

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

EFEITO DE AGENTES DE ATIVAÇÃO NA GERAÇÃO DE ESPÉCIES ATIVAS EM Cu-MORDENITA PARA CONVERSÃO DE METANO EM METANOL

Eliane Soares da Silva, João Emanuel Cabral da Mata, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez.

Universidade Federal de São Carlos/ Departamento de Engenharia Química, Rod. Washington Luís, s/n - Monjolinho, São Carlos - SP, CEP 13565-905 – São Carlos-SP, Brasil, ellyanesoares@gmail.com, joaoemanuelcmata@gmail.com, urquieta@ufscar.br.

Resumo

O presente trabalho visa estudar a aplicação da zeólita mordenita trocada com oxo-cátions de cobre na conversão do metano em metanol e avaliar a natureza das espécies ativas formadas em função do uso de diferentes agentes ativantes. Os testes catalíticos foram realizados através das etapas: (i) ativação da zeólita cobre²⁺-mordenita sob fluxo de oxigênio e hélio, para formação dos oxo-cátions [Cu_xO_y]²⁺, (ii) reação com metano e (iii) extração *off-line* do metanol. As amostras foram caracterizadas por DRX, H₂-TPR, FRX e DRS UV-Vis *in situ*. As zeólitas [Cu_xO_y]²⁺-MOR apresentaram atividade na conversão do metano a metanol, de forma que na ativação com hélio a produção foi de 2,04x10⁻² mol_{CH₃OH}/kg_{cat.}. Os resultados de DRS UV-Vis *in situ* permitiram identificar bandas de oxo-cátions de cobre de natureza monomérica, dimérica, trimérica, hidróxido de cobre (CuOH⁺) ou espécies polinucleares de Cu²⁺, sendo que as espécies em bandas acima de 30.000 cm⁻¹ associadas à transferência de carga do ligante para o metal (O_w→ Cu²⁺), apresentaram após a reação, maior perda de intensidade da sua respectiva banda, evidenciando sua participação significativa como espécies ativas.

Palavras-chave: Oxo-cátions. Mordenita. Metano. Metanol. DRS UV-Vis *in situ*.

Área do Conhecimento: Engenharias - Engenharia Química.

Introdução

O metano é o principal componente do gás natural, sendo extraído e em sua maioria queimado durante a produção de petróleo para evitar emissão direta na atmosfera, a qual é aproximadamente 25 vezes mais prejudicial que a emissão do dióxido de carbono, contribuindo assim para o aumento do efeito estufa. O transporte e armazenamento inconvenientes do metano, bem como sua limitada utilização direta como combustível, tornam desejável o desenvolvimento de métodos eficientes para a conversão de metano em combustíveis líquidos transportáveis e armazenáveis, como o metanol (FANG *et al.*, 2022). Entretanto, a conversão direta do metano em metanol é muito desafiadora devido à alta força de ligação CH (435136 J/mol), o que torna os intermediários da reação e até o produto mais susceptíveis a oxidação que o próprio metano. Neste sentido, a conversão eficiente e controlável tem atraído pesquisas da comunidade acadêmica.

Nos processos de produção de metanol, normalmente o metano é primeiro reformado em gás de síntese, seguido por processos catalíticos convertendo o gás de síntese em metanol ou hidrocarbonetos através de processos Fischer-Tropsch. O processo de reforma do metano opera em altas temperaturas, aproximadamente 873–1073 K, consumindo muita energia. Dessa forma, a oxidação direta do metano a metanol sob condições brandas de temperatura e pressão, é uma rota economicamente atraente (GUAN *et al.*, 2022). Na natureza, as enzimas monooxigenase (MMO) realizam a conversão direta de metano a metanol à temperatura ambiente em sítios ativos de ferro e cobre-oxigênio. Porém, o microorganismo metanotrófico presente nessas enzimas, possui baixa energia e eficiência de carbono como também culturas com baixa produtividade (SILVA, 2016; ZHANG *et al.*, 2003). Inspirados nisso, pesquisadores tentaram reproduzir a atividade da MMO, criando de forma sintética catalisadores de ferro e cobre ativados por oxigênio, formando espécies de oxo-cátions em zeólitas para oxidação direta do metano a metanol. Dessa forma, espécies ativas de metais trocadas em zeólitas como Cu-ZSM-5 (FANG *et al.*, 2022; VANELDEREN *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2022), Cu-CHA (ZHOU *et al.*, 2022; DINH *et al.*, 2019), Cu-MOR (VANEDELREN *et al.*, 2015; ZHOU *et*

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

al., 2022; GUAN *et al.*, 2022; PAPPAS *et al.*, 2021; ÁLVAREZ *et al.*, 2020), entre outras (WOERTINK *et al.*, 2009), são catalisadores capazes de ativar seletivamente as ligações C-H no metano.

Assim, as zeólitas, são materiais microporosos que podem estabilizar os sítios de Fe/O e Cu/O excepcionalmente ativos que oxidam seletivamente o metano a metanol. Zeólitas Cu_xO_y-Mordenita e Cu_xO_y-ZSM-5, são alguns desses sistemas catalíticos que podem oxidar o metano a metanol em baixa temperatura (<200 °C). São diversos fatores que podem influenciar na formação das espécies ativas responsáveis pela afinidade com metano, como: agente ativante, tipo de zeólita, razão Si/Al, fração de Cu trocado, método de troca iônica, condições reacionais, entre outros. A partir disso, o metanol produzido permanece quimicamente adsorvido no catalisador na forma de grupos metóxi, podendo ser removido com solventes apropriados ou por tratamento a vapor (VANELDEREN *et al.*, 2015).

Neste sentido, o objetivo do presente trabalho é avaliar a influência dos agentes ativantes He e O₂ na geração de espécies ativas na zeólita mordenita trocada com cobre e identificar a natureza dos oxocátions [Cu_xO_y]²⁺ pela caracterização de Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultra Violeta-Visível *in situ* (DRS UV-Vis).

Metodologia

Para o preparo do catalisador, realizou-se a troca iônica na proporção de 0,001 kg de zeólita NH₄-MOR (Si/Al = 10) para 5x10⁻⁵ m³ de uma solução 0,05 mol L⁻¹ de acetato de cobre (Sigma-Aldrich, 99%). A troca iônica foi realizada sob três condições, sendo elas: troca direta da zeólita NH₄MOR com acetato de cobre II à temperatura ambiente (amostra: Cu0.05-NH₄MOR(10)-Tamb); troca direta da zeólita NH₄MOR com acetato de cobre II a 333,15K (amostra: Cu0.05-NH₄MOR(10)-333k) e zeólita na forma protônica HMOR (amostra: Cu0.05-HMOR(10)-Tamb), obtida através da calcinação da zeólita amoniacal a 823,15 K, durante 18x10³ s (rampa de aquecimento de 283 K/min). As trocas iônicas ocorreram sob agitação magnética durante 86400 s, sendo posteriormente filtradas a vácuo e lavadas com água desionizada para remoção do excesso de acetato e secas a 383k. Por fim, todas as amostras foram calcinadas em atmosfera estática de ar a 823,15 K por 18x10³ s.

Antes dos ensaios reacionais as amostras foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX) num Difractômetro Rigaku MiniFlex com tubo de cobre e filtro de níquel, operando sob radiação CuKα (λ = 0,1542 nm). As amostras foram tratadas previamente sob fluxo de ar sintético (6x10⁻⁵ m³ min⁻¹) à uma temperatura de 823,15 K por 60 s, velocidade no goniômetro de 10°/min, variação do ângulo na faixa de 5 a 80° (2θ) e passo de 0,02°. Realizou-se a Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (H₂-TPR) no equipamento Micromeritics modelo AutoChem II 2920, o qual possui um detector de condutividade térmica (TCD). Uma massa de amostra de 0,05 mg foi inserida em um reator de quartzo do tipo "U" e aquecida até 550 °C durante 60 s com rampa de aquecimento de 283 K/min e vazão de ar sintético (3x10⁻⁵ m³ min⁻¹). Em seguida, a amostra foi resfriada com He (3x10⁻⁵ m³ min⁻¹) até alcançar a temperatura de 50 °C. A última etapa dessa análise foi aquecer a amostra até a temperatura de 950°C com rampa de aquecimento de 283 K/min sob um fluxo de 2x10⁻⁵ m³ min⁻¹ de uma mistura contendo 10% H₂/N₂ (V/V).

Os testes catalíticos foram realizados de acordo com as seguintes etapas: (i) ativação do catalisador; (ii) reação de oxidação do metano; e (iii) extração *offline* do metanol. A ativação do catalisador, foi realizada à temperatura de 723,15 K, com rampa de aquecimento de 283 K/min e fluxo do agente ativante (6x10⁻⁵ m³ min⁻¹) durante 60 s. Uma massa de 3x10⁻⁴ kg do catalisador Cu-MOR (Si/Al = 10) foi adicionada em micro-reator tubular de leito fixo à pressão de 101325 Pa para ativação com diferentes agentes ativantes: He e O₂ para gerar as espécies ativas (oxo-cátions). Entre as etapas de ativação e reação realiza-se a limpeza da linha com hélio a um fluxo de 3x10⁻⁵ m³ min⁻¹ até que se atinja a temperatura de reação em 473 K, em seguida a linha é alimentada com metano puro durante 14.400 s. Ao término da reação de oxidação do metano, é feita a extração do metanol em um *vial* com 2x10⁻⁶ m³ de água desionizada, por um período de 28.800 s. Posteriormente, a solução contendo o metanol extraído foi analisada no cromatógrafo a gás, modelo Clarus Perkin Elmer 680, o qual é equipado com uma coluna capilar Elite-Q PLOT (30 m x 0,53 mm x 20 μm) e detector de condutividade térmica (TCD).

Após a avaliação catalítica, a natureza das espécies ativas foram identificadas por Espectrofotometria de Reflectância Difusa na Região do Ultra Violeta-Visível (DRS UV-Vis) *in situ*, no equipamento *Evolution 300 UV-Vis Spectrophotometer* da *Thermo Scientific* com acessórios *Harrick-*

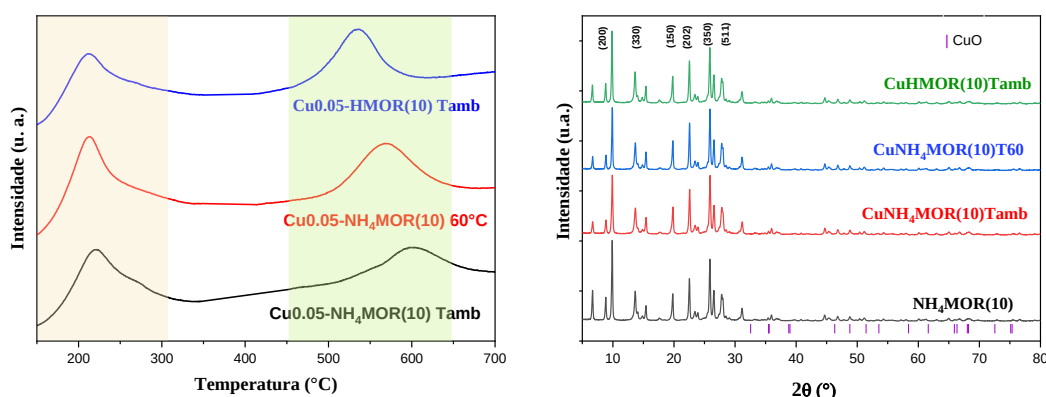
A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Praying Mantis e câmara de reação de alta temperatura (HVC-DRP-5). Nessa caracterização, a massa utilizada de zeólita foi de aproximadamente 0,03 g e as coletas dos espectros ocorreram antes, durante e após ativação da Cu-MOR (723 K, $6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$) com os agentes de ativação hélio e oxigênio e durante a etapa reacional com metano (473 K, $3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, 101325 Pa). A coleta dos espectros foi realizada nas seguintes condições operacionais: velocidade de escaneamento de 600 nm min^{-1} e faixa de varredura entre 190 e 1,100 nm. O BaSO_4 foi usado como espectro de referência em temperatura ambiente sob fluxo de argônio com vazão de 60 mL min^{-1} .

Resultados

Para avaliar a redutibilidade das espécies de Cu^{2+} na zeólita mordenita trocada com cobre (Cu-MOR), realizou-se a análise de Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (H_2 -TPR) conforme Figura 1 (a) e, a fim de verificar a estabilidade da estrutura da zeólita após troca iônica, realizou-se a Difratometria de Raios X em Figura 1 (b).

Figura 1 - Perfis de H_2 -TPR (a) difratogramas de raios X (b), das amostras Cu0.05- $\text{NH}_4\text{MOR}(10)$ Tamb, Cu0.05- $\text{NH}_4\text{MOR}(10)$ 60°C e Cu0.05-HMOR(10) Tamb obtidas via troca iônica (ativação com ar sintético).



Fonte: o autor.

A Tabela 1 apresenta o consumo de hidrogênio a partir da integração dos picos da Figura (1) e o teor de cobre obtido a partir da análise química de Fluorescência de Raios X (FRX).

Tabela 1 - Consumo de Hidrogênio por H_2 -TPR e teor de cobre pela análise química de FRX.

Amostras	Consumo de $\text{H}_2(\text{mol kg}^{-1})$			Cu % (m/m)
	1º Pico	2º Pico	Total	
CuNH ₄ MOR (10)-60°C	0,24612	0,23264	0,00047876	3,02
CuHMOR (10) Tamb	0,21299	0,19841	0,0004114	2,71
CuNH ₄ MOR (10) Tamb	0,1833	0,18373	0,00036703	2,24

Fonte: o autor.

Das análises de H_2 -TPR e DRX, foi possível verificar que o cobre está compensando carga na zeólita e que sua estrutura após uma série de procedimentos não foi alterada, a amostra Cu-MOR com maior carga de cobre determinada por FRX (3,02%), amostra CuNH₄MOR(10)-333k, foi submetida à reação de oxidação direta do metano a metanol, utilizando o agente de ativação hélio, de acordo com os parâmetros descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Produção de metanol sobre zeólias Cu-MOR ativada com Hélio.

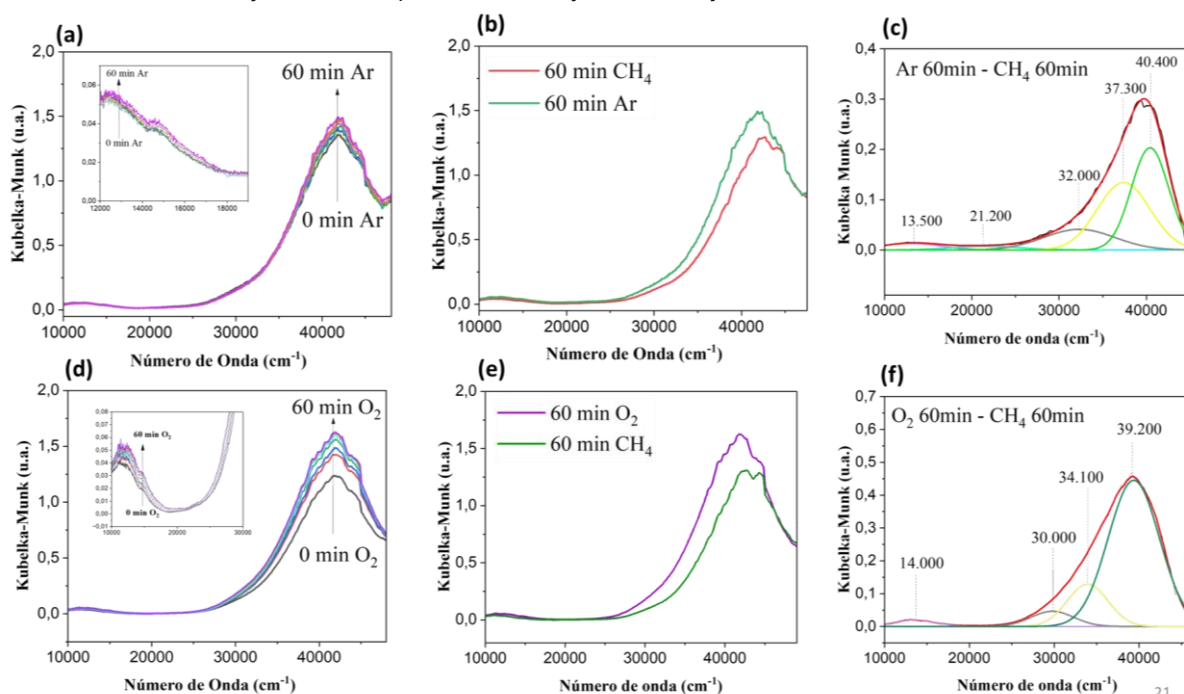
Amostra	% Cu (m/m)	Ativação	massa _{cat.} (kg)	Reação	Produção ($\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{kg}_{\text{cat.}}$)
CuNH ₄ MOR(10)-333k	3,02	He, 723 K, 60s, $6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$	3×10^{-4}	CH_4 puro, 14400s, 473 K	$2,04 \times 10^{-2}$

Fonte: o autor.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

A partir dos testes catalíticos, foi possível observar que a amostra $\text{CuNH}_4\text{MOR}(10)\text{-}333\text{k}$ apresentou atividade na produção de metanol, indicando que mesmo sob condições de ativação com gás inerte ocorreu a formação dos oxo-cátions de cobre, os quais tiveram sua natureza investigada a pela análise de DRS UV-Vis *in situ*, conforme Figura 2.

Figura 2 - Espectros de DRS-UV-Vis *in situ* para a amostra $\text{CuNH}_4\text{MOR}(10)\text{-}333\text{k}$. Ativação com argônio: (a) ativação durante 60 min, (b) comparação dos espectros da ativação com Ar e reação com CH_4 a 60 min e em (c) diferença entre os espectros de ativação com Ar e reação com CH_4 ambos a 60 min. Ativação com O_2 : (d) ativação durante 60 min, (e) comparação dos espectros da ativação com O_2 e reação com CH_4 a 60 min e em (f) diferença entre os espectros de ativação O_2 e reação com CH_4 ambos a 60 min.



Fonte: o autor.

Discussão

Para avaliar a redutibilidade das espécies de Cu^{2+} na Cu-MOR, realizou-se H_2 -TPR, conforme resultados apresentados na Figura 1(a). A análise permite verificar a redução das espécies pelo hidrogênio em distintas temperaturas, de acordo com a estrutura e acessibilidade aos sítios de troca da zeólita (LE *et al.*, 2017). Para temperaturas até aproximadamente 593K ocorreu a redução de Cu^{2+} para Cu^+ por H_2 . Posteriormente, em temperaturas mais elevadas na faixa de 723 K a 923 K, ocorre a redução de Cu^+ para Cu^0 (SAINZ-VIDAL *et al.*, 2014; YOUSEFZADEH *et al.*, 2023). A presença de dois picos de redução semelhantes nas amostras, indica que o cobre está atuando como compensador de carga na zeólita, pois de acordo com a Tabela 1, o consumo de hidrogênio para ambos os picos é equivalente, indicando que em sua maioria o cobre está trocado, e que não houve formação de óxido de cobre, pois, caso haja presença de CuO , o cobre se reduz a Cu^0 em uma única etapa em temperatura próxima a 583 K (PASSINI *et al.*, 2022).

Espécies de cobre catiônicas localizadas em diferentes posições na zeólita, possuem diferentes redutibilidades e a energia de ativação para redução, muda em função do tamanho do poro, da coordenação do cobre compensando carga e à sua posição na estrutura. Assim, espécies CuO na superfície e sítios de cobre catiônicos compensando carga, estão mais sujeitos à redução do que os cátions de cobre trocados em posições de difícil acesso (SAINZ-VIDAL *et al.*, 2014). Neste sentido, encontrar uma tendência de consumo de hidrogênio semelhante à tendência de produção de metanol, pode ser uma ferramenta para se avaliar as possíveis regiões ativas e inativas do catalisador Cu-MOR (YOUSEFZADEH *et al.*, 2023).

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Os difratogramas de raios X das zeólitas Cu-MOR apresentados na Figura 1 (b), exibiram picos referentes a estrutura da mordenita, pois as estruturas cristalinas dessas zeólitas não foram alteradas após a troca iônica, sendo os principais picos de difração da zeólita NH₄MOR(10) observados em $2\theta = 6,82, 9,58, 13,80, 19,54, 22,68, 25,96, 26,54, 27,78$ e $27,87^\circ$ (IZA, 2023).

Além disso, não foram observados picos em $2\theta = 35,29, 36,30, 38,49, 38,72, 46,32, 48,80, 51,45$ e $58,41^\circ$, os quais correspondem à fase CuO, evidenciando a ausência em níveis detectáveis por DRX dessa fase depositada na zeólita após os diversos tratamentos aplicados. Ou seja, tanto a análise de H₂-TPR e DRX não indicaram a presença de CuO nas amostras após troca iônica com cobre e indicando a estabilidade desse material. No entanto, a presença de pequenas quantidades de CuO altamente disperso possuindo pequeno tamanho do cristalito (ASBRINK; NORRBY, 1970; YOUSEFZADEH *et al.*, 2023), poderá ser verificada pela aplicação de refinamento de Rietveld aos dados de DRX.

De acordo com a Tabela 2, a zeólita CuNH₄MOR(10)-333k apresentou produção de metanol de $2,04 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{kg}_{\text{cat.}}$, assim a natureza das espécies de oxo-cátions de cobre sobre a zeólita mordenita foi identificada pela análise DRS UV-Vis *in situ*. Como essas espécies ativas são responsáveis pela conversão do metano a metanol, foram coletados os espectros de formação durante ativação com Ar e O₂ e de consumo na reação com CH₄, conforme a Figura 2. As regiões entre 12.000 e 20.000 cm⁻¹ são correspondentes as transições d-d e a região acima de 20.000 cm⁻¹ correspondem a transições de transferência de carga do ligante para o metal (LMTC). Nessa região de mais alta energia 20.000-30.000 cm⁻¹, ocorre transferência de carga do oxigênio extraestrutural para o cobre (O_{ef} → Cu²⁺) e acima de 30.000 cm⁻¹ transferência de carga do oxigênio estrutural, ou seja, oxigênio da zeólita, para o cobre (O_w → Cu²⁺) (BREZICKI *et al.*, 2021; KIM *et al.*, 2017). Os resultados de DRS UV-Vis *in situ* permitiram identificar oxo-cátions de cobre nas zeólitas ativadas com o argônio e com o oxigênio (Figura 2 (c) e (d)), sendo essas regiões em aproximadamente 14.000, cm⁻¹, 30.000 - 32.000 cm⁻¹, 34.000 cm⁻¹ e 37.500 - 40.000 cm⁻¹, correspondentes as espécies de transição eletrônica d-d Cu(II), espécies trimeros [Cu₃(μ-O)₃]²⁺, espécies CuO e espécies de íon hidróxido de cobre (CuOH⁺), respectivamente (BREZICKI *et al.*, 2021; KIM *et al.*, 2017; LE *et al.*, 2017; PASSINI *et al.*, 2022; WHARSIMHAN *et al.*, 2015). Uma maior diferença de absorção UV-Vis ocorreu com a banda de absorção LMTC em 40.000 cm⁻¹, ou seja, essa região apresentou maior perda da intensidade de suas bandas associadas, indicando participação significativa como espécie ativa. Vale destacar que o trímero identificado em ~32.000 cm⁻¹ corresponde a região de transferência de carga do oxigênio estrutural para o cobre, o que pode indicar que em condições de ativação com agente inerte o oxigênio da estrutura zeolítica pode formar os oxo-cátions de cobre.

Conclusão

A zeólita CuNH₄MOR(10)-60°C apresentou maior consumo de hidrogênio e, portanto, maior teor de cobre trocado (3,02%). Esta amostra foi empregada na reação de metano a metanol, a qual demonstrou atividade catalítica com agente de ativação inerte. Pela análise DRS UV-Vis *in situ*, foi possível observar a formação e consumo das espécies na ativação com argônio e oxigênio e na reação com metano, respectivamente. Foram identificadas espécies com diferente natureza, como trimeros e íon hidróxido de cobre, onde a região correspondente a transições LMCT apresentou maior perda de intensidade de suas bandas de absorção associadas.

Referências

ÁLVAREZ, Mauro *et al.* Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions. **Molecular Catalysis**, v. 487, p. 110886, maio 2020.

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.

DINH, Kimberly T. *et al.* Continuous Partial Oxidation of Methane to Methanol Catalyzed by Diffusion-Paired Copper Dimers in Copper-Exchanged Zeolites. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 141, n. 29, p. 11641-11650, 21 jun. 2019.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

FANG, Zhihao; HUANG, Mengyuan; LIU, Bing; JIANG, Feng; XU, Yuebing; LIU, Xiaohao. Identifying the crucial role of water and chloride for efficient mild oxidation of methane to methanol over a $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ -ZSM-5 catalyst. **Journal Of Catalysis**, v. 405, p. 1-14, jan. 2022.

GUAN, XI'An; XU, Zhanwei; DU, Hong; LIU, Xiumei; YAN, Peifang; GUO, Xinwen; ZHANG, Z. Conrad. Increase the number of active sites in Cu-MOR through NO/NH_3 pretreatment for catalytic oxidation of methane to methanol. **Catalysis Communications**, v. 163, p. 106411, mar. 2022.

IZA – International Zeolite Association. Structure Databases. Disponível em: <www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 02 de Março de 2022.

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

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.

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.

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

PAPPAS, Dimitrios K. *et al.* Influence of Cu-speciation in mordenite on direct methane to methanol conversion: multi-technique characterization and comparison with NH_3 selective catalytic reduction of nox. **Catalysis Today**, v. 369, p. 105-111, jun. 2021.

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.

SUSHKEVICH, V. L.; PALAGIN, D.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A.; BOKHOVEN, J. A. Van. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. **Science**, v. 356, n. 6337, p. 523–527, 2017.

VANELDEREN, Pieter *et al.* Spectroscopic Definition of the Copper Active Sites in Mordenite: selective methane oxidation. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 137, n. 19, p. 6383-6392, 7 may 2015.

WOERTINK, Julia S. *et al.* Conversion of methane to methanol with copper and chabasite CHA conversion of methane to methanol with copper and chabasite CHA. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, v. 106, n. 45, p. 18908-18913, 10 nov. 2009

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.

ZHOU, Caixia *et al.* Temperature-dependant active sites for methane continuous conversion to methanol over Cu-zeolite catalysts using water as the oxidant. **Fuel**, v. 329, p. 125483, dez. 2022.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e FAPESP (Processo 2018/01258-5). Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e ao Centro de Pesquisas de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFScar).