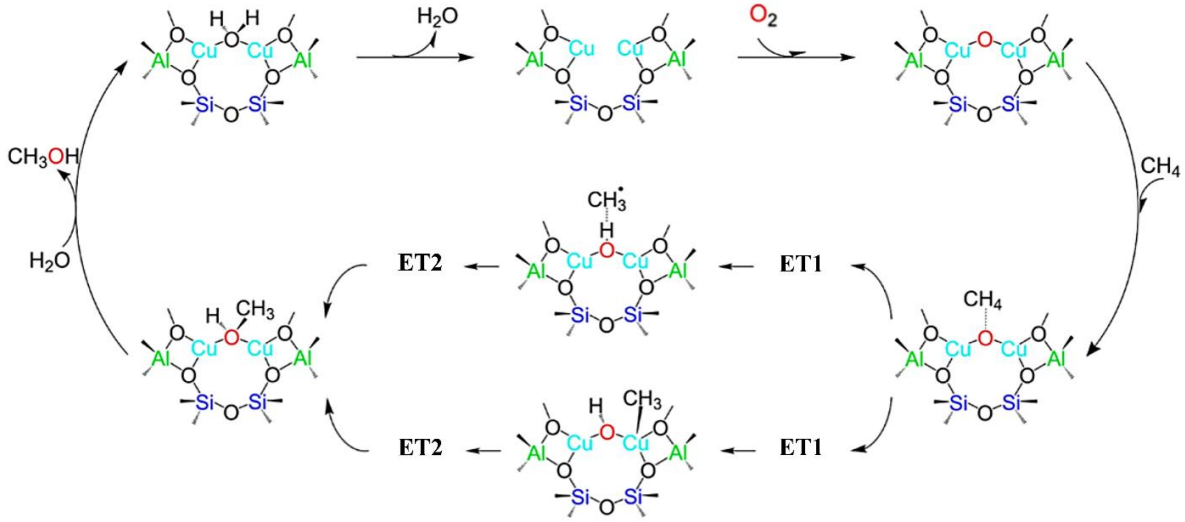
Tendo em vista as dificuldades citadas anteriormente envolvidas na oxidação direta do metano a metanol, tornou-se necessário o desenvolvimento de um catalisador altamente eficaz, ou seja, capaz de ativar o metano e simultaneamente inibir a oxidação consecutiva dos produtos. Diversos sistemas catalíticos foram estudados por mais de um século, como o utilizado em 1905, onde o metano foi oxidado utilizando peróxido de hidrogênio na presença de sulfato ferroso, obtendo metanol, formaldeído e ácido fórmico. Desde então, houve vários avanços no âmbito da catálise heterogênea, devido principalmente ao emprego de zeólitas contendo cátions metálicos oxidados como catalisadores e nos estudos referentes à identificação das espécies ativas da reação e as condições operacionais mais adequadas (LANCE E ELWORTHY, 1905; RAVI *et al.*, 2019).

2.4.1 Zeólitas como catalisadores

Os trabalhos pioneiros referentes à oxidação direta de metano a metanol via catálise heterogênea, foram desenvolvidos por Groothaert *et al.* (2005) e Smeets *et al.* (2005), empregando um processo reacional realizado em três etapas: (i) ativação da zeólita sob atmosfera oxidante, para a formação das espécies ativas, as quais são constituídas por cátions metálicos oxidados em sítios de compensação de carga nas zeólitas; (ii) reação com o metano

para a formação das espécies metoxi; (iii) e extração utilizando um solvente. A Figura 2.14 demonstra os possíveis mecanismos reacionais desde a formação das espécies ativas até a produção de metanol.

Figura 2.14. Representação do mecanismo reacional da oxidação direta de metano a metanol sobre cátions de cobre em zeólitas.



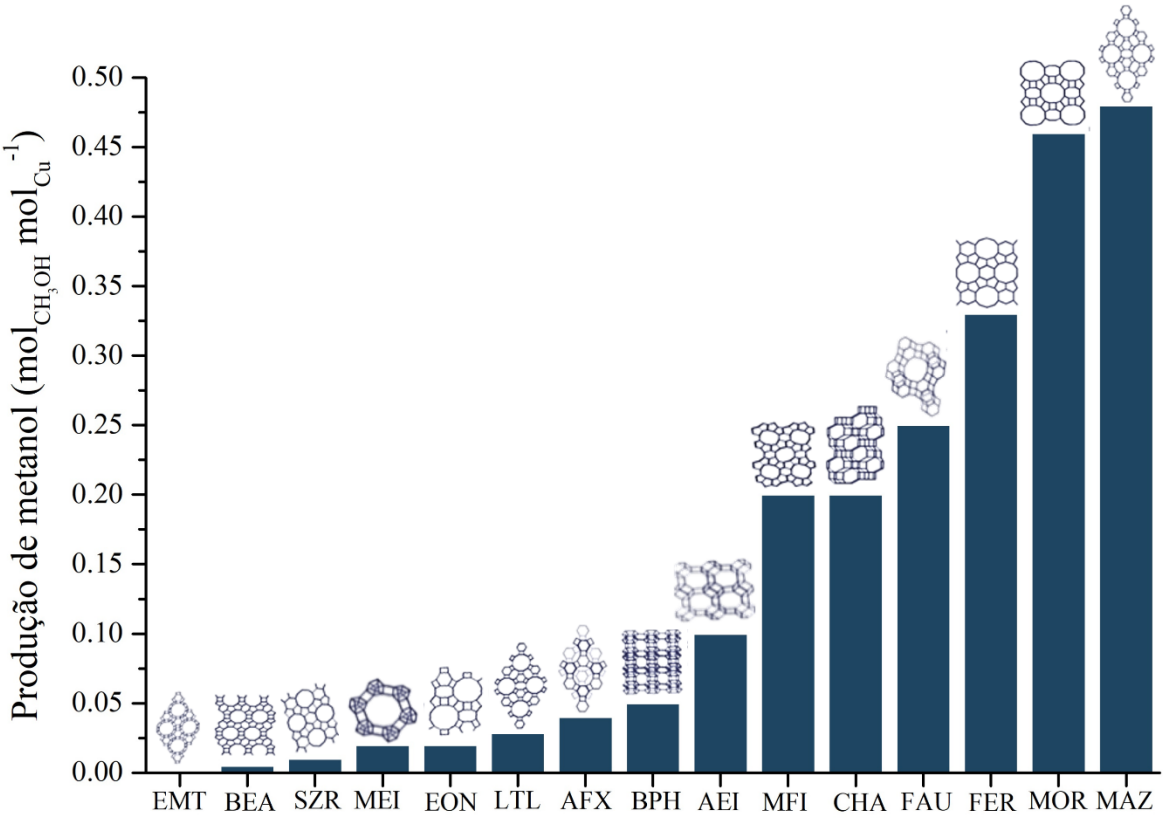
ET: Estado de transição; Fonte: Adaptado de MAHYUDDIN *et al*., 2018.

Groothaert *et al*. (2005) e Smeets *et al*. (2005) estudaram as zeólitas ZSM-5, MOR, USY, BEA, FER e EMT, contendo cobre nos sítios de compensação de carga, sendo que as zeólitas Cu-ZSM-5 e Cu-MOR apresentaram as melhores atividades catalíticas, com produção de 8 e 16 µmol de metanol por grama de zeólita, respectivamente. Desde então, a zeólita mordenita tem sido amplamente estudada com o intuito de determinar as condições necessárias para se obter um catalisador de alta atividade, de modo que trabalhos recentes empregando Cu-MOR relataram produções de metanol acima de 90 µmol g^{-1}, indicando os avanços obtidos quando se compara com estudos precedentes (ALAYON *et al*., 2012; NARSIMHAN *et al*., 2015; KIM *et al*., 2017; SUSHKEVICH E BOKHOVEN, 2019; ZENG *et al*., 2020; KNORPP *et al*., 2021).

O progresso com a zeólita mordenita, caracterizada por um sistema poroso formado por canais delimitados por anéis de 12 e 8 membros, influenciou o estudo de zeólitas com tamanho de poros grandes ou pequenos semelhantes, como é o caso da MAZ, CHA, FER e FAU, as quais se mostraram ativas e com produção de metanol similar ou superior ao da zeólita MOR, com desempenhos em termos de produção de metanol por átomo de cobre, conforme se detalha

na Figura 2.15 (WULFERS *et al.*, 2015; IPEK E LOBO, 2016; PAPPAS *et al.*, 2017; PARK *et al.*, 2017; PAPPAS *et al.*, 2019; KNORPP *et al.*, 2019).

Figura 2.15. Desempenho de diferentes estruturas zeolíticas incorporadas com cátions de cobre oxidados na conversão direta de metano a metanol.



Fonte: Adaptado de NEWTON *et al*., 2020.

Com base na literatura, observa-se uma maior tendência no uso do cobre em sítios de compensação de carga nas zeólitas, no entanto, a atividade de outros cátions metálicos também tem sido analisada, como é o caso dos trabalhos de Beznis *et al*. (2009) e Shan *et al*. (2014), os quais empregaram a zeólita ZSM-5 incorporada com cátions de cobalto e níquel, respectivamente. No primeiro caso, os autores observaram que a seletividade aos produtos foi influenciada pela natureza das espécies de cobalto. As amostras preparadas pelo método da troca iônica apresentaram majoritariamente espécies Co^{2+}, as que após ativação, apresentaram seletividade de 75% e 25% para formaldeído e metanol, respectivamente. Enquanto as amostras contendo óxido de cobalto (CoO e Co_3O_4), incorporadas na zeólita pelo método de impregnação, apresentaram 100% de seletividade ao metanol. A ativação foi realizada à temperatura de 550 °C sob fluxo de ar sintético, e a reação com metano a 150 °C, sendo a produção máxima de metanol obtida de 0,4 µmol g^{-1}. Shan *et al*. (2014) confirmaram a partir

das técnicas de XANES e EXAFS a formação da espécie mono (μ-oxo) diniquel, a qual, segundo os autores, foi a responsável pela atividade da zeólita Ni-ZSM-5, com produção de oxigenados de 14,9 μmol g^{-1} (metanol, ácido fórmico e etileno glicol).

Tabor *et al*. (2019), ao empregarem cátions de cobalto e níquel na zeólita ferrierita, obtiveram produções de metanol de 200 e 290 μmol g^{-1} de metanol para as zeólitas Co-FER e Ni-FER, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 2.7. O diferencial do trabalho esteve na metodologia reacional adotada pelos autores, a qual envolveu primeiramente uma ativação sob fluxo de hélio à temperatura de 450 °C e, posteriormente, a 200 °C o material foi tratado sob fluxo de óxido nitroso (N_2O), e finalmente realizado a reação com metano.

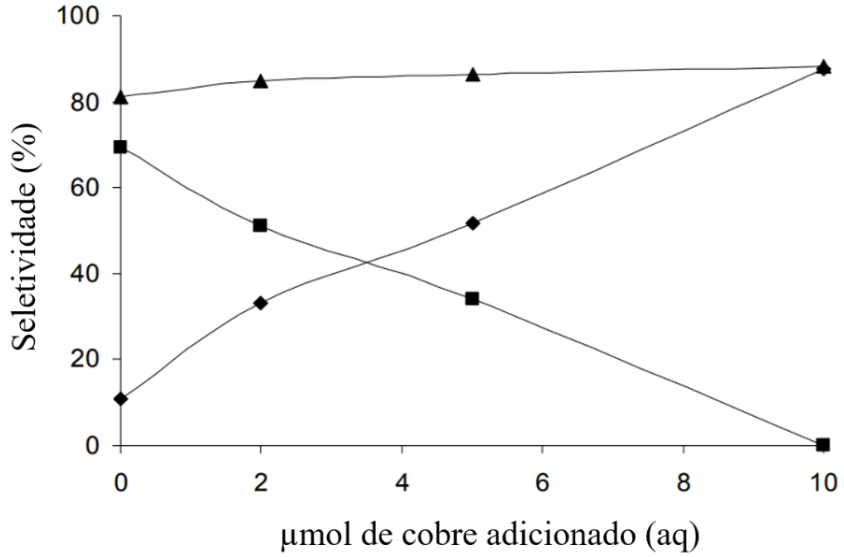
Tabela 2.7. Produção de metanol para as zeólitas Co-FER e Ni-FER.

Zeólita	**Si/Al**	**Me/Al[a]**	**Produção de metanol (μmol g^{-1})**	**Produção de metanol (mol mol_{Me}^{-1})**
Co-FER	8,6	0,25	200	0,24
Co-FER	8,6	0,13	0	0
Ni-FER	8,6	0,28	290	0,32
Ni-FER	8,6	0,08	0	0

[a] Razão metal/alumínio; Fonte: Adaptado de TABOR *et al.*, 2019.

Hammond *et al*. (2012) e Kalamaras *et al*. (2016), reportaram a oxidação de metano a metanol em uma única etapa, utilizando peróxido de hidrogênio como agente ativante de zeólitas incorporadas com cátions de ferro e/ou cobre. De acordo com Hammond *et al*. (2012), o peróxido de hidrogênio reage com os cátions de ferro, formando espécies capazes de ativar as ligações C-H do metano, gerando um intermediário (CH_3OOH), o qual é convertido a metanol sobre as espécies de ferro. Os radicais hidroxilas produzidos durante a reação são responsáveis pela oxidação do metanol em ácido fórmico. Os autores também constataram que a adição de nitrato de cobre no meio reacional influenciou a seletividade da zeólita Fe-ZSM-5, visto que a oxidação de metanol a ácido fórmico foi reduzida conforme adicionou-se cobre (Figura 2.16). Corroborando tais resultados, Kalamaras *et al.* (2016) constataram que a zeólita Fe-ZSM-5 foi mais seletivo à produção de ácido fórmico, enquanto as amostras Cu-ZSM-5 e Cu-Fe-ZSM-5 foram mais favoráveis a formação de metanol.

Figura 2.16. Efeito da adição de cobre (aquoso) sobre a seletividade da zeólita Fe-ZSM-5: (▲) Somatória dos produtos (Ácido fórmico e Metanol); (■) Ácido fórmico; (♦) Metanol.



Fonte: HAMMOND *et al*., 2012.

Fang *et al*. (2019) incorporaram cátions de ferro, cobre, níquel ou rutênio na zeólita mordenita, preparados pelo método de troca iônica no estado sólido, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. Todas as zeólitas se mostraram ativas para a oxidação de metano, no entanto, com diferentes graus de seletividade para os produtos formados, indicando a influência da natureza do metal na reação. Ohyama *et al*. (2021) estudaram a oxidação direta de metano a metanol sobre zeólitas com diferentes estruturas (MOR, FAU, BEA, FER, CHA e MFI) e incorporadas com diferentes cátions metálicos (Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Rh e Ag), utilizando peróxido de hidrogênio como agente ativante. Os autores concluíram que as zeólitas Cu-FAU e Cu-MOR foram as mais ativas e seletivas, não sendo identificado a formação de formaldeído ou ácido fórmico. Enquanto as zeólitas preparadas com os demais metais também se mostraram ativos, porém foram mais seletivos ao ácido fórmico do que ao metanol, conforme apresentado na Tabela 2.8. De acordo com dados da literatura, zeólitas incorporadas com cátions de cobre, exibiram as maiores produções de metanol, sendo então consideradas como os catalisadores mais promissores até o momento (SUSHKEVICH e BOKHOVEN, 2019; TABOR *et al*., 2019; NEWTON *et al*., 2020; OHYAMA *et al*., 2021).

Tabela 2.8. Resultados da reação CH_4-H_2O_2 empregando diferentes metais na zeólita ZSM-5.

Zeólita	Produção de metanol (mmol L^{-1})	Produção de ácido fórmico (mmol L^{-1})
Ni-ZSM-5	0,94	8,29
Mn-ZSM-5	0,90	7,88
Co-ZSM-5	0,82	6,72
Fe-ZSM-5	0,63	33,06
Rh-ZSM-5	0,21	1,45
Ag-ZSM-5	0,21	2,38

Fonte: Adaptado de OHYAMA *et al*., 2021.

Como pode-se observar nos estudos apresentados, o uso de um oxidante em meio aquoso, como o peróxido de hidrogênio, apresentou resultados promissores referentes a produção de metanol e demais oxigenados. No entanto, o peróxido de hidrogênio é considerado economicamente inviável, sendo, portanto, mais conveniente o uso de oxidantes gasosos, como ar sintético, oxigênio molecular, óxido nitroso, entre outros. As pesquisas apontam que o oxidante empregado impacta diretamente na formação das espécies ativas e, consequentemente, influenciando a atividade catalítica, assim como outros parâmetros operacionais, como a temperatura de ativação e reação com o metano e o método de extração do metanol formado (HAMMOND *et al*., 2012; KALAMARAS *et al.,* 2016; FANG *et al*., 2019; OHYAMA *et al*., 2021).

2.4.2 Parâmetros operacionais aplicados aos ciclos reacionais

O oxidante a ser empregado é um parâmetro determinante na ativação do cátion metálico na zeólita, visto que um dos fatores chaves na oxidação direta do metano é a formação de um oxigênio atômico altamente ativo nesse cátion, que possibilite a ativação do metano para a formação do metanol em baixas temperaturas e iniba sua posterior oxidação. O ar sintético e o oxigênio molecular são os oxidantes mais comumente empregados, no entanto, zeólitas incorporadas com cátions de ferro em sítios de compensação de carga, apresentam maior atividade quando ativadas com óxido nitroso, visto que sua dissociação sobre os cátions de ferro leva à formação do α-oxigênio (Reação 2.16), considerado altamente ativo (PANOV *et al*., 1990; NOBUKAWA *et al*., 2004; WOOD *et al*., 2004; BOLS *et al*., 2018).

Ao estudar a zeólita Fe-ZSM-5 utilizando óxido nitroso como oxidante, Starokon *et al*. (2011) observaram que ao conduzir a reação à temperatura ambiente foram produzidos cerca

de 23 μmol g^{-1} de metanol. No entanto, em temperaturas mais elevadas (160 °C), foi obtida uma produção de 160 μmol g^{-1} de metanol e 49 μmol g^{-1} de dimetil éter, além de traços de acetaldeído (STAROKON *et al*., 2013). De acordo com os autores, a interação do metano com o α-oxigênio ocasionou a formação direta de metanol, conforme detalham as Reações 2.17 e 2.18. Entretanto, Wood *et al*. (2004) relataram que na reação entre o metano e α-oxigênio formam-se grupos $(Fe–OCH_3)_\alpha$, os quais são hidrolisados na etapa de extração e são os responsáveis pela formação do metanol.

$$N_2O + (Fe^{II})_\alpha \rightarrow (Fe^{III} – O^{\bullet -})_\alpha + N_2 \quad (2.16)$$

$$CH_4 + (Fe^{III} – O^{\bullet -})_\alpha \rightarrow (Fe^{II} – CH_3OH)_\alpha \quad (2.17)$$

$$(Fe^{II} – CH_3OH)_\alpha \rightarrow (Fe^{II})_\alpha + CH_3OH_{ads} \quad (2.18)$$

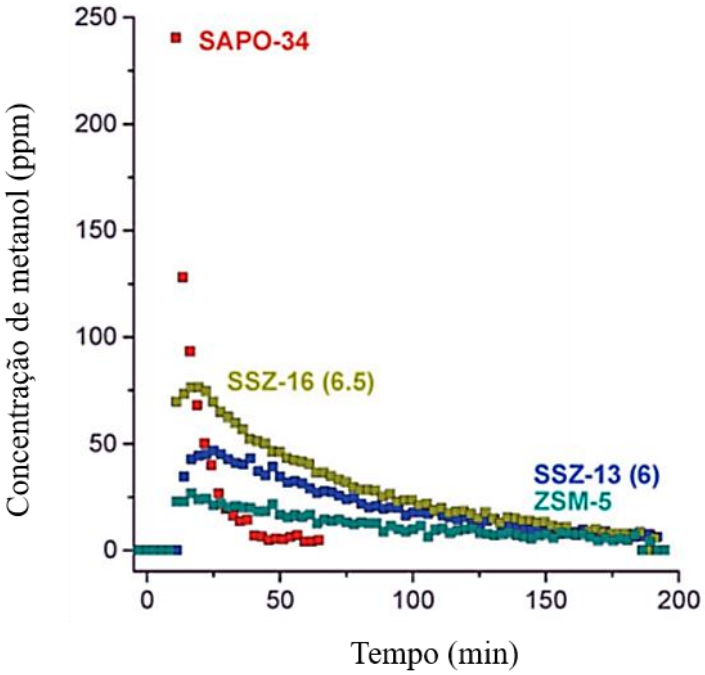
Tabor *et al*. (2019) relataram a possibilidade da formação de α-oxigênio análogo ao encontrado nas zeólitas incorporadas com cátions de ferro, através da dissociação do óxido nitroso sobre cátions de cobalto e níquel em sítios de compensação na zeólita ferrierita, resultando em produções de metanol superiores àquelas obtidas em trabalhos anteriores (BEZNIS *et al*, 2009; SHAN *et al*., 2014). De acordo com os autores, os produtos formados (metanol, formaldeído e ácido fórmico) foram dessorvidos para a fase gasosa sem a necessidade de vapor de água na etapa de extração.

A etapa de extração do metanol adsorvido na zeólita pode ser realizada utilizando um solvente à temperatura ambiente (*offline*) ou uma corrente de vapor de água a 150-200 °C no próprio sistema reacional (*online*). Alayon *et al*. (2012) compararam a eficácia da extração *offline* e a extração *online*, onde após a reação com metano, foi alimentado um fluxo de hélio úmido por 7 h para dessorção do produto. Os autores obtiveram produção de 16 μmol g^{-1} e 13 μmol g^{-1} de metanol na extração *offline* e *online*, respectivamente, mostrando a eficácia da metodologia, e assim, realizando um ciclo reacional, com a regeneração da zeólita para consecutivas reações. Por outro lado, Le *et al.* (2017) realizaram a extração *online* com fluxo de nitrogênio úmido por 8 h, obtendo uma produção de metanol de 8 μmol g^{-1}, inferior à produção de 55,3 μmol g^{-1} obtida a partir da extração *offline*. Além do mais, após a extração *online* o catalisador foi submetido a uma nova etapa de extração com 10 mL de água, a partir da qual foi obtido metanol, confirmando a forte adsorção do produto na zeólita.

A dificuldade do processo de extração está na forte adsorção dos produtos na superfície da zeólita. A partir do trabalho de Wulfers *et al*. (2015), pode-se observar que ao longo do processo de extração *online*, as zeólitas estudadas (Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-16 e

Cu-ZSM-5) liberaram o metanol em um período de 200 minutos, enquanto o zeotipo Cu-SAPO-34 liberou metanol em cerca de 50 minutos, com uma concentração inicial muito superior às demais amostras, como apresentado na Figura 2.17, revelando que a adsorção nas zeólitas foi mais forte do que em outros tipos de materiais.

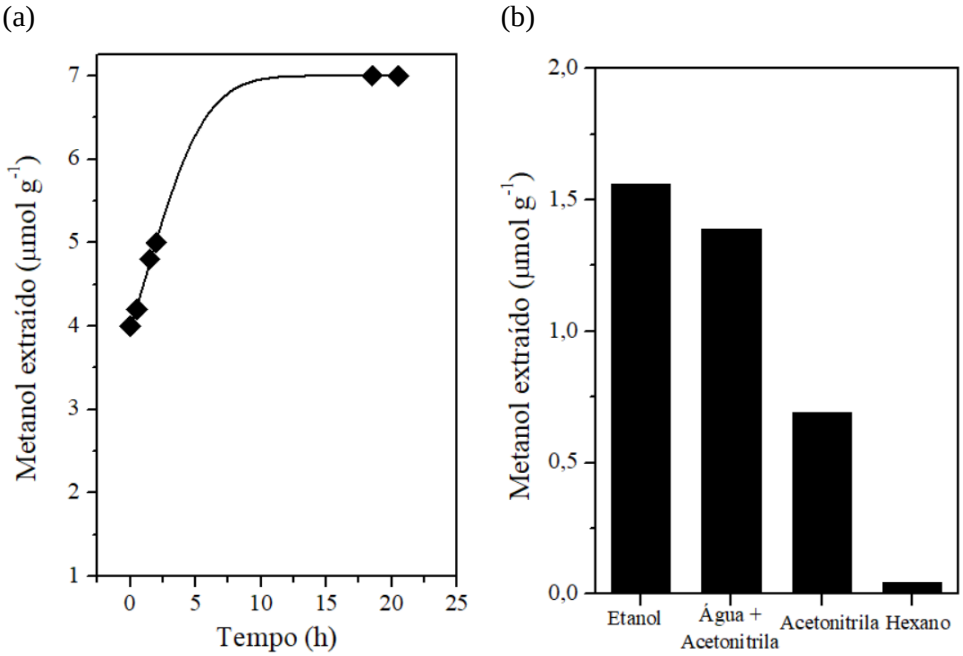
Figura 2.17. Concentração de metanol no processo de extração *online* ao longo do tempo.



Fonte: Adaptado de Wulfers *et al*., 2015.

Na extração *offline*, a zeólita após a reação, é suspendida em solvente sob agitação magnética, estudando-se as condições em que os efeitos da adsorção dos produtos sejam minimizados e, assim determinando-se o tempo de agitação e o solvente mais eficiente. Groothaert *et al*. (2005) ao estudarem o processo de extração do metanol, observaram um aumento da quantidade extraída ao longo das primeiras horas do processo e um máximo em cerca de 20 h, conforme detalhado na Figura 2.18 (a). Em relação ao solvente empregado, Beznis *et al*. (2010) demonstraram que solventes mais polares e próticos, como o etanol e água, foram mais eficazes na extração do metanol, assim como mostra a Figura 2.18 (b). Os autores propuseram que o solvente tem como papel fornecer prótons aos intermediários da reação (espécies metoxi) e assim formar o produto.

Figura 2.18. Extração do metanol adsorvido na zeólita Cu-ZSM-5: (a) Em função do tempo; (b) Influência do solvente.



Fonte: Adaptado de Groothaert *et al*., 2005; Beznis *et al*., 2010.

Starokon *et al*. (2011) constataram que o processo de extração *offline* apresentava baixa taxa de recuperação dos produtos, o que segundo os autores está relacionado com o solvente utilizado. Sendo assim, a extração foi realizada com diferentes solventes (água, acetonitrila, etanol, tetrahidrofurano) e em ciclos, alcançando uma taxa de recuperação de 70% de metanol utilizando etanol ou acetonitrila, conforme detalhado na Tabela 2.9.

Tabela 2.9. Produção de metanol utilizando diferentes solventes e ciclos de extração *offline*.

Solvente	**Produção correspondente a cada ciclo (%)**				**Produção total (%)**
	1	**2**	**3**	**4**	
Água	43	10	4	2	59
Acetonitrila	57	12	1	0	70
Etanol	59	9	2	0	70
Tetrahidrofurano	46	13	5	3	67

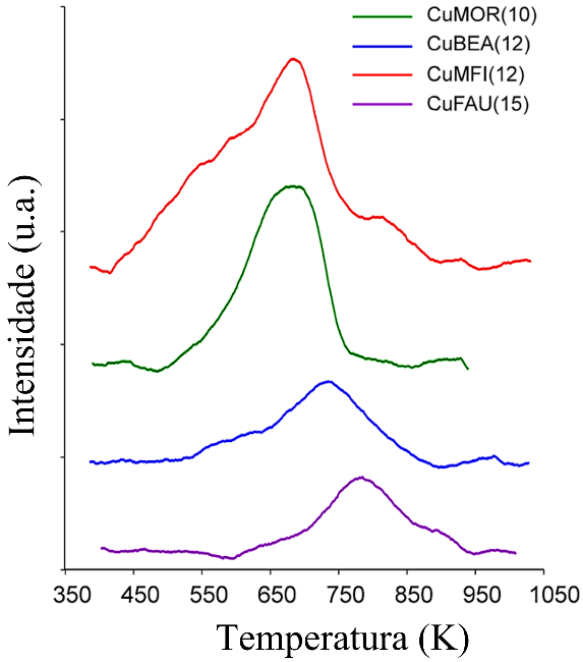
Fonte: Adaptado de STAROKON *et al*., 2011.

Além do oxidante e método de extração, outro parâmetro que impacta diretamente a atividade na oxidação direta do metano a metanol é a temperatura empregada na etapa de ativação e reação. Por exemplo, as zeólitas com estrutura FAU e BEA apresentavam baixa

atividade catalítica quando o procedimento reacional utilizado era baseado em altas temperaturas de ativação e a reação com metano realizada a temperaturas amenas. Sushkevich e Bokhoven (2019) ao aplicarem condições isotérmicas aos ciclos de ativação e reação para zeólitas com estrutura BEA, FAU, MFI e MOR, obtiveram produção de metanol sobre a zeólita Cu-FAU de 90 µmol g^{-1} e 360 µmol g^{-1} à temperatura de 360 °C e pressão de 1 e 15 bar, respectivamente. Enquanto para a zeólita Cu-BEA obteve-se produção de metanol de 55 µmol g^{-1} a 200 °C e 8 bar.

A partir de resultados da redução com metano à temperatura programada (TPR-CH_4), a qual foi realizada sob condições análogas às reacionais, Sushkevich e Bokhoven (2019) observaram que a temperatura de redução do cobre aumentou na seguinte ordem: Cu-MFI < Cu-MOR < Cu-BEA < Cu-FAU, concluindo que as espécies de Cu-MFI são mais ativas em relação ao metano que as espécies de Cu-FAU, conforme Figura 2.19. Além do mais, os resultados de TPR-CH_4 indicaram que a zeólita Cu-FAU é praticamente inativo em baixas temperaturas (200 °C), mas ativa em temperaturas acima de 350 °C. De acordo com os autores, a estrutura da zeólita exerce influência sobre a configuração e propriedades redox das espécies de cobre formadas durante o processo de troca iônica e ativação. A produtividade e a seletividade ao metanol estão relacionadas com as propriedades redox dos cátions empregados, os quais apresentam diferentes temperaturas de redução para as espécies formadas, de modo que cada estrutura zeolítica pode apresentar uma temperatura ótima de reação.

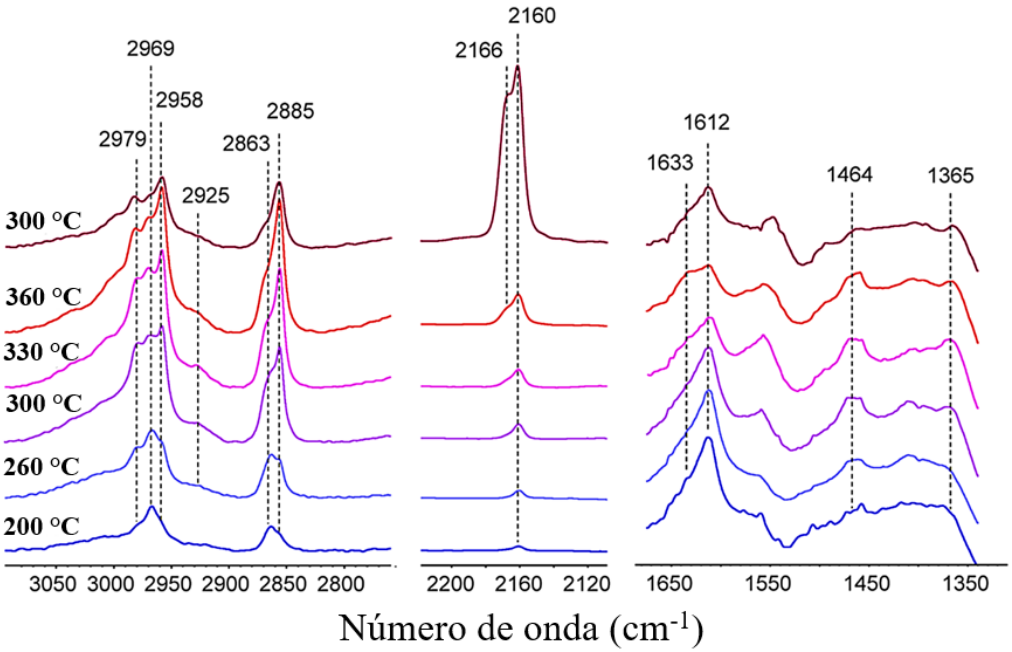
Figura 2.19. Perfis TPR-CH_4 das zeólitas Cu-MOR, Cu-BEA, Cu-MFI e Cu-FAU.



Fonte: SUSHKEVICH e BOKHOVEN, 2019.

Sushkevich e Bokhoven (2019) analisaram a zeólita Cu-FAU por espectroscopia no infravermelho *in situ*, utilizando condições similares às reacionais, porém variando a temperatura de reação com o metano. Conforme apresentado na Figura 2.20, os espectros obtidos revelaram um aumento progressivo da intensidade das bandas conforme a temperatura foi elevada de 200 a 360 °C, indicando um aumento na conversão de metano em produtos. Além do mais, em temperaturas mais elevadas foi observado bandas em 2969 e 2958 cm^{-1}, as quais foram atribuídas a espécies metoxi diferentes daquelas observadas em 200 °C. No entanto, em 400 °C é observado uma redução significativa das bandas referentes às espécies metoxi e de formato (2925 e 1610 cm^{-1}), indicando a perda de atividade catalítica.

Figura 2.20. Espectros de FTIR *in situ* das espécies metoxi formadas após a reação com metano em diferentes temperaturas para Cu-FAU.

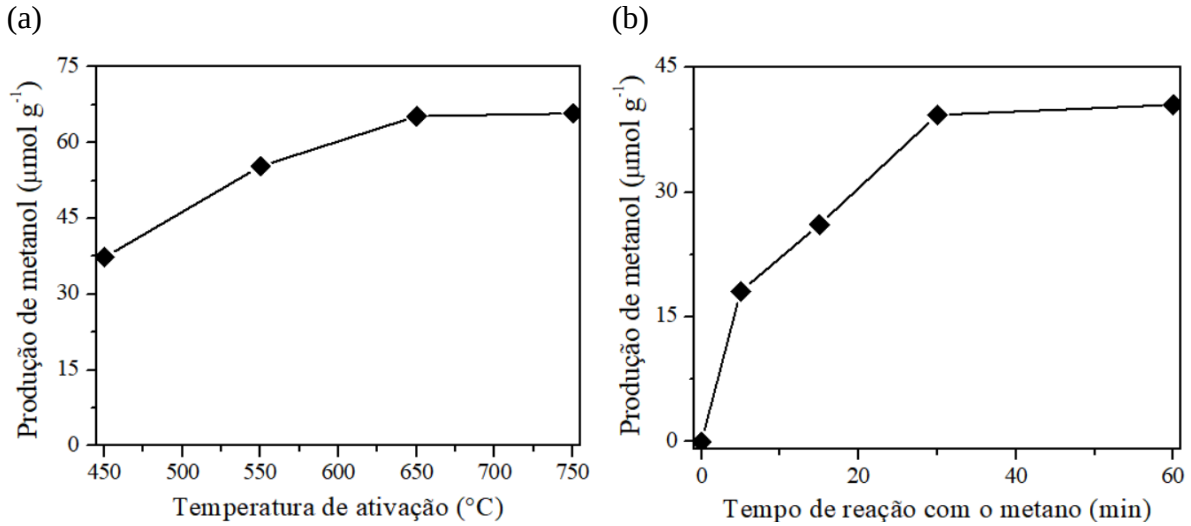


Fonte: SUSHKEVICH e BOKHOVEN, 2019.

Le *et al.* (2017) estudaram a influência do tempo de reação com o metano e a temperatura de ativação utilizando a zeólita Cu-MOR preparada pelo método de troca iônica no estado sólido. Os resultados revelaram que a produção de metanol foi crescente ao longo dos primeiros trinta minutos de reação com o metano, e então a produção de metanol foi basicamente constante, como mostra a Figura 2.21 (a). Porém, os autores ressaltaram que o tempo necessário de reação com metano está atrelado ao teor metálico do catalisador e a concentração de metano no fluxo alimentado. Em relação a etapa de ativação, foi observado que o aumento da temperatura até 650 °C acarretou o acréscimo da produção de metanol,

conforme Figura 2.21 (b). De acordo com os autores, visto que o procedimento de troca iônica no estado sólido acontece durante a etapa de ativação, a alta temperatura pode estar acelerando a troca iônica dos cátions de cobre, e facilitando a formação das espécies ativas. A zeólita Cu-MOR preparada pelo método de troca iônica no estado líquido, também apresentou um aumento na produção de metanol quando a ativação foi realizada a 550 °C, podendo-se concluir que um maior número de espécies ativas de cobre pode ser alcançado em temperaturas de ativação elevadas.

Figura 2.21. Influência na produção de metanol de acordo com: (a) Tempo de reação com o metano; (b) Temperatura de ativação.



Fonte: LE *et al*., 2017.

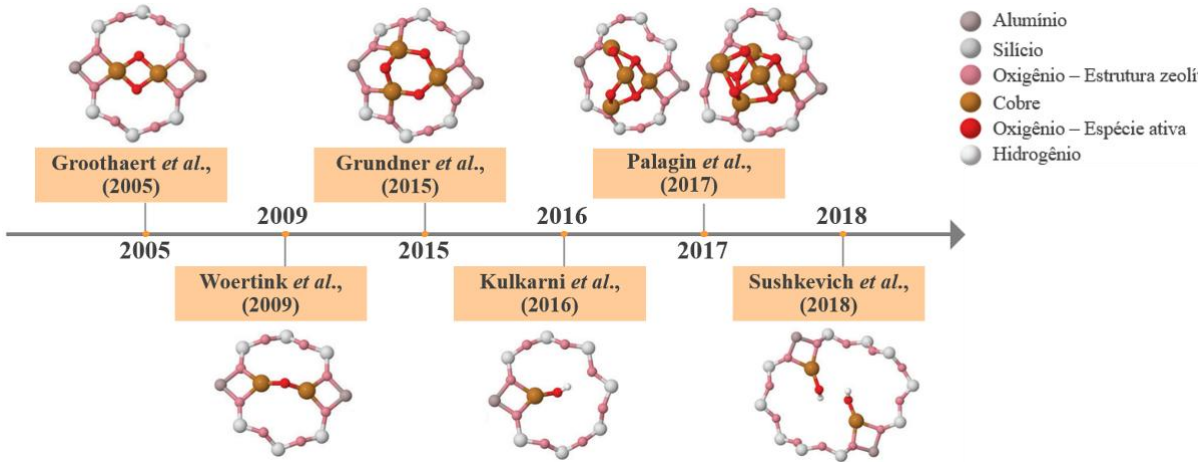
De acordo com o trabalho de Smeets *et al*. (2005), há uma faixa ótima de temperatura de ativação com oxigênio (450-650 °C), a qual é necessária para a formação das espécies ativas de cobre para a zeólita Cu-ZSM-5. Tais resultados foram obtidos através da espectroscopia na região do ultravioleta visível, onde os autores observaram um aumento da intensidade da banda de absorção em 22.700 cm^{-1}, a qual foi relacionada com a espécie bis (µ-oxo) dicobre, conforme houve o aumento da temperatura de ativação. No entanto, o mesmo não foi observado nos espectros obtidos à temperatura de ativação de 750 °C, podendo-se concluir que o tratamento nessa temperatura levou à perda da capacidade de formação da espécie ativa. Os resultados de UV-Vis foram condizentes com os testes catalíticos, onde a amostra ativada a 450 °C apresentou produção de metanol dez vezes superior àquela ativada a 750 °C. Os autores também mostraram que as zeólitas Cu-FER e Cu-BEA apresentaram produção de metanol, porém não foi identificada a banda de absorção em 22.700 cm^{-1}, indicando que outras espécies ativas

podem estar presentes e que são capazes de oxidar o metano. O trabalho de Smeets *et al*. (2005) demonstrou que as técnicas espectroscópicas para o estudo das espécies ativas na oxidação direta de metano a metanol são fundamentais no desenvolvimento de catalisadores para essa reação.

2.4.3 Espécies ativas

Ao longo dos anos, a literatura sugeriu diversas configurações para as espécies ativas de cobre catiônico formadas nas zeólitas, principalmente na mordenita, conforme resumido na Figura 2.22, evidenciando a complexidade em determiná-las. Além do mais, foi observado que diferentes estruturas zeolíticas são capazes de estabilizar diferentes espécies ativas, e que uma mesma estrutura pode gerar espécies distintas (NEWTON *et al*., 2020).

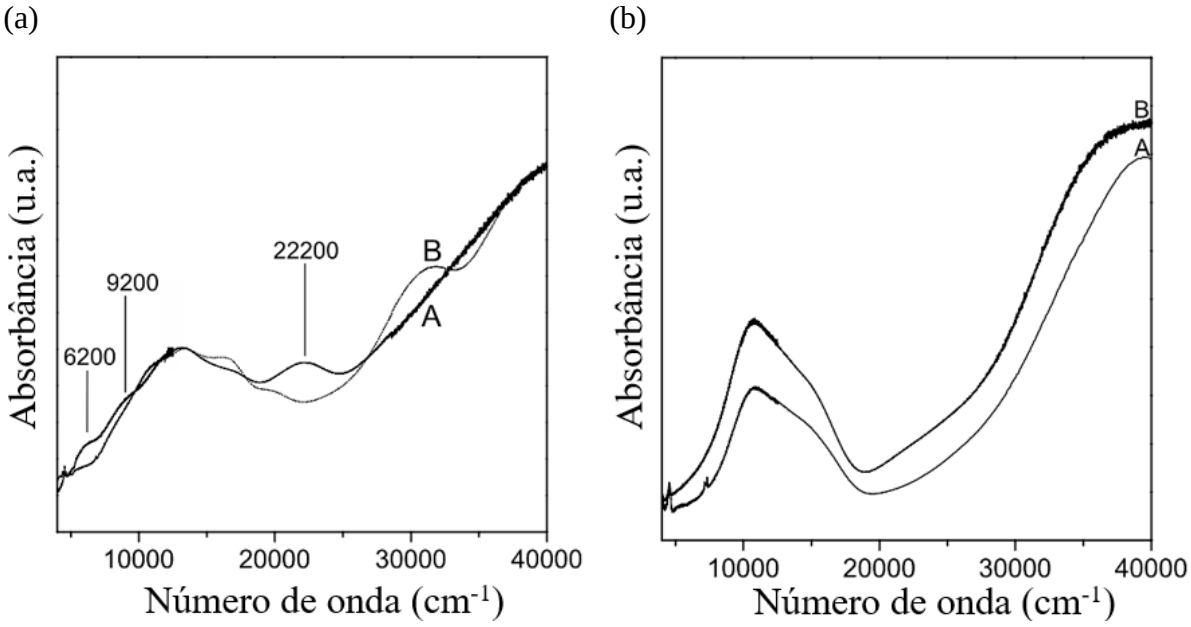
Figura 2.22. Estrutura das espécies ativas de cobre sugeridas para a zeólita mordenita ao longo do tempo.



Fonte: NEWTON *et al*., 2020.

O trabalho de Groothaert *et al*. (2005) foi o primeiro a especificar as espécies ativas de cobre catiônico em zeólitas ZSM-5, MOR e Y através da técnica de espectroscopia UV-Vis *in situ*. Os autores observaram bandas de absorção em 22.200 cm^{-1} e 22.700 cm^{-1} para as zeólitas Cu-MOR e Cu-ZSM-5, respectivamente, as quais foram atribuídas à espécie bis (μ-oxo) dicobre. As bandas foram formadas ao longo da etapa de ativação sob atmosfera de oxigênio e então consumidas na etapa de reação com o metano, ou seja, na formação dos produtos, como mostra a Figura 2.23 (a) para a zeólita Cu-MOR. Além do mais, foi constatado que catalisadores sem atividade catalítica não apresentaram bandas de absorção relacionadas à espécie ativa, como é o caso da zeólita Cu-Y, conforme Figura 2.23 (b).

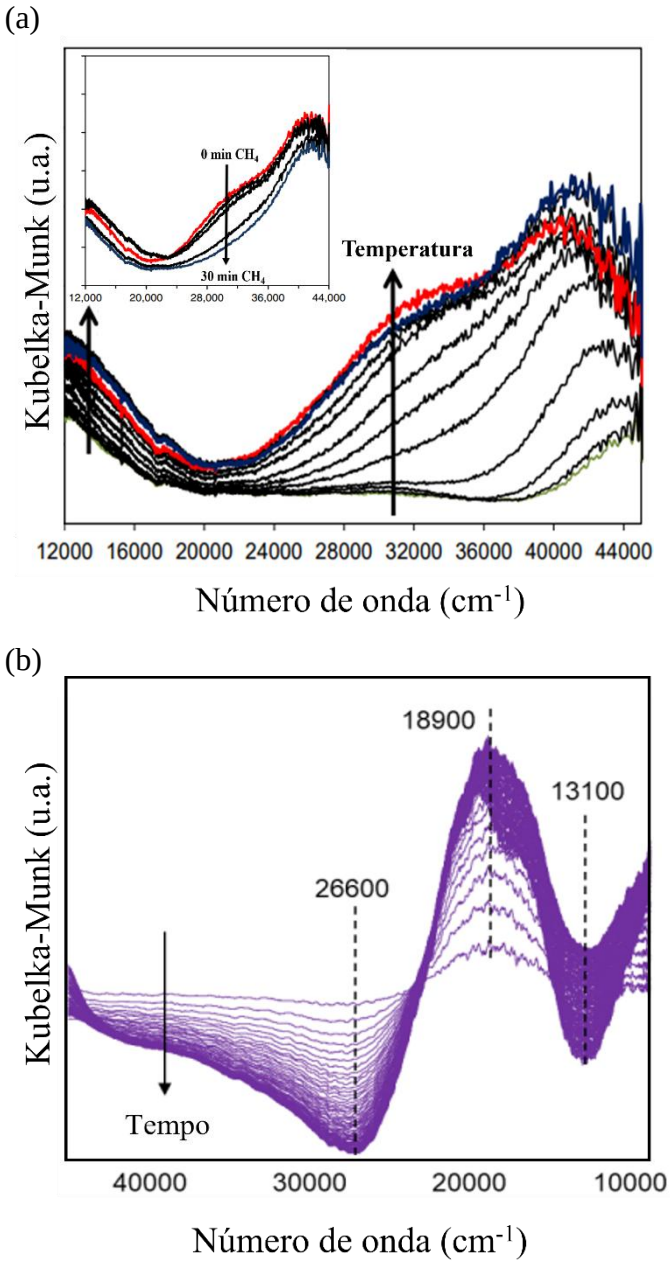
Figura 2.23. Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* após a ativação em O_2 a 450 °C (A) e após a reação com CH_4 a 200°C (B) para as zeólitas: (a) Cu-MOR; (b) Cu-Y.



Fonte: Groothaert *et al*., 2005.

Grundner *et al*. (2015) ao estudarem a zeólita Cu-MOR observaram apenas a banda de absorção em 31.000 cm^{-1}, a qual foi associada à espécies triméricas $[Cu_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}$, sendo considerada a espécie ativa presente. Conforme mostra a Figura 2.24 (a), a banda surgiu durante a ativação sob fluxo de oxigênio até alcançar a temperatura de 450 °C e então consumida após trinta minutos de contato com o fluxo de metano a 200 °C. Entretanto, Sushkevich *et al.* (2021) apontaram a existência de espécies ativas monoméricas $(Cu(OH)^+)$ e diméricas (mono (μ-oxo) dicobre) na zeólita Cu-MOR. A partir do espectro de DRS-UV-Vis *in situ*, apresentado na Figura 2.24 (b), pode-se observar a formação de bandas em 13.100 e 26.600 cm^{-1}, correspondendo ao consumo das espécies de cobre monoméricas e diméricas, respectivamente, enquanto a banda em 18.900 cm^{-1} está relacionada com a formação do metanol.

Figura 2.24. Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* de zeólitas Cu-MOR após a ativação em oxigênio e reação com metano em função da: (a) Temperatura; (b) Tempo.



Fonte: Adaptado de Grundner *et al*., 2015; Sushkevich *et al.*, 2021.

Como pode-se observar, existem divergências em relação a estrutura das espécies ativas de cobre formadas nas zeólitas, o que pode estar relacionado ao fato que a metodologia de síntese dos catalisadores, assim como as condições de ativação e reação podem ter uma influência significativa sobre os espectros obtidos, ou seja, as variáveis experimentais podem influenciar a estrutura das espécies ativas formadas (NEWTON *et al*., 2020). Sendo assim, a Tabela 2.10 detalha as bandas de absorção encontradas em diferentes estruturas zeolíticas incorporadas com cations de cobre pela técnica de DRS-UV-Vis e as espécies relacionadas.

Tabela 2.10. Bandas de absorção na região do ultravioleta visível e as respectivas espécies determinadas em zeólitas com cátions de cobre em sítios de compensação de carga.

Zeólitas	Bandas (cm^{-1})	Atribuição	Referência
Cu-MOR Cu-ZSM-5	22.700	Cu—(O)—Cu	Smeets *et al*., 2005
Cu-ZSM-5	21.800	Cu—(O)—Cu mono (μ-oxo)	Vanelderen *et al*., 2011 Woertink *et al*., 2009
Cu-ZSM-5	14.000 22.700	Transição eletrônica d-d Cu (II) Cu—(O)—Cu, mono (μ-oxo)	Beznis *et al*., 2010
Cu-ZSM-5	29.000	Cu—(O_2)—Cu peroxido dicobre	Vanelderen *et al*., 2011 Smeets *et al*., 2010
Cu-MOR	22.700	mono (μ-oxo)	Alayon *et al*., 2012
Cu-MOR	13.600	Cu (II) coordenado em 6MR	Vanelderen *et al*., 2014
Cu-MOR	13.300 16.700 22.200	Transição eletrônica d-d Cu (II) Transição eletrônica d-d Cu (II) mono (μ-oxo)	Narsimhan *et al*., 2015
Cu-MOR	31.000	Cu_xO_y, trímeros	Grundner *et al*., 2015
Cu-MOR	11.600 30.000-40.000 34.000	Cu (II) hidratado Cluster CuO Espécies CuO	Kim *et al*., 2017
Cu-MOR	22.500 31.000	mono (μ-oxo) Tri (μ-oxo)	Le *et al*., 2017
Cu-SSZ-13 Cu-SAPO-34	11.000 13.600 16.500	Coordenado em 6MR da zeólita	Wulfers *et al*., 2015
Cu-SSZ-13 Cu-SSZ-39	13.600 16.600 20.000 10.900	Cluster Cu_xO_y	Ipek e Lobo, 2016 Ipek *et al*., 2017
Cu-BEA Cu-FAU	14.000. 34.000	Cu (II) isolado $O_{zeólita} \rightarrow$ Cu (II)	Smeets *et al*., 2005

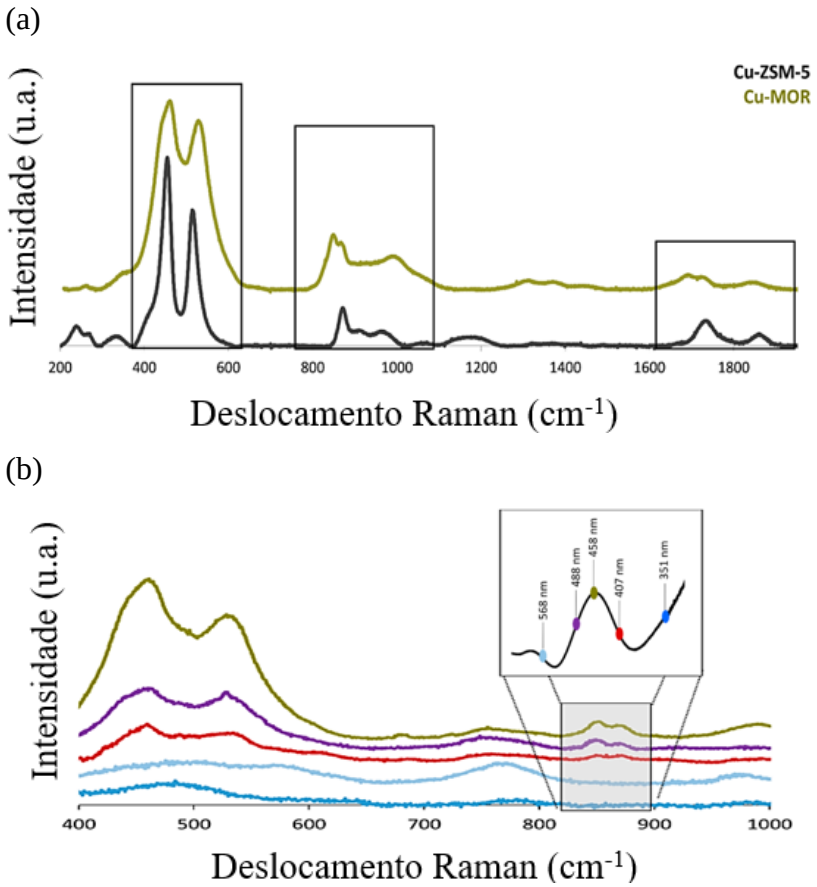
Fonte: Adaptado de NEWTON *et al*., 2020.

Assim como a espectroscopia na região do ultravioleta visível a espectroscopia Raman pode ser utilizada, também, para especificar as espécies ativas nas zeólitas. Woertink *et al*. (2009), estudaram a zeólita Cu-ZSM-5 e observaram bandas de deslocamento Raman em 456 e 870 cm^{-1}, as quais foram atribuídas à espécie mono (μ-oxo) dicobre por meio do cálculo da teoria do funcional da densidade (DFT). De acordo com os autores, caso houvesse a formação da espécie bis (μ-oxo) dicobre seria observada a banda em 600 cm^{-1}. A partir da análise *in situ* foi possível acompanhar o desaparecimento das bandas ao longo da reação com metano, ou seja, o consumo das espécies ativas, assim como ocorreu nos espectros de DRS-UV-Vis.

Seguindo os estudos com espectroscopia Raman, Vanelderen *et al*. (2015) determinaram duas espécies ativas mono (μ-oxo) dicobre na zeólita mordenita. Embora possuam estruturas similares, as espécies apresentaram comportamento cinético diferente na oxidação do metano, o qual foi atribuído à influência da estrutura da mordenita. Sendo assim, os autores apontaram que a estrutura MOR possui função semelhante aos sítios ativos da enzima MMO, revelando que tanto as espécies metálicas quanto a estrutura da zeólita contribuem para a reatividade.

No espectro Raman, as espécies mono (μ-oxo) dicobre foram associadas as bandas em 465 e 850 cm^{-1}, as quais são semelhantes às encontradas na zeólita ZSM-5, conforme mostra o espectro da Figura 2.25 (a). Os autores sugeriram que na zeólita ZSM-5 as espécies estão localizadas na intersecção dos anéis de 10 membros, enquanto na mordenita estão nos anéis de 8 membros. As análises foram realizadas com lasers de diferentes comprimentos de onda, com a finalidade de observar a influência da energia de excitação nos espectros. Conforme detalhado na Figura 2.25 (b), o comprimento de onda ideal da análise foi de 458 nm, visto que a intensidade relativa dos espectros foi reduzida conforme o aumento da energia de excitação. No entanto, feixes com comprimento de onda baixos, como 351 e 407 nm, não apresentaram resultados satisfatórios (VANELDEREN *et al*., 2015).

Figura 2.25. (a) Comparação entre os espectros Raman das zeólitas Cu-ZSM-5 e Cu-MOR ativadas em oxigênio; (b) Espectros Raman das zeólitas Cu-MOR coletados em diferentes comprimentos de onda.

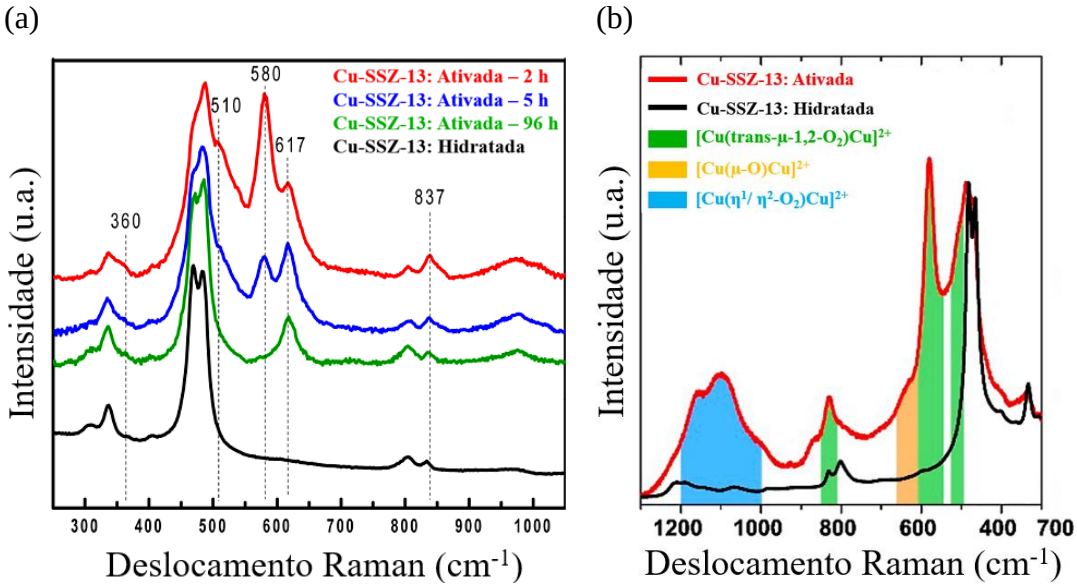


Fonte: Adaptado de VANELDEREN *et al*., 2015.

Ipek *et al*. (2017) definiram que os deslocamentos Raman em 360, 510, 580 e 837 cm^{-1} observados nos espectros das zeólitas Cu-SSZ-13 e Cu-SSZ-39 estão relacionados às espécies trans-μ-1,2-peroxo dicobre, enquanto a espécie mono (μ-oxo) dicobre foi associada ao deslocamento em 617 cm^{-1}. Além do mais, foi observado nos espectros que as bandas em 360, 510, 580 e 837 cm^{-1} perdiam intensidade ou desapareciam após determinado tempo em temperatura ambiente, mostrando a instabilidade dessas espécies, enquanto a banda em 617 cm^{-1} se manteve constante, sugerindo uma espécie mais estável. De acordo com os autores, isto pode estar associado à hidratação da zeólita. Como pode ser observado na Figura 2.26 (a), a zeólita Cu-SSZ-13 ativada em oxigênio a 450 °C por 2 horas apresentou todas as bandas referentes as espécies, o que não acontece quando a amostra está hidratada. O mesmo comportamento foi observado por Pappas *et al*. (2017) para a zeólita Cu-SSZ-13, a qual apresenta uma série de bandas quando ativada em oxigênio, as quais estão ausentes quando a amostra está hidratada, conforme Figura 2.26 (b). Porém, Sushkevich *et al*. (2017) sugeriram

que a presença de água favoreceu a estabilização termodinâmica das espécies de cobre na Cu-MOR através da formação de espécies Cu—$(OH)_2$—Cu, consideradas altamente estáveis.

Figura 2.26. Comparação dos espectros Raman da zeólita Cu-SSZ-13 hidratada e após a ativação em oxigênio em função: (a) Tempo de ativação; (b) Espécies ativas.



Fonte: IPEK *et al*., 2017; PAPPAS *et al*., 2017.

A Tabela 2.11 apresenta as bandas de deslocamento Raman observadas para diferentes zeólitas incorporadas com cobre em sítios de compensação de carga.

Tabela 2.11. Bandas de deslocamento Raman e as respectivas espécies determinadas em zeólitas com cátions de cobre em sítios de compensação de carga.

Zeólitas	Bandas (cm^{-1})	Atribuição	Referência
Cu-ZSM-5	269	ν(Cu—Cu)	Smeets *et al*., 2010
	736	ν(O—O)	
Cu-MOR	450, 465	ν_{symm}(Cu—O—Cu)	Vanelderen *et al*., 2015
	850, 870	ν_{asymm}(Cu—O—Cu)	
Cu-SSZ-13 Cu-SSZ-39	213, 240, 360	δ(Cu—O) de *trans* Cu—(O_2)—Cu	Ipek *et al*., 2017
	510, 580	ν(Cu—O) de *trans* Cu—(O_2)—Cu	
	617	mono (μ-oxo)	
	837	ν(O—O) de *trans* Cu—(O_2)—Cu	

Fonte: Adaptado de NEWTON *et al*., 2020.

Como pode-se observar a literatura apresenta uma ampla gama de trabalhos referentes a oxidação direta de metano a metanol, sendo assim, a Tabela 2.12 exibe um resumo do estado da arte com as principais zeólitas, parâmetros operacionais e produção de metanol.

Tabela 2.12. Principais zeólitas aplicadas na oxidação direta de metano a metanol e as condições referentes aos oxidantes, temperatura de reação com o metano, percentual mássico de metal e produção de metanol.

Zeólitas	**Oxidante**	**$T_{Reação}$ (°C)**	**Percentual metal (m/m)**	**Produção CH_3OH (μmol g^{-1})**	**Referência**
Fe-ZSM-5	N_2O	160	2,00	160,00	Starokon *et al.*, 2013
	H_2O_2	50	2,50	22,30	Hammond *et al*., 2012
Cu-ZSM-5	Ar Sint.	150	2,40	1,75	Beznis *et al.*, 2010
	NO	150	1,88	0,6	Sheppard *et al.*, 2014
	H_2O_2	50	2,64	47,40	Kalamaras *et al.*, 2016
	O_2	200	4,00	9,00	Park *et al.*, 2017
Cu-MOR	O_2	200	4,30	13,00	Alayon *et al*., 2012
	N_2O	150	0,40[a]	97,00	Kim *et al*., 2017
	O_2	200	2,66	59,40	Le *et al*., 2017
	O_2	200	4,33	72,63	Zeng *et al.*, 2020
Cu-SSZ-13	O_2	200	0,35[a]	31,00	Wulfers *et al.*, 2015
	N_2O	200	0,40[a]	35,00	Ipek e Lobo, 2016
	O_2	200	0,49[a]	107	Pappas *et al.*, 2017
Cu-FER	O_2	200	1,86	89,00	Pappas *et al.*, 2019
Cu-FAU	O_2	360	9,32	360	Sushkevich e Bokhoven, 2019
Cu-BEA	O_2	200	2,83	55	Sushkevich e Bokhoven, 2019
Cu-MAZ	O_2	200	5,90	86,1	Park *et al.*, 2017
	O_2	200	4,64	197,0	Knorpp *et al.*, 2019
Co-ZSM-5	Ar Sint.	150	2,70	0,4	Beznis *et al.*, 2009
Co-FER	N_2O	200	0,25[a]	200	Tabor *et al*., 2019
Ni-ZSM-5	O_2	175	5,00	5,1	Shan *et al*., 2014
Ni-FER	N_2O	200	0,28[a]	290	Tabor *et al*., 2019

[a] Razão Metal/Al; Fonte: Acervo Pessoal.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Tendo em vista o estado da arte apresentado, a pesquisa teve como objetivo geral o estudo da atividade para a oxidação direta de metano em metanol de cátions [oxo-Cu^{2+}] presentes em sítios de compensação de carga de zeólitas Y e mordenita, em processo operado sob ciclos de ativação e reação isotérmicos e não isotérmicos, analisando a influência da temperatura aplicada a esses ciclos na formação, natureza e atividade das espécies ativas geradas, assim como o impacto na produção de metanol.

3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos se relacionam a:

- Obtenção por troca iônica de zeólitas Y e mordenita com cátions de cobre em sítios de compensação de carga e caracterização físico-química após ativação;
- Avaliação da atividade para a oxidação direta de metano a metanol das zeólitas incorporadas com cátions de cobre, em função da temperatura de ativação com ar sintético e reação do metano, operadas sob condições isotérmicas e não isotérmicas;
- Análise da influência da estrutura das zeólitas Y e mordenita na formação, natureza e atividade das espécies [oxo-Cu^{2+}] geradas após ativação;
- Estudo por DRS-UV-Vis da formação *in situ* das espécies ativas de cobre, durante ativação e o seu consumo durante a reação com metano, praticado sob condições de operação isotérmicas;
- Avaliação da influência do agente oxidante empregado na ativação das zeólitas e do tempo de ativação e reação com o metano durante o teste catalítico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Preparação de zeólitas com cátions de cobre [oxo-Cu^{2+}]

- Acetato de cobre II monohidratado ≥ 98% (Sigma-Aldrich);
- Nitrato de sódio ≥ 99% (Sigma-Aldrich);
- Zeólita Y CBV100 (Zeolyst International);
- Zeólita Y CBV712 (Zeolyst International);
- Zeólita MOR CBV10A (Zeolyst International).

4.1.2 Avaliação catalítica

- Ar sintético (99,999% – White Martins);
- Hélio (99,999% – White Martins);
- Mistura metano/hélio (8% (V/V) – White Martins);

4.2 Preparação de zeólitas com cátions de cobre [oxo-Cu^{2+}]

As amostras estudadas foram obtidas a partir das zeólitas comerciais NaY (Si/Al = 2,5), NH_4Y (Si/Al = 6,0) e NaMOR (Si/Al = 6,5), adquiridas da empresa Zeolyst International. As zeólitas precursoras foram utilizadas na forma sódica, sendo assim, a zeólita NH_4Y foi previamente calcinada por 5 h sob atmosfera de ar estático a 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}), gerando a zeólita HY. Em seguida a zeólita HY foi submetida a um processo de duas trocas iônicas consecutivas com solução de nitrato de sódio 1 mol L^{-1} (50 mL $g_{zeólita}^{-1}$) à temperatura de 80 °C e sob agitação magnética por 2 h (IPEK e LOBO, 2016). Ao fim da troca, o material foi filtrado, lavado com água desionizada e seco em estufa a 110 °C. As zeólitas precursoras foram denominadas Na*Z* (*r*), sendo *Z* a zeólita e *r* a razão Si/Al.

Os cátions de cobre foram incorporados nos sítios de compensação de carga das zeólitas (Cu-zeólitas) via troca iônica utilizando uma solução aquosa de acetato de cobre II ($Cu(CH_3COO)_2.H_2O$) com concentração de 0,02, 0,03, 0,04 e 0,05 mol L^{-1} (50 mL $g_{zeólita}^{-1}$), com tempo de agitação magnética fixado em 24 h à temperatura ambiente. Além do mais, foi realizado duas trocas iônicas consecutivas com concentração de 0,05 mol L^{-1} com duração de 24 h cada. Ao término do procedimento, o material foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 110 °C por 12 h. As Cu-zeólitas foram denominados como Cu*x*-*Z (r)*, sendo *x* a concentração da solução. As amostras preparadas a partir de duas trocas iônicas foram designadas como Cu0,05-2TI-*Z* (*r*).

4.3 Caracterização

Para fins de caracterização, as Cu-zeólitas foram previamente calcinadas por 1 h sob vazão de ar sintético (60 mL min^{-1}) a 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}). As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), difratometria de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H_2), redução com metano à temperatura programada (TPR-CH_4), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier no modo transmissão *in situ* (FTIR) e espectroscopia na região do ultravioleta visível por reflectância difusa *in situ* (DRS-UV-Vis), as quais são descritas a seguir.

4.3.1 Análise química e mapeamento por contraste químico

A determinação da composição química das Cu-zeólitas foi realizada pela técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia, utilizando um microscópio FEI Inspect S50. A análise de mapeamento por contraste químico foi conduzida em um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG, com o objetivo de averiguar a dispersão de cobre nas zeólitas e por consequência a eficácia do procedimento de troca iônica. Ambos os equipamentos estão localizados no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar).

As amostras foram previamente dispersas em álcool isopropílico e submetidas a um tratamento de ultrassom para desaglomeração das partículas, e então depositadas em fita carbono.

4.3.2 Difratometria de raios X

A identificação das fases cristalinas foi realizada através da técnica de difratometria de raios X, empregando o método do pó. A análise foi conduzida com velocidade do goniômetro de 2° (2θ).min^{-1}, com variação do ângulo na faixa de 5 a 70° (2θ), utilizando um difratômetro Rigaku (Multiflex), com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação CuKα (λ = 0,1542 nm), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, o qual está localizado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia da Universidade Federal de São Carlos (CPqMAE/UFSCar).

O tamanho médio aparente do cristalito foi calculado a partir dos difratogramas obtidos, utilizando a equação de Scherrer, representada pela Equação 4.1. Sendo *d* o tamanho médio dos cristalitos, *k* a constante de Scherrer (0,9 para partículas esféricas) e β a largura medida à meia altura do pico de difração. O comprimento de onda da radiação está representado por λ e o ângulo de Bragg por θ (AZAROFF e BUERGER, 1958).

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

Assumindo que o pico de difração apresenta um perfil Pseudo-Voight, a deconvolução das variáveis de alargamento do pico pode ser descrita conforme a Equação 4.2, onde β_{medido} é a largura total à meia altura do pico de difração e $\beta_{\text{instrumental}}$ é o alargamento instrumental do silício calculado em 0,002424 rad (PIVA, 2017; DINNEBIER e SCARDI, 2021). Os valores de β_{medido} e θ foram obtidos nos planos de difração (111) e (200) para as zeólitas Y (FAU) e mordenita (MOR), respectivamente.

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

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos cristais das zeólitas precursoras foi investigada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG, instalado no LCE/DEMa/UFSCar. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas a sonicação para desaglomeração das partículas. Por fim, foram suportadas em fita carbono, e após a completa evaporação do solvente expostas a um tratamento de metalização com ouro.

4.3.4 Fisissorção de nitrogênio

O volume de microporos e área específica externa das zeólitas foram quantificados pelo método *t-plot* e a distribuição do tamanho de poros foi obtida pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), com base nos dados das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, as quais foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio (-196 °C) (LIPPENS e BÔER, 1965; BARRETT, JOYNER e HALENDA, 1951). As amostras foram previamente tratadas sob vácuo à temperatura de 300 °C por 4 h, para a eliminação de água e gases adsorvidos e, posteriormente transferidas para a unidade de adsorção. A análise foi realizada em um equipamento Micromeritics ASAP 2420 instalado no CPqMAE/UFSCar.

4.3.5 Redução com hidrogênio à temperatura programada

As informações referentes à temperatura de redução e estado de oxidação do cobre nas Cu-zeólitas foram obtidas a partir da análise dos perfis de redução com hidrogênio à temperatura programada. Primeiramente a amostra (50 mg) foi pré-tratada a 350 °C (taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1}) sob atmosfera de hélio (30 mL min^{-1}) por 30 minutos e então resfriada à temperatura de 50 °C. Em seguida a amostra foi aquecida até 1000 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}), sob vazão de uma mistura de 10% de H_2/N_2 (V/V) (20 mL min^{-1}). As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem II 2920, equipado com detector de condutividade térmica, instalado no CPqMAE/UFSCar.

A redutibilidade do cobre foi calculada utilizando a Equação 4.3, sendo $H_{2experimental}$ o consumo de hidrogênio experimental obtido através da integração dos picos de redução, e $H_{2teórico}$ o consumo teórico referente à redução total do teor de cobre determinado por EDX (PASSINI *et al.*, 2022).

$$Redutibilidade\ (\%) = \frac{H_{2experimental}}{H_{2teórico}}\ x\ 100 \qquad (4.3)$$

4.3.6 Redução com metano à temperatura programada

Para analisar a reatividade com o metano e as condições reacionais mais eficazes, a amostra (50 mg) foi primeiramente pré-tratada a 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}) sob atmosfera de ar sintético (30 mL min^{-1}) por 1 h. Em seguida o sistema foi resfriado até a temperatura de 100 °C sob vazão de hélio (30 mL min^{-1}) e então alimentado a mistura de 8% de CH_4/He (V/V) (20 mL min^{-1}), aquecendo a amostra até a temperatura de 650 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}). As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem II 2920, equipado com detector de condutividade térmica (DCT) instalado no CPqMAE/UFSCar.

4.3.7 Espectroscopia na região do ultravioleta visível por reflectância difusa *in situ*

A natureza das espécies ativas de cobre formadas nas zeólitas foi estudada através da espectroscopia na região do ultravioleta visível por refletância difusa *in situ*, utilizando o sulfato de bário como material de referência. Foi utilizado um espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Evolution 300 UV-Vis, equipado com um acessório Harrick-Praying Mantis juntamente com uma câmara de reação de alta temperatura (HVC-DRP-5), instalado no

CPqMAE/UFSCar. As condições operacionais utilizadas nas análises foram: a) região espectral compreendida entre 190 e 1100 nm; b) resolução nominal de 1 nm; c) velocidade de escaneamento de 600 nm min^{-1}; (d) largura de banda de 2 nm.

As análises foram conduzidas sob condições análogas às reacionais, de modo que a amostra (30 mg) foi primeiramente ativada sob atmosfera de ar sintético (60 mL min^{-1}) por 1 h, posteriormente removido o excesso de oxidante sob vazão de argônio (30 mL min^{-1}) e por fim alimentado uma vazão da mistura de 8% de CH_4/He (V/V) (30 mL min^{-1}) por 1 h. Os espectros foram coletados durante a etapa de ativação e reação a cada 10 minutos.

Além do mais, com o intuito de avaliar o estado de coordenação do cobre com a zeólita e a formação de óxido foram realizadas análises de DRS-UV-Vis à temperatura ambiente.

Todos os resultados obtidos foram tratados utilizando a função Kubelka-Munk (F(R)), a qual está representada pela Equação 4.4, sendo *R* a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade de radiação refletida pela referência, obtida diretamente pelo espectrofotômetro (TORRENT e BARRÓN, 2002; MORALES *et al*., 2007)

$$F(R) = \frac{100\ (1-R)^2}{2R} \tag{4.4}$$

4.3.8 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier no modo transmissão *in situ*

A quantificação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis das zeólitas foi obtida a partir da análise de FTIR *in situ* com piridina adsorvida, utilizando uma célula de transmissão com janelas de fluoreto de cálcio (CaF_2) e um espectrômetro Bruker (Vertex 70) equipado com um detector MCT, resfriado com nitrogênio líquido a -196 °C. A amostra (10 mg) foi prensada em uma pastilha autossuportada (3 toneladas de pressão), alocada na célula de transmissão e então pré-tratada a 350 °C sob atmosfera de argônio (100 mL min^{-1}) por 1 h. Em seguida, o sistema foi resfriado a 150 °C, e a amostra foi saturada com pulsos de vapor de piridina e o excesso de piridina foi purgado com argônio durante 1 h. Os espectros de FTIR foram coletados a 150 °C com uma resolução de 4 cm^{-1} na região entre 4000 e 625 cm^{-1}. O espectro final foi obtido a partir da subtração do espectro antes e após a adsorção de piridina. Os coeficientes de extinção integrados (εL = 1,73 cm μmol^{-1} e εB = 1,23 cm μmol^{-1}) utilizados foram determinados por Tamura, Shimizu e Satsuma (2012), e a concentração de sítios ácidos de Brønsted (C_B) e Lewis (C_L) em mmol g^{-1} foi calculada com base nas áreas das bandas de Brønsted (A_B) e Lewis (A_L),

utilizando as equações 4.5, 4.6 e 4.7, sendo m_{cat} (mg) e r (cm) a massa e o raio da pastilha, respectivamente.

$$C_B = \frac{A_B}{\varepsilon_B}\frac{1}{\alpha} \tag{4.5}$$

$$C_L = \frac{A_L}{\varepsilon_L}\frac{1}{\alpha} \tag{4.6}$$

$$\alpha = \frac{m_{cat}}{\pi r^2} \tag{4.7}$$

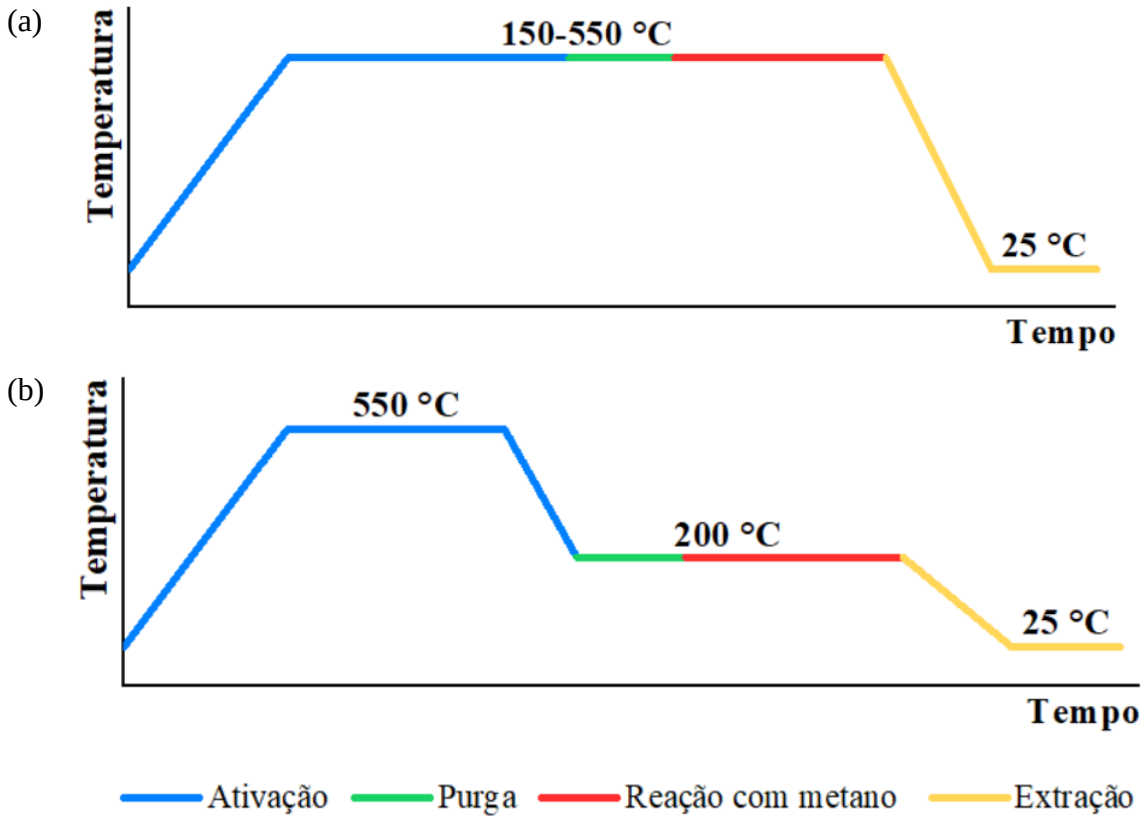
4.4 Avaliação catalítica

A avaliação catalítica foi realizada em um reator tubular de leito fixo sob pressão atmosférica, utilizando 300 mg de zeólita, a qual foi submetida a um processo de três etapas: ativação sob vazão de oxidante, reação com o metano e extração do metanol. Foram empregadas duas metodologias para avaliar a influência da temperatura na atividade catalítica.

- **Metodologia isotérmica:** As Cu-zeólitas foram avaliadas sob condições isotérmicas, onde a temperatura de ativação e de reação com metano adotadas foram de 150, 250, 350, 450 e 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}). Desse modo, ao atingir a temperatura desejada a Cu-zeólita foi ativada sob vazão de ar sintético (60 mL min^{-1}) por 1 h. Em seguida foi alimentado uma vazão de hélio (30 mL min^{-1}) por 30 minutos, para remover o excesso de oxidante do sistema, e por fim ocorreu a reação sob vazão de 30 mL min^{-1} de uma mistura 8% de metano em hélio (V/V) por 4 h, conforme ilustrado na Figura 4.1 (a).

- **Metodologia não isotérmica:** Para fins comparativos, as zeólitas foram submetidas a condições não isotérmicas, conforme metodologia adotada pela literatura (GRUNDNER *et al*., 2015). Sendo assim, a ativação ocorreu a 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}) sob vazão de ar sintético (60 mL min^{-1}) por 1 h , em seguida a temperatura foi reduzida a 200 °C (taxa de resfriamento de 12 °C min^{-1}) sob vazão de hélio (30 mL min^{-1}) e então iniciada a reação com o metano por 4 h empregando uma vazão de 30 mL min^{-1}, como mostra a Figura 4.1 (b).

Figura 4.1. Esquema das metodologias reacionais empregadas: (a) Isotérmica; (b) Não isotérmica.



Fonte: Acervo Pessoal.

Sob condições isotérmicas, foi analisado, também, a influência de outros parâmetros na produção de metanol, como os tempos de ativação e reação com o metano para a zeólita Cu0,05-Y (2,5).

- **Tempo de ativação:** A etapa de ativação sob vazão de ar sintético (60 mL min^{-1}) foi estudada variando o tempo em 1, 2, 3 e 4 h, e em todos os casos o tempo reacional com o metano foi fixado em 4 h.

- **Tempo de reação com o metano:** A etapa de reação com o metano foi realizada variando o tempo em 1, 2, 3 e 4 h, adotando a vazão de 30 mL min^{-1} e tempo de ativação com ar sintético de 1 h.

A extração do metanol adsorvido na Cu-zeólita foi realizada *offline* em um vial com 2 mL de água sob agitação magnética por 18 h (GROOTHAERT *et al.*, 2005). Ao final, a suspensão foi filtrada utilizando um filtro seringa Millet GP e o filtrado injetado em um

cromatógrafo a gás modelo Clarus Perkin Elmer 680, localizado no CPqMAE/UFSCar, equipado com uma coluna capilar Elite-Q PLOT (30 m x 0,53 mm x 20 µm) e detector de condutividade térmica. As condições das análises cromatográficas estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Condições operacionais das análises cromatográficas.

Parâmetros	**Condições operacionais**
Temperatura do DCT	220 °C
Temperatura do injetor	200 °C
Vazão do gás de arraste (He)	3,9 mL min^{-1}
Programação do forno	A coluna foi aquecida inicialmente até 60 °C, permanecendo por 5 min, e em seguida até 200 °C (taxa de aquecimento de 12 °C min^{-1}) mantendo-se por 3 min.
Tempo de análise	20 min

Fonte: Acervo Pessoal.

4.4.1 Teste de reuso

As zeólitas foram avaliadas em quatro ciclos catalíticos para averiguar seu reuso e estabilidade na regeneração das espécies ativas. A avaliação catalítica foi conduzida sob as condições operacionais empregadas na metodologia isotérmica.

A zeólita foi submetida ao processo de ativação e reação com o metano, e após o período de agitação magnética necessário para a extração do metanol adsorvido, a solução obtida foi centrifugada, e o líquido sobrenadante foi filtrado utilizando um filtro seringa e então quantificado por cromatografia gasosa. O material precipitado foi seco a 110 °C por 12 h, desaglomerado e realocado no sistema reacional.

4.4.2 Determinação da atividade catalítica

Para o cálculo da produção de metanol (µmol g^{-1}) foi empregado a Equação 4.8, onde utilizou-se a concentração de metanol em ppm após a extração (C_{CH_3OH}), a massa de água utilizada para a extração (m_{H_2O}), a massa de zeólita após o término da reação (m_{zeo}) e a massa molar do metanol (MM_{CH_3OH}).

$$Produção_{CH_3OH} = \frac{\left(\frac{C_{CH_3OH} \cdot m_{H_2O}}{MM_{CH_3OH}}\right)}{m_{zeo}} \quad (4.8)$$

A concentração de metanol foi calculada pela Equação 4.9, a qual foi obtida a partir de uma curva analítica (Apêndice A) com diferentes concentrações de metanol injetados no cromatógrafo.

$$C_{CH_3OH} = 0{,}0273.Área_{Pico} + 9{,}5096 \quad (4.9)$$

Por fim, a produção de metanol por sítio de cobre, expressa em $\mu mol_{CH_3OH}\ \mu mol_{Cu}^{-1}$ foi calculada de acordo com a equação 4.10. Sendo n_{Cu} o número de µmol de cobre.

$$Produção_{Sítio} = \frac{\left(\frac{C_{CH_3OH} \cdot m_{H_2O}}{MM_{CH_3OH}}\right)}{n_{Cu}} \quad (4.10)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

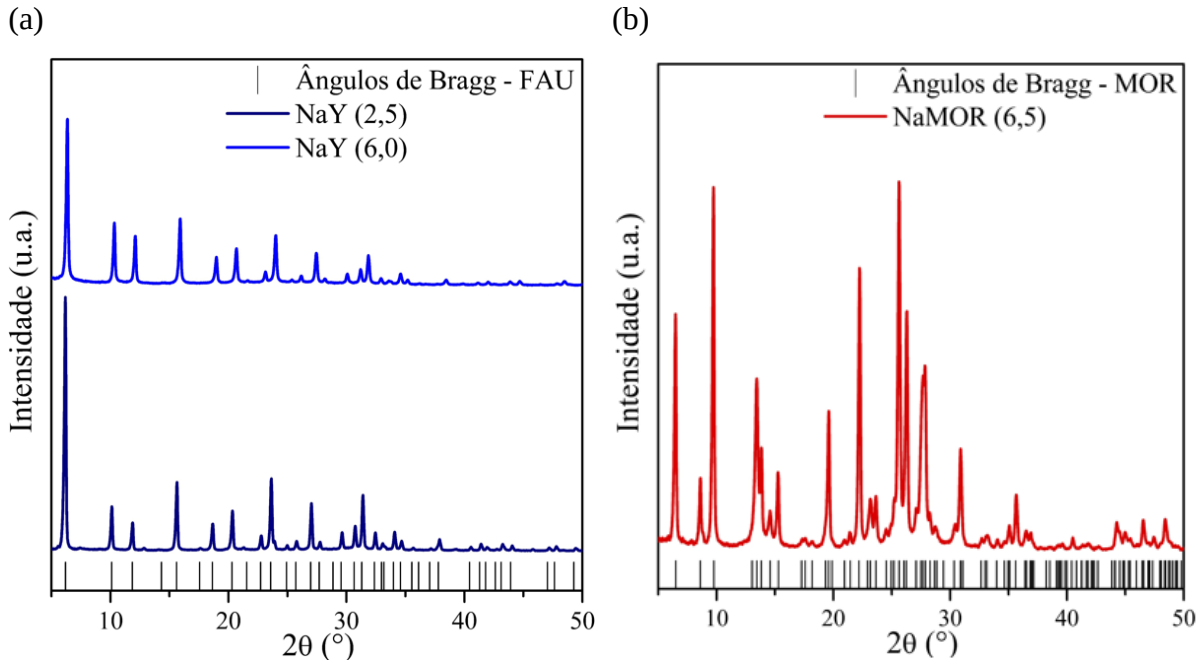
5.1 Caracterização

5.1.1 Zeólitas precursoras

5.1.1.1 Difratometria de raios X

Com a finalidade de constatar as estruturas zeolíticas, obteve-se os difratogramas de raios X das zeólitas precursoras, a partir dos quais foi possível observar os picos atribuídos às reflexões características dos planos da estrutura FAU e MOR, conforme apresenta a Figura 5.1 (a) e (b), respectivamente (IZA; BAUR, 1964; SIMONCIC e ARMBRUSTER, 2004; ZHANG e SMIRNIOTIS, 1999; REMY *et al.*, 1996).

Figura 5.1. Difratogramas de raios X das zeólitas: (a) NaY (2,5) e NaY (6,0); (b) NaMOR (6,5). Os ângulos de referência das zeólitas são representados por │.



Fonte: Acervo Pessoal.

A Tabela 5.1 apresenta o tamanho médio dos cristalitos obtidos a partir da equação de Scherrer. De acordo com Camblor *et al.* (1998), os cristais das zeólitas tendem a diminuir sensivelmente com o aumento do teor de alumínio, visto que ocorre o favorecimento da formação de mais núcleos, e consequentemente de cristais menores. Sendo assim, as zeólitas NaY (6,0) e NaMOR (6,5) possuem cristais de tamanho similares, porém superiores quando comparado a zeólita NaY (2,5), justificando os resultados apresentados.

Tabela 5.1. Tamanho do cristalito para as zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5).

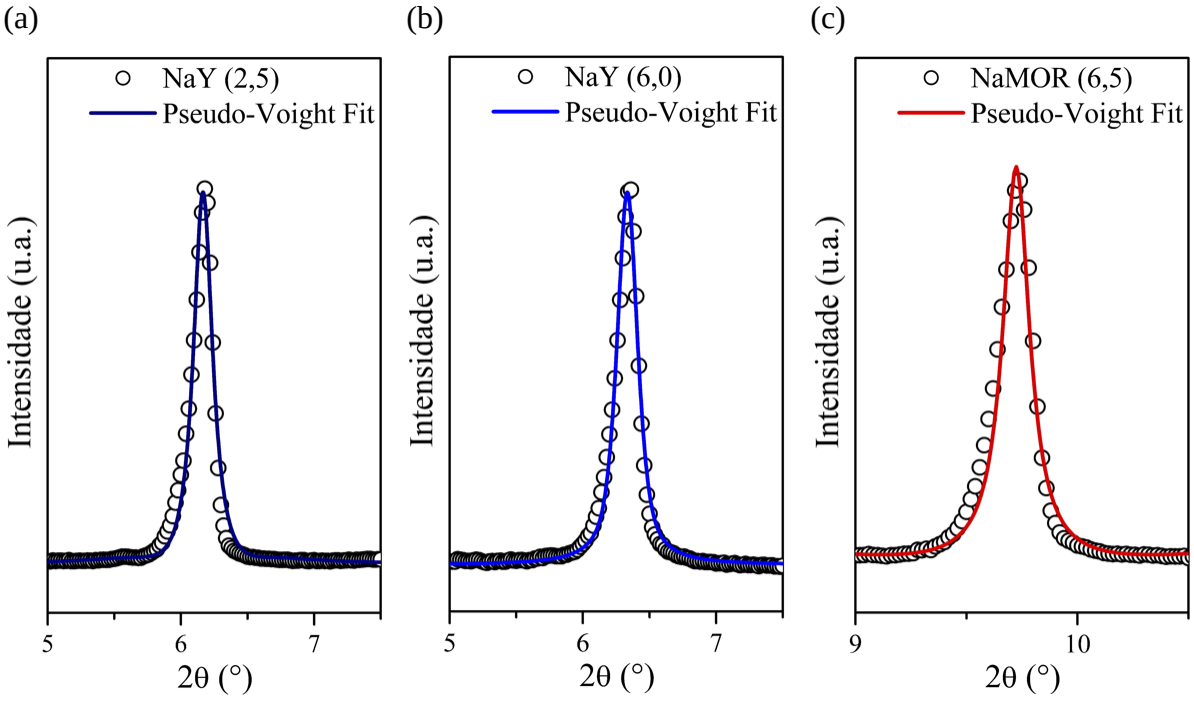
Zeólita	β_{medido} (°)	θ (°)	d (nm)
NaY (2,5)	0,185	3,16	65,4
NaY (6,0)	0,172	3,16	79,0
NaMOR (6,5)	0,170	4,89	81,9

Fonte: Acervo Pessoal.

De acordo com a literatura, o tamanho do cristalito obtido pela equação de Scherrer é interpretado como uma dimensão média do cristal, sendo que a precisão geralmente não é superior a 40%, pois as amostras usualmente não possuem cristais de tamanho uniforme (MU *et al.*, 2019; ALY *et al.*, 2012). Além do mais, é preciso considerar que a equação em questão foi desenvolvida para partículas esféricas, não representando a morfologia típica das estruturas FAU e MOR.

A Figura 5.2 (a) e (b) apresenta os ajustes para os picos de difração correspondentes ao plano cristalográfico (111) para as zeólitas NaY (2,5) e NaY (6,0), respectivamente, e na Figura 5.2 (c) o ajuste para o pico associado ao plano (200) para a zeólita NaMOR (6,5).

Figura 5.2. Ajuste para os picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos: (111) para as zeólitas (a) NaY (2,5) e (b) NaY (6,0); (200) para a zeólita (c) NaMOR (6,5).

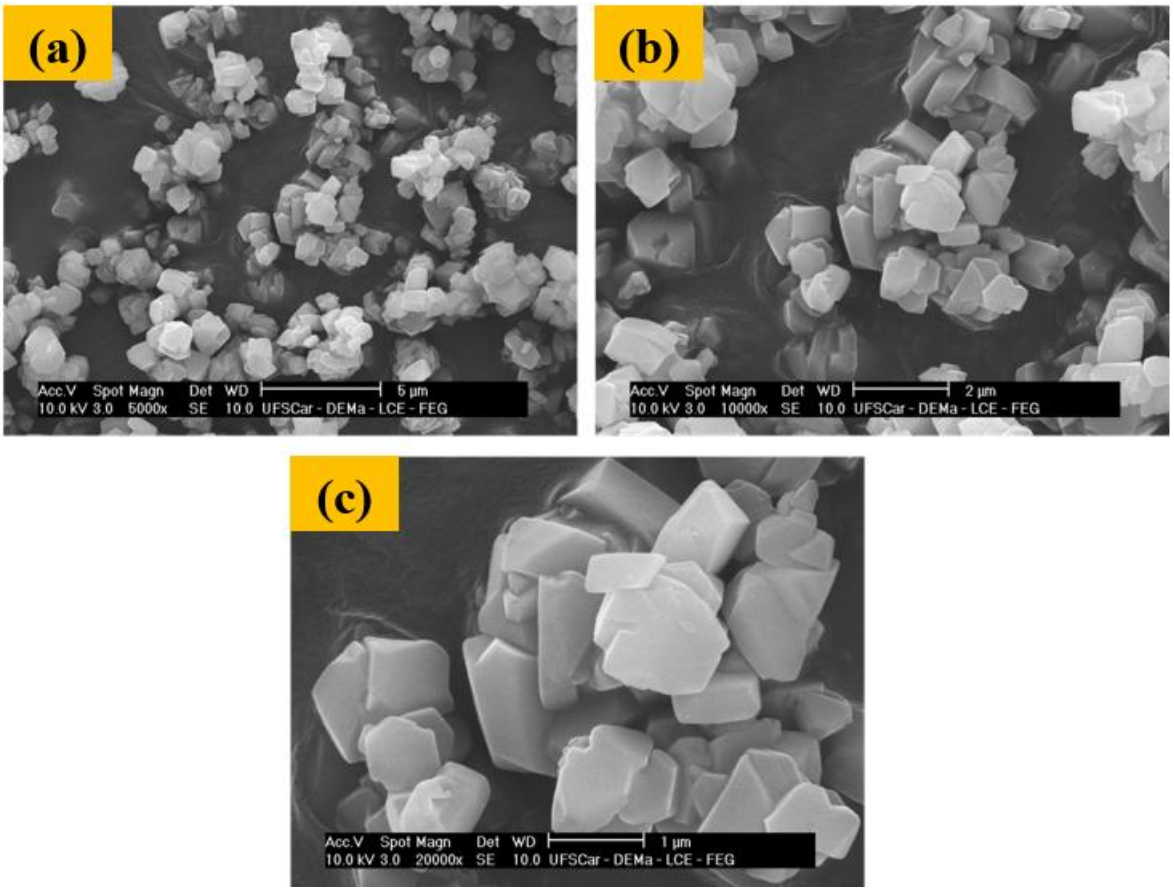


Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

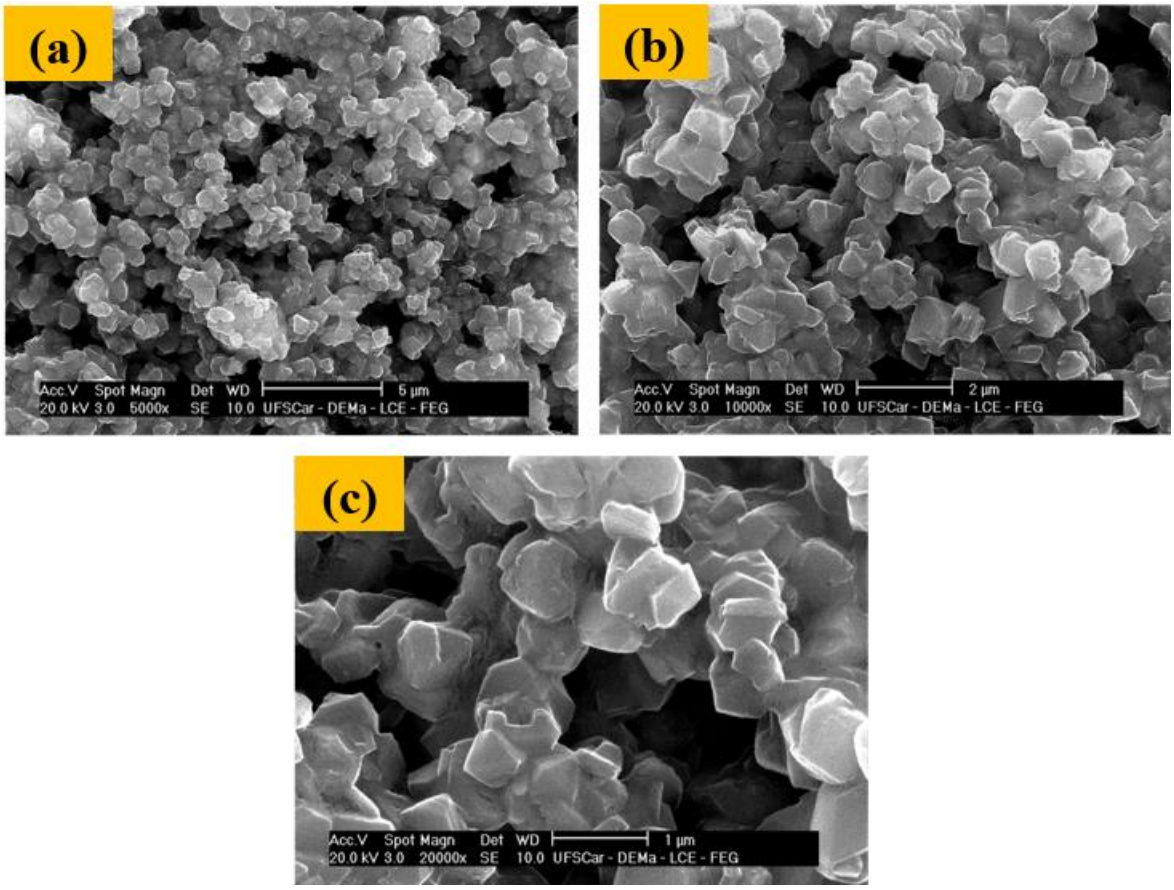
De acordo com a literatura, as zeólitas com estrutura faujasita possuem uma morfologia típica com cristais octaédricos (AWALA *et al*., 2015; HUI *et al*., 2014). A Figura 5.3 e 5.4 apresenta as micrografias das zeólitas NaY (2,5) e NaY (6,0), respectivamente, em diferentes escalas, onde é possível observar aglomerados de cristais que se assemelham aos descritos pela literatura. No entanto, de acordo com Alotaibi *et al*. (2014), a morfologia da zeólita NaY (6,0) é caracterizada por cristais octaédricos combinados com uma fase amorfa que envolve os cristais, o que é uma consequência do processo de lixiviação ácida, ao qual a zeólita foi submetida durante sua síntese.

Figura 5.3. Micrografias eletrônicas de varredura para a zeólita NaY (2,5) em escala: (a) 5 µm; (b) 2 µm; (c) 1 µm.



Fonte: Acervo Pessoal.

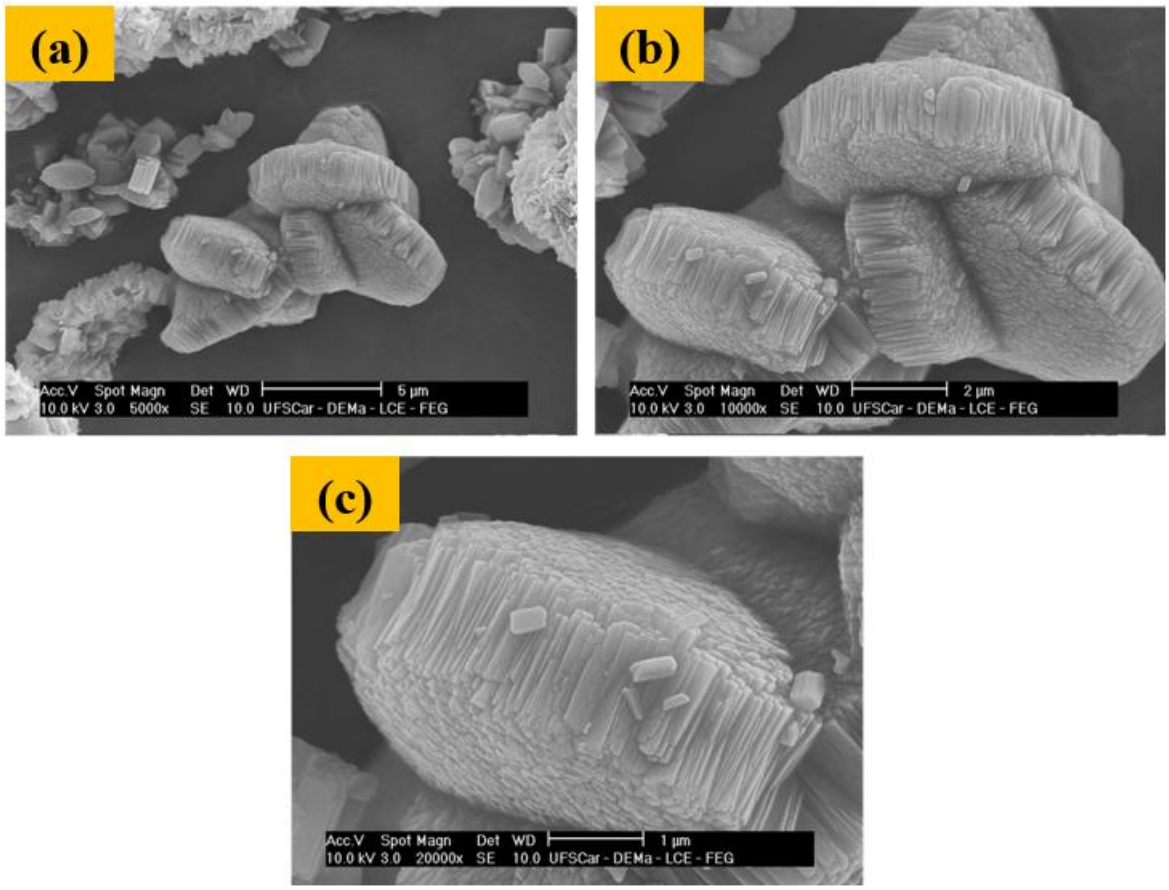
Figura 5.4. Micrografias eletrônicas de varredura para a zeólita NaY (6,0) em escala: (a) 5 µm; (b) 2 µm; (c) 1 µm.



Fonte: Acervo Pessoal.

A partir das micrografias exibidas na Figura 5.5, nota-se que a zeólita NaMOR (6,5) se apresenta na forma de aglomerados formados por cristais alongados, visto que segundo a literatura, a morfologia da zeólita mordenita é caracterizada tipicamente por aglomerados de cristais em formato de agulhas, pois o crescimento dos cristais ocorre preferencialmente em uma única direção, devido ao sistema de poros unidimensional (SAMANTA *et al*., 2004; ZHANG *et al*., 2011).

Figura 5.5. Micrografias eletrônicas de varredura para a zeólita NaMOR (6,5) em escala: (a) 5 µm; (b) 2 µm; (c) 1 µm.



Fonte: Acervo Pessoal.

A partir da análise química das zeólitas precursoras obtida por EDX, pode-se observar uma variação entre a razão Si/Al determinada experimentalmente e a nominal, ambas apresentadas na Tabela 5.2, a qual pode ser atribuída ao fato de a técnica analisar a superfície do material, enriquecida em silício, de modo a aumentar o valor obtido da razão Si/Al (ASTM, 2003).

Tabela 5.2. Análise química por EDX das zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5).

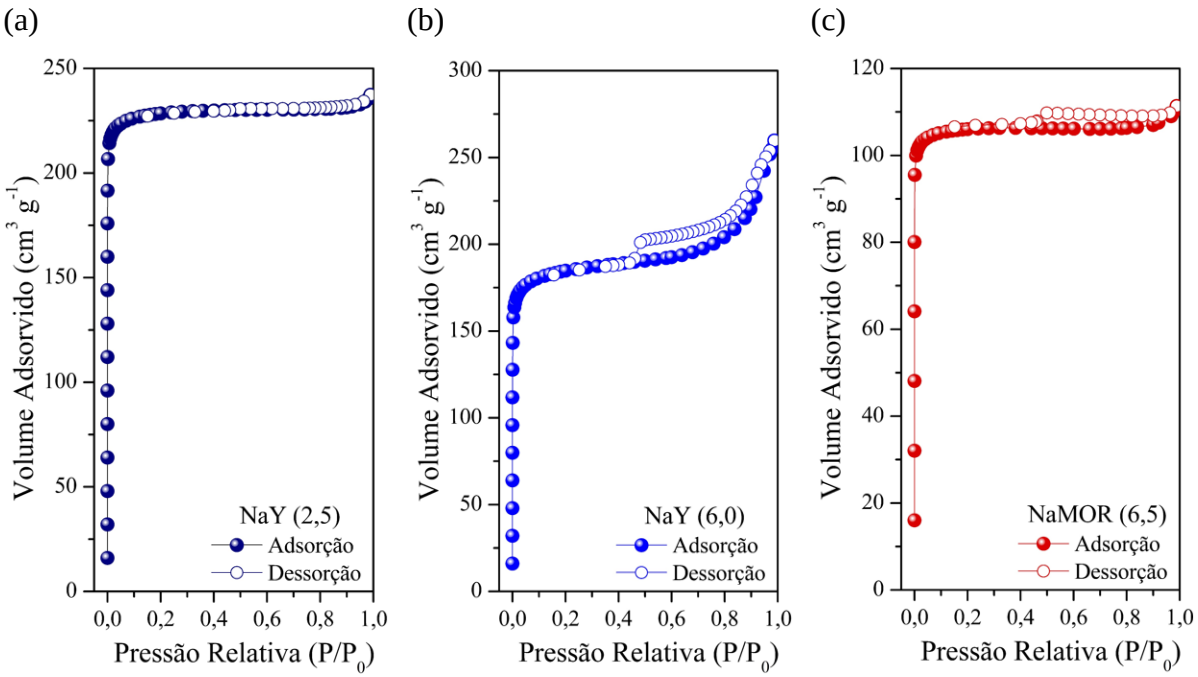
Zeólita	% Si (mol/mol)	% Al (mol/mol)	Si/Al
NaY (2,5)	25,2	9,1	2,8
NaY (6,0)	35,7	5,9	6,1
NaMOR (6,5)	32,3	4,9	6,7

Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.1.3 Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5) são apresentadas na Figura 5.6 (a), (b) e (c), respectivamente. De acordo com a classificação da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), as isotermas das zeólitas NaY (2,5) e NaMOR (6,5) exibem perfil do tipo I, característico de materiais microporosos, os quais adsorvem alto volume de nitrogênio em baixas pressões relativas. Enquanto a zeólita NaY (6,0) apresenta uma combinação de isoterma do tipo I e IV, característica de materiais micro-mesoporosos, onde verifica-se a adsorção em baixas pressões relativas, referente aos microporos, e em seguida uma mudança na inclinação da isoterma, indicando a presença de mesoporos (THOMMES *et al*., 2015; MEKKI *et al*., 2020).

Figura 5.6. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas: (a) NaY (2,5); (b) NaY (6,0); (c) NaMOR (6,5).

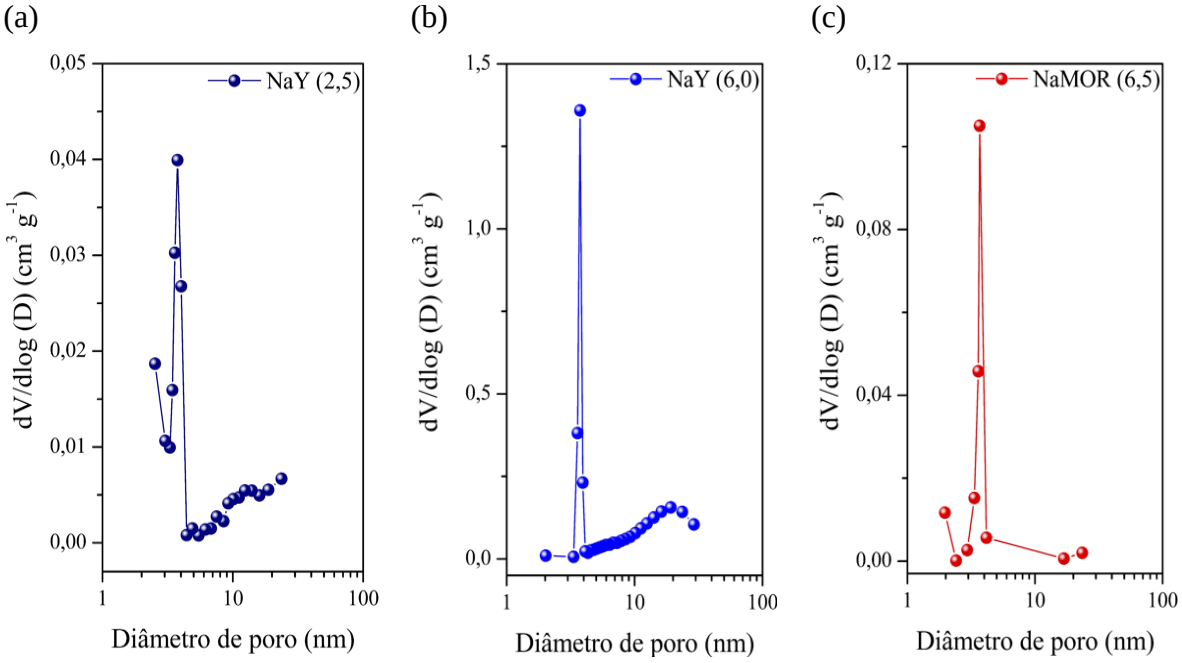


Fonte: Acervo Pessoal.

As zeólitas NaY (6,0) e NaMOR (6,5) apresentaram uma histerese do tipo H4, segundo a classificação da IUPAC, indicando a presença de mesoporos limitados por microporos, e sendo características de materiais mesoporosos e em zeólitas que possuem cristais agregados (CHANG *et al*., 2009; THOMMES *et al*., 2015; KLUNK *et al*., 2020). A aglomeração dos cristais da zeólita origina uma porosidade denominada de mesoporos intercristalinos (EGEBLAD *et al*., 2008; GRECCO, 2013).

As distribuições de diâmetro de poro obtidas pelo modelo desenvolvido por Barrett-Joyner-Halenda (BJH), utilizando os dados de adsorção de nitrogênio, são exibidas na Figura 5.7, onde pode-se observar que todas as zeólitas apresentaram um diâmetro de poro centrado em 3,7 nm. O volume de poros das zeólitas NaY (2,5) e NaMOR (6,5) foi de 0,04 $cm^3\ g^{-1}$ e 0,10 $cm^3\ g^{-1}$, respectivamente, indicando que a histerese observada na zeólita mordenita pode ter sido ocasionada por mesoporos intercristalinos, devido a aglomeração dos cristais. Enquanto a zeólita NaY (6,0) apresentou volume de poros de 1,4 $cm^3\ g^{-1}$, indicando a presença de mesoporos formados pela lixiviação ácida realizada no material na indústria para a obtenção da zeólita Y com maior razão Si/Al.

Figura 5.7. Distribuição de diâmetro de poro obtida por BJH para as zeólitas: (a) NaY (2,5); (b) NaY (6,0); (c) NaMOR (6,5).



Fonte: Acervo Pessoal.

A Tabela 5.3 apresenta os dados de área específica externa (A_{ext}) e o volume de microporos (V_{mic}) das zeólitas precursoras, os quais se mostraram semelhantes aos reportados pela literatura (RASTEGAR *et al.*, 2020; KENVIN *et al.*, 2016). De acordo com Graça *et al.* (2018), os tratamentos para remover o alumínio da estrutura da zeólita Y, tendem a aumentar a área específica externa, e diminuir o volume de microporos ao se criar mesoporos, corroborando os dados obtidos para a zeólita NaY (6,0).

Tabela 5.3. Propriedades texturais das zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5).

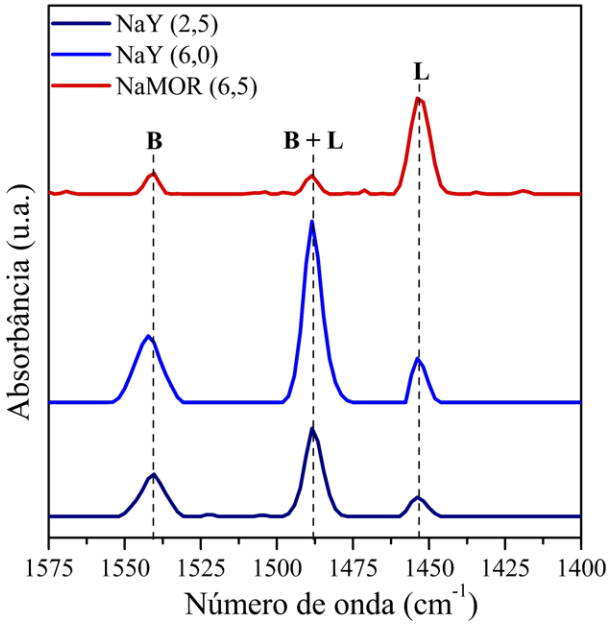
Zeólita	A_{ext} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3\ g^{-1}$)
NaY (2,5)	32,6	0,339
NaY (6,0)	46,4	0,266
NaMOR (6,5)	26,1	0,195

Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier no modo transmissão *in situ*

A Figura 5.8 apresenta os espectros de FTIR com piridina adsorvida para as zeólitas precursoras, onde pode-se observar bandas em 1540 e 1445 cm^{-1}, as quais estão relacionadas com a interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted e Lewis, respectivamente. A banda em 1491 cm^{-1} está associada à piridina em ambos os sítios ácidos (YUE *et al*., 2017; POPOVA *et al*., 2018; LIANG *et al*., 2019).

Figura 5.8. Espectros de FTIR no modo de transmissão *in situ* com piridina adsorvida para as zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5).



Fonte: Acervo Pessoal.

A partir da quantificação da concentração dos sítios ácidos (Tabela 5.4) constatou-se que as zeólitas NaY (2,5) e NaMOR (6,5) apresentaram acidez similar, porém a concentração de Brønsted (C_B) foi superior para a zeólita NaY (2,5) e a concentração de Lewis (C_L) foi

eminente para NaMOR (6,5). Devido à ausência de prótons como cátions compensadores de carga nas zeólitas esperava-se que não fosse observado a banda referente ao sítio ácido de Brønsted (MAUGÉ *et al.,* 2002; PADRÓ *et al.,* 2011). No entanto, de acordo com a literatura, os sítios de Brønsted são formados nas zeólitas sódicas devido a protonação da piridina, ocasionada pela presença de água nas zeólitas (GOULD e XU, 2016; BUSCA, 2017). No caso da zeólita NaY (6,0) a alta concentração de sítios de Brønsted pode, também, estar relacionado com a permanência de cátions protônicos, obtidos após a calcinação da zeólita amoniacal, e que não foram efetivamente trocados com o nitrato de sódio. Enquanto os sítios de Lewis estão possivelmente associados a átomos de alumínio extrarrede ou defeitos estruturais.

Tabela 5.4. Concentração de sítios ácidos para as zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5).

Zeólita	Concentração de sítios ácidos (μmol g^{-1})			C_B/ C_L	C_L/ C_B
	C_B	C_L	C_{Total}		
NaY (2,5)	9	3	12	3,0	0,3
NaY (6,0)	84	11	94	8,0	0,1
NaMOR (6,5)	8	5	13	1,6	0,6

Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2 Zeólitas com cátions de cobre [oxo-Cu^{2+}]

5.1.2.1 Análise química e mapeamento por contraste químico

A partir dos resultados da análise química (Tabela 5.5), pode-se observar que o teor de cobre das zeólitas foi diretamente proporcional ao aumento da concentração molar de acetato de cobre II. Além do mais, o procedimento de duas trocas iônicas consecutivas foi eficaz em acentuar a incorporação de cobre, quando comparado a uma única troca iônica. Ambas as zeólitas Cu0,05-Y (6,0) e Cu0,05-MOR (6,5) apresentaram teores metálicos similares, aproximadamente 2% (mol/mol), o que pode ser associado a proximidade das razões Si/Al das amostras. Enquanto as amostras provenientes da zeólita NaY (2,5) exibiram elevado teor de cobre devido à baixa razão Si/Al da zeólita, ou seja, há maior quantidade de alumínio para compensação de carga.

A atividade do cobre nas zeólitas está relacionada com a eficácia do procedimento de troca iônica, sendo considerado a razão $Cu^{2+}/Al = 0,5$ como o máximo de troca possível e acima desse patamar um indício da formação de óxido (SMEETS *et al*., 2005; LIU *et al*., 2020). Para se obter uma zeólita com 100% de troca, seria necessário um teor de cobre de 4,6, 2,9 e 2,4%

(mol/mol) para as zeólitas NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5), respectivamente. As amostras que apresentaram os maiores graus de troca iônica foram aquelas preparadas a partir de uma ou duas trocas iônicas utilizando a concentração molar de 0,05 mol L^{-1}. No entanto, a zeólita Cu0,05-2TI-MOR (6,5) exibiu uma razão Cu/Al ligeiramente superior a 0,5, indicando a possível formação de óxido de cobre (CuO).

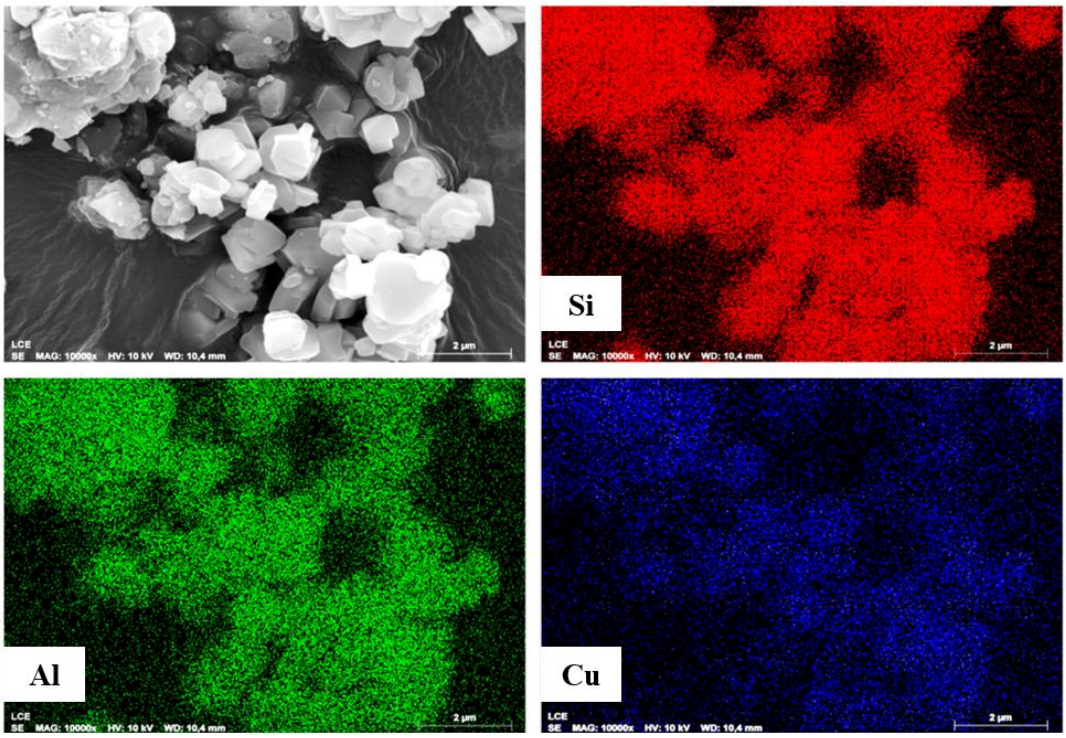
Tabela 5.5. Análise química por EDX das zeólitas trocadas com cátions de cobre e as razões Cu/Al.

Zeólita	% Cu (mol/mol)	Cu/Al
Cu0,02-Y (2,5)	1,47	0,16
Cu0,03-Y (2,5)	2,12	0,23
Cu0,04-Y (2,5)	2,42	0,27
Cu0,05-Y (2,5)	3,47	0,38
Cu0,05-2TI-Y (2,5)	4,50	0,49
Cu0,05-Y (6,0)	2,05	0,35
Cu0,02-MOR (6,5)	0,89	0,18
Cu0,03-MOR (6,5)	1,20	0,25
Cu0,04-MOR (6,5)	1,44	0,30
Cu0,05-MOR (6,5)	2,03	0,41
Cu0,05-2TI-MOR (6,5)	2,64	0,53

Fonte: Acervo Pessoal.

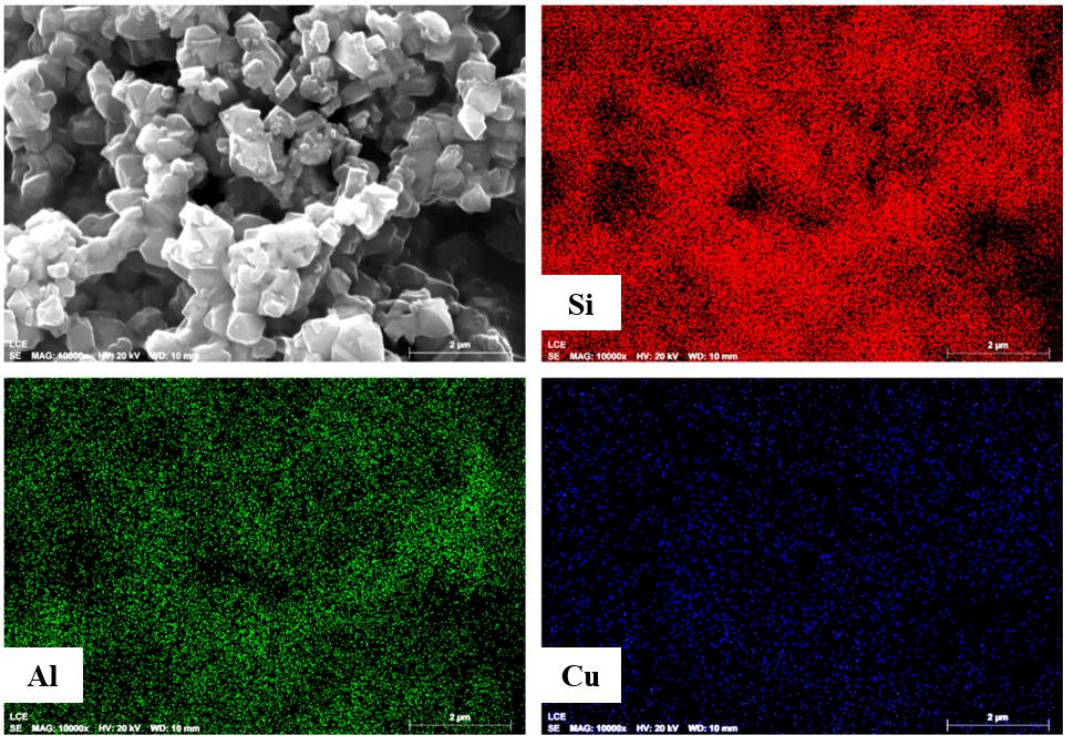
O mapeamento por contraste químico foi realizado com o objetivo de observar a distribuição do cobre nas zeólitas. Sendo assim, pode-se observar nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 que as zeólitas Cu0,05-Y (2,5), Cu0,05-Y (6,0) e Cu0,05-MOR, respectivamente, não apresentaram a formação de aglomerados, ou seja, o cobre estava bem disperso nas zeólitas. Além do mais, conforme resultados de EDX, foi possível constatar a diferença dos teores de silício e alumínio nas mesmas, sendo que a zeólita Cu0,05-Y (2,5) apresentou uma coloração mais intensa referente ao alumínio, devido à baixa razão Si/Al, enquanto as zeólitas Cu0,05-Y (6,0) e Cu0,05-MOR (6,5) exibiram coloração mais acentuada em relação ao silício, adequado à sua maior razão Si/Al.

Figura 5.9. Mapeamento por contraste químico da zeólita Cu0,05-Y (2,5) para os elementos silício, alumínio e cobre.



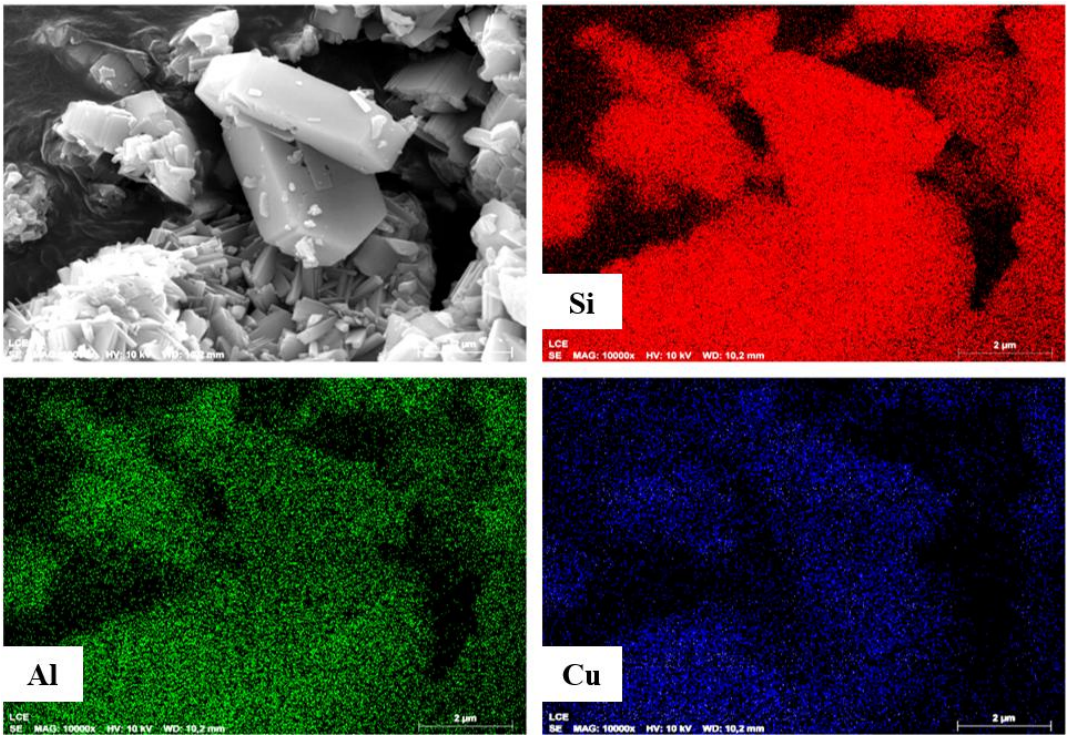
Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.10. Mapeamento por contraste químico da zeólita Cu0,05-Y (6,0) para os elementos silício, alumínio e cobre.



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.11. Mapeamento por contraste químico da zeólita Cu0,05-MOR (6,5) para os elementos silício, alumínio e cobre.

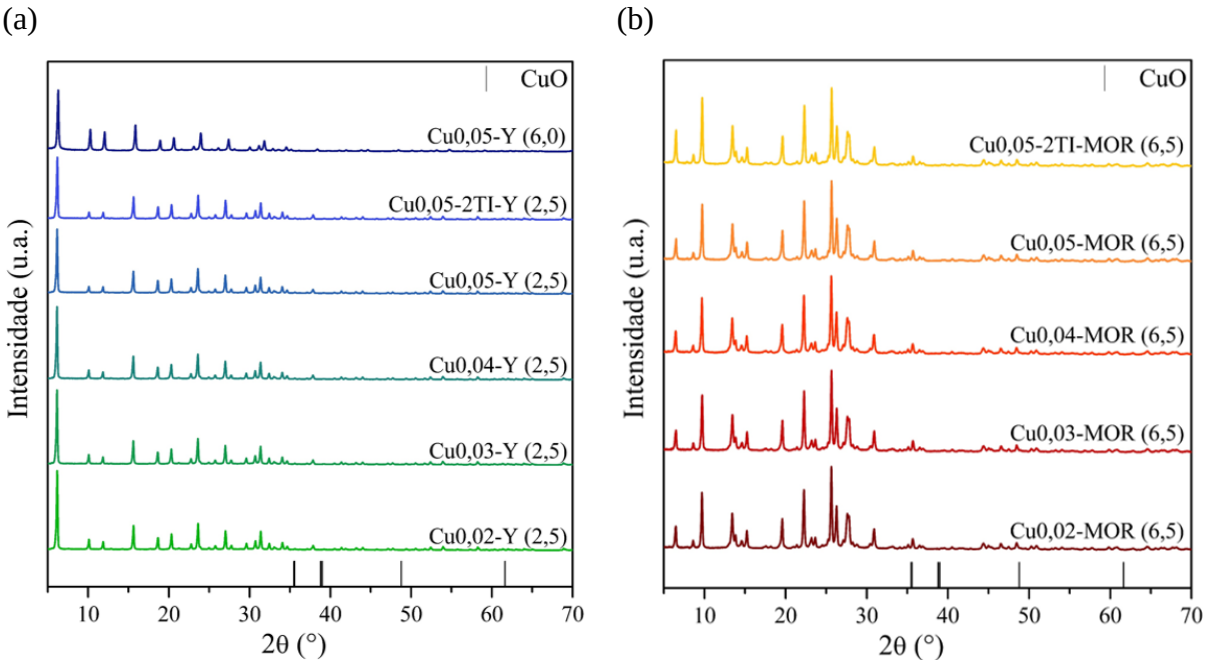


Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2.2 Difratometria de raios X

A partir dos difratogramas das zeólitas trocadas com cátions de cobre pode-se observar os picos atribuídos às reflexões características dos planos da estrutura faujasita e mordenita, conforme Figura 5.12 (a) e (b), respectivamente. Além do mais, verificou-se a ausência de picos de difração referentes ao CuO, os quais podem ser observados em 2θ = 35,50°, 35,59°, 38,79°, 39,00°, 48,80° e 61,63° (ASBRINK e WASKOWSKA, 1991; VOLANTI *et al*., 2008). Embora a zeólita Cu0,05-2TI-MOR (6,5) tenha apresentado uma razão Cu/Al ligeiramente superior a 0,5, sendo um indício da formação de óxido, a ausência de picos de difração de CuO poderia estar relacionado ao baixo teor de óxido e/ou à sua alta dispersão no material.

Figura 5.12. Difratogramas de raios X das zeólitas trocadas com cátions de cobre: (a) Cu*x*-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0); (b) Cu*x*-MOR (6,5). Os ângulos de CuO (referência) são representados por │.

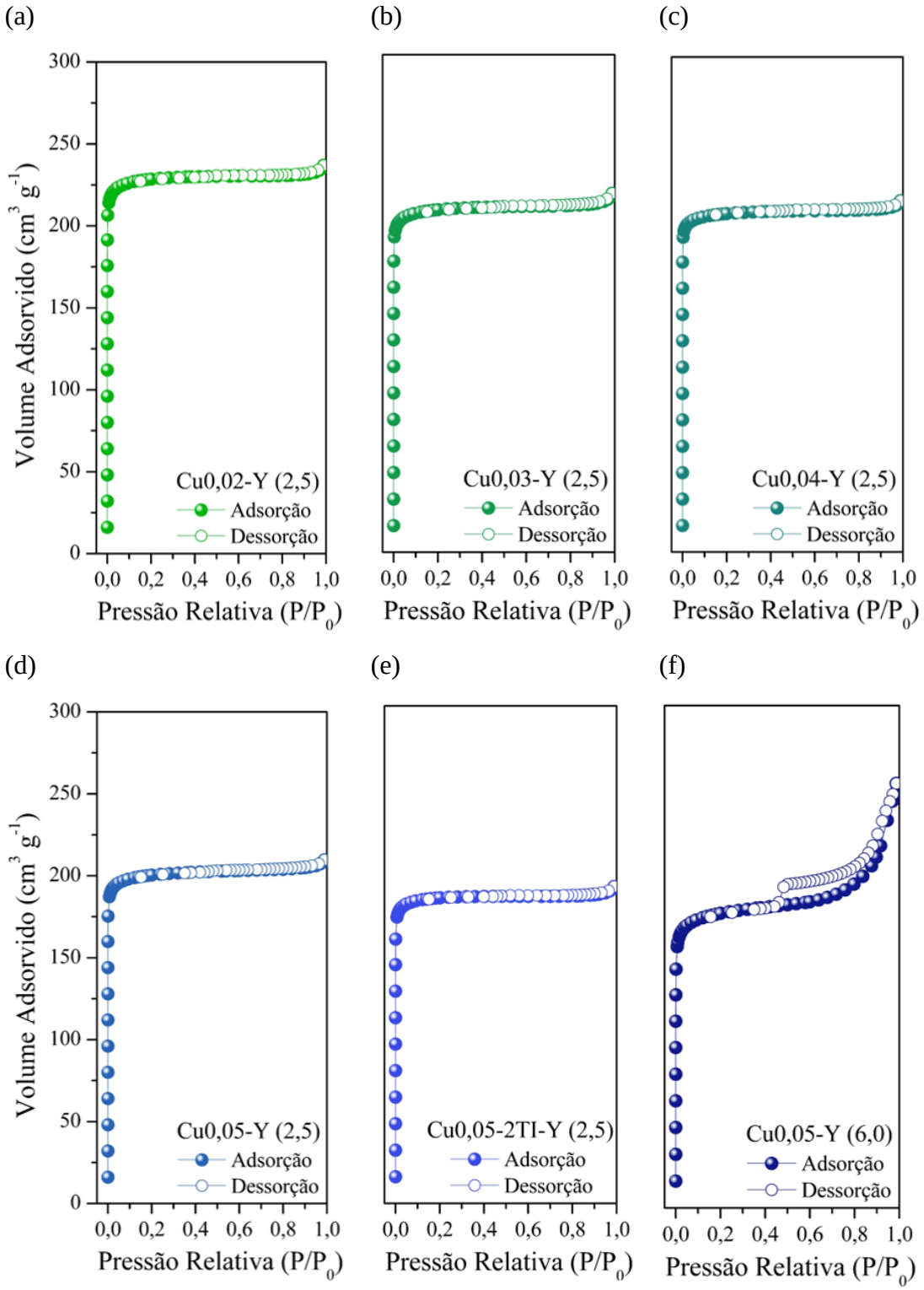


Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2.3 Fisissorção de nitrogênio

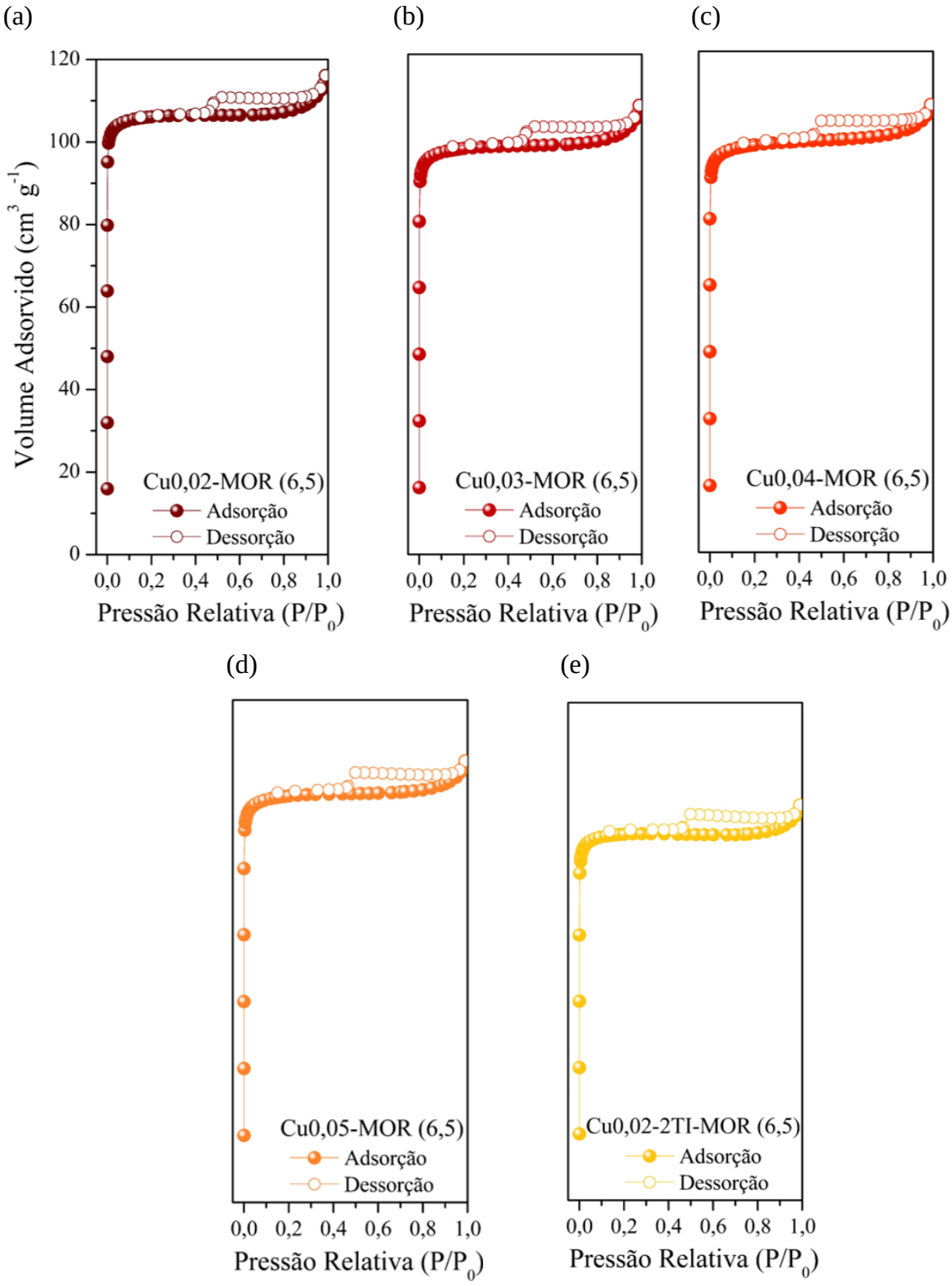
As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas Y e MOR trocadas com cátions de cobre, respectivamente, onde pode-se observar que as amostras apresentaram comportamento similar ao das zeólitas precursoras, sendo classificadas como isotermas do tipo I para as amostras provenientes da zeólita NaY (2,5) e NaMOR (6,5), e a zeólita Cu0,05-Y (6,0) apresentou uma combinação de isoterma do tipo I e IV. A histerese observada para as amostras Cu0,05-Y (6,0) e Cu*x*-MOR (6,5) são classificadas como do tipo H4 (THOMMES *et al*., 2015; MEKKI *et al*., 2020).

Figura 5.13. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas Y trocadas com cátions de cobre: (a) Cu0,02-Y (2,5); (b) Cu0,03-Y (2,5); (c) Cu0,04-Y (2,5); (d) Cu0,05-Y (2,5); (e) Cu0,05-2TI-Y (2,5); (f) Cu0,05-Y (6,0).



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.14. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas MOR trocadas com cátions de cobre: (a) Cu0,02-MOR (6,5); (b) Cu0,03-MOR (6,5); (c) Cu0,04-MOR (6,5); (d) Cu0,05-MOR (6,5); (e) Cu0,05-2TI-MOR (6,5).



Fonte: Acervo Pessoal.

Os dados das propriedades texturais das Cu-zeólitas (Tabela 5.6), revelaram um decréscimo quando comparados aos das zeólitas precursoras. As zeólitas Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0) apresentaram uma redução de 16,5 e 10,8% de área específica externa, respectivamente, e 12,9 e 7,9% de volume de microporos, nessa ordem. Para a amostra Cu0,05-MOR (6,5) foi observado uma redução para a área externa específica e volume de microporos de 15,3 e 19,5%, respectivamente. Sendo assim, a redução dos valores das propriedades texturais seguiu a ordem: Cu0,05-MOR (6,5) > Cu0,05-Y (2,5) > Cu0,05-Y (6,0).

A redução das propriedades texturais foi proporcional com o aumento da razão Cu/Al, sendo um indício da eficácia do procedimento de troca iônica. Segundo Benaliouche *et al.* (2008) os dados de área e volume de microporos diminui conforme aumenta-se o grau de troca iônica, principalmente com cátions bivalentes ou trivalentes (DÍAZ *et al*., 2004). De acordo com a literatura, essa redução pode estar associada a presença dos cátions metálicos nos poros, resultado da troca entre os cátions ou ao bloqueio dos poros devido à alta concentração desses cátions (FATHIMA *et al*., 2008; ABU-ZIED, 2011).

Tabela 5.6. Propriedades texturais das zeólitas trocadas com cátions de cobre.

Zeólita	A_{ext} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3\ g^{-1}$)
NaY (2,5)	32,6	0,339
Cu0,02-Y (2,5)	32,1	0,335
Cu0,03-Y (2,5)	31,0	0,327
Cu0,04-Y (2,5)	30,5	0,314
Cu0,05-Y (2,5)	28,4	0,283
Cu0,05-2TI-Y (2,5)	25,6	0,267
NaY (6,0)	46,4	0,266
Cu0,05-Y (6,0)	41,4	0,245
NaMOR (6,5)	26,1	0,195
Cu0,02-MOR (6,5)	25,8	0,189
Cu0,03-MOR (6,5)	24,3	0,180
Cu0,04-MOR (6,5)	23,7	0,168
Cu0,05-MOR (6,5)	22,1	0,157
Cu0,05-2TI-MOR (6,5)	18,3	0,148

Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2.4 Redução com hidrogênio à temperatura programada

De acordo com a literatura, o cobre em sítios de compensação de carga em zeólitas, se reduz em duas etapas, sendo a primeira em temperaturas mais baixas, onde Cu^{2+} é reduzido a Cu^{+} (Reação 5.1) e a segunda em temperaturas mais elevadas, com Cu^{+} sendo reduzido a Cu^{0} (Reação 5.2), resultando em um perfil de TPR-H_2 composto por duas regiões de consumo de hidrogênio. A redução do óxido de cobre ocorre uma única etapa (Reação 5.3) e usualmente na mesma faixa de temperatura da redução de Cu^{2+} a Cu^{+} (BERTHOMIEU *et al*., 2006; RIBEIRO *et al*., 2007; SHAN *et al*., 2019).

$$Cu^{2+} + {}^{1}/_{2}\, H_2 \rightarrow Cu^{+} + H^{+} \quad (5.1)$$

$$Cu^{+} + {}^{1}/_{2}\, H_2 \rightarrow Cu^{0} + H^{+} \quad (5.2)$$

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^{0} + H_2O \quad (5.3)$$

Os perfis de TPR-H_2 das zeólitas trocadas com cátions de cobre, exibidos na Figura 5.15 (a) e (b) para as zeólitas Y e MOR, respectivamente, apresentaram três picos de redução, devido a formação de dois cátions diferentes de cobre denominadas Cu_{α}^{2+} e Cu_{β}^{2+}. O trabalho de Wichterlova *et al*. (1997) propôs que os cátions Cu_{α} estão compensando a carga de dois alumínios, e possuem alta densidade de carga positiva, e por isso são mais difíceis de serem reduzidos, enquanto os cátions Cu_{β} possuem baixa densidade de carga positiva, e assim são mais redutíveis. Desse modo, as propriedades de redutibilidade dessas espécies dependem da carga negativa da estrutura zeolítica, a qual será controlada pela ordenação silício-alumínio adjacente ao cátion de cobre e pela razão Si/Al.

Sendo assim, o primeiro pico foi atribuído a redução de Cu_{α}^{2+} e Cu_{β}^{2+} para Cu_{α}^{1+} e Cu_{β}^{1+}, respectivamente (Reação 5.4). Enquanto o segundo e terceiro picos foram associados a redução de Cu_{β}^{1+} e Cu_{α}^{1+} a Cu^{0}, respectivamente, conforme detalha as Reações 5.5 e 5.6. (WICHTERLOVA *et al*., 1997; BATISTA *et al.,* 2005).

$$Cu_{\alpha}^{2+} + Cu_{\beta}^{2+} \rightarrow Cu_{\alpha}^{1+} \text{ e } Cu_{\beta}^{1+} \quad (5.4)$$

$$Cu_{\beta}^{1+} \rightarrow Cu^{0} \quad (5.5)$$

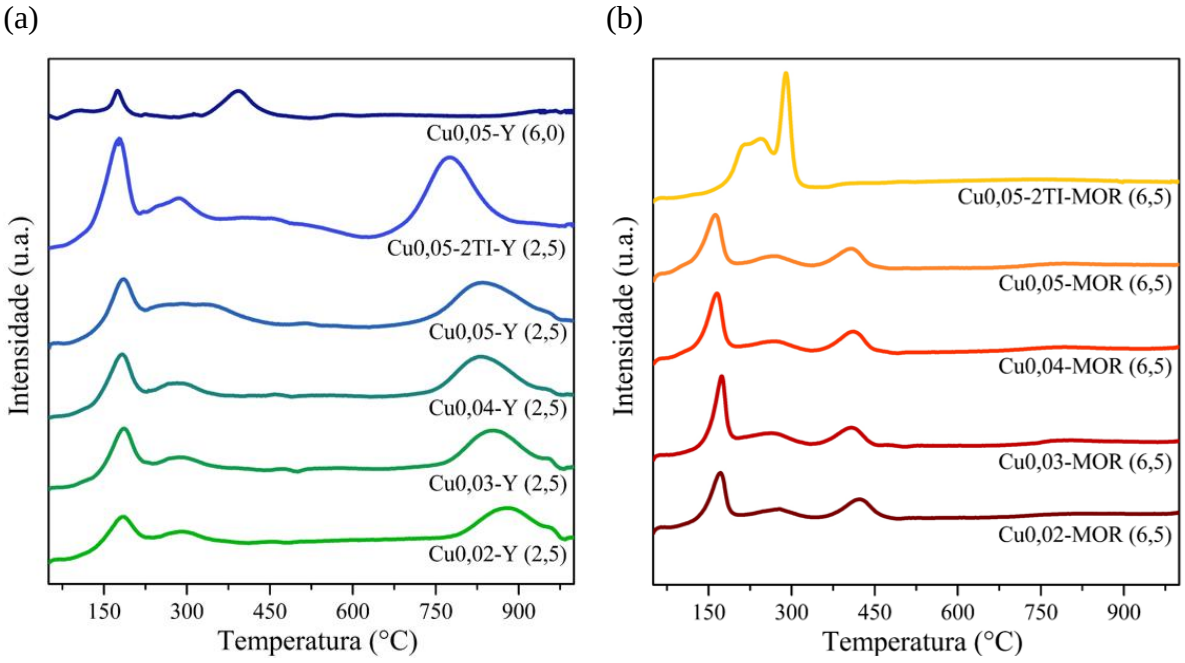
$$Cu_{\alpha}^{1+} \rightarrow Cu^{0} \quad (5.6)$$

Além do mais, foi observado que as etapas de redução do cobre nas zeólitas Cu0,05-Y (6,0) e Cu*x*-MOR (6,5) ocorreram em temperaturas mais baixas (170, 260 e 410 °C) quando comparadas às zeólitas Cu*x*-Y (2,5) (170, 290 e 830 °C). De acordo com o trabalho de Torre-

Abreu *et al*. (1997) a temperatura de redução está relacionada com a razão Si/Al da zeólita, de modo que quanto menor essa razão, maior será o intervalo de temperatura entre as etapas de redução. Os autores também relataram que as amostras de cobre provenientes de zeólitas na forma sódica tendem a se reduzirem mais facilmente que aquelas provenientes de zeólitas protônicas, visto que nesse trabalho, as etapas de redução da zeólita Cu-HMOR (6) ocorreram em 319 e 923 °C, enquanto da zeólita Cu-NaMOR (6) se sucederam em 259 e 457 °C. Tal propriedade pode estar relacionado a inibição da redução do cobre causado pelos sítios ácidos ou a uma localização diferente dos íons de cobre.

As zeólitas Cu*x*-Y (2,5) apresentaram um extenso intervalo de temperatura entre as etapas de redução, o qual pode ser explicado pela influência da razão Si/Al sobre a redutibilidade dos cátions metálicos, visto que a zeólita em questão possui baixa razão Si/Al. Além desse fator, segundo Afzal *et al*. (2000), a redutibilidade dos cátions de cobre compensando carga na estrutura faujasita também está relacionada à localização dos cátions, sendo aqueles localizados na super cavidade mais facilmente reduzidos que os da cavidade sodalita. O trabalho de Song *et al*. (2013), relata que em 200 °C ocorreu a redução dos cátions Cu^{2+} localizados na super cavidade e, entre 910 e 940 °C a redução de cátions Cu^{+} localizados na super cavidade e cavidade sodalita, respectivamente.

Figura 5.15. Perfis TPR-H_2 das zeólitas trocadas com cátions de cobre: (a) Cu*x*-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0); (b) Cu*x*-MOR (6,5).



Fonte: Acervo Pessoal.

A redução do óxido de cobre ocorre em aproximadamente 200 °C (Apêndice B), na mesma faixa de temperatura de redução dos cátions Cu^{2+}, o que dificulta a análise da formação de óxido no material. No entanto, é possível deduzir a presença de CuO a partir da diferença entre o consumo de hidrogênio dos picos correspondentes à redução de Cu^{2+} e Cu^{+}. A partir dos dados de consumo de hidrogênio das Cu-zeólitas (Tabela 5.7), observa-se que as amostras exibiram um consumo de hidrogênio similar nos picos de redução, indicando que não houve a formação de óxido, corroborando os resultados de razão Cu/Al e DRX. Embora a zeólita Cu0,05-2TI-MOR (6,5) tenha apresentado uma razão Cu/Al superior a 0,5 e um perfil TPR-H_2 notoriamente diferente dos demais, o consumo de hidrogênio foi equivalente nas duas regiões de redução de cobre, desse modo, a formação de óxido não observada pelas técnicas de TPR-H_2 e DRX, pode ser descartada ou considerada desprezível.

O consumo de hidrogênio foi proporcional ao teor de cobre incorporado nos sítios de compensação de carga das zeólitas, sendo que as amostras Cu*x*-Y (2,5) apresentaram maior consumo devido ao elevado teor metálico, em comparação com as amostras Cu0,05-Y (6,0) e Cu*x*-MOR (6,5). Além do mais, a redutibilidade de todas as Cu-zeólitas ficou acima de 90%.

Tabela 5.7. Consumo de hidrogênio e redutibilidade do cobre nas zeólitas trocadas com cátions de cobre.

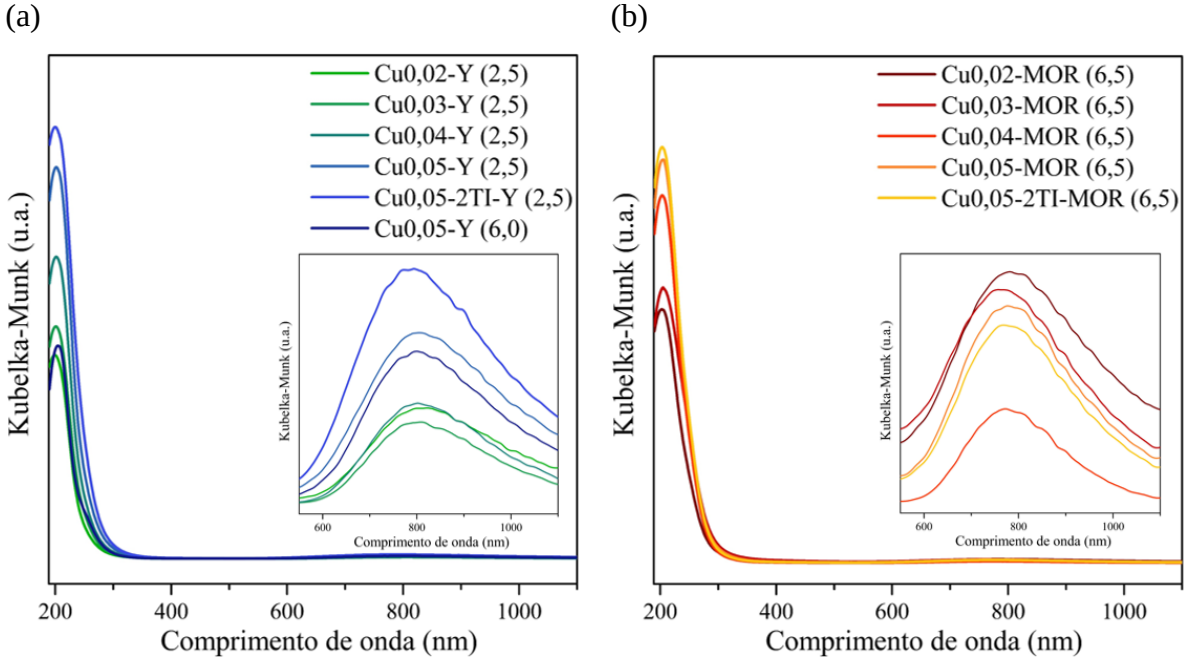
Zeólita	**Consumo de H_2 (mmol g^{-1})**			**Redutibilidade**
	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$	**$Cu^{+} \rightarrow Cu^{0}$**	**Total**	**(%)**
Cu0,02-Y (2,5)	0,326	0,321	0,647	95
Cu0,03-Y (2,5)	0,463	0,460	0,923	96
Cu0,04-Y (2,5)	0,528	0,522	1,050	95
Cu0,05-Y (2,5)	0,745	0,741	1,486	96
Cu0,05-2TI-Y (2,5)	0,904	0,899	1,803	93
Cu0,05-Y (6,0)	0,389	0,382	0,771	94
Cu0,02-MOR (6,5)	0,256	0,252	0,508	97
Cu0,03-MOR (6,5)	0,277	0,272	0,549	98
Cu0,04-MOR (6,5)	0,315	0,314	0,629	95
Cu0,05-MOR (6,5)	0,443	0,438	0,881	95
Cu0,05-2TI-MOR (6,5)	0,543	0,539	1,082	96

Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2.5 Espectroscopia na região do ultravioleta visível por reflectância difusa

Com a finalidade de se obter mais informações sobre a natureza e coordenação do cobre incorporado nas zeólitas, obteve-se os espectros de DRS-UV-Vis à temperatura ambiente, Figura 5.16 (a) e (b), os quais exibem bandas de absorção em 200 e 800 nm para todas as amostras. A literatura reporta que bandas de absorção no intervalo entre 200 e 260 nm estão associadas à transferência de carga do oxigênio para o metal, referente aos cátions Cu^{2+} e/ou Cu^{+} e, na região de 300-600 nm, indicam a formação de espécies $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ (BIN *et al*., 2014; ITHO *et al*., 1994; TARACH *et al*., 2021). Enquanto bandas de absorção entre 600-800 nm são referentes às transições eletrônicas d-d do cobre em coordenação octaédrica, podendo ser correspondente à fase CuO. No entanto, outros trabalhos relatam que bandas de absorção em 800 nm podem estar relacionadas ao cobre coordenado com o oxigênio compartilhado com dois átomos de alumínio da estrutura zeolítica, e que o óxido de cobre exibe uma banda característica em 290 nm (ITHO *et al*., 1994; EL-TRASS *et al*., 2012; VANELDEREN *et al*., 2014). Sendo assim, os resultados obtidos a partir dos espectros de DRS-UV-Vis apontam a presença de espécies Cu^{2+} em sítios de compensação de carga nas zeólitas. A ausência de indícios da formação de CuO pelas análises de DRX e TPR-H_2, reforça que a banda em 800 nm não está relacionado a esse óxido.

Figura 5.16. Espectros de DRS UV-Vis das zeólitas trocadas com cátions de cobre: (a) Cu*x*-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0); (b) Cu*x*-MOR (6,5).

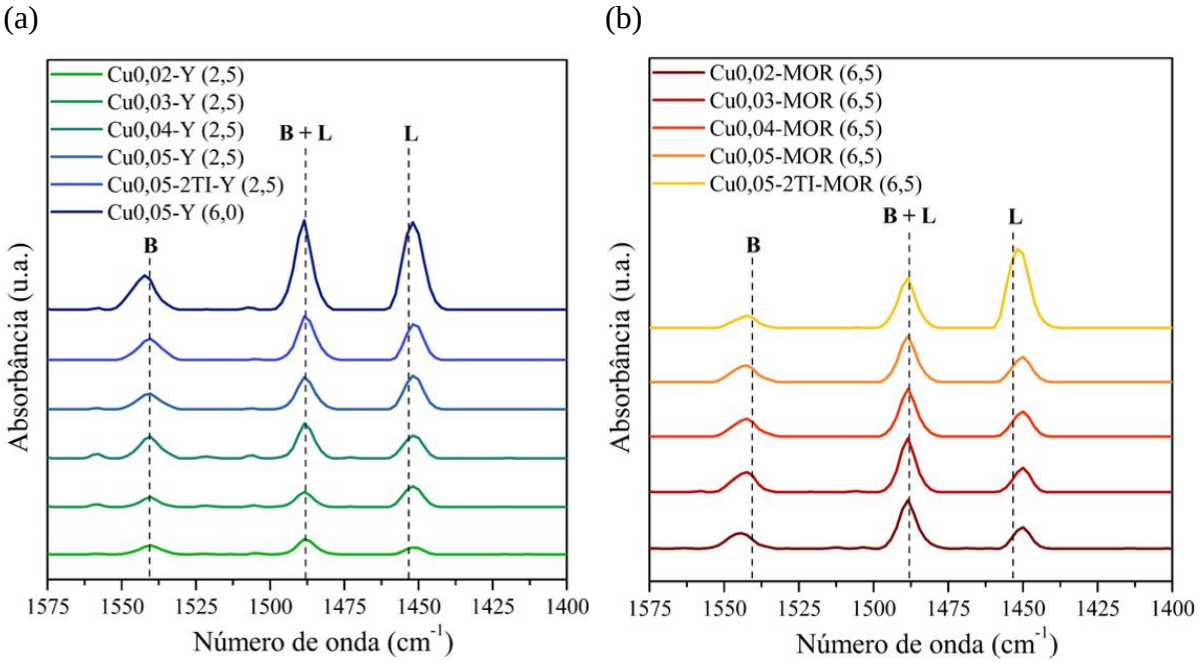


Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier no modo transmissão *in situ*

A partir dos espectros de piridina adsorvida *in situ* sobre as zeólitas incorporadas com cátions de cobre, apresentados na Figura 5.17 (a) e (b) para as zeólitas Y e MOR, respectivamente, pode-se observar as bandas em 1540 e 1445 cm^{-1}, as que são associadas aos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, respectivamente (YUE *et al*., 2017; POPOVA *et al*., 2018; LIANG *et al*., 2019). Além do mais, verificou-se um aumento na intensidade da banda referente ao sítio de Lewis de acordo com o acréscimo do teor de cobre nas zeólitas, enquanto a intensidade da banda do sítio de Brønsted tende-se a se manter constante, visto que as zeólitas estavam inicialmente na forma sódica, e a presença de tais sítios se deve à protonação da piridina, ocasionada pela presença de água nas zeólitas (GOULD e XU, 2016; BUSCA, 2017).

Figura 5.17. Espectros de FTIR no modo de transmissão *in situ* com piridina adsorvida para as zeólitas trocadas com cátions de cobre: (a) Cu*x*-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0); (b) Cu*x*-MOR (6,5).



Fonte: Acervo Pessoal.

A quantificação dos sítios ácidos nas Cu-zeólitas, exibida na Tabela 5.9, revelaram resultados de concentração de sítios de Brønsted (C_B) similares aos das zeólitas precursoras. No entanto, a amostra Cu0,05-Y (6,0) apresentou uma redução de 20 µmol g^{-1} em relação à zeólita NaY (6,0). A quantificação dos sítios ácidos da zeólita NaY (6,0) indicou a presença de prótons remanescentes nos sítios de compensação de carga, e visto que os prótons representam

ácidos de Brønsted, sua substituição por outros cátions leva à redução até que esses sítios ácidos desapareçam. Sendo assim, essa redução pode estar associada à troca entre os cátions de próton e cobre. A concentração de sítios de Lewis (C_L) foi influenciada pelo teor de cobre presente nas amostras, sendo que esses cátions metálicos em sítios de compensação de carga nas zeólitas funcionam como receptores de elétrons e são considerados ácidos de Lewis (LI e PIDKO, 2019; ZHAN *et al*., 2015). Desse modo, a concentração de sítios de Lewis foi proporcional ao aumento do teor metálico, de modo a refletir o grau de troca iônica.

Tabela 5.8. Concentração de sítios ácidos para as zeólitas trocadas com cátions de cobre.

Zeólita	Concentração de sítios ácidos (μmol g^{-1})			C_B/ C_L	C_L/ C_B
	C_B	C_L	C_{Total}		
NaY (2,5)	9	3	12	3,00	0,3
Cu0,02-Y (2,5)	8	149	157	0,05	18,6
Cu0,03-Y (2,5)	8	224	232	0,04	28,0
Cu0,04-Y (2,5)	7	237	244	0,03	33,9
Cu0,05-Y (2,5)	7	362	369	0,02	51,7
Cu0,05-2TI-Y (2,5)	6	389	395	0,01	64,8
NaY (6,0)	84	11	95	7,60	0,1
Cu0,05-Y (6,0)	64	194	258	0,33	3,0
NaMOR (6,5)	8	5	13	1,60	0,6
Cu0,02-MOR (6,5)	7	91	98	0,08	13,0
Cu0,03-MOR (6,5)	7	121	128	0,06	17,3
Cu0,04-MOR (6,5)	7	143	150	0,05	20,4
Cu0,05-MOR (6,5)	6	187	193	0,03	31,2
Cu0,05-2TI-MOR (6,5)	5	195	200	0,02	39,0

Fonte: Acervo Pessoal.

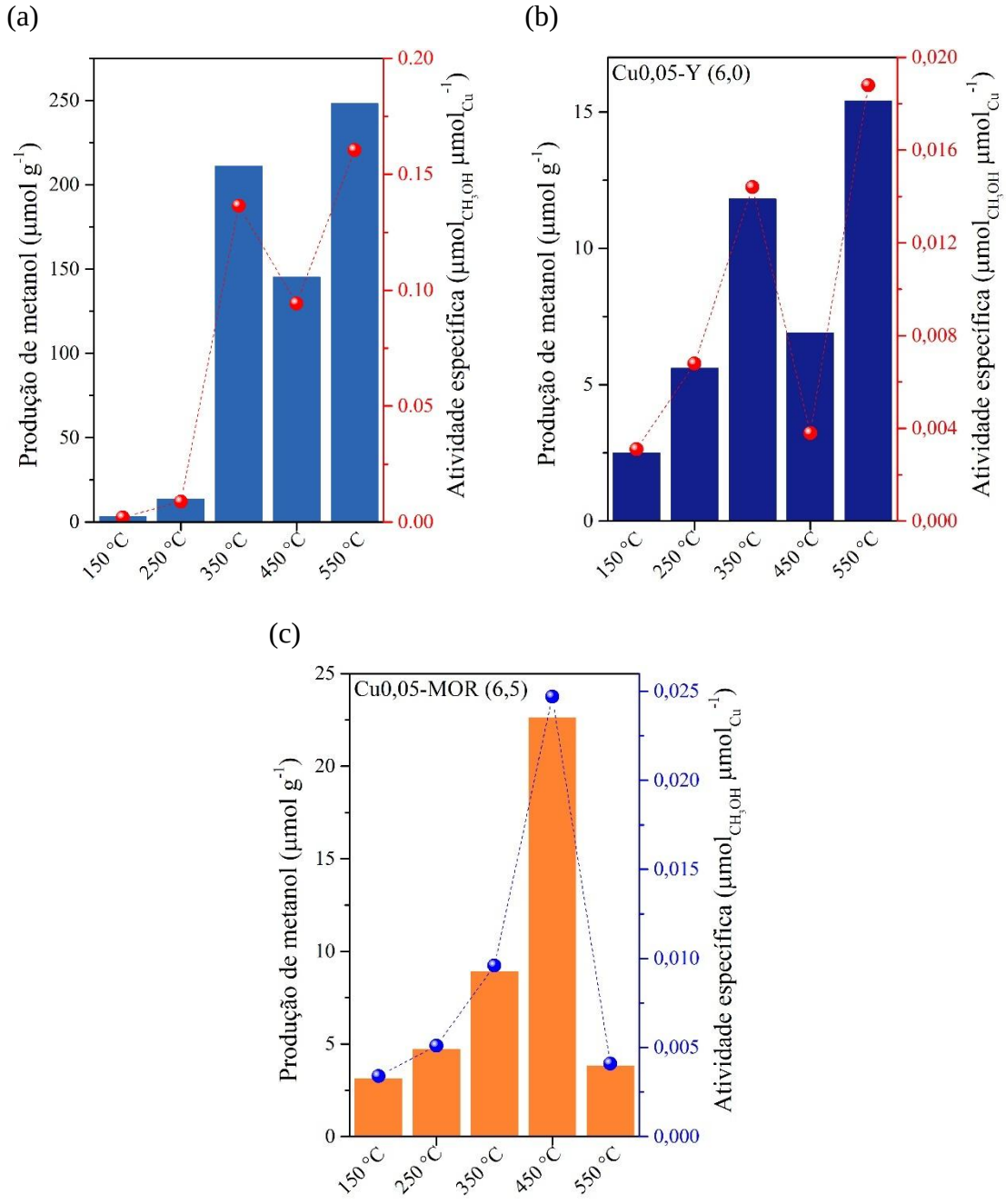
5.2 Avaliação catalítica

Todas as zeólitas incorporadas com cátions de cobre foram capazes de oxidar o metano e convertê-lo a metanol nas condições reacionais investigadas. Em relação aos resultados considerando ciclos de ativação e reação sob condições isotérmicas, a Figura 5.18 (a), (b) e (c), apresenta a atividade catalítica das zeólitas Cu0,05-Y (2,5), Cu0,05-Y (6,0) e Cu0,05-MOR (6,5), respectivamente, as quais foram analisadas à temperatura de 150, 250, 350, 450 e 550 °C. Pode-se observar que o perfil de atividade das amostras provenientes das zeólitas Y foram

similares, com a produção crescente com a temperatura até o patamar de 350 °C, seguida por uma redução em 450 °C, e então alcançado a produção máxima de metanol de 248,1 e 15,4 μmol g^{-1} à temperatura de 550 °C para as zeólitas Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0), respectivamente. Sushkevich e Bokhoven (2019), reportaram para a amostra CuFAU (3) a produção de 88 e 360 μmol g^{-1} de metanol sob condições de pressão de 1 e 15 bar, respectivamente, e à temperatura de 360 °C. De acordo com os autores, os espectros de FTIR *in situ* com metano a 360 °C revelaram um aumento progressivo da intensidade das bandas metoxi, além de bandas que não foram observadas em temperaturas mais baixas, sendo um indício do aumento da conversão de metano. No entanto, a 400 °C foi observado uma redução da intensidade das bandas, não sendo estudado temperaturas acima desse patamar.

Os resultados para a zeólita Cu0,05-MOR (6,5) revelaram que a atividade foi crescente com a temperatura até 450 °C, obtendo-se uma produção de metanol de 22,8 μmol g^{-1} de metanol. No entanto, de acordo com a literatura, a zeólita Cu-MOR apresentou melhores atividades quando a reação com o metano ocorre a baixas temperaturas, no intervalo entre 200 e 250 °C (SUSHKEVICH E BOKHOVEN, 2019). Além do mais, a atividade obtida foi inferior em relação às reportadas pela literatura em condições não isotérmicas, as quais apresentaram produção de metanol variando entre 50 e 100 μmol g^{-1} (KIM *et al*., 2017; LE *et al*., 2017; ZENG *et al*., 2020).

Figura 5.18. Produção de metanol em diferentes temperaturas sob regime isotérmico para as zeólitas: (a) Cu0,05-Y (2,5); (b) Cu0,05-Y (6,0); (c) Cu0,05-MOR (6,5).



Fonte: Acervo Pessoal.

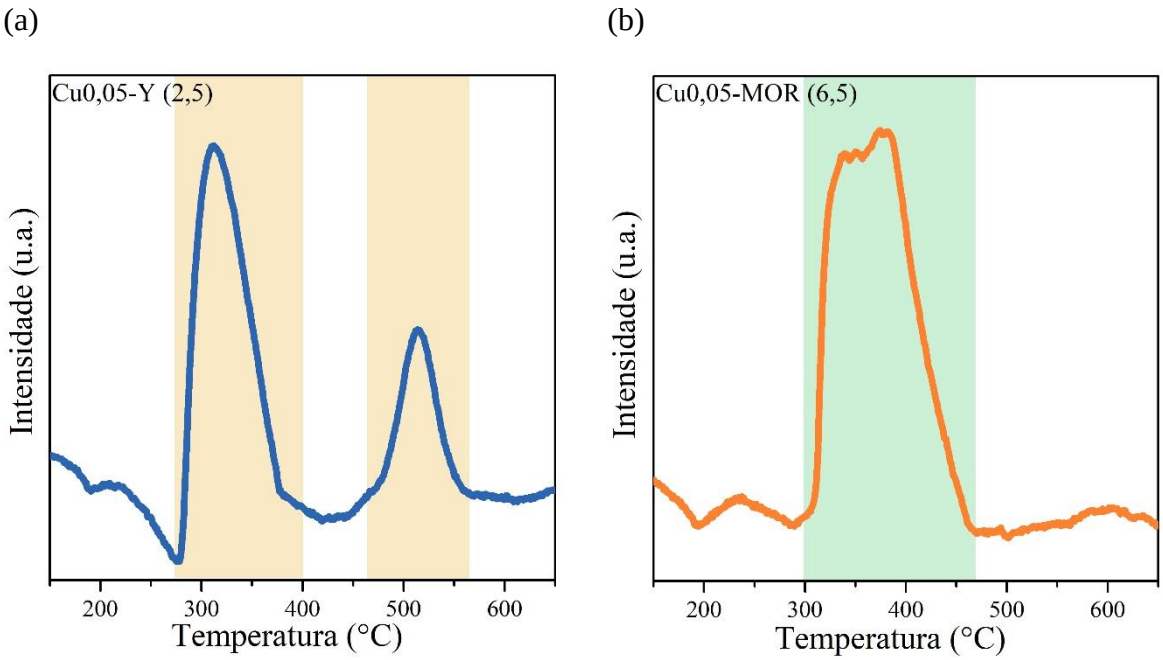
A distinção entre os perfis de atividade entre as amostras provenientes das zeólitas Y e MOR pode estar relacionado à natureza das espécies ativas de cobre formadas em cada temperatura de ativação, bem como à reatividade dessas espécies com o metano. Sendo assim, a análise de TPR-CH_4 foi realizada com o objetivo de observar a temperatura de redução das espécies ativas de cobre frente ao metano e verificar sua correlação com os resultados de

avaliação catalítica. A partir dos perfis TPR-CH_4 apresentados na Figura 5.19, observou-se que, para a zeólita Cu0,05-Y (2,5), o consumo de metano ocorreu em duas etapas: inicialmente no intervalo de 280 a 370 °C, com máximo em 310 °C, e posteriormente entre 470 e 560 °C, com máximo em 510 °C. Enquanto para a zeólita Cu0,05-MOR (6,5), o consumo de metano ocorreu entre 300-460 °C, com máximo em 370 °C.

De acordo com Sushkevich e Bokhoven (2019), o consumo de metano na zeólita Cu-Y ocorreu na faixa de temperatura entre 320 e 670 °C, porém em uma única etapa. Além disso, a alta temperatura de consumo, incomum em comparação com outras zeólitas, pode estar associada à maior presença de espécies ativas de cobre de natureza monomérica, que exigem temperaturas mais elevadas para ativação do metano. O estudo também relatou uma temperatura ótima de reação com a zeólita Cu-Y em torno de 360 °C. No entanto, os perfis de TPR-CH_4 apresentados sugerem que essa zeólita pode ser manter a atividade catalítica em temperaturas mais altas. No caso da zeólita mordenita, os mesmos autores reportaram o consumo de metano entre 220 e 470 °C, associando esse comportamento à atividade catalítica em temperaturas mais baixas. Em contrapartida, o trabalho de Kvande *et al*. (2022) apresentou um perfil de TPR-CH_4 com intervalo de consumo entre 325 e 450 °C, resultado similar ao obtido para a zeólita Cu0,05-MOR (6,5) neste estudo.

Correlacionando os resultados de avaliação catalítica com os perfis TPR-CH_4, pode-se constatar que a atividade catalítica acompanhou as temperaturas de consumo de metano. Para as zeólitas Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0), a produção de metanol foi baixa em temperaturas inferiores a 250 °C, faixa que não se observou consumo de metano. A redução da atividade a 450 °C também pode estar associada a diminuição da reatividade com o metano. As maiores produções, por sua vez, foram obtidas em temperaturas correspondentes aos picos de consumo, conforme destacado na Figura 5.19 (a). Da mesma forma, a zeólita Cu0,05-MOR (6,5), apresentou as maiores produções de metanol no intervalo de 300 a 460 °C, compatível com o intervalo de consumo de metano, destacado na Figura 5.19 (b), enquanto em temperaturas de 150, 250 e 550 °C foi observou-se uma atividade catalítica inferior.

Figura 5.19. Perfis TPR-CH_4 das zeólitas: (a) Cu0,05-Y (2,5); (b) Cu0,05-MOR (6,5).



Fonte: Acervo Pessoal.

Para fins comparativos as zeólitas Cu0,05-Y (2,5), Cu0,05-Y (6,0) e Cu0,05-MOR (6,5) foram submetidas a condições não isotérmicas durante a etapa de ativação e reação com o metano, utilizando parâmetros reacionais semelhantes àquelas empregadas na literatura, ou seja, ativação a 550 °C e reação com metano a 200 °C (GRUNDNER *et al.*, 2015). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.9, onde pode-se observar que as amostras apresentaram produções inferiores às obtidas sob condições isotérmicas. De acordo com os perfis de TPR-CH_4, a temperatura de 200 °C para a etapa de reação com metano não foi a mais adequada, devido à baixa reatividade das espécies com o metano, assim como ocorreu sob condições isotérmicas em temperaturas inferiores a 250 °C.

De acordo com o trabalho de Smeets *et al*. (2005), a formação das espécies ativas de cobre ao longo da etapa de ativação foi observada apenas no intervalo de temperatura de 350 a 650 °C, revelando que altas temperaturas durante a ativação foi necessário para a produção de metanol. No entanto, os resultados obtidos revelaram que a temperatura de reação com metano, ou seja, a temperatura ideal de reatividade das espécies formadas, exerceu uma forte influência na atividade catalítica.

Tabela 5.9. Comparação entre a produção de metanol obtida sob condições isotérmicas e não isotérmica para as zeólitas Cu0,05-Y (2,5), Cu0,05-Y (6,0) e Cu0,05-MOR (6,5).

Metodologia	Produção de metanol (μmol g^{-1})		
	Cu0,05-Y (2,5)	**Cu0,05-Y (6,0)**	**Cu0,05-MOR (6,5)**
Isotérmica – 150 °C	3,1	2,5	3,1
Isotérmica – 250 °C	13,6	5,6	4,7
Isotérmica – 350 °C	210,9	11,8	8,9
Isotérmica – 450 °C	145,9	3,1	22,8
Isotérmica – 550 °C	248,1	15,4	3,8
Não isotérmica	2,8	3,3	5,6

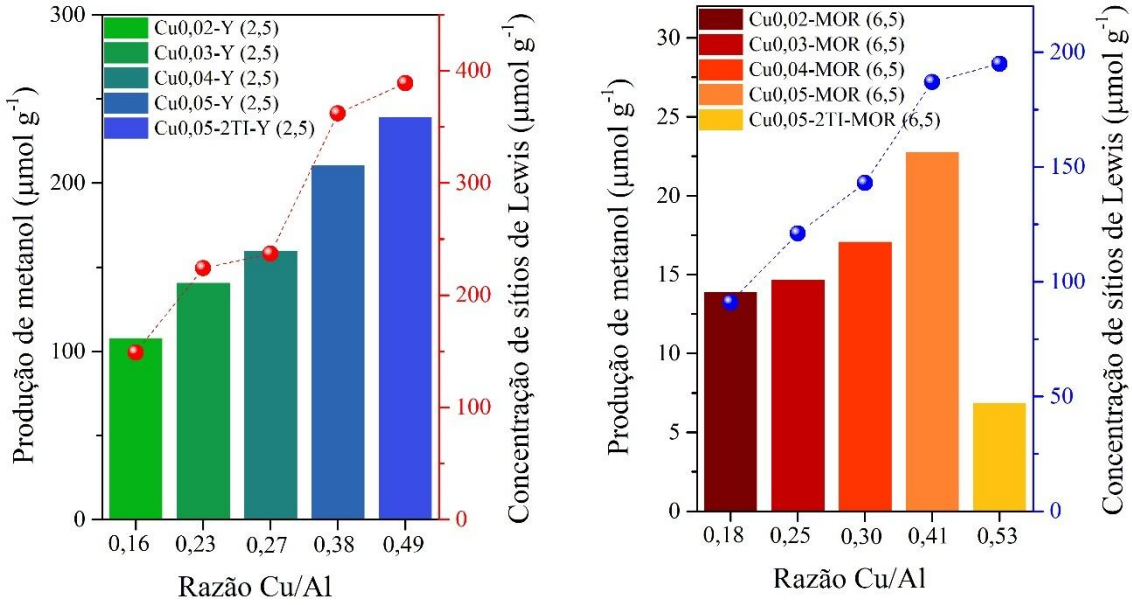
Fonte: Acervo Pessoal.

A diferença entre a atividade das zeólitas sob condições isotérmicas, pode estar relacionada à influência do teor metálico, visto que as amostras Cu0,05-Y (6,0) e Cu0,05-MOR (6,5), que possuem 2,05 e 2,03 (mol/mol) de cobre, respectivamente, apresentaram produções similares, enquanto a zeólita Cu0,05-Y (2,5), com teor de 3,47 (mol/mol) exibiu produção superior às demais. As zeólitas precursoras NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5), não apresentaram atividade, evidenciando a influência do metal para essa reação. Sendo assim, foi realizado a avaliação das zeólitas Cu*x*-Y (2,5) e Cu*x*-MOR (6,5) com diferentes teores de cobre, conforme exibido na Figura 5.20 (a) e (b), respectivamente. As zeólitas Cu*x*-Y (2,5) apresentaram produção de metanol crescente de acordo com o aumento do teor de metal, o que está de acordo com os resultados da razão Cu/Al, TPR-H_2 e FTIR no modo de transmissão *in situ* com piridina adsorvida, os quais revelaram um acréscimo de cátions Cu^{2+}. Porém, o mesmo comportamento não foi observado para as zeólitas Cu*x*-MOR (6,5), visto que a produção de metanol foi inferior com a amostra Cu0,05-2TI-MOR (6,5), embora os resultados de caracterização indicassem um aumento de cátions Cu^{2+}.

Embora a produção de metanol tenha sido crescente com o teor metálico, a produção por sítio de cobre apresentou tendência de redução, conforme detalhado na Tabela 5.10. A redução da produção por sítio é um indicativo que uma fração do cobre incorporado na zeólita não está sendo ativo para a reação, podendo ser associado a sua não ativação pelo oxidante devido a acessibilidade do reagente.

Figura 5.19. Produção de metanol sob condições isotérmicas para as zeólitas: (a) Cu*x*-Y (2,5) a 350 °C; (b) Cu*x*-MOR (6,5) a 450 °C.

(a) (b)



Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela 5.10. Produção de metanol por grama de zeólita e por µmol de cobre para as zeólitas trocadas com cátions de cobre.

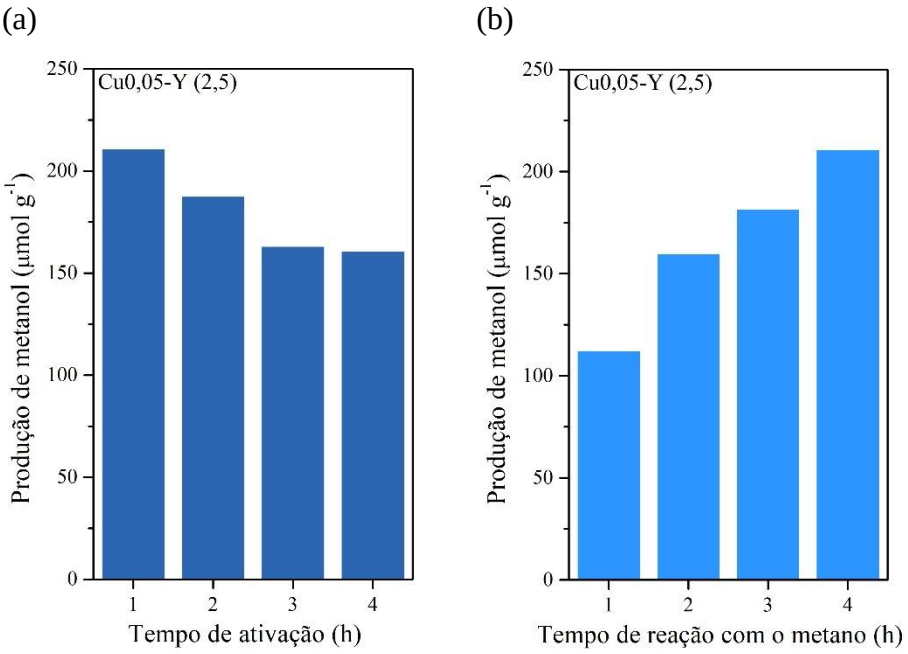
Zeólita	**Cu/Al**	**Produção de metanol ($\mu mol_{CH3OH}\ g_{cat}^{-1}$)**	**Atividade específica ($\mu mol_{CH3OH}\ \mu mol_{Cu}^{-1}$)**
Cu0,02-Y (2,5)	0,16	108,1	0,159
Cu0,03-Y (2,5)	0,23	140,9	0,147
Cu0,04-Y (2,5)	0,27	159,7	0,144
Cu0,05-Y (2,5)	0,38	210,9	0,136
Cu0,05-2TI-Y (2,5)	0,49	239,5	0,124
Cu0,05-Y (6,0)	0,35	11,8	0,014
Cu0,02-MOR (6,5)	0,18	13,9	0,027
Cu0,03-MOR (6,5)	0,25	14,7	0,026
Cu0,04-MOR (6,5)	0,30	17,1	0,026
Cu0,05-MOR (6,5)	0,41	22,8	0,025
Cu0,05-2TI-MOR (6,5)	0,53	6,9	0,006

Fonte: Acervo Pessoal.

Outros parâmetros reacionais também foram investigados, como a influência do tempo de ativação e de reação com o metano na atividade da zeólita Cu0,05-Y (2,5), conforme se mostra na Figura 5.21 (a) e (b), respectivamente. Foi observado que a produção de metanol foi decrescente com o aumento do tempo de ativação, atingindo um patamar constante após 3 h de ativação. Por outro lado, o aumento do tempo de reação com o metano, resultou em um acréscimo de cerca de 90% em relação ao tempo de 1 para 4 h. De acordo com Le *et al*. (2017) o tempo necessário de reação com metano está atrelado ao teor metálico do catalisador e à concentração de metano na corrente de alimentação. Visto que a vazão empregada possuía baixa concentração de metano (8% CH_4/He) foi necessário um tempo de reação maior do que seria se tivesse sido utilizado uma vazão com alta concentração desse reagente. Sendo assim, foi estabelecido que os melhores parâmetros operacionais nesse caso, foram 1 h de ativação e 4 h de reação com o metano.

Além do mais, foi realizado a avaliação de três oxidante diferentes: oxigênio puro (O_2), ar sintético (20% O_2) e óxido nitroso (10% N_2O), com o intuito de averiguar o efeito da concentração do oxidante na produção de metanol. Conforme detalhado na Figura 5.21 (c), no caso do oxigênio, a atividade foi superior com a corrente com menor concentração do mesmo, visto que a atividade com oxigênio puro foi cerca de 60-70% inferior às demais. Tal resultado pode estar relacionado com a concentração do metano utilizado nesse trabalho, de modo que a corrente de 100% O_2 pode ter proporcionado um ambiente reacional excedente em oxidante em relação a concentração de metano alimentado. Em relação ao óxido nitroso, as Cu-zeólitas não demonstraram forte dependência desse oxidante, como ocorre com zeólitas incorporadas com cátions de ferro, apresentando atividade inferior à obtida com o ar sintético, uma vantagem quando considerado as questões ambientais e econômicas (STAROKON *et al*., 2013; BOLS *et al*., 2018).

Figura 5.20. Influência na produção de metanol para a zeólita Cu0,05-Y (2,5) sob condições isotérmicas à temperatura de 350 °C em relação ao: (a) Tempo de ativação; (b) Tempo de reação com o metano.

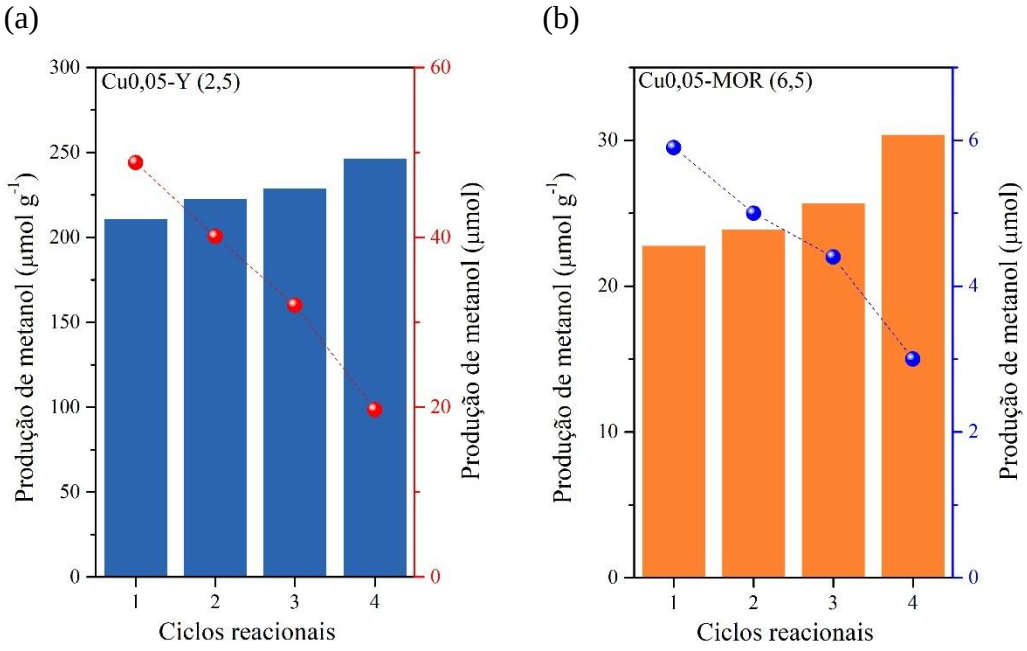


Fonte: Acervo Pessoal.

5.2.1 Testes de reuso

As zeólitas Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-MOR (6,5) foram avaliadas em ciclos reacionais, Figura 5.22 (a) e (b), respetivamente, para averiguar seu reuso e estabilidade na oxidação direta de metano a metanol. Ambas as amostras se mostraram ativas ao longo dos quatro ciclos, com produção de metanol crescente em µmol por grama de zeólita e, visto que durante o procedimento os materiais foram centrifugados, o que ocasionou uma perda gradativa de material. No entanto, quando analisado apenas a produção em µmol de metanol, constatou-se uma redução da atividade catalítica de aproximadamente 40% em relação ao primeiro ciclo para a zeólita Cu0,05-Y (2,5), enquanto que para a amostra Cu0,05-MOR (6,5) o declínio foi de 51%.

Figura 5.21. Teste de reuso ao longo de 4 ciclos reacionais para as zeólitas: (a) Cu0,05-Y (2,5) a 350 °C; (b) Cu0,05-MOR (6,5) a 450 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

Após a avaliação catalítica das Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-MOR (6,5) sob condições isotérmicas à temperatura de 350 e 450 °C, respectivamente, realizou-se a análise de fisissorção de nitrogênio e difratometria de raios X após o quarto ciclo reacional com o intuito de analisar as propriedades texturais e a preservação das estruturas. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.11, ambas as zeólitas exibiram uma redução de cerca de 60% de área específica externa em relação aos dados obtidos antes do primeiro ciclo do teste de reuso. No que se refere ao volume de microporos, a zeólita Cu0,05-Y (2,5) evidenciou um declínio de 65%, enquanto para Cu0,05-MOR (6,5) foi de 73%. A perda de volume de microporos mais acentuada na zeólita mordenita pode estar relacionada ao seu sistema poroso unidimensional, o qual provoca consideráveis desvantagens, como é o caso do bloqueio dos poros, o que impede a entrada e saída das moléculas (LOBO, 2003).

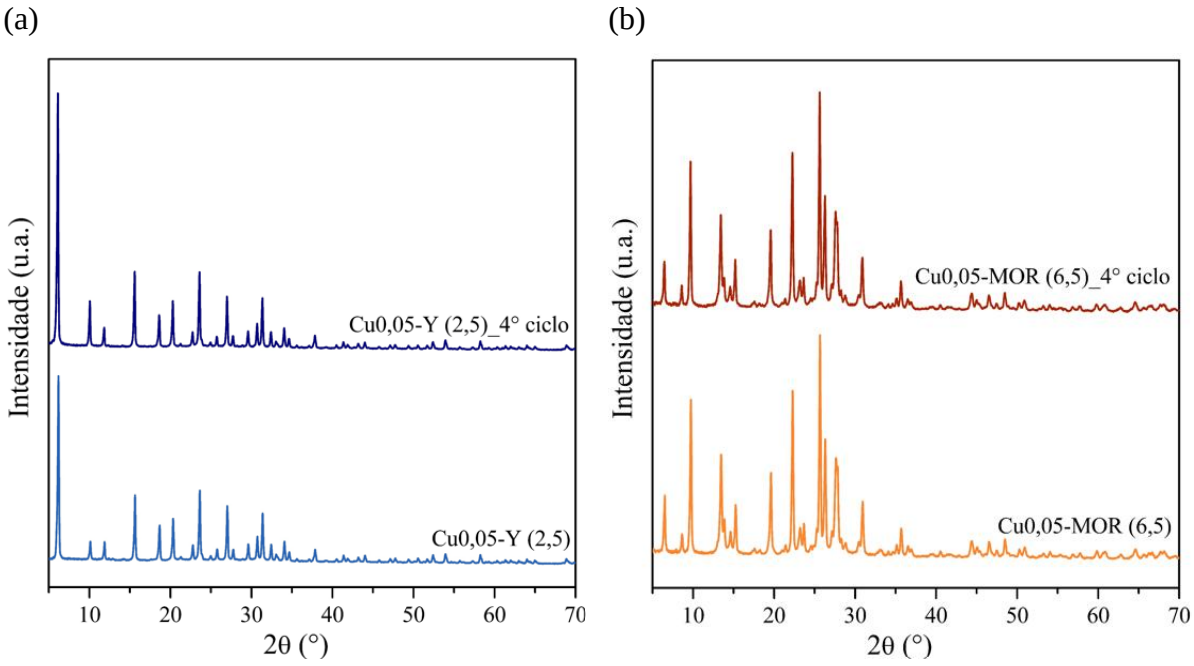
Tabela 5.11. Propriedades texturais das zeólitas Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-MOR (6,5) após quatro ciclos reacionais.

Zeólita	A_{ext} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3\ g^{-1}$)
Cu0,05-Y (2,5)	25,6	0,293
Cu0,05-Y (2,5)_4° ciclo	15,9	0,194
Cu0,05-MOR (6,5)	21,1	0,134
Cu0,05-MOR (6,5)_4° ciclo	12,8	0,098

Fonte: Acervo Pessoal.

Além do mais, a partir dos difratogramas apresentados na Figura 5.23 (a) e (b), pode-se observar que as condições empregadas ao longo dos quatro ciclos do teste de reuso, não foram capazes de modificar as estruturas faujasita e mordenita, respectivamente.

Figura 5.22. Difratogramas de raios X das zeólitas trocadas com cátions de cobre após quatro ciclos reacionais: (a) Cu0,05-Y (2,5) a 350 °C; (b) Cu0,05-MOR (6,5) a 450 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

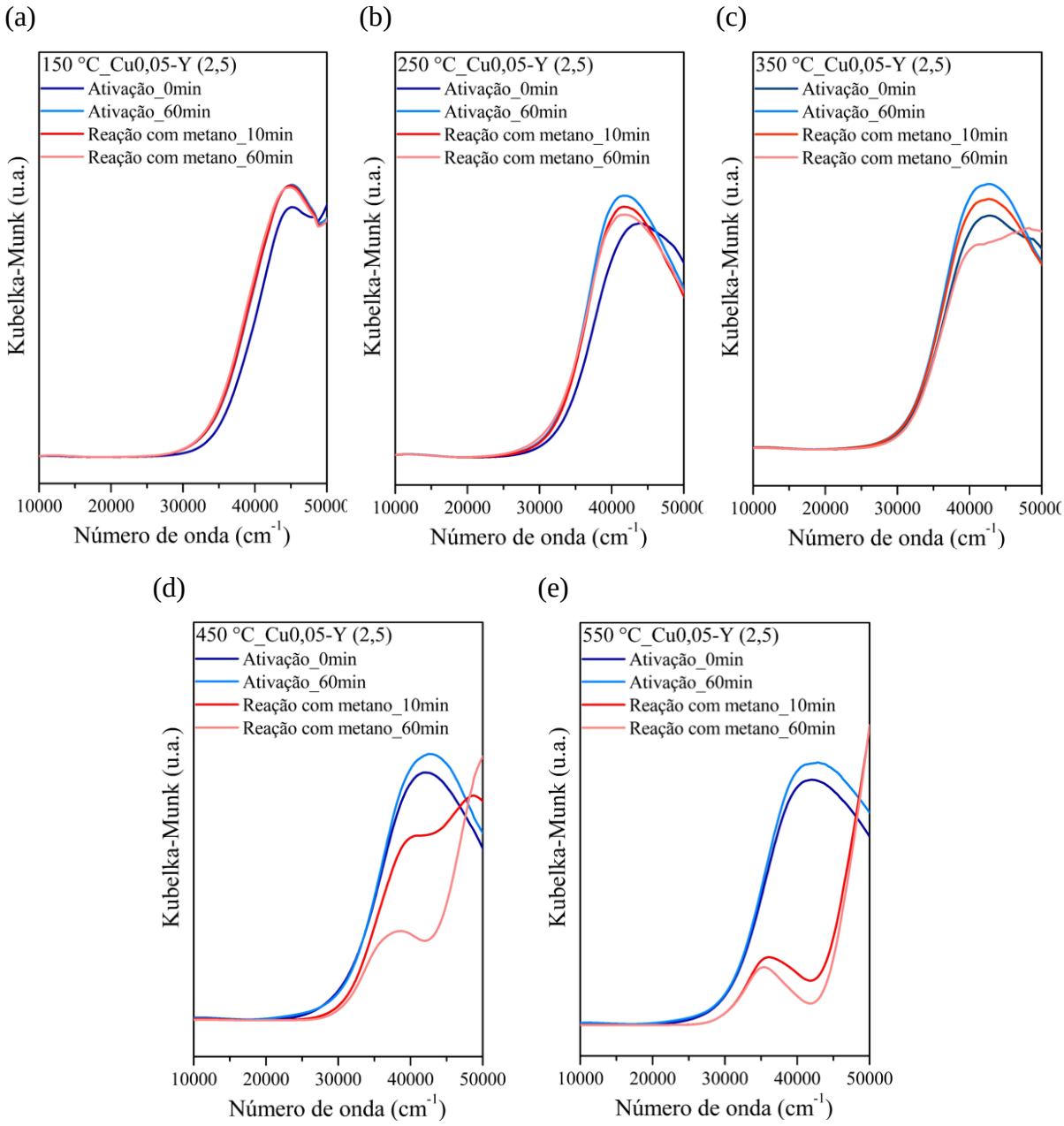
5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta visível por reflectância difusa *in situ*

Com o objetivo de obter informações mais detalhadas sobre a natureza e a formação das espécies ativas de cobre, foram realizadas análises de DRS-UV-Vis *in situ*, utilizando as condições reacionais da metodologia isotérmica. Conforme descrito por Sushkevich *et al*.

(2021), os espectros obtidos durante a etapa de ativação apresentaram um aumento da intensidade das bandas, indicando a formação das espécies ativas. Enquanto durante a etapa de reação com o metano, observou-se uma diminuição na intensidade, atribuída ao consumo dessas espécies.

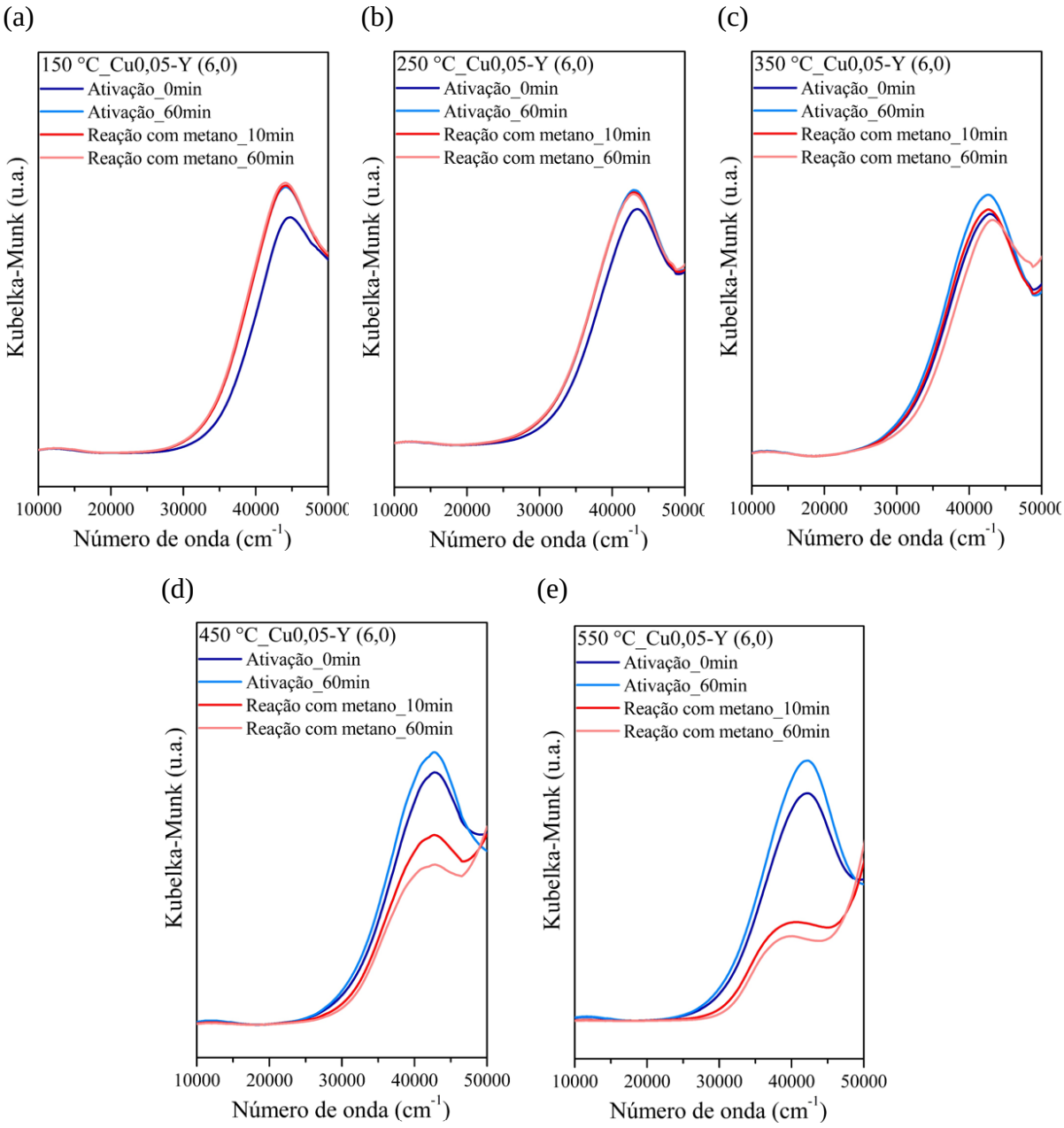
Os espectros das zeólitas Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,5), Figura 5.24 e Figura 5.25, respectivamente, mostraram um comportamento semelhante ao relatado na literatura. Em todas as temperaturas de ativação aplicadas, foi possível observar um aumento na intensidade espectral entre o início (0 minutos) e o final do processo (60 minutos), o que confirma a formação das espécies ativas de cobre. Durante a etapa de reação, observou-se que, em ambas as amostras, a redução da intensidade espectral tornou-se mais pronunciada com o aumento da temperatura, o que pode estar relacionado à maior reatividade das espécies ativas em presença do metano. De acordo com os resultados de TPR-CH_4, o consumo significativo de metano ocorreu em temperaturas superiores a 280 °C. Além disso, tais resultados foram coerentes com os dados de avaliação catalítica, os quais indicaram que as maiores produções de metanol foram alcançadas em temperaturas acima de 350 °C.

Figura 5.23. Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-Y (2,5) coletados ao longo da etapa de ativação e reação com metano à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.24. Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-Y (6,0) coletados ao longo da etapa de ativação e reação com metano à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C.

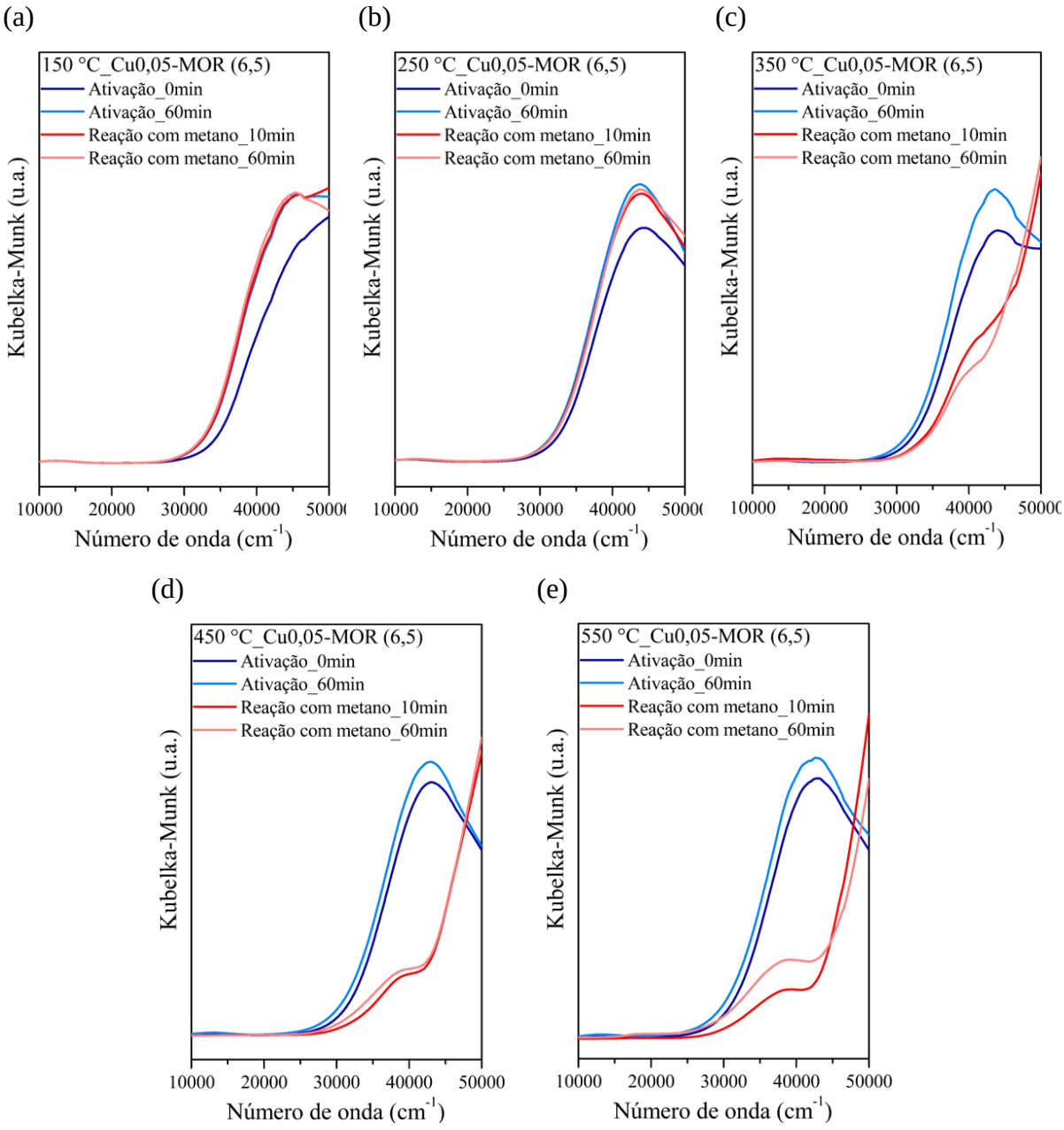


Fonte: Acervo Pessoal.

A partir da Figura 5.26 foi possível observar o mesmo comportamento nos espectros coletados ao longo do tempo para a zeólita Cu0,05-MOR (6,5). Durante a ativação foi observado um aumento constante da intensidade de absorção para todas as temperaturas estudadas. No entanto, no decorrer da etapa de reação com o metano, a redução da intensidade na temperatura de 150 e 250 °C foi mínima, confirmando a baixa atividade apresentada por essa

amostra nessas condições. A partir de 350 °C o declínio da banda foi notório, destacando o consumo das espécies ativas.

Figura 5.25. Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-MOR (6,5) coletados ao longo da etapa de ativação e reação com metano à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

Para identificar e determinar a natureza das espécies ativas de cobre, a Figura 5.27 apresenta os espectros resultantes da diferença entre os espectros obtidos no início e no final da etapa de ativação para a zeólita Cu0,05-Y (2,5) para as temperaturas de 150, 250, 350, 450 e

550 °C. A partir dos espectros deconvoluídos foi possível observar bandas de absorção centradas em torno de 45.000, 40.000, 38.000 e 35.000 cm^{-1}. Segundo Giordanino *et al.* (2013), os espectros de zeólitas trocadas com cátions de cobre apresentam uma banda de absorção intensa em torno de 48.000 cm^{-1}, atribuída à transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) ($O^{2-}Cu^{2+} \rightarrow O^{-}Cu^{+}$). Porém, no decorrer do processo de ativação com oxigênio ocorreu um deslocamento dessa banda para regiões entre 40.000 e 42.000 cm^{-1}, segundo os autores, devido à remoção de água da primeira esfera de coordenação dos íons Cu^{2+}. Sendo assim, as bandas em números de onda mais elevados podem ser associadas a desidratação que ocorre durante o processo de ativação. Além do mais, uma fração dos cátions Cu^{2+} hidratados em 48.000 cm^{-1} pode ter sido convertida em espécies catiônicas Cu_xO_y após tratamento térmico, relacionado à banda gerada em torno de ~39.000 cm^{-1} (GIORDANINO *et al*., 2013; IKUNO *et al*., 2019; MIZUNO *et al*., 2021; OORD *et al*., 2018). Enquanto a banda em cerca de 35.000 cm^{-1} pode estar relacionada à transferência de carga do oxigênio da zeólita para o cátion Cu (II) ou à presença de CuO, entretanto nas amostras deste estudo, não foi observado a formação desse óxido pelas técnicas de DRX e TPR-H_2 (SMEETS *et al*., 2005; KIM *et al*., 2017).

Os espectros coletados à temperatura de 450 e 550 °C, Figura 5.27 (d) e (e), respectivamente, sofreram um deslocamento para números de onda mais elevados, revelando a banda em torno de 48.000 cm^{-1}. De acordo com a literatura, tratamentos em alta temperatura promovem a migração de espécies metálicas dentro dos microporos das zeólitas (KOSINOV *et al*., 2017; CLATWORTHY *et al*., 2020). Além do mais, não foi observado em ambos os espectros a banda de absorção em cerca de 40.000 cm^{-1}, e para a temperatura de 450 °C a banda em torno de 35.000 cm^{-1}. As bandas observadas nesses espectros se revelaram mais largas, quando comparadas com as bandas dos espectros obtidos em temperaturas mais baixas (< 350 °C), indicando que pode ter ocorrido uma sobreposição de bandas nessas regiões.

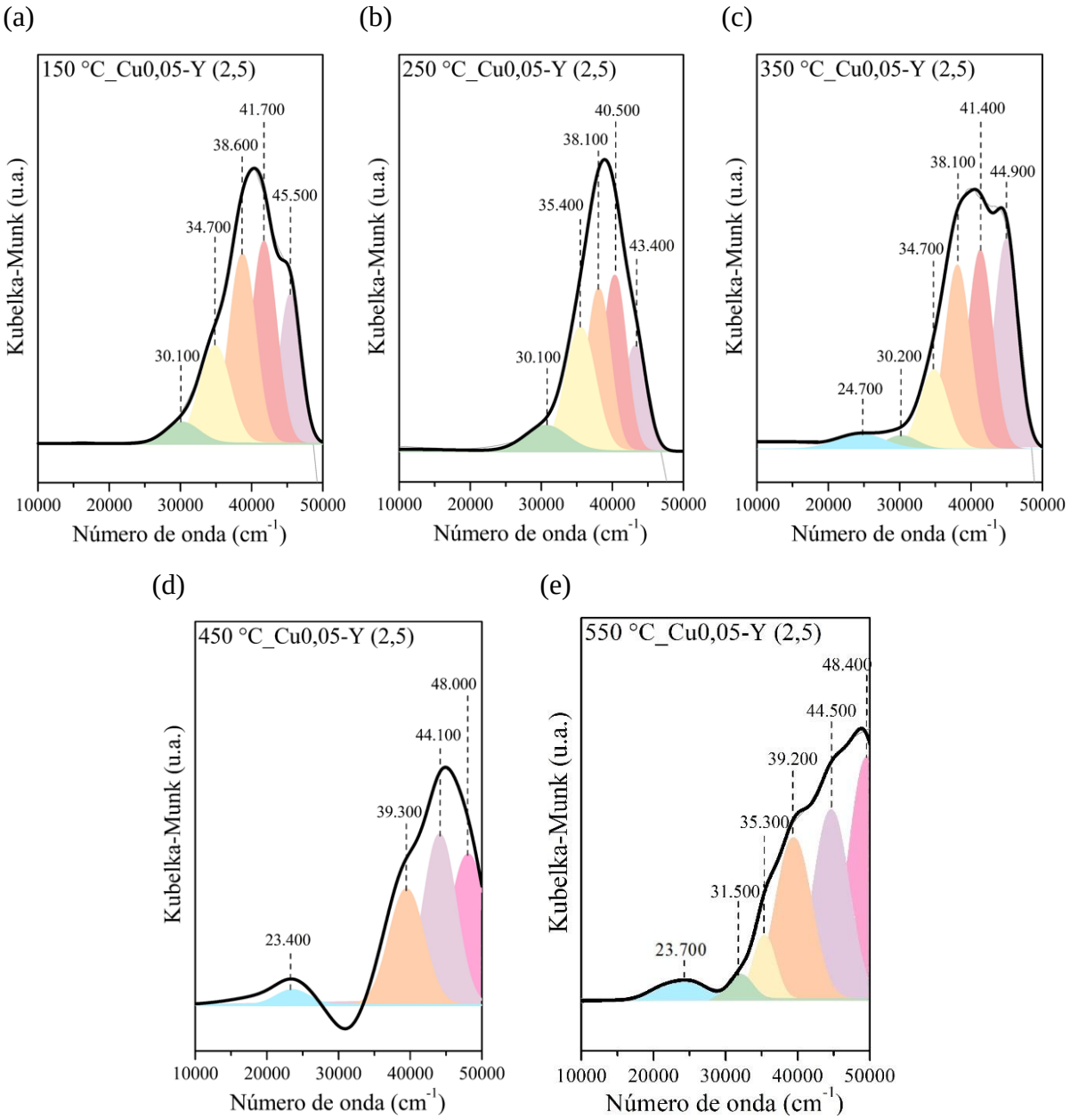
A literatura reporta que bandas de absorção em espectros DRS-UV-Vis, compreendidas entre 30.000 e 33.000 cm^{-1}, estão associadas a complexos trímeros de cobre $[Cu_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}$, os quais seriam as espécies ativas responsáveis pela conversão de metano a metanol (GRUNDNER *et al*., 2015; IKUNO *et al*., 2019; LE *et al*., 2017). Os espectros coletados em 150, 250, 350 °C e 550 °C, Figura 5.27 (a), (b), (c) e (d), respectivamente, exibiram essa banda de absorção em torno 30.000 cm^{-1}, indicando, portanto, a formação de espécies triméricas nessas temperaturas. No espectro coletado a 450 °C foi possível observar uma queda acentuada na intensidade na região entre 27.000 e 33.000 cm^{-1}, impossibilitando se determinar a formação de bandas nessa região.

Os espectros coletados a partir da temperatura de 350 °C apresentaram bandas de absorção em um intervalo entre 23.000 e 24.000 cm^{-1}, tipicamente associadas a espécies diméricas. Inicialmente, Groothaert *et al*. (2005) sugeriram a espécie dimérica $[Cu_2(\mu\text{-}O)_2]^{2+}$, denominada bis (μ-oxo) dicobre, no entanto, com o desenvolvimento de outros trabalhos, foi determinado a espécie mono (μ-oxo) dicobre, $[Cu_2(\mu\text{-}O)]^{2+}$, como a responsável pela banda de absorção situada no range entre aproximadamente 22.000 e 26.000 cm^{-1} (WOERTINK *et al*., 2009; LE *et al*., 2017; TOMKINS *et al*., 2016; VANELDEREN *et al*., 2015; SUSHKEVICH *et al*., 2021). Os cálculos da teoria funcional da densidade (do inglês DFT), realizados por Zhao et al. (2016), usando mordenita incorporada com cátions de cobre revelaram que as espécies mono (μ-oxo) dicobre são mais propensas a se formar após o processo de ativação com oxigênio e apresentaram alta conversão de metano, quando comparadas às bis (μ-oxo) dicobre. De acordo com os autores, também foi constatado a presença de espécies triméricas, as quais foram ativas para a conversão de metano a metanol.

Vilella e Studt (2016) sugeriram que a espécie trans-μ-1,2-peroxo dicobre seria a configuração mais estável de espécie ativa, independente da estrutura zeolítica, com bandas características no intervalo em torno de 16.000 e 22.000 cm^{-1}, as quais não foram observadas neste trabalho (BURNETT *et al*., 2019; IPEK *et al*., 2017). A formação de espécies diméricas e triméricas nas Cu-zeólitas deste estudo foi condizente, visto que a probabilidade de formação de espécies monoméricas é maior em zeólitas com alta razão Si/Al do que aquelas com baixa razão, devido a concentração de alumínio (RICE *et al*., 2000).

Correlacionando a atividade das Cu-zeólitas analisadas por DRS-UV-Vis, com a formação das espécies ativas verificadas, pode-se observar que a espécie $[Cu_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}$ foi a responsável pela atividade em todas as temperaturas, com exceção de 450 °C, onde a ausência dessa espécie justificaria a redução da atividade catalítica nesse patamar. Enquanto a atividade em temperaturas acima de 350 °C pode estar associada a formação da espécie $[Cu_2(\mu\text{-}O)]^{2+}$. Os resultados são coerentes com os dados de TPR-CH_4, visto que em 150 e 250 °C não houve consumo de metano, o qual foi observado apenas em temperaturas acima de 280 °C.

Figura 5.26. Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-Y (2,5) obtidos a partir da diferença entre os espectros coletados em 0 e 60 minutos na etapa de ativação à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C.



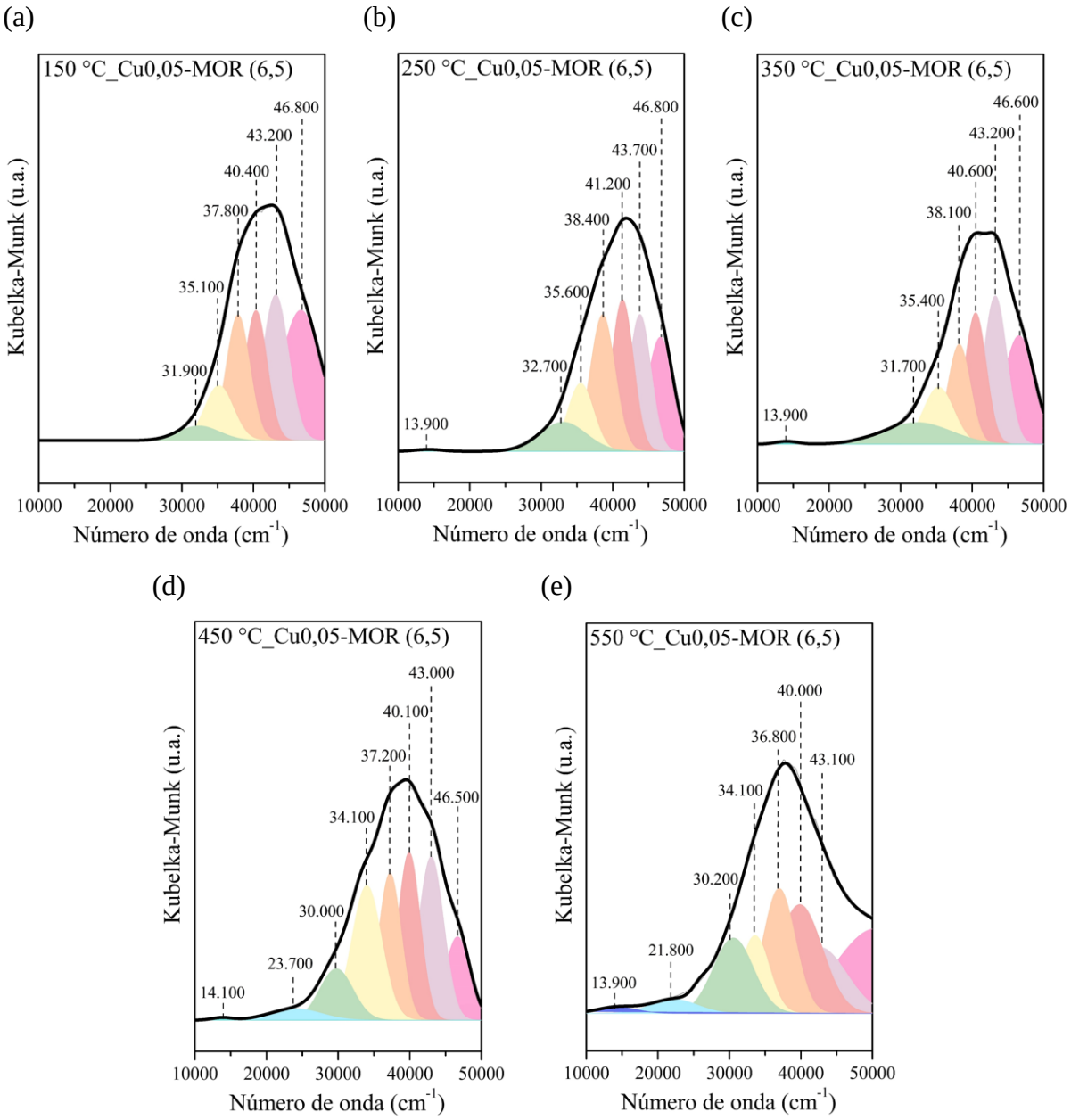
Fonte: Acervo Pessoal.

Os espectros da zeólita Cu0,05-MOR (6,5) obtidos a partir da diferença entre o início e o final da etapa de ativação, Figura 5.28, apresentaram bandas em torno de 46.000, 43.000, 40.000, 38.000 e 35.000 cm^{-1}, sendo semelhantes às presentes na zeólita Cu0,05-Y (2,5). No entanto, para a zeólita mordenita foi observado a banda em cerca de 46.000 cm^{-1} em todas as temperaturas estudadas, podendo ser um indício que a amostra está hidratada, o que de acordo com Sushkevich *et al*. (2017) pode favorecer a estabilização das espécies ativas de cobre.

A banda em torno de 31.000 cm^{-1} associada a espécie $[Cu_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}$ foi observada em todas as temperaturas, enquanto a banda em ~23.000 cm^{-1}, referente a espécie $[Cu_2(\mu\text{-}O)]^{2+}$, foi constatada apenas em 450 e 550 °C, o que indica a presença de dímeros e trímeros como espécies de cobre ativas para a reação (GRUNDNER *et al*., 2015; SUSHKEVICH *et al*., 2021). Nos espectros a partir de 250 °C foi observado a formação da banda em torno de 13.000 cm^{-1} (Apêndice E), a qual de acordo com a literatura pode ser atribuída a espécies monoméricas, geralmente constituídas por um centro Cu^{2+} coordenado com um átomo de alumínio (KIM *et al*., 2017; VANELDEREN *et al*., 2014). Para esta região de número de onda, Sushkevich *et al*. (2021) identificaram a formação de espécies monoméricas $[CuOH]^+$ em zeólita mordenita incorporada com cátions de cobre, comprovando os resultados através de diversas análises espectroscópicas, como FTIR, EXAFS e EPR. De acordo com os cálculos de DFT realizados por Kulkarni *et al*. (2016), em zeólitas chabazita, as espécies $[CuOH]^+$ localizadas nos anéis de oito membros são as responsáveis pela conversão de metano a metanol, uma vez que esses anéis favorecem a formação dessa espécie. Os autores sugeriram que as espécies monoméricas, além das espécies diméricas e triméricas de cobre, podem fornecer vias complementares para a conversão de metano (KULKARNI *et al*. 2016).

O aumento da atividade para a zeólita Cu0,05-MOR (6,5) à temperatura de 450 °C pode ser explicada pela formação simultânea de espécies monoméricas, diméricas e triméricas de cobre. Porém, as mesmas espécies foram observadas em 550 °C, e nesse patamar houve uma redução significativa da produção de metanol. Assim como ocorreu com a zeólita Cu0,05-Y (2,5), os resultados são condizentes com os perfis de TPR-CH_4, visto que as melhores atividade ocorreram em temperaturas onde houve consumo de metano, ou seja, no intervalo entre 300 e 460 °C.

Figura 5.27. Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-MOR (6,5) obtidos a partir da diferença entre os espectros coletados em 0 e 60 minutos na etapa de ativação à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C.

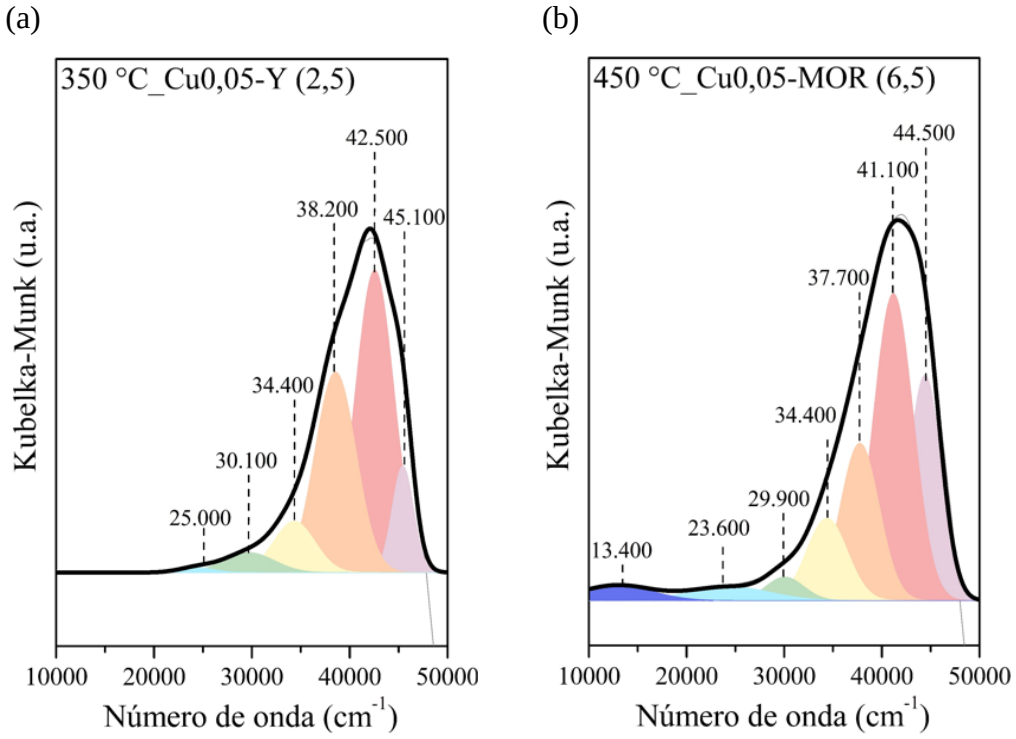


Fonte: Acervo Pessoal.

Para constatar se as espécies atuaram efetivamente na reação, a Figura 5.29 (a) e (b) apresenta os espectros resultantes da subtração entre o espectro coletado em 60 minutos da etapa de ativação e de reação com o metano para as zeólitas Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-MOR (6,5), respectivamente. Para ambas as amostras pode-se constatar as bandas em torno de 44.000, 42.000, 38.000, 35.000, 31.000 e 23.000 cm^{-1}. Para a zeólita mordenita foi observado ainda a banda em cerca de 13.000 cm^{-1}, porém o mesmo não ocorreu com a banda em torno de 46.000

cm^{-1}, indicando que essa última não participou da reação. A presença das bandas referente às espécies monoméricas, diméricas e triméricas de cobre, indicam que essas espécies foram ativas na reação, e sendo assim, as responsáveis pela conversão de metano em metanol.

Figura 5.28. Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* obtidos a partir da diferença entre os espectros coletados em 60 minutos na etapa de ativação e reação com o metano para a zeólita: (a) Cu0,05-Y (2,5) a 350 °C; (b) Cu0,05-MOR (6,5) a 450 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

6 CONCLUSÕES

As zeólitas Y e mordenita incorporadas com cobre apresentaram picos de difração característicos das FAU e MOR, respectivamente, indicando que as condições empregadas na sua preparação não foram capazes de modificar a sua estrutura, a qual foi preservada, também, após quatro ciclos reacionais realizados a temperaturas elevadas. Além do mais, não foram identificados picos de difração referentes ao óxido de cobre, mostrando a eficiência na preparação e a estabilidade dos cátions de cobre ao longo dos ciclos envolvendo ativação e reação.

Os perfis de redução com hidrogênio à temperatura programada confirmaram a incorporação dos cátions de cobre em sítios de compensação de carga nas zeólitas. O consumo de hidrogênio foi crescente com o aumento do teor metálico incorporado nas zeólitas, sendo um indício do aumento do grau de troca iônica, corroborando com o acréscimo da razão Cu/Al obtida por análise química e com a redução das propriedades texturais. Os espectros de DRS-UV-Vis no intervalo de 190 a 1100 nm, coletados à temperatura ambiente, confirmaram a presença de cátions de cobre e a ausência da formação de óxido de cobre, confirmando os resultados das análises de TPR-H_2 e DRX. A quantificação dos sítios ácidos indicou um aumento da concentração de sítios de Lewis de acordo com o aumento do teor de cobre, visto que esses cátions metálicos em sítios de compensação de carga nas zeólitas funcionam como receptores de elétrons e são considerados ácidos de Lewis. Sendo assim, obteve-se zeólitas incorporadas com cátions de cobre em sítios de compensação de carga, o que era fundamental para a formação das espécies ativas da reação

Todas as Cu-zeólitas estudadas foram capazes de ativar o metano e convertê-lo a metanol em ambas as condições de operação em ciclos de ativação e reação isotérmicos e não isotérmicos, confirmando-se, portanto, que as zeólitas precursoras NaY (2,5), NaY (6,0) e NaMOR (6,5) não apresentaram atividade catalítica, destacando a importância da incorporação de cátions de cobre em sítios de compensação de carga na zeólita para a ocorrência dessa reação. A produção de metanol foi crescente com a razão Cu/Al determinada por EDX, a que foi condizente com os resultados de TPR-H_2 e FTIR *in situ* com piridina adsorvida, que indicaram um acréscimo de cátions de cobre em sítios de compensação de carga. No entanto, a produção de metanol por sítio de cobre apresentou uma tendência de redução com o aumento do teor metálico, sugerindo que não são todos os cátions de cobre incorporados na zeólita que foram ativos para a reação.

Em relação à metodologia da realização da ativação e reação sob condições isotérmicas, a temperatura empregada influenciou diretamente a atividade catalítica, visto que para as zeólitas Cu0,05-Y (2,5) e Cu0,05-Y (6,0) a produção de metanol foi crescente até a temperatura de 350 °C, seguida por uma redução em 450 °C, e então alcançado produção máxima à temperatura de 550 °C. Enquanto para a zeólita Cu0,05-MOR (6,5), a atividade foi crescente com a temperatura até 450 °C e então ocorreu uma redução na produção a 550 °C. Para fins comparativos as zeólitas foram submetidas à condições de ativação e reação não isotérmicas consolidadas na literatura, onde pode-se observar que a atividade foi inferior às obtidas com a metodologia reacional isotérmica. A distinção entre os perfis de atividade catalítica entre as zeólitas Cu-Y e Cu-MOR, com estrutura faujasita e mordenita, respectivamente, pode estar associado à natureza das espécies ativas de cobre formadas em cada temperatura de ativação, e da reatividade dessas espécies com o metano.

Correlacionando os resultados de avaliação catalítica com os espectros deconvoluídos de DRS-UV-Vis coletados *in situ* durante a etapa de ativação, foi possível observar para a zeólita Cu0,05-Y (2,5) a banda em torno de 31.000 cm^{-1}, relacionada com a espécie $[Cu_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}$, em todas as temperaturas, com exceção de 450 °C, onde a ausência da espécie justificaria a redução da atividade catalítica nesse patamar. A partir da temperatura de 350 °C foi observado a formação da espécie $[Cu_2(\mu\text{-}O)]^{2+}$, associada a banda em torno de 23.000 cm^{-1}, a qual pode ser considerada a espécie mais ativa, devido à alta produção de metanol nessas temperaturas. A atividade foi condizente com os intervalos de temperatura dos perfis de TPR-CH_4, onde averiguou-se o consumo de metano em temperaturas acima de 280 °C.

Para a zeólita Cu0,05-MOR (6,5) foi observado para todas as temperaturas a banda em torno de 31.000 cm^{-1} associada às espécies triméricas, e na temperatura entre 450 e 550 °C houve, também, a formação de espécies $[Cu_2(\mu\text{-}O)]^{2+}$, em bandas em torno de 23.000 cm^{-1}. Os espectros obtidos a partir de 250 °C revelaram a formação da banda em cerca de 13.000 cm^{-1}, atribuída a espécies $[CuOH]^{+}$. A formação dessa espécie na zeólita mordenita pode estar relacionada com a localização nos anéis de oito membros, característico da estrutura MOR, e, também, devido à maior probabilidade de formação de espécies monoméricas em zeólitas com razão Si/Al superior. O acréscimo da produção de metanol em 450 °C pode ser justificada pela formação das espécies monoméricas, diméricas e triméricas, no entanto, à temperatura de 550 °C, houve uma redução da atividade, mesmo com a formação das espécies. Assim como ocorreu com a zeólita Cu0,05-Y (2,5), a produção de metanol foi condizente com o intervalo de temperatura que ocorreu consumo de metano, conforme resultados de TPR-CH_4.

Realizando a subtração entre o espectro da etapa de ativação e da reação com o metano, observou-se as bandas em torno de 23.000 e 31.000 cm^{-1} para a zeólita Cu0,05-Y (2,5) e as bandas em torno de 13.000, 23.000 e 31.000 cm^{-1} para a zeólita Cu0,05-MOR (6,5), indicando que as espécies formadas foram efetivamente ativas para a reação, sendo as responsáveis pela conversão de metano em metanol.

Em relação a atividade sob as condições não isotérmicas praticadas, embora na temperatura de ativação a 550 °C tenha sido observado a formação de espécies ativas nas zeólitas Y e mordenita, a temperatura de reação com o metano realizada a 200 °C não foi adequada, o que foi confirmado pelos resultados de TPR-CH_4. Sendo assim, embora tenha havido a formação de espécies durante a etapa de ativação com ar sintético, a temperatura ideal de reatividade dessas, possui forte influência na atividade, como foi verificado no estudo da atividade das Cu-zeólitas realizado sob condições isotérmicas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos no trabalho, sugerem-se para trabalhos futuros, os seguintes estudos:

- Analisar a atividade de outros cátions, em particular, ferro, cobalto ou níquel e, verificar por DRS-UV-Vis *in situ*, as espécies ativas geradas após a ativação;
- Verificar por DRS-UV-Vis *in situ*, a influência na geração de espécies ativas ao se aplicar diferentes oxidantes, como o dióxido de carbono, oxigênio ou hélio;
- Utilizar zeólitas de poros pequenos e médios e observar o efeito do tamanho dos poros na atividade dos oxo-cátions;
- Simular espectros de DRS-UV-Vis a partir de espécies ativas determinadas aplicando-se a teoria do funcional da densidade e confrontando os espectros obtidos na simulação com aqueles coletados experimentalmente.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABU-ZIED, B. M. Cu2+-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N2O decomposition activity. *Microporous and mesoporous materials*, v. 139, p. 59-66, 2011.

ADELEKAN, B. A. Potentials of selected tropical crops and manure as sources of biofuels. *World*, v. 52, p. 10-204, 2012.

AFZAL, M.; YASMEEN, G.; SALEEM, M.; AFZAL, J. Temperature-programmed reduction of metal-exchanged zeolite-A catalysts. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 62, p. 277-284, 2000.

AHLQUIST, M.; NIELSEN, R. J.; PERIANA, R. A.; GODDARD III, W. A. Product protection, the key to developing high performance methane selective oxidation catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, p. 17110-17115, 2009.

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

ALOTAIBI, F. M.; ABUDAWOOD, R. H.; AL-MEGREN, H. A.; AL-KINANY, M. C.; GARFORTH, A. A. The time-on-stream stability of some selected bifunctional nanoporous-based catalysts in n-heptane hydroisomerisation. *Applied Petrochemical Research*, v. 4, p. 189-207, 2014.

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

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

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

AWALA, H.; GILSON, J. P.; RETOUX, R.; BOULLAY, P.; GOUPIL, J. M.; VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. Template-free nanosized faujasite-type zeolites. *Nature materials*, v. 14, p. 447-451, 2015.

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

BABA, T.; MIYAJI, A. *Catalysis and the mechanism of methane conversion to chemicals*. Springer: Singapura, 2020.

BAHMANPOUR, A.; HOADLEY, A.; TANKSALE, A. Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes. Reviews in chemical engineering, 2014.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, v. 73, p. 373-380, 1951.

BATISTA, M. S.; MELO, R. A. A.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. A Cu/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieve: application in the abatement of no in exhaust gases. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, p. 433-442, 2005.

BAUR, W. H. On the cation and water positions in faujasite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, v. 49, p. 697-704, 1964.

BENALIOUCHE, F.; BOUCHEFFA, Y.; AYRAULT, P.; MIGNARD, S.; MAGNOUX, P. NH3-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, p. 80–88, 2008.

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

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

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

BIN, F.; SONG, C.; LV, G.; SONG, J.; WU, S.; LI, X. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over zirconium-doped copper/ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150, p. 532-543, 2014.

BORONAT, M.; CORMA, A. Factors controlling the acidity of zeolites. *Catalysis Letters*, v. 145, p. 162-172, 2015.

BP - British Petroleum. BP Statistical Review of World Energy 2022. Disponível em: <www.bp.com/statisticalreview> Acesso em: 23 de Março de 2023.

BOLS, M. L.; HALLAERT, S. D.; SNYDER, B. E.; DEVOS, J.; PLESSERS, D.; RHODA, H. M.; SELS, B. F. Spectroscopic identification of the α-Fe/α-O active site in Fe-CHA zeolite for the low-temperature activation of the methane C–H bond. *Journal of the American Chemical Society*, v. 140, p. 12021-12032, 2018.

BRADLEY, S. A.; BROACH, R. W.; MEZZA, T. M.; PRABHAKAR, S.; SINKLER, W. Zeolite characterization. In: KULPRATHIPANJA, S. (Ed.). *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2010, p. 85-160.

BRAZ, C. G.; MENDES, A.; ROCHA, J.; ALVIM, R.; MATOS, H. A. Model of an industrial multitubular reactor for methanol to formaldehyde oxidation in the presence of catalyst deactivation. *Chemical Engineering Science*, v. 195, p. 347-355, 2019.

BROACH, R. W. Zeolite types and structures. In: KULPRATHIPANJA, S. (Ed.). *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2010, p. 27-59.

BURNETT, L.; RYSAKOVA, M.; WANG, K.; GONZÁLEZ-CARBALLO, J.; TOOZE, R. P.; GARCÍA-GARCÍA, F. R. Isothermal cyclic conversion of methane to methanol using copper-exchanged ZSM-5 zeolite materials under mild conditions. *Applied Catalysis A: General*, v. 587, p. 117272, 2019.

BUSCA, G. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 254, p. 3-16, 2017.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous and mesoporous materials*, v. 25, p. 59-74, 1998.

CARDENAS, V. E. *Synthesis of zeolites from economic raw materials*, 2019. Thesis (Doctoral Programme in Chemical Technology). Deparment of Civil, Environmental and Nature Resources Engineering, Lulea University os Technology, Suécia.

CHANG, S. S.; CLAIR, B.; RUELLE, J.; BEAUCHENE, J.; DI RENZO, F.; QUIGNARD, F.; GRIL, J. Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees. *Journal of Experimental Botany*, v. 60, p. 3023–3030, 2009.

CHENG, W. H.; KUNG, H. H. Overview. In: CHENG, W. H. (Ed.) *Methanol production and use*. Flórida: CRC Press, p. 1-18, 1994.

CLATWORTHY, E. B.; KONNOV, S. V.; DUBRAY, F.; NESTERENKO, N.; GILSON, J. P.; MINTOVA, S. Emphasis on the Properties of Metal-Containing Zeolites Operating Outside the Comfort Zone of Current Heterogeneous Catalytic Reactions. *Angewandte Chemie*, v. 132, p. 19582-19600, 2020.

Climate Watch. Historical GHH Emissions, 2019. Disponível em: < www.climatewatchdata.org/ghg-emissions > Acesso em: 22 de Março de 2023.

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

CUNHA, S.; RANGAIAH, G. P.; HIDAJAT, K. Design, Optimization, and retrofit of the formic acid process I: Base case design and dividing-wall column retrofit. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, p. 9554–9570, 2018.

DEAN, J. F.; MIDDELBURG, J. J.; RÖCKMANN, T.; AERTS, R.; BLAUW, L. G.; EGGER, M.; DOLMAN, A. J. Methane feedbacks to the global climate system in a warmer world. *Reviews of Geophysics*, v. 56, p. 207-250, 2018.

DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S.; VEGA, A.; COCA, J. Characterization of Co, Fe and Mn-exchanged zeolites by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1049, p. 161-169, 2004.

DINNEBIER, R.; SCARDI, P. X-ray powder diffraction in education. Part I. Bragg peak profiles. *Journal of Applied Crystallography*, v. 54, p. 1811-1831, 2021.

EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOVA, M.; CHRISTENSEN, C. H. Templating mesoporous zeolites. *Chemistry of Materials*, v. 20, p. 946-960, 2008.

EL-TRASS, A.; ELSHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I.; EL-KEMARY, M. CuO nanoparticles: synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 2997-3001, 2012.

EPA – United States Environmental Protection Agency. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks. Disponível em: <www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2019> Acesso em: 10 de Fevereiro de 2021.

FABER, K. *Biotransformation in Organic Chemistry*. 7 ed. Berlim: Springer, 2018.

FANG, Z.; MURAYAMA, H.; ZHAO, Q.; LIU, B.; JIANG, F.; XU, Y.; LIU, X. Selective mild oxidation of methane to methanol or formic acid on Fe–MOR catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 9, p. 6946-6956, 2019.

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

FLANIGEN, E. M.; BROACH, R. W.; WILSON S. T. Introduction. In: KULPRATHIPANJA, S. (Ed.). *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2010, p. 1-26.

FRIEDLE, S.; REISNER, E.; LIPPARD, S. J. Current challenges of modeling diironenzyme active sites for dioxygenactivation by biomimetic synthetic complexes. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, p. 2768-2779, 2010.

GERBERICH, R. H.; SEAMAN, G. C. Formaldehyde. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Alemanha: Wiley-VCH, 2004.

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

GOULD, N. S.; XU, B. Effect of liquid water on acid sites of NaY: An in situ liquid phase spectroscopic study. *Journal of Catalysis*, v. 342, p. 193-202, 2016.

GRAÇA, I.; BACARIZA, M. C.; FERNANDES, A.; CHADWICK, D. Desilicated NaY zeolites impregnated with magnesium as catalysts for glucose isomerisation into fructose. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, p. 660-670, 2018.

GRECCO, S. T. F. Preparação de zeólitas mordenita com estrutura hierárquicas de poros, 2013. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, UFBA, Salvador.

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

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

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

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

HUI, H.; GAO, J.; WANG, G.; LIU, P.; ZHANG, K. Effects of Na and K ions on the crystallization of low-silica X zeolite and its catalytic performance for alkylation of toluene with methanol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, p. 65-74, 2014.

IKUNO, T.; GRUNDNER, S.; JENTYS, A.; LI, G.; PIDKO, E.; FULTON, J.; LERCHER, J. A. Formation of active Cu-oxo clusters for methane oxidation in Cu-exchanged mordenite. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, p. 8759-8769, 2019.

IPEK, B.; LOBO, R. F. Catalytic conversion of methane to methanol on Cu-SSZ-13 using N_2O as oxidant. *Chem. Commun*, v. 52, p. 13401-13404, 2016.

IPEK, B.; WULFERS, M. J.; KIM, H.; GOLTL, F.; HERMANS, I.; SMITH, J. P.; LOBO, R. F. Formation of [Cu2O2] 2+ and [Cu2O]2+ toward C–H bond activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39. *ACS Catalysis*, v. 7, p. 4291-4303, 2017.

ITHO, Y.; NISHIYAMA, S.; TSURUYA, S.; MASAI, M. Redox behavior and mobility of copper ions in NaZSM-5 zeolite during oxidation. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 960-967, 1994.

IZA – International Zeolite Association. Structure Databases. Disponível em: <www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 02 de Março de 2021.

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

KALVACHEV, Y.; TODOROVA, T.; POPOV, C. Recent progress in synthesis and application of nanosized and hierarchical mordenite - A short review. *Catalysts*, v. 11, p. 308, 2021.

KAPSALYAMOVA, Z.; PALTSEV, S. Use of natural gas and oil as a source of feedstocks. *Energy Economics*, v. 92, p. 104984, 2020.

KENVIN, J.; MITCHELL, S.; STERLING, M.; WARRINGHAM, R.; KELLER, T. C.; CRIVELLI, P.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Quantifying the complex pore architecture of hierarchical faujasite zeolites and the impact on diffusion. *Advanced Functional Materials*, v. 26, p. 5621-5630, 2016.

KIKUCHI, E.; CHEN, Y. Syngas formation by partial oxidation of methane in palladium membrane reactor. *Studies in surface science and catalysis*, v. 119, p. 441-446, 1998.

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

KLUNK, M. A.; SCHRÖPFER, S. B.; DASGUPTA, S.; DAS, M.; CAETANO, N. R.; IMPIOMBATO, A. N.; MORAES, C. A. M. Synthesis and characterization of mordenite zeolite from metakaolin and rice husk ash as a source of aluminium and silicon. *Chemical Papers*, v. 74, p. 2481-2489, 2020.

KNORPP, A. J.; NEWTON, M. A.; SUSHKEVICH, V. L.; ZIMMERMANN, P. P.; PINAR, A. B.; VAN BOKHOVEN, J. A. The influence of zeolite morphology on the conversion of methane to methanol on copper-exchanged omega zeolite (MAZ). *Catalysis Science & Technology*, v. 9, p. 2806-2811, 2019.

KNORPP, A. J.; PINAR, A. B.; NEWTON, M. A.; LI, T.; CALBRY-MUZYKA, A.; VAN BOKHOVEN, J. A. Copper-exchanged large-port and small-port mordenite (MOR) for methane-to-methanol conversion. *RSC Advances*, v. 11, p. 31058-31061, 2021.

KOSINOV, N.; COUMANS, F. J.; LI, G.; USLAMIN, E.; MEZARI, B.; WIJPKEMA, A. S.; HENSEN, E. J. Stable Mo/HZSM-5 methane dehydroaromatization catalysts optimized for high-temperature calcination-regeneration. *Journal of Catalysis*, v. 346, 125-133, 2017.

KULKARNI, A. R.; ZHAO, Z. J.; SIAHROSTAMI, S.; NØRSKOV, J. K.; STUDT, F. Monocopper active site for partial methane oxidation in Cu-exchanged 8MR zeolites. *Acs Catalysis*, v. 6, p. 6531-6536, 2016.

KVANDE, K.; PRODINGER, S.; SCHLIMPEN, F.; BEATO, P.; PALE, P.; CHASSAING, S.; SVELLE, S. Copper-zeolites Prepared by solid-state ion exchange-characterization and evaluation for the direct conversion of methane to methanol. *Topics in Catalysis*, p. 1-12, 2022.

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

LANCE, D.; ELWORTHY, E. G. Process for the manufacture of methyl-alcohol from methane. Patente 352687, 1905.

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

LI, C.; MOLINER, M.; CORMA, A. Building zeolites from precrystallized units: nanoscale architecture. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 57, p. 15330-15353, 2018.

LI, G.; PIDKO, E. A. The nature and catalytic function of cation sites in zeolites: a computational perspective. *ChemCatChem*, v. 11, p. 134-156, 2019.

LIANG, M.; ZHU, X.; MA, W. The propylene oxide rearrangement catalyzed by the lewis acid sites of ZSM-5 catalyst with controllable surface acidity. *Catalysis Letters*, v. 49, p. 942–949, 2019.

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

LIU, X.; LIANG, T.; BARBOSA, R.; CHEN, G.; TOGHIANI, H.; XIANG, Y. Ammoxidation of ethane to acetonitrile and ethylene: reaction transient analysis for the Co/HZSM-5 catalyst. *ACS omega*, v. 5, p. 1669-1678, 2020.

LOBO, R. F. Introduction to the structural chemistry of zeolites. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Ed). *Handbook of zeolite science and technology*. Nova York: CRC Press, 2003, p. 80-113.

LU, T.; HOU, Y.; WU, W.; NIU, M.; WANG, Y. Formic acid and acetic acid production from corn cob by catalytic oxidation using O2. *Fuel processing technology*, v. 171, p. 133-139, 2018.

LUNDEGARD, P. D. Methane. In: MORRISON, R. D.; MURPHY, B. (Ed). *Environmental Forensics*. Academic Press, p. 97-110, 2005.

MAHYUDDIN, M. H.; SHIOTA, Y.; STAYKOV, A.; YOSHIZAWA, K. Theoretical overview of methane hydroxylation by copper–oxygen species in enzymatic and zeolitic catalysts. *Accounts of Chemical Research*, v. 51, p. 2382-2390, 2018.

MATAR, S.; HATCH, L. F. *Chemistry of Petrochemical Processes*. 2 ed. Amsterdã: Elsevier, 2001.

MAUGÉ, F.; SAHIBED-DINE, A.; GAILLARD, M.; ZIOLEK, M. Modification of the acidic properties of NaY zeolite by H2S adsorption—an infrared study. *Journal of Catalysis*, v. 207, p. 353-360, 2002.

MEKKI, A.; BENMAATI, A.; MOKHTAR, A.; HACHEMAOUI, M.; ZAOUI, F.; HABIB ZAHMANI, H.; BOUKOUSSA, B. Michael addition of 1, 3-dicarbonyl derivatives in the presence of zeolite Y as an heterogeneous catalyst. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 30, p. 2323-2334, 2020.

MI – Methanol Institute. The Chemical. Disponível em: <www.methanol.org/> Acesso em: 10 de Fevereiro de 2021.

MILLINI, R.; BELLUSSI, G. Zeolite science and perspectives. In: MORRIS, R. E.; NACHTIGALL, P. (Ed). *Zeolites in catalysis: Properties and applications*. Inglaterra: Royal Society of Chemistry, 2017, p. 1-36.

MIZUNO, S. C.; DULNEE, S.; PEREIRA, T. C.; PASSINI, R. J.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. Stepwise methane to methanol conversion: Effect of copper loading on the formation of active species in copper-exchanged mordenite. *Catalysis Today*, v. 381, p. 13-25, 2021.

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

MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista mexicana de física*, v. 53, p. 18-22, 2007.

MOSHOESHOE, M.; NADIYE-TABBIRUKA, M. S.; OBUSENG, V. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *Am. J. Mater. Sci*, v. 7, p. 196-221, 2017.

MU, L.; FENG, W.; ZHANG, H.; HU, X.; CUI, Q. Synthesis and catalytic performance of a small crystal NaY zeolite with high SiO 2/Al2O3 ratio. *RSC Advances*, v. 9, p. 20528-20535, 2019.

NARSIMHAN, K.; MICHAELIS, V. K.; MATHIES, G.; GUNTHER, W. R.; GRIFFIN, R. G.; ROMAN-LESHKOV, Y. Methane to acetic acid over Cu-exchanged zeolites: mechanistic insights from a site-specific carbonylation reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, p. 1825-1832, 2015.

NEWTON, M. A.; KNORPP, A. J.; SUSHKEVICH, V. L.; PALAGIN, D.; VAN BOKHOVEN, J. A. Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: a critical examination. *Chemical Society Reviews*, v. 49, p. 1449-1486, 2020.

NOBUKAWA, T.; YOSHIDA, M.; KAMEOKA, S.; ITO, S. I.; TOMISHIGE, K.; KUNIMORI, K. In-situ observation of reaction intermediate in the selective catalytic reduction of N2O with CH4 over Fe ion-exchanged BEA zeolite catalyst for the elucidation of its reaction mechanism using FTIR. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 4071-4079, 2004.

OHYAMA, J.; HIRAYAMA, A.; KONDOU, N.; YOSHIDA, H.; MACHIDA, M.; NISHIMURA, S.; TAKAHASHI, K. Data science assisted investigation of catalytically active copper hydrate in zeolites for direct oxidation of methane to methanol using H2O2. *Scientific reports*, v. 11, p. 1-10, 2021.

OLAH, G. A. Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, p. 2636-2639, 2005.

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

OORD, R.; SCHMIDT, J. E.; WECKHUYSEN, B. M. Methane-to-methanol conversion over zeolite Cu-SSZ-13, and its comparison with the selective catalytic reduction of NO x with NH 3. *Catalysis Science & Technology*, v. 8, p. 1028-1038, 2018.

OTT, J.; GRONEMANN, V.; PONTZEN, F.; FIEDLER, E.; GROSSMANN, G.; KERSEBOHM, D. B.; WITTE, C. Methanol. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 2000.

PADRÓ, C. L.; REY, E. A.; PEÑA, L. G.; APESTEGUÍA, C. R. Activity, selectivity and stability of Zn-exchanged NaY and ZSM5 zeolites for the synthesis of o-hydroxyacetophenone by phenol acylation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 143, p. 236-242, 2011.

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

PANOV, G. I.; SOBOLEV, V. I.; KHARITONOV, A. S. The role of iron in N2O decomposition on ZSM-5 zeolite and reactivity of the surface oxygen formed. *Journal of molecular catalysis*, v. 61, p. 85-97, 1990.

PASSINI, R. J.; PICININI, M.; BUENO, J. M. C.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. 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, p. 112605, 2022.

POPOVA, M.; DJINOVIĆ, P.; RISTIĆ, A.; LAZAROVA, H.; DRAŽIĆ, G.; PINTAR, A.; NOVAK TUŠAR, N. Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone over Bi-functional Ni/HZSM-5 catalyst. *Frontiers in Chemistry*, v. 6, p. 285, 2018.

PAPPAS, D. K.; BORFECCHIA, E.; DYBALLA, M.; PANKIN, I. A.; LOMACHENKO, K. A.; MARTINI, A.; BEATO, P. Methane to methanol: structure–activity relationships for Cu-CHA. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, p. 14961-14975, 2017.

PAPPAS, D. K.; BORFECCHIA, E.; LOMACHENKO, K. A.; LAZZARINI, A.; GUTTERØD, E. S.; DYBALLA, M.; MARTINI, A.; BERLIER, G.; BORDIGA, S.; LAMBERTI, C.; ARSTAD, B.; OLSBYE, U.; BEATO, P.; SVELLE, S. Cu-Exchanged Ferrierite Zeolite for the direct CH4 to CH3OH Conversion: Insights on Cu speciation from X-Ray absorption spectroscopy. *Topics in Catalysis*, v. 62, p. 712-723, 2019.

PARK, M. B.; AHN, S. H.; MANSOURI, A.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. Comparative study of diverse copper zeolites for the conversion of methane into methanol. *ChemCatChem*, v. 9, p. 3705–3713, 2017.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: a primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Ed). *Handbook of zeolite science and technology*. Nova York: CRC Press, 2003, p. 1-19.

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

RASTEGAR, S. F.; SADOVSKA, G.; PILAR, R.; MORAVKOVA, J.; KAUCKY, D.; BRABEC, L.; SAZAMA, P. Analysis of decisive structural parameters of zeolites for alkylation of benzene with ethylene. *Applied Catalysis A: General*, v. 591, p. 117379, 2020.

RAVI, M.; SUSHKEVICH, V. L.; KNORPP, A. J.; NEWTON, M. A.; PALAGIN, D.; PINAR, A. B.; VAN BOKHOVEN, J. A. Misconceptions and challenges in methane-to-methanol over transition-metal-exchanged zeolites. *Nature Catalysis*, v. 2, p. 485–494, 2019.

REMY, M. J.; STANICA, D.; PONCELET, G.; FEIJEN, E. J. P.; GROBET, P. J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Dealuminated H− Y zeolites: relation between physicochemical properties and catalytic activity in heptane and decane isomerization. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 12440-12447, 1996.

REUTEMANN, W.; KIECZKA, H. Formic acid. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Alemanha: Wiley-VCH, 2011.

RICE, M. J.; CHAKRABORTY, A. K.; BELL, A. T. Site availability and competitive siting of divalent metal cations in ZSM-5. *Journal of Catalysis*, v. 194, p. 278-285, 2000.

RIBEIRO, M. F.; SILVA, J. M.; BRIMAUD, S.; ANTUNES, A. P.; SILVA, E. R.; FERNANDES, A.; MURPHY, D. M. Improvement of toluene catalytic combustion by addition of cesium in copper exchanged zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, p. 384-392, 2007.

ROSS, M. O.; MACMILLAN, F.; WANG, J.; NISTHAL, A.; LAWTON, T. J.; OLAFSON, B. D.; HOFFMAN, B. M. Particulate methane monooxygenase contains only mononuclear copper centers. *Science*, v. 364, p. 566-570, 2019.

ROSS, M. O.; ROSENZWEIG, A. C. A tale of two methane monooxygenases. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, v. 22, p. 307-319, 2017.

RUDROFF, F.; MIHOVILOVIC, M. D.; GRÖGER, H.; SNAJDROVA, R.; IDING, H.; BORNSCHEUER, U. T. Opportunities and challenges for combining chemo- and biocatalysis. *Nature Catalysis*, v. 1, p. 12–22, 2018.

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

SANTOS, G. R. S.; BASHA, O. M.; WANG, R.; ASHKANANI, H.; MORSI, B. Techno-economic assessment of Fischer-Tropsch synthesis and direct methane-to-methanol processes in modular GTL reactors. *Catalysis Today*, v. 371, p. 93-112, 2021.

SAUNOIS, M.; STAVERT, A. R.; POULTER, B.; BOUSQUET, P.; CANADELL, J. G.; JACKSON, R. B.; ZHUANG, Q. The global methane budget 2000–2017. *Earth System Science Data*, v. 12, p. 1561-1623, 2020.

SALTHAMMER, T.; MENTESE, S.; MARUTZKY, R. Formaldehyde in the indoor environment. *Chemical reviews*, v. 110, p. 2536-2572, 2010.

SCHWIEGER, W.; MACHOKE, A. G.; REIPRICH, B.; WEISSENBERGER, T.; SELVAM, T.; HARTMANN, M. Hierarchical zeolites. In: MORRIS, R. E.; NACHTIGALL, P. (Ed). *Zeolites in catalysis properties and applications.* Inglaterra: Royal Society of Chemistry, 2017, p. 103-185.

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

SHAN, Y.; SHI, X.; DU, J.; YU, Y.; HE, H. Cu-exchanged RTH-type zeolites for NH3-selective catalytic reduction of NOx: Cu distribution and hydrothermal stability. *Catalysis Science & Technology*, v. 9, p. 106-115, 2019.

SHARMA, R.; POELMAN, H.; MARIN, G. B.; GALVITA, V. V. Approaches for selective oxidation of methane to methanol. *Catalysts*, v. 10, p. 194, 2020.

SHEPPARD, T.; HAMILL, C. D.; GOGUET, A.; ROONEY, D. W.; THOMPSON, J. M. A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu-ZSM-5. *Chemical Communications*, v. 50, p. 11053– 11055, 2014.

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

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

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

SMART, L. E; MOORE, E. A. *Solid state chemistry: An introduction*. 4 ed. Nova York: CRC Press, 2012.

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

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

SMEETS, P. J.; WOERTINK, J. S.; SELS, B. F.; SOLOMON, E. I.; SCHOONHEYDT, R. A. Transition-metal ions in zeolites: coordination and activation of oxygen. *Inorganic chemistry*, v. 49, p. 3573-3583, 2010.

SMEETS, S.; ZOU, X. Zeolite structure. In: MORRIS, R. E.; NACHTIGALL, P. (Ed). *Zeolites in catalysis: Properties and applications*. Inglaterra: Royal Society of Chemistry, 2017, p. 37-72.

SONG, H.; WAN, X.; DAI, M.; ZHANG, J.; LI, F.; SONG, H. Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption over Cu–Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite. *Fuel processing technology*, v. 116, p. 52-62, 2013.

STAROKON, E. V.; PARFENOV, M. V.; PIRUTKO, L. V.; ABORNEV, S. I.; PANOV, G. I. Room-temperature oxidation of methane by α-oxygen and extraction of products from the FeZSM-5 surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 2155-2161, 2011.

STAROKON, E. V.; PARFENOV, M. V.; ARZUMANOV, S. S.; PIRUTKO, L. V.; STEPANOV, A. G.; PANOV, G. I. Oxidation of methane to methanol on the surface of FeZSM-5 zeolite. *Journal of catalysis*, v. 300, p. 47-54, 2013.

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

SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Methane-to-methanol: Activity descriptors in copper-exchanged zeolites for the rational design of materials. *ACS Catalysis*, v. 9, p. 6293-6304, 2019.

SUSHKEVICH, V. L.; ARTSIUSHEUSKI, M.; KLOSE, D.; JESCHKE, G.; VAN BOKHOVEN, J. A. Identification of kinetic and spectroscopic signatures of copper sites for direct oxidation of methane to methanol. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 60, p. 15944-15953, 2021.

TABOR, E.; LEMISHKA, M.; SOBALIK, Z.; MLEKODAJ, K.; ANDRIKOPOULOS, P. C.; DEDECEK, J.; SKLENAK, S. Low-temperature selective oxidation of methane over distant binuclear cationic centers in zeolites. *Communications Chemistry*, v. 2, p. 1-9, 2019.

TAMURA, M.; SHIMIZU, K.; SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 433–434, p. 135– 145, 2012.

TARACH, K. A.; JABŁOŃSKA, M.; PYRA, K.; LIEBAU, M.; REIPRICH, B.; GLÄSER, R.; GÓRA-MAREK, K. Effect of zeolite topology on NH3-SCR activity and stability of Cu-exchanged zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 284, 2021.

THOMAS, S. M.; DICOSIMO, R.; NAGARAJAN, V. Biocatalysis: Applications and potentials for the chemical industry. *TRENDS in Biotechnology*, v. 20, p. 238-242, 2002.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, p. 1051– 1069, 2015.

TOMKINS, P.; MANSOURI, A.; BOZBAG, S. E.; KRUMEICH, F.; PARK, M. B.; ALAYON, E. M. C.; VAN BOKHOVEN, J. A. Isothermal cyclic conversion of methane into methanol over copper-exchanged zeolite at low temperature. *Angewandte Chemie*, v. 128, p. 5557-5561, 2016.

TORRE-ABREU, C.; RIBEIRO, M.; HENRIQUES, C.; DELAHAY, G. NO TPD and H2-TPR studies for characterisation of CuMOR catalysts The role of Si/Al ratio, copper content and cocation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 14, p. 261–272, 1997.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. In: HUBBARD, A. (Ed). *Encyclopedia of surface and colloid science*. Nova York: Marcel Dekker Inc, 2002. p. 1438-1446.

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

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

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

VILELLA, L.; STUDT, F. The stability of copper oxo species in zeolite frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2016, p. 1514-1520, 2016.

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

WECKHUYSEN, B. M. Zeolites shine bright. *Nature materials*, v. 15, p. 933-934, 2016.

WICHTERLOVA, B.; DĚDEČEK, J.; SOBALIK, Z.; VONDROVA, A.; KLIER, K. On the Cu site ZSM-5 active in decomposition of NO: Luminescence, FTIR study, and redox properties. *Journal of Catalysis*, v. 169, p. 194-202, 1997.

WOERTINK, J. S.; SMEETS P. J.; GROOTHAERT M. H.; VANCE, M. A.; SELS, B. F.; SCHOONHEYDT, R. A.; SOLOMON, E. I. A $[Cu_2O]^{2+}$ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. *Proc. Natl. Acad. Sci*., v. 106, p. 18908-18913, 2009.

WOOD, B. R.; REIMER, J. A.; BELL, A. T.; JANICKE, M. T.; OTT, K. C. Methanol formation on Fe/Al-MFI via the oxidation of methane by nitrous oxide. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 300-306, 2004.

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

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. *Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure*. 1 ed. Singapura: John Wiley & Sons, 2009.

YUE, Y.; GU, L.; ZHOU, Y.; LIU, H.; YUAN, P.; ZHU, H.; BAO, X. Template-free synthesis and catalytic applications of mi;croporous and hierarchical ZSM-5 zeolites from natural aluminosilicate minerals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, p. 10069-10077, 2017.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 65, p. 250-261, 2016.

ZENG, R.; LI, L.; SHIMIZU, T.; KIM, H. J. Direct conversion of methane to methanol over copper-exchanged zeolite under mild conditions. *Journal of Energy Engineering*, v. 146, p. 04020061, 2020.

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

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

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

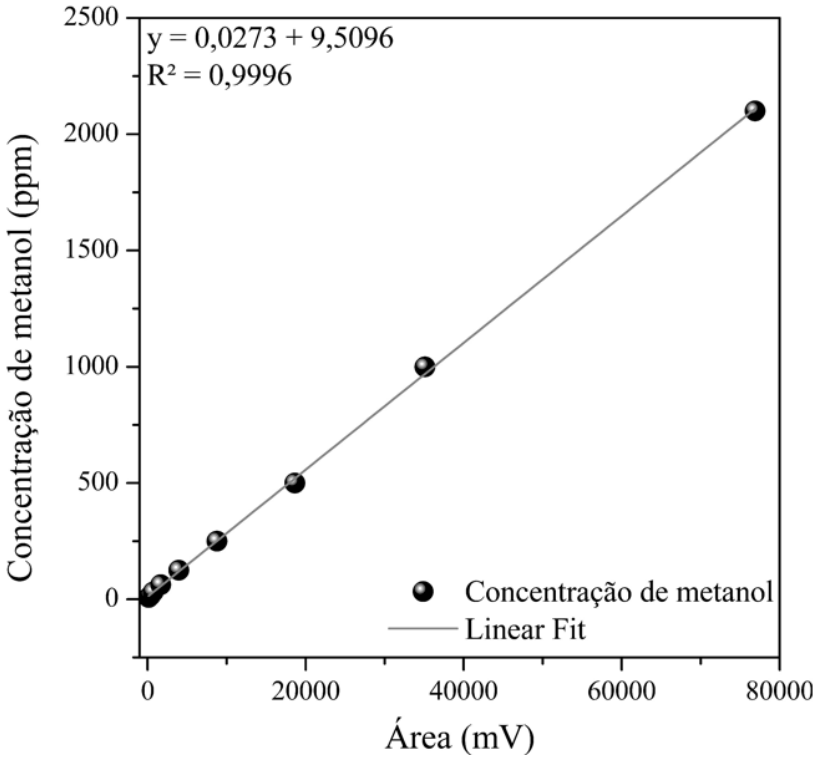
ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P. G. Effect of zeolite structure and acidity on the product selectivity and reaction mechanism forn-octane hydroisomerization and hydrocracking. *Journal of Catalysis*, v. 182, p. 400-416; 1999.

ZHAO, H.; CHOCKALINGAM, K.; CHEN, Z. Directed evolution of enzymes and pathways for industrial biocatalysis. *Current opinion in biotechnology*, v. *13*, p. 104-110, 2002.

ZHAO, Z. J.; KULKARNI, A.; VILELLA, L.; NØRSKOV, J. K.; STUDT, F. Theoretical insights into the selective oxidation of methane to methanol in copper-exchanged mordenite. *ACS Catalysis*, v. 6, p. 3760-3766, 2016.

APÊNDICE A

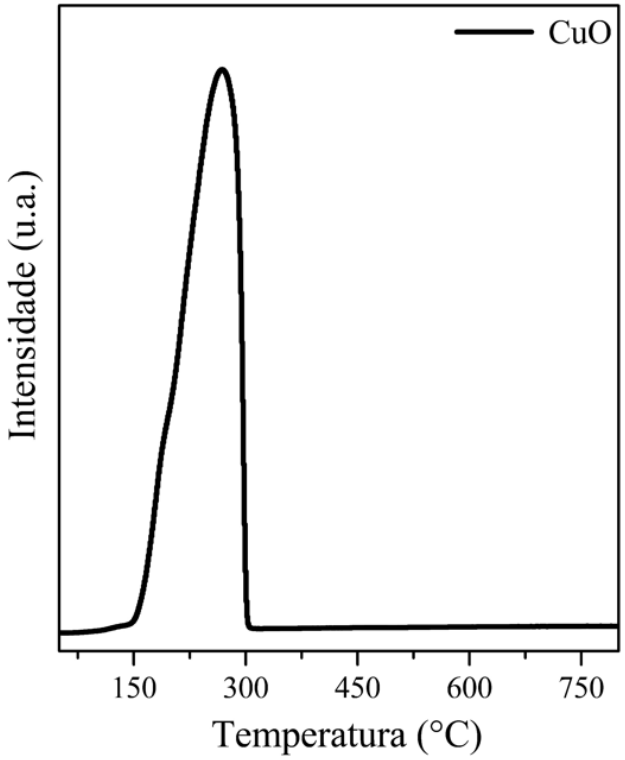
Figura A.1. Curva analítica para diferentes concentrações de metanol em ppm.



Fonte: Acervo Pessoal.

APÊNDICE B

Figura B.1. Perfil TPR-H_2 do óxido de cobre.



Fonte: Acervo Pessoal.

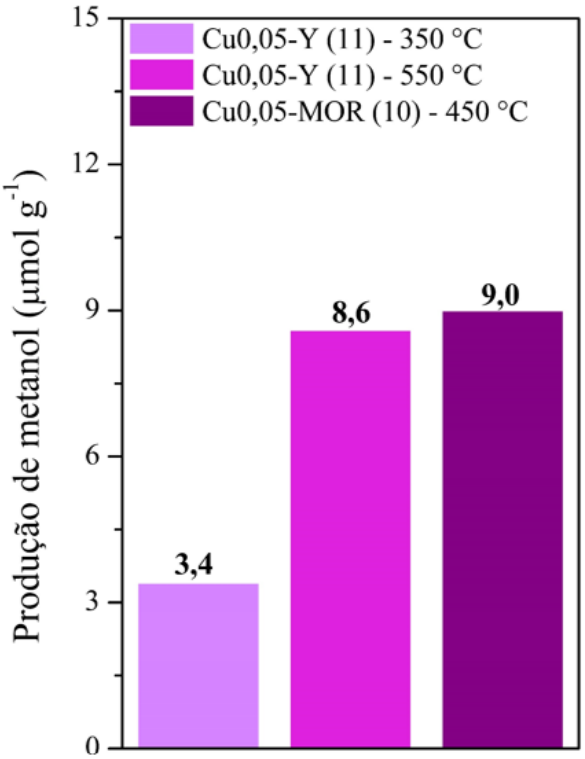
Tabela B.1. Consumo de hidrogênio do óxido de cobre.

Amostra	**Consumo de H_2 (mmol g^{-1})**
Óxido de cobre	11,345

Fonte: Acervo Pessoal.

APÊNDICE C

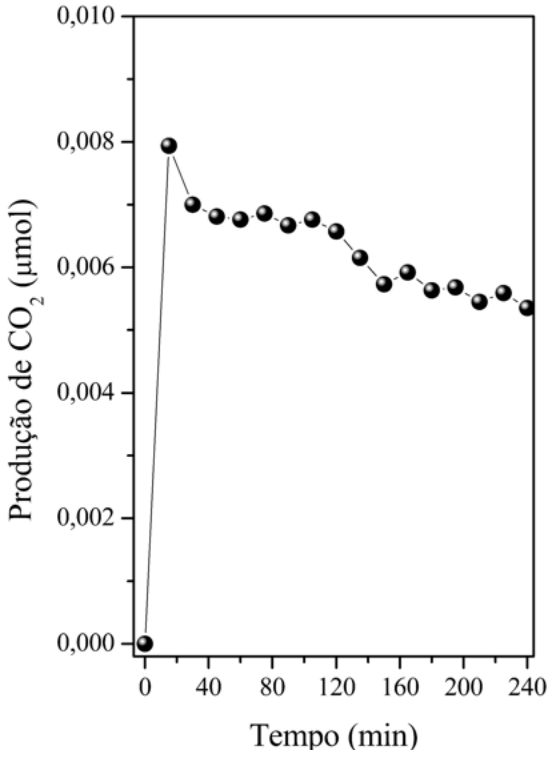
Figura C.1. Produção de metanol sob condições isotérmicas para as zeólitas: Cu0,05-Y (11) à temperatura de 350 °C e 550 °C; (b) Cu0,05-MOR (10) a 450 °C



Fonte: Acervo Pessoal.

APÊNDICE D

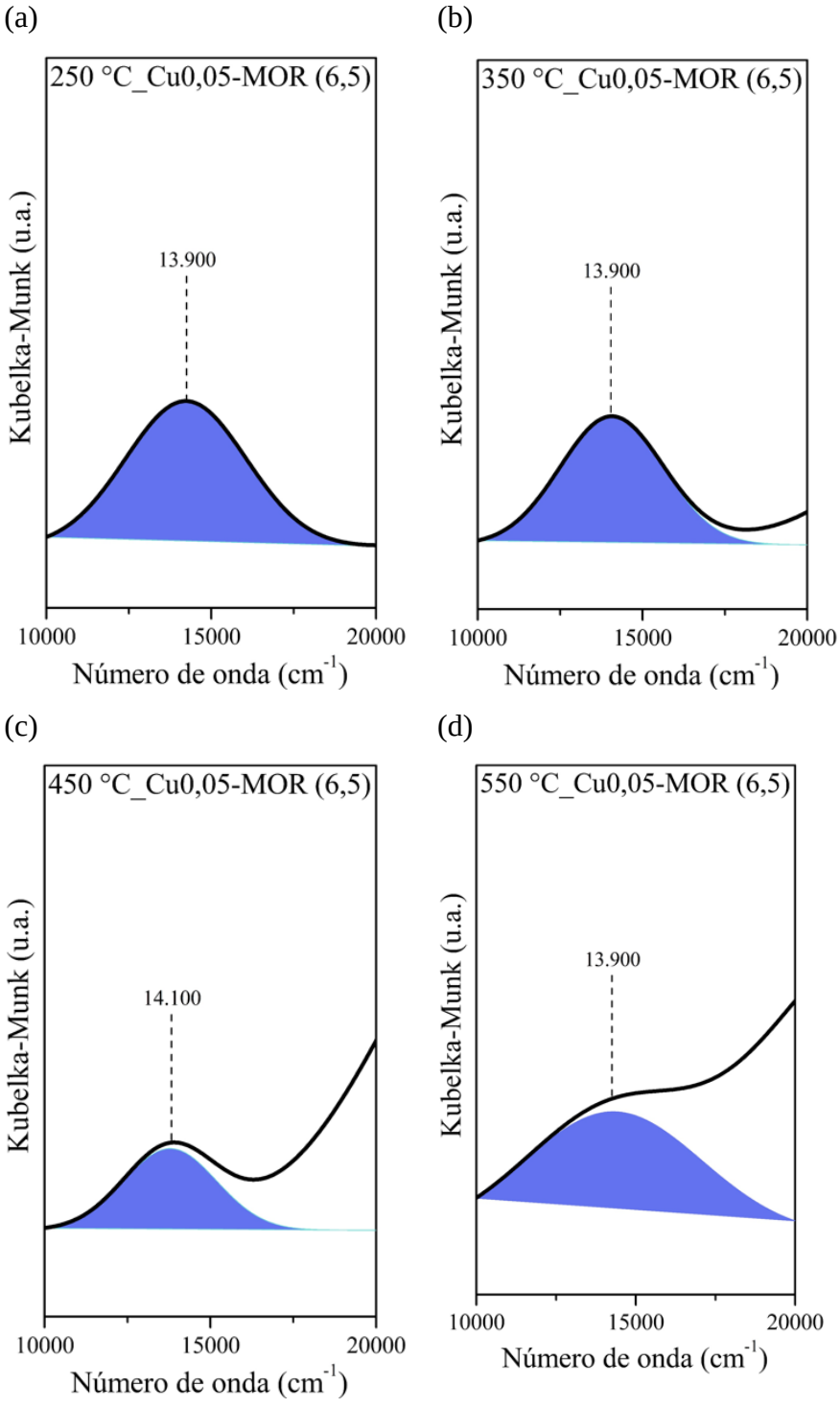
Figura D.1. Produção de CO_2 para a zeólita Cu0,05-Y (2,5) ao longo da etapa de reação com metano à temperatura de 550 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.

APÊNDICE E

Figura E.1. Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* da zeólita Cu0,05-MOR (6,5) no range de número de onda de 10000 a 20000 nm obtidos a partir da diferença entre os espectros coletados em 0 e 60 minutos na etapa de ativação à temperatura de: (a) 150 °C; (b) 250 °C; (c) 350 °C; (d) 450 °C; (e) 550 °C.



Fonte: Acervo Pessoal.