

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

**REAÇÃO DE AROMATIZAÇÃO DO METANO EM
CATALISADORES DE Fe-M/ZSM-5 (M = Ca, Mg, La,
Cu, Co, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo)**

TESE DE DOUTORADO

FELIPE GIRONDI DENARDIN

**PORTO ALEGRE, RS
2020**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

**REAÇÃO DE AROMATIZAÇÃO DO METANO EM
CATALISADORES DE Fe-M/ZSM-5 (M = Ca, Mg, La,
Cu, Co, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo)**

FELIPE GIRONDI DENARDIN

Tese de Doutorado apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Prof. Dr. André Rodrigues Muniz

**PORTO ALEGRE, RS
2020**

Denardin, Felipe G.

REAÇÃO DE AROMATIZAÇÃO DO METANO EM CATALISADORES DE Fe-M/ZSM-5 (M = Ca, Mg, La, Cu, Co, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo) / Felipe Girondi Denardin. -- 2020.

153 f.

Orientadores: Oscar William Perez Lopez, André Rodrigues Muniz

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

Aromatização do metano, Fe/ZSM-5, bimetálico, DFT I. Perez-Lopez, Oscar W., orient. Aromatização do metano, Fe/ZSM-5, bimetálico, DFT I. Muniz, André R., orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *REAÇÃO DE AROMATIZAÇÃO DO METANO EM CATALISADORES DE Fe-M/ZSM-5 (M = Ca, Mg, La, Cu, Co, Ni, Zn, Zr, Nb, Mo)*, elaborada por Felipe Girondi Denardin como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. , Dr. Fabiano Bernardi - IF/UFRGS

Prof. , Dr. Paolo Roberto Livotto - IQ/UFRGS

Prof. , Dra. Juliana da Silveira Espindola - FURG

Agradecimentos

À minha família e amigos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro. Ao Laboratório Nacional de Computação Científica (SDumont supercomputer, LNCC/MCTI, Brasil) e ao Centro Nacional de Supercomputação (CE-SUP/UFRGS) pelos recursos computacionais e também ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM/PUCRS) pelas análises TEM.

Resumo

A reação de aromatização não-oxidativa do metano a benzeno foi estudada em catalisadores de ferro suportados em ZSM-5. Essa reação apresenta dificuldades tanto na conversão de metano quanto na estabilidade do catalisador para deposição de coque. Primeiramente foi realizada uma etapa exploratória, onde catalisadores bimetálicos foram avaliados para encontrar combinações que pudessem promover a atividade do ferro. Foram sintetizados catalisadores Fe-M/ZSM-5 testando-se metais de três grupos. Um grupo de metais alcalinos (Ca, Mg e La), um grupo de metais de transição do 4º período (Ca, Ni, Co e Zn) e um grupo de metais de transição do 5º período (Zr, Nb e Mo). Para essas amostras foram realizadas as caracterizações de XRD, BET, TPR e TPD. O catalisador após as reações foi caracterizado por XRD e TPO. Caracterizações complementares de microscopia SEM e TEM e espectroscopia FT-IR também foram utilizadas em alguns casos. Todas as amostras foram também testadas nas condições da reação de aromatização por 360 min para se avaliar o rendimento e estabilidade dos catalisadores. Foram observadas características interessantes para os catalisadores de Fe-Zr/ZSM-5 e Fe-Cu/ZSM-5, onde uma menor deposição de coque e uma elevada produção de benzeno com menor período de ativação foram observados, respectivamente. Para elucidar como esses metais co-impregnados estariam interagindo uma segunda etapa focando nesses catalisadores de Zr e Cu foi realizada. Nessa etapa foram sintetizadas amostras variando-se as razões de M/Fe (M = Zr ou Cu) e foram realizadas as caracterizações de XRD, TPR, TPD, BET, Raman e TEM. Para melhor avaliar os efeitos da introdução de um segundo metal, foram conduzidos cálculos de estrutura eletrônica usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Foi observado que o cátion $[\text{Fe}(\mu\text{-O})_2\text{M}]^{2+}$ depositado no sítio γ da zeólita, com a substituição de dois Si da estrutura por Al, é um sistema estável apropriado para esse estudo. Estes cálculos foram utilizados para se avaliar as interações do sítio simulado com as moléculas sonda H_2 e NH_3 utilizada nos experimentos e calcular as respectivas variações de energia. Para o catalisador de Zr foram simuladas substituições de espécies carbonáceas no sítio simulado. Em ambos os casos os resultados computacionais foram comparados com resultados experimentais, mais especificamente dos testes de TPD- NH_3 , TPR- H_2 e TPO. Os resultados dessa segunda etapa mostraram que o cobre interage com o ferro causando uma deficiência eletrônica no Fe. Dessa forma é possível ajustar as propriedades ácidas e de redução de catalisadores Cu-Fe/ZSM-5 pelo controle da razão de Cu/Fe na amostra. Para os catalisadores de Fe-Zr/ZSM-5 os resultados computacionais e experimentais mostraram que não há uma forte interação entre Fe e Zr e ambos se depositam separadamente na superfície do catalisador. Os efeitos positivos observados pela presença de Zr são devidos à inibição da acidez de Brøsted e a promoção

da interação entre H_2 e os depósitos de coque, que faz o carbono depositado no catalisador sair na forma de C_2 .

Palavras-chave: Aromatização do metano, Fe/ZSM-5, bimetálico, DFT

Abstract

The non-oxidative methane aromatization reaction to benzene was studied using iron supported on ZSM-5. This reaction presents difficulties both in methane conversion and catalyst stability to coke deposition. First, an exploratory section was carried out where bimetallic catalysts were tested in order to look for combinations that could promote iron activity. Fe-M/ZSM-5 catalysts were synthesized in order to test three groups of metals. A group of alkali metals (Ca, Mg and La), a group of transition metals from the 4th period (Ca, Ni, Co and Zn) and a group of transition metals from the 5th period (Zr, Nb and Mo). For these samples, the XRD, BET, TPR and TPD techniques were used for characterization. The spent catalyst after the reactions was characterized by XRD and TPO. Characterizations of SEM and TEM and FT-IR have also been used complementarily. All samples were tested under the conditions of the aromatization reaction for 360 min to evaluate the yield and stability of the catalysts. Interesting characteristics were observed for the Fe-Zr/ZSM-5 and Fe-Cu/ZSM-5 catalysts, where a lower coke deposition and a high benzene production with low activation period were observed, respectively. To elucidate how these co-impregnated metals would be interacting, a second step focusing on these Zr and Cu catalysts was carried out. In this section, samples with different M/Fe ratios (M = Zr or Cu) were synthesized and XRD, TPR, TPD, BET, Raman and TEM techniques were used. To better assess the effects of the introduction of a second metal, a periodic system was implemented in DFT using the Quantum ESPRESSO software. It was observed that the cation $[\text{Fe}(\mu\text{-O})_2\text{M}]^{2+}$ deposited at the zeolite γ site, with the replacement of two Si of the structure by Al, is a stable system suitable for this study. The simulations were used to evaluate the interactions of the simulated site with the probe molecules H_2 and NH_3 used in the experiments and to calculate the respective energy variations. For the Zr catalyst, substitutions of carbonaceous species were simulated at the computational site. In both cases, the computational DFT results were compared with experimental results, more specifically with the TPD- NH_3 , TPR- H_2 and TPO. The results of this second stage showed that copper interacts with iron and causes an electronic deficiency in Fe. In this way it is possible to adjust the acid and reduction properties of Cu-Fe/ZSM-5 catalysts by controlling the Cu/Fe ratio in the sample. For the Fe-Zr/ZSM-5 catalysts the computational and experimental results showed that there is not a strong interaction between Fe and Zr and both are deposited separately on the surface of the catalyst. The positive effects observed by the presence of Zr are due to the inhibition of Brønsted acidity and the promotion of the interaction between H_2 and

the coke deposits, which makes the carbon deposited in the catalyst leave in C₂ form.

Palavras-chave: Methane Dehydroaromatization, Fe/ZSM-5, bimetallic, DFT

Sumário

Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Símbolos	xxiii
1 Introdução	1
1.1 Contexto da pesquisa	1
1.2 Objetivos	6
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Rotas reacionais do metano	7
2.2 Catalisadores da reação de aromatização	9
2.2.1 Zeólitas	9
2.2.2 Metais ativos para aromatização	11
2.2.3 Catalisadores a base de Fe em ZSM-5	14
2.2.4 Ativação dos catalisadores e sítios ativos	17
2.2.5 Desativação dos catalisadores	18
2.3 Cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	20
2.4 Aplicação de DFT em catálise	29
2.4.1 Exemplos de uso de DFT com Fe/ZSM-5	30
2.4.2 Sítios de interesse para aromatização	35
3 Materiais e Métodos	41
3.1 Síntese dos catalisadores	41
3.2 Caracterização dos catalisadores	42
3.2.1 Difração de raios X (XRD)	42
3.2.2 Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH ₃)	42
3.2.3 Redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR-H ₂)	44
3.2.4 Análise de adsorção de nitrogênio (BET)	44
3.2.5 Análise de temperatura de oxidação programada (TPO)	45
3.2.6 Análise de espectroscopia Raman	45
3.2.7 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	45
3.2.8 Análise de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)	46
3.2.9 Análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	46

3.3	Testes de atividade	46
3.4	Metodologia computacional	48
4	Ajuste de propriedades de acidez e redutibilidade em catalisadores Fe/ZSM-5 para MDA	55
4.1	Introdução	55
4.2	Materiais e métodos	56
4.3	Resultados	56
4.3.1	Termodinâmica da reação	56
4.3.2	Caracterizações	60
4.3.3	Atividade catalítica	65
4.3.4	Caracterizações após a reação	70
4.4	Conclusões	73
5	Aromatização do metano em catalisadores Fe/ZSM-5 impregnados com Zr, Nb e Mo	75
5.1	Introdução	75
5.2	Materiais e métodos	76
5.3	Resultados	76
5.3.1	Caracterizações	76
5.3.2	Atividade catalítica	84
5.3.3	Caracterizações após a reação	87
5.4	Discussão	89
5.5	Conclusões	91
6	Avaliação experimental e por DFT das propriedades de acidez e redução de catalisadores de Fe-Cu/ZSM-5	93
6.1	Introdução	93
6.2	Materiais e métodos	94
6.3	Resultados	94
6.3.1	Caracterizações morfológicas (XRD, BET, TEM)	94
6.3.2	Caracterizações químicas (TPD-NH ₃ , TPR-H ₂ e Raman)	97
6.3.3	Análise computacional por DFT	106
6.4	Discussão	111
6.5	Conclusões	114
7	Natureza das interações entre ferro e zircônio para a reação MDA	115
7.1	Introdução	115
7.2	Materiais e métodos	115
7.3	Resultados	116
7.3.1	Caracterizações morfológicas (XRD, BET e TEM)	116
7.3.2	Caracterizações químicas (TPD-NH ₃ , TPR-H ₂ e Raman)	119
7.3.3	Análise computacional por DFT	122
7.3.3.1	Centro de bandas-d	126
7.3.3.2	Estabilidade do carbono	128
7.4	Discussão	130
7.5	Conclusões	132

8	Conclusões gerais e trabalhos futuros	135
	Referências Bibliográficas	137
A	Procedimentos dos cálculos DFT	155
A.1	Quantum ESPRESSO	155
A.2	Jmol	165
A.3	Carga de Bader	166

Lista de Figuras

Figura 1.1	Disponibilidade dos recursos de metano. Fonte: Adaptado de Bilgen e Sarikaya (2016)	2
Figura 2.1	Estruturas da ZSM-5 vista normal à [010] (a) formada pelas ligações entre Si e (b) superfície dos canais internos da ZSM-5 (parte interna do canal em azul claro e parte externa em azul escuro). Fonte: Adaptado de Baerlocher e McCuskes ().	10
Figura 2.2	Interações entre o carbetto de ferro e o metano para formação de carbeno. Interações entre o carbetto e o carbeno na superfície (A) e a estabilização do carbeno com a ligação pi deslocada (B) (TAN, 2016).	16
Figura 2.3	Conversão catalítica de metano a 750 oC em Fe/MCM-22, incluindo a taxa de desaparecimento de metano (símbolos cheios) e de formação de aromáticos (símbolos vazios) para catalisadores de ferro com 2 wt.% (◆,◇), 4wt.% (▲,△), e 6 wt.% (■,□) em teor de massa (TAN, 2016).	18
Figura 2.4	Desativação de um catalisador de Mo/ZSM-5 durante a reação de aromatização não-oxidativa. (a) ZSM-5, (b) Mo/ZSM-5, (c) Mo/ZSM-5 ativa, (d) Mo/ZSM-5 (2 h), (e) Mo/ZSM-5 (5 h) e (f) Mo/ZSM-5 (10 h) (TEMPELMAN; HENSEN, 2015).	20
Figura 2.5	Algoritmo simplificado para resolução das equações de Kohn-Sham no método DFT.	27
Figura 2.6	Mecanismo de reação da conversão de CH ₄ e CO ₂ para ácido acético em Cu-MFI (parte superior) e o caminho energético representando as etapas do mecanismo (parte inferior). Estão representados os átomos de O (vermelho), H (branco), Si (amarelo), Al (rosa) e Cu (laranja) (MONTEJO-VALENCIA et al., 2017).	32
Figura 2.7	Gráfico relacionando a atividade catalítica com a energia de ligação de um adsorvato em uma superfície catalítica.	33
Figura 2.8	Posições únicas do Si na célula de ZSM-5 representadas por T1 a T12 (SUN et al., 2008).	37
Figura 2.9	Estrutura da zeólita ZSM-5, (b) os sítios mais prováveis para deposição de cátions e (c) M ₂ O ₂ ndepositado no sítio γ (LI et al., 2011; LI et al., 2013).	39
Figura 3.1	Esquema simplificado da unidade de análise multipropósito de bancada.	43

Figura 3.2	Esquema simplificado da unidade de análise multipropósito de bancada.	47
Figura 3.3	Ilustração dos átomos fixos durante os cálculos de DFT em cinza, enquanto aos átomos coloridos é permitido movimento.	49
Figura 3.4	Sítio de interesse com dois metais M1 e M2 e dois oxigênios depositados no sítio γ da zeólita ZSM-5.	50
Figura 4.1	Frações de equilíbrio para reação de aromatização a partir de CH_4 a diferentes temperaturas e 1 atm.	59
Figura 4.2	Frações de equilíbrio para reação de formação de coque a partir de CH_4 a diferentes temperaturas e 1 atm.	59
Figura 4.3	Resultados das análises XRD para as amostras Fe/ZSM-5 modificadas por (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.	60
Figura 4.4	Resultados das análises XRD para as amostras Fe/ZSM-5 modificadas por (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.	62
Figura 4.5	Perfis de TPR- H_2 para as amostras sintetizadas e impregnadas com (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.	64
Figura 4.6	Taxa de produção de benzeno com o tempo de reação a 750 °C e GHSV de 3000 sccm $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ de N_2/CH_4 90:10.	66
Figura 4.7	Taxa de produção de C_2 com o tempo de reação a 750 °C e GHSV de 3000 sccm $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ de N_2/CH_4 90:10.	67
Figura 4.8	Conversão do metano com o tempo de reação a 750 °C e GHSV de 3000 sccm $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ de N_2/CH_4 90:10.	68
Figura 4.9	Resultados de perda de massa por TPO para as amostras usadas: (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.	71
Figura 4.10	Resultados de XRD para as amostras usadas: (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.	72
Figura 5.1	Resultados das análises XRD para as amostras Fe/ZSM-5 modificadas Nb, Zr e Mo.	77
Figura 5.2	Isotermas de adsorção e dessorção e análises de BJH para as amostras de (a) ZSM-5 e (b) Fe5.	78
Figura 5.3	Imagens obtidas utilizando as técnicas de TEM e SEM, sendo: (a) Análise TEM da ZSM-5, (b) análise SEM da ZSM-5, (c), seção ampliada da ZSM-5 por SEM, (d) análise TEM do Fe5, (e) análise SEM do Fe5 e (f) seção ampliada do Fe5 por SEM.	79
Figura 5.4	Espectro FT-IR das amostras ZSM-5 e Fe5. (a) Espectro completo e (b) Zoom na faixa de 1500 a 700 cm^{-1}	80
Figura 5.5	Perfis de TPD das amostras de Fe/ZSM-5 com Nb, Zr e Mo. Resultado para ZSM-5 e Fe5 do Capítulo 4 utilizado para comparação. . .	81
Figura 5.6	Perfis de TPR das amostras de Fe/ZSM-5 com Nb, Zr e Mo. Resultado para Fe5 do Capítulo 4 utilizado para comparação.	83
Figura 5.7	Produção de hidrogênio na reação de aromatização. Reação conduzida a 750 °C e 100 sccm de N_2/CH_4 90:10.	86

Figura 5.8	Resultados de produção do (a) benzeno, (b) hidrocarbonetos C_2 , (c) hidrocarbonetos aromáticos e (d) conversão do metano nas condições de reação de 750 °C e 100 sccm de N_2/CH_4 90:10.	86
Figura 5.9	Perfis de TPO das amostras de Fe/ZSM-5 realizados após a reação. Resultados para Fe5 do Capítulo 4.	88
Figura 5.10	Análises de XRD para as amostras após a reação. Resultados para Fe5 do Capítulo 4.	89
Figura 6.1	Resultados das análises de XRD para as amostras Fe-Cu/ZSM-5 comparadas com o resultado para o suporte ZSM-5 (Capítulo 4). . .	95
Figura 6.2	Resultados das curvas de adsorção para as amostras de Fe-Cu/ZSM-5.	97
Figura 6.3	Imagens de transmissão (TEM) para as amostras (a) ZSM-5, (b) Fe5, (c) 5Fe0,5Cu, (d) 5Fe1Cu, (e) 5Fe2,5Cu e (f) 2,5Fe2,5Cu.	98
Figura 6.4	Resultados das caracterizações de TPD- NH_3 para as amostras Fe-Cu/ZSM-5.	99
Figura 6.5	Resultados das caracterizações de TPR- H_2 para as amostras Fe-Cu/ZSM-5.	101
Figura 6.6	Resultados das análises Raman para as amostras de Fe-Cu/ZSM-5 usando um laser de 532 nm.	105
Figura 6.7	Geometrias otimizadas para os sítios com Fe e Cu no sítio γ da ZSM-5.	107
Figura 6.8	Geometrias otimizadas para adsorção de NH_3 e remoção de oxigênio por DFT.	110
Figura 6.9	Geometrias otimizadas para as estruturas com oxigênio removido por DFT.	111
Figura 7.1	Resultados das análises XRD para as amostras Fe-Zr/ZSM-5 comparadas com o resultado para o suporte ZSM-5 (Capítulo 4).	117
Figura 7.2	Resultados das curvas de adsorção para as amostras de Fe-Zr/ZSM-5.	118
Figura 7.3	Imagens de transmissão (TEM) para as amostras (a) 5Fe0,5Zr, (b) 5Fe1Zr, (c) 5Fe2,5Zr, (d) 3,3Fe1,7Zr e (e) 2,5Fe2,5Zr. Para (f) uma seção da amostra 5Fe2,5Zr é mostrada ampliada.	119
Figura 7.4	Resultados das caracterizações de (a) TPD- NH_3 e (b) TPR- H_2 para as amostras Fe-Zr/ZSM-5.	120
Figura 7.5	Resultados das análises Raman para as amostras de Fe-Zr/ZSM-5 usando laser de 532 nm.	122
Figura 7.6	Geometrias otimizadas para os sítios bimetálicos com Fe e Zr no sítio γ da ZSM-5.	123
Figura 7.7	Geometrias otimizadas para adsorção de NH_3 e remoção de oxigênio obtidas por DFT.	124
Figura 7.8	Relação do valor do centro de bandas-d com a energia de remoção do oxigênio para as estruturas de interesse.	127
Figura 7.9	Estruturas otimizadas para os sítios com carbono substituído.	129
Figura A.1	Teste de convergência de cutoff usando a o estrutura de Fe-(O) ₂ -Fe depositado na ZSM-5 como referência.	156

Figura A.2 Densidade de estados projetada para os spins up e down dos metais M1 e M2 da estrutura de Fe-(O)₂-Fe depositado na ZSM-5. Foi utilizada a magnetização de $S = 6/2$ e o valor de energia 0 eV corresponde ao nível de Fermi. 157

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Resultados da literatura para diversos metais utilizados na reação de aromatização do metano.	13
Tabela 2.2	Exemplos recentes da aplicação de cálculos DFT para simulação de superfícies de Fe/ZSM-5.	31
Tabela 2.3	Valores de spin que conferem maior estabilidade a sistemas contendo Fe segundo a literatura.	35
Tabela 3.1	Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores. . .	42
Tabela 4.1	Entalpia e energia livre de Gibbs de formação nas condições padrão e coeficientes da correlação para determinação de $c_p(T)$ conforme Equação 4.6.	58
Tabela 4.2	Area superficial BET, tamanho de cristalito e resultados da caracterização de TPD-NH ₃ para as amostras sintetizadas.	61
Tabela 4.3	Conversão da reação, seletividade no ponto máximo de produção e coque total produzido pelas reações de MDA.	69
Tabela 5.1	Propriedades físicas dos catalisadores de Fe/ZSM-5 com Zr, Nb e Mo.	77
Tabela 5.2	Resultados da caracterização de TPD-NH ₃ para as amostras sintetizadas.	82
Tabela 5.3	Conversão da reação, seletividade no ponto máximo de produção e coque total produzido pelas reações de MDA para os catalisadores com Zr, Nb e Mo.	84
Tabela 6.1	Propriedades físicas dos catalisadores de Fe-Cu/ZSM-5.	96
Tabela 6.2	Resultados da caracterização de TPD-NH ₃ para as amostras Fe-Cu/ZSM-5 sintetizadas.	100
Tabela 6.3	Resultados ajustados para os picos de TPR-H ₂ para as amostras Fe-Cu/ZSM-5 sintetizadas.	102
Tabela 6.4	Valores teóricos e experimentais de razões de redução para as amostras analisadas por TPR-H ₂	104
Tabela 6.5	Configurações testadas para os sítios magnéticos propostos e diferenças de energia entre estes e o mais estável.	106
Tabela 6.6	Distâncias atômicas (Å) para os sítios simulados, com NH ₃ adsorvido e para oxigênio removido.	107
Tabela 6.7	Carga eletrônica pelo método de Bader para os átomos do sítio ativo e do NH ₃ adsorvente.	108

Tabela 6.8	Energias de formação de remoção do oxigênio e de adsorção de NH ₃ nos sítios com Fe e Cu.	109
Tabela 7.1	Propriedades físicas dos catalisadores de Fe-Zr/ZSM-5.	118
Tabela 7.2	Resultados da caracterização de TPD-NH ₃ para as amostras Fe-Zr/ZSM-5 sintetizadas.	120
Tabela 7.3	Carga eletrônica pelo método de Bader para os átomos do sítio ativo e do NH ₃ adsorvente.	125
Tabela 7.4	Distâncias atômicas (Å) para os sítios simulados, com NH ₃ adsorvido e para oxigênio removido.	125
Tabela 7.5	Energias de remoção do oxigênio e de adsorção de NH ₃ nos sítios com Fe e Zr.	126
Tabela 7.6	Distâncias interatômicas (Å) nos sistemas com carbono substituído.	130
Tabela 7.7	Variação de energia e carga eletrônica por Bader para os átomos nos sistemas com carbono substituído.	130
Tabela A.1	Valores de energia absolutos para as moléculas isoladas calculadas por DFT.	156
Tabela A.2	Resultados das integrações das curvas de densidade de estado projetadas para os sítios estudados.	158

Lista de Símbolos

$(c_p)_i$	Capacidade calorífica do componente i	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
ΔG_r°	Energia de Gibbs de reação	kJmol^{-1}
$\Delta H_{r,T}^\circ$	Entalpia de reação em função da temperatura T	kJmol^{-1}
ΔH_r°	Entalpia de reação	kJmol^{-1}
$\epsilon_{d\sigma}$	Centro das bandas d para o spin σ	—
d	Diâmetro de cristalitos	nm
$D_{d\sigma}$	Densidade de estados projetada das bandas d	—
E_{ads}	Energia de adsorção	kJmol^{-1}
E_{CH_4}	Energia da molécula CH_4 isolada por DFT	kJ
E_c	Energia de formação de substituição de carbono	kJmol^{-1}
E_D	Energia de cada orbital das bandas d	eV
E_F	Energia de Fermi	eV
E_{H_2O}	Energia da molécula H_2O isolada por DFT	kJ
E_{H_2}	Energia da molécula H_2 isolada por DFT	kJ
E_{mol}	Energia da molécula isolada por DFT	kJ
E_{r1}	Energia de formação de remoção de um oxigênio	kJmol^{-1}
E_{r2}	Energia de formação de remoção de dois oxigênios	kJmol^{-1}
$E_{surface+2CH_2}$	Energia da superfície com dois CH_2 substituído por DFT	kJ
$E_{surface+2C}$	Energia da superfície com dois carbonos substituído por DFT	kJ
$E_{surface+C}$	Energia da superfície com um carbono substituído por DFT	kJ
$E_{surface+mol}$	Energia da superfície com molécula adsorvida por DFT	kJ

$E_{surface+NH_3}$	Energia da superfície com NH_3 adsorvido por DFT	kJ
$E_{surface-O_2}$	Energia da superfície com dois oxigênios removidos por DFT	kJ
$E_{surface-O}$	Energia da superfície com um oxigênio removido por DFT	kJ
$E_{surface}$	Energia da superfície catalítica por DFT	kJ
f_σ	Fração de ocupação dos orbitais para cada spin	–
G_{cut}	Cutoff da energia de convergência	Ry
$GHSV$	Volume de gás alimentado por hora nas CNTP por grama de catalisador	$sccm_{cat}^{-1} h^{-1}$
K_{eq}	Constante de equilíbrio da reação	–
n_{CH_4}	Vazão molar de CH_4	$molmin^{-1}$
nc_i	Equivalente molar em carbono do componente i	mol
P	Pressão	Pa
R	Constante dos gases	$8,314 J mol^{-1} K$
S_i	Seletividade do componente i	–
$sccm$	Centímetros cúbicos nas condições padrões	cm^3
T	Temperatura	K
v_i	Coefficiente estequiométrico do componente i	–
x_{CH_4}	Conversão média de metano	–
y_i	Fração molar do componente i	–

Letras Gregas

β	Largura a meia altura	nm
λ	Comprimento de onda Cu- $K\alpha$ de 0.154	nm
θ	Angulo de difração	rad

Sobrescritos

ads	Fase adsorvida
g	Fase vapor

l Fase líquida

max Máximo

Siglas

BET *Brunauer-Emmett-Teller*

BJH *Barrett Joyner Halenda*

CG Cromatógrafo a gás

DFT *Density Functional Theory*

FID *Flame Ionization Detector*

GGA *General Gradient Approximation*

LDA *Local Density Approximation*

LSDA *Local Spin-Density Approximation*

MFI *Mobyl type five*

NCPP *Norm-conserving Pseudopotentials*

NEB *Nudged Elastic Band*

PAW *Projector Augmented Wave*

PBE *Perdew, Burke and Ernzerhof*

PI Medidor de Pressão

PW91 *Perdew Wang 1991*

TC Controlador de Temperatura do Forno

TCD *Thermal Conductivity Detector*

TI Termopar no Leito Catalítico

TPD *Temperature Programmed Desorption*

TPO *Temperature Programmed Oxidation*

TPR *Temperature Programmed Reduction*

USPP *Ultrasoft Pseudopotential*

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contexto da pesquisa

O gás natural é uma das principais commodities da matriz energética mundial. O gás natural é composto principalmente de metano, com menores proporções de etano, propano, dióxido de carbono e outros gases. Ele é encontrado normalmente em reservatórios petrolíferos ou gasíferos, também classificados como reservatórios convencionais por possuírem uma alta permeabilidade e os recursos serem mais acessíveis. Nas últimas décadas, desenvolvimentos tecnológicos estão permitindo o estudo e a exploração de uma outra classe de reservatórios de gás natural, conhecidos como não-convencionais. Diferente das jazidas tradicionais de gás natural, onde o gás está livre nos poros das rochas, nas reservas não-convencionais os recursos são de difícil acesso, uma vez que eles se encontram mais fortemente associados às rochas e tem uma baixa permeabilidade.

Apesar da maior dificuldade na extração dos recursos, estima-se que os depósitos não-convencionais possuem reservas em ordens de grandeza maiores que as conhecidas de petróleo e gás (Figura 1.1) (BILGEN; SARIKAYA, 2016). Uma das fontes não-convencionais que possui maiores reservas comprovadas e tem impactado na produção de gás mundial é a produção a partir de gás dos folhelhos, mais popularmente conhecido como gás de xisto. Os depósitos de xisto mundiais são estimados em torno de $220 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (U.S. EIA, 2013). Atualmente os países que extraem comercialmente o gás de xisto são os Estados Unidos, Canadá, Argentina e a China (U.S. EIA, 2013). Os EUA possuem a tecnologia mais desenvolvida e são responsáveis pela maior fatia



FIGURA 1.1. Disponibilidade dos recursos de metano. Fonte: Adaptado de Bilgen e Sarıkaya (2016)

da produção mundial, tendo reservas estimadas entre $14.16 \times 10^{12} \text{ m}^3$ a $28.3 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (KIM; MORIDIS, 2015). Por ser uma matriz energética relativamente complexa de ser extraída, os depósitos de xisto tem a sua capacidade de prospecção ligada diretamente à tecnologia utilizada. Nos EUA esse desenvolvimento tecnológico se deu principalmente nas últimas duas décadas. A diferença de potencial de extração com tecnologias mais recentes é tão acentuada que o uso das tecnologias mais novas em poços que estão em funcionamento há mais de 20 anos resulta em rendimentos semelhantes ao obtido na extração de poços virgens (MIDDLETON et al., 2017). Esses avanços na tecnologia de extração elevaram a produção de gás natural nos EUA de forma a mudar completamente o mercado de energia, causando uma queda nos preços do metano na região da América do Norte (BILGEN; SARİKAYA, 2016). O desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de extração está ainda em andamento e pode intensificar ainda mais a oferta de metano (MIDDLETON et al., 2017).

A importância do gás de xisto como matriz de metano se deve principalmente ao fato de estar disponível praticamente em todos os continentes e em grande quantidade, possuindo um total de reservas na mesma ordem de grandeza que as reservas

de gás natural convencional (BILGEN; SARİKAYA, 2016). Dos outros países que exploram reservas de xisto comercialmente, a China é o que possui maior potencial de evolução de extração a curto prazo, tendo começado a exploração comercial em 2010. A China ainda está desenvolvendo tecnologia e avaliando os reservatórios, a previsão de prospecção é de $30 \times 10^9 \text{ m}^3$ de gás de xisto até 2020 (DONG et al., 2016).

No Brasil, o governo tem investido na exploração de um outro tipo de jazida não-convencional, o pré-sal. A capacidade de explorar as reservas no pré-sal tem desenvolvido a produção de gás natural nacional. De 2008 a 2018 a produção de gás natural praticamente dobrou de $21 \times 10^9 \text{ m}^3$ para $40 \times 10^9 \text{ m}^3$ por ano (ANP, 2018). Recentemente foram leiloados diversos blocos de exploração do pré-sal em território brasileiro e com isso as perspectivas são pela continuidade no aumento da produção de gás natural. A prospecção das reservas de xisto brasileiras ainda não foi desenvolvida. Em 2013 houve um leilão para explorar blocos de xisto, no entanto a falta de uma regulamentação atualizada e o fato de um possível impacto ambiental pela proximidade de aquíferos gerou um impasse que causou a suspensão do leilão (LENHARD et al., 2018). Não há uma previsão concreta para regulamentação e início de produção em escala industrial do gás de xisto no Brasil. A existência de alternativas com menor impacto ambiental como o biogás e o pré-sal também tornam menos atrativa a exploração de xisto Brasileira, mas ele continua sendo uma alternativa para produção de gás natural a longo prazo (LENHARD et al., 2018).

Outro potencial recurso não-convencional contendo metano são os hidratos de metano, cujas reservas são estimadas entre 150% até 1500% do total das reservas de xisto combinadas (JENKINS, 2013). As jazidas e os métodos de extração para os hidratos ainda estão na fase de estudos, no entanto, assim como no caso das reservas de xisto, é uma questão de tempo até essas jazidas se tornarem acessíveis economicamente. No Brasil, a exploração de hidratos de metano já é estudada como alternativa energética, tendo sido confirmada a presença do gás com composição de 99,7% de metano nos sedimentos na bacia de Pelotas, localizada no Rio Grande do Sul (MILLER et al., 2015).

Dessa forma, existem fontes de metano bem estabelecidas no petróleo e no gás natural, fontes sendo atualmente desenvolvidas com o potencial máximo ainda a ser

atingido, como nas reservas de xisto e pré-sal, e uma possibilidade de futuras reservas na forma dos hidratos de metano. Há uma expectativa de queda nos preços do gás natural mundialmente, seguindo a tendência observada nos EUA com o desenvolvimento de suas reservas não-convencionais. A abundância e o desenvolvimento industrial dessas reservas, principalmente em suas formas não-convencionais, torna o gás natural e conseqüentemente o metano um recurso amplamente disponível mundialmente e de baixo custo.

A disponibilidade em grandes volumes, no entanto, torna a logística do transporte de gás natural de reservas mais afastadas um desafio. As possibilidades para transporte do metano são variadas e classificadas de acordo com o tipo de tratamento, se físico ou químico (ROSA, 2010). Dentre as transformações físicas, tem-se o uso de compressão para transporte em gasodutos ou em cilindros, de compressão e resfriamento para transporte de GNL (Gás Natural Liquefeito), transformação em energia elétrica para transporte via rede elétrica e pela adsorção em sólidos formando HGN (Hidrato de Gás Natural). A densidade energética do gás natural, no entanto, está três ordens de magnitude abaixo da do petróleo, tornando economicamente pouco atraente o seu transporte.

A queima do gás natural se torna uma alternativa quando uma jazida tem também uma produção de óleos mais pesados. Os custos de armazenamento e transporte do gás natural implicam normalmente em investimentos estruturais elevados, tornando a extração dos óleos com a queima do gás uma opção que gera um retorno econômico com uma menor necessidade de investimento. Dados de monitoramento via satélite estimam que 3.5% do gás natural extraído em 2012 foi queimado (ELVIDGE et al., 2016). Nas reservas de xisto nos EUA a prática de queima de metano nos poços de extração se tornou uma alternativa comum devido à dificuldade de seu transporte e ao baixo valor do metano (CAULTON et al., 2014).

Dentre as metodologias possíveis, as transformações químicas são as que possuem maiores possibilidades para desenvolvimento e aplicação. As transformações químicas são normalmente reações para hidrocarbonetos com maior densidade energética conhecidas como GTL (do inglês Gas to Liquid), mais usualmente utilizando reações de Fischer-Tropsch ($n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{(2n+2)} + n\text{H}_2\text{O}$), que envol-

vem primeiramente a formação de gás de síntese ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$), ou reações diretas, como a pirólise, o acoplamento oxidativo de metano e a aromatização não-oxidativa de metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{6+}$). A conversão catalítica do metano em produtos de maior valor agregado de forma integrada à sua produção é uma possível solução para justificar os custos de transporte e fazer uso desse abundante recurso. No entanto, o difícil acesso e baixa disponibilidade de espaço em algumas fontes de metano, como em alto-mar na produção a partir de pré-sal, tornam os processos que envolvem reações com múltiplas etapas menos eficientes. A aromatização não-oxidativa do metano na presença de catalisador sólido é uma reação que é realizada em uma única etapa reacional e cujo produto, o benzeno, possui valor industrial e uma densidade energética muito superior à do metano.

Os catalisadores de Mo/ZSM-5 são os mais estudados para a reação de aromatização não-oxidativa com o primeiro estudo datando de 1993 (WANG et al., 1993). No entanto, catalisadores baseados em molibdênio possuem estabilidade baixa à formação de coque (MA et al., 2000; SONG et al., 2017; TEMPELMAN; HENSEN, 2015). Desde então, vários metais foram testados para a reação de aromatização. Entre eles, o ferro se mostrou promissor por ser ativo e ter baixo custo, apesar de apresentar também conversões mais baixas (WECKHUYSSEN et al., 1998; XU et al., 2011; ABDELSAYED et al., 2015a).

A demanda por benzeno na indústria química é diversificada e o consumo global foi de 46 milhões de toneladas em 2015 (PÉREZ-URESTI et al., 2017). Tendo os EUA como referência, a importação de benzeno em 2015 foi de 1,8 milhões de toneladas, aproximadamente 50% da demanda de benzeno é para produção de etilbenzeno, precursor de polímeros e plásticos, 25% tem como uso na produção de cumeno, precursor de resinas e adesivos, e o restante é distribuído entre diversos produtos como borrachas, lubrificantes e tintas (GENTRY; KEKUL, 2007).

Considerando-se um ambiente favorável para compra do gás natural, como o encontrado nos EUA com a produção de gás de xisto, a produção de benzeno pela rota não-oxidativa de aromatização apresenta a possibilidade de elevado retorno no investimento (PÉREZ-URESTI et al., 2017). No entanto, para essa rota os maiores desafios a serem resolvidos, do ponto de vista técnico-econômico, são a desativação por formação

de coque e a baixa conversão de metano por passe no reator (HUANG et al., 2018).

1.2 Objetivos

O metano apresenta vastas reservas sendo exploradas e ainda outras reservas sob estudo. Dessa forma o foco desse trabalho é na conversão catalítica do metano de forma a aumentar a densidade energética, facilitar o transporte e promover alternativas para seu uso. Nessa perspectiva a reação proposta é a de aromatização não-oxidativa do metano para produzir benzeno. O catalisador mais estabelecido para essa reação é de Mo/ZSM-5, no entanto catalisadores do tipo Fe/ZSM-5 também são ativos e são um campo ainda pouco explorado. Esse trabalho se propõe a estudar catalisadores bimetálicos de Fe-M/ZSM-5 de forma a promover as propriedades do Fe e avaliar a viabilidade desses catalisadores na reação de aromatização. Os objetivos mais específicos são:

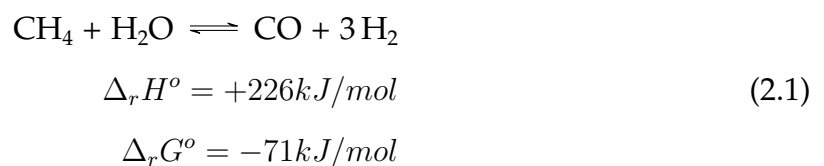
- Sintetizar catalisadores de Fe-M/ZSM-5 de forma reprodutível para a reação de aromatização;
- Caracterizar as amostras de Fe-M/ZSM-5;
- Realizar reações com as amostras de Fe-M/ZSM-5;
- Criar um modelo computacional representativo do material estudado;
- Avaliar as caracterizações dos materiais e relacionar essas propriedades com o modelo computacional;
- Avaliar e explicar quais os metais mais interessantes em combinação com o Fe para reação de aromatização, em qual teor e por quais razões.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Rotas reacionais do metano

O maior componente do gás natural é o metano, uma molécula que possui elevada estabilidade termodinâmica. Atualmente o processamento do metano ocorre principalmente pela reação de reforma a vapor (GAO, 2015) (Equação 2.1). Essa rota de conversão é oxidativa e considerada indireta, pois o gás de síntese produzido é normalmente utilizado como intermediário. O gás de síntese é de interesse comercial por sua versatilidade, podendo ser utilizado para produção de metanol, amônia e para reações de Fischer-Tropsch que levam a hidrocarbonetos de maior número atômico.



Rotas indiretas que envolvem a produção de gás de síntese apresentam uma inconveniente complexidade devido à necessidade de diversas etapas. Essas rotas necessitam de um elevado investimento inicial em estrutura e equipamentos, que são os mesmos pontos negativos que inviabilizam o transporte do metano de regiões mais remotas. De forma a evitar esses inconvenientes, diversas pesquisas têm sido feitas no desenvolvimento de rotas diretas para conversão do metano, que focam principalmente em reduzir o investimento inicial e viabilizar a reação do metano onde as rotas indiretas não são economicamente favoráveis.

No desenvolvimento de rotas diretas para reação do metano as primeiras a serem exploradas foram as rotas oxidativas. O uso de oxidantes (O_2 , CO , CO_2) nas reações com metano possuem extensa literatura estabelecida pelo uso nas reações de gás de síntese e reações de produção de metanol. A rota oxidativa apresenta a vantagem de facilitar a ativação do metano, que é estável termodinamicamente. No entanto, uma oxidação excessiva pode ocorrer levando a formação de dióxido de carbono e água, sendo necessário um controle rigoroso da cinética nessa reação para se obter produtos de maior interesse econômico (SKUTIL; TANIEWSKI, 2006). A solução mais prática, adicionar uma etapa de separação e outro reator, gera uma complexidade e custos adicionais que contrapõem o objetivo das rotas diretas. Atualmente o tratamento oxidativo do metano conta com diversas plantas em uso comercial e é uma tecnologia industrial estabelecida (GAO, 2015).

A rota não-oxidativa de tratamento do metano ainda está na fase de pesquisas e desenvolvimento. O principal desafio dessa rota está em ativar o metano para reação. Na ausência dos oxidantes o metano dificilmente reage a baixas temperaturas, sendo termodinamicamente estável. A rota não-oxidativa de aromatização se caracteriza principalmente pela baixa conversão de CH_4 por passe no reator e baixo rendimento de produtos, sendo esses resultados intrínsecos à termodinâmica da reação. Dessa forma deve-se manipular as condições de reação de forma que a termodinâmica se torne favorável. Essa rota é promissora comercialmente pela capacidade de se produzir etileno e aromáticos em apenas uma etapa partindo do metano.

As rotas diretas não-oxidativas contam com a pirólise catalítica do metano para formação de carbono e hidrogênio e a aromatização não-oxidativa que levam a produção de benzeno e hidrogênio. Dessas alternativas, a produção de benzeno se destaca pelo aumento na densidade energética, convertendo seis mols de $CH_{4(g)}$ em um mol de $C_6H_{6(l)}$, e por ter um importante valor industrial, principalmente na produção de cumeno e etilbenzeno (GENTRY; KEKUL, 2007).

2.2 Catalisadores da reação de aromatização

Tendo em mente a tendência à produção de coque pela termodinâmica da reação, grande parte das pesquisas tem o foco no catalisador da reação buscando por um material que seja seletivo a produção de aromáticos com o mínimo possível de deposição de coque. A aromatização não-oxidativa do metano a benzeno ganhou destaque no meio acadêmico com o desenvolvimento do catalisador de Mo a base de ZSM-5 desenvolvido por Wang et al. (1993), que tornou viável o estudo da produção de aromáticos a elevadas temperaturas a partir de metano. Para a reação é utilizado um reator de leito fixo para ativar o metano e produzir benzeno em temperaturas em torno de 700 °C. A partir desse estudo vários autores (CUI et al., 2011; MASIERO et al., 2009; PINGLIAN et al., 1997; WANG et al., 1996; XU et al., 1996) tentaram aperfeiçoar o rendimento de benzeno e reduzir a deposição de coque utilizando diferentes técnicas de síntese e combinações de metais suportados em zeólita.

2.2.1 Zeólitas

As zeólitas são estruturas compostas por diferentes grupos de aluminossilicatos que formam uma estrutura tridimensional porosa. O principal grupo encontrado nas zeólitas é composto por TO_4 na forma tetraédrica, onde T é tradicionalmente um Al ou Si. De acordo com a forma com que os grupos de aluminossilicatos se unem, a zeólita pode ter mais de um tipo de poro e também pode conter estruturas no formato de jaulas. Esse interior nanoestruturado é cristalino, característico de cada tipo de zeólita (JACOBS; Von Ballmoos, 1982) e ele confere às zeólitas uma elevada área superficial.

Na indústria as zeólitas são amplamente utilizadas como catalisadores ou suportes catalíticos por terem essa elevada superfície de contato. Suas propriedades ainda podem ser manipuladas com a substituição do silício da estrutura por outros elementos além do alumínio, usualmente metais de transição, ou pela deposição de materiais na sua superfície. O tamanho de poro de uma zeólita funciona como peneira molecular, selecionando as moléculas que passam pelos poros com base no tamanho (DAVIS, 1991; WEISZ; FRILETTE, 1960).

O caráter ácido da zeólita é devido à substituição de Si, que é tetravalente, por um Al nos grupos SiO_4 . O Al por ser trivalente causa um desequilíbrio eletrônico na estrutura. Ao compensar essa carga com um próton é formado um sítio ácido no oxigênio próximo ao Al. Essa característica das zeólitas de troca iônica permite a formação dos dois tipos de sítios ácidos, o sítio de Brønsted e o de Lewis (HÖLDERICH et al., 1988). A forma mais usual de se controlar a acidez de uma zeólita é pela razão de silício-alumínio utilizada na síntese, sendo que uma maior proporção de Al resulta em uma maior acidez.

Na reação de aromatização, Zhang et al. (1998) variou a zeólita utilizada como suporte, mantendo a impregnação com molibdênio. Dos suportes testados, a ZSM-11 demonstrou a melhor atividade com 8% de conversão do metano e 90% de seletividade ao benzeno, sem contar a formação de coque. A zeólita ZSM-5 demonstrou o segundo melhor resultado para atividade, com 6,9% de conversão de metano e 90,8% de seletividade ao benzeno. Estudos mais recentes apontam para a MCM-22 como outro suporte promissor para a reação, sendo de forma geral a ZSM-5 e a MCM-22 os suportes mais estudados para a reação com Mo (MA et al., 2013).

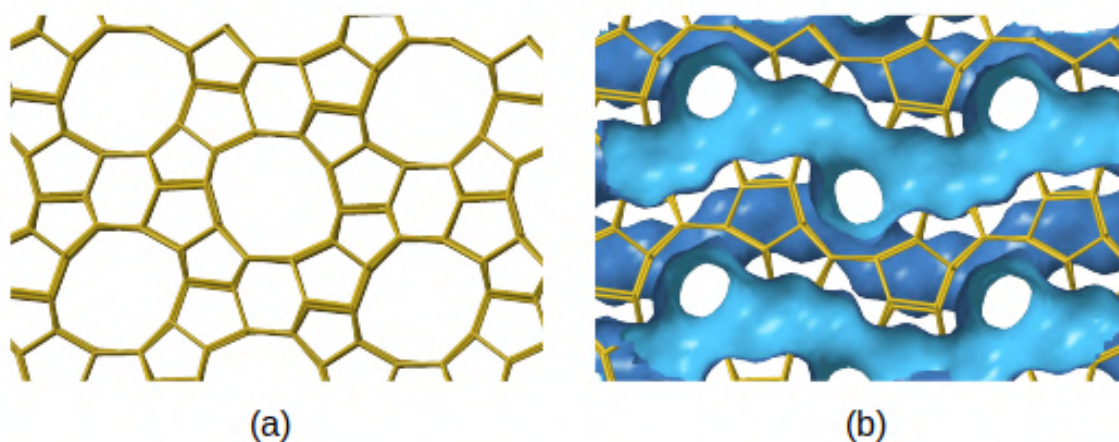


FIGURA 2.1. Estruturas da ZSM-5 vista normal à [010] (a) formada pelas ligações entre Si e (b) superfície dos canais internos da ZSM-5 (parte interna do canal em azul claro e parte externa em azul escuro). Fonte: Adaptado de Baerlocher e McCuskes ().

A estrutura da ZSM-5 é composta principalmente por dois conjuntos de canais, o direto e o sinusoidal. O canal direto é formado por anéis de 10 Si e pode ser facilmente observado pela vista normal à [010] ilustrado na Figura 2.1(a), a abertura desse canal é

na ordem de 5.4×5.6 Å. O canal sinusoidal liga os diferentes canais diretos em forma de zigue-zague e é normal à vista [100]. A abertura desse canal é na ordem de 5.1×5.5 Å e também é formado por anéis de 10 Si (GONZÁLEZ, 2017). A Figura 2.1(b) ilustra como os canais sinusoidais atravessam os canais diretos ilustrando a superfície interna e externa desses canais.

2.2.2 Metais ativos para aromatização

O catalisador mais estudado para a reação de aromatização é o Mo/ZSM-5 (ABDELSAYED et al., 2015a), tendo o molibdênio sido avaliado em combinação com diversos materiais. Esses materiais podem ser divididos em três grupos: dos metais de transição, dos metais alcalinos e de outros materiais.

O grupo de materiais que envolve o molibdênio com materiais de transição é o mais explorado. Em um trabalho desenvolvido por Xu et al. (2011) um conjunto de catalisadores com 0.5%M-5%Mo/ZSM-5 (m/m) sendo o metal M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ru e Pd foram testados para reação de aromatização. Os catalisadores com Fe, Co, Ru e Pd apresentaram um aumento na conversão de CH_4 . Desse conjunto apenas a modificação com Fe resultou em um aumento considerável na estabilidade do catalisador. Impregnações com Cr, Mn, Cu e Zn não afetaram de forma significativa a conversão de CH_4 .

A eficiência do Fe em conjunto com Mo foi avaliada por Abdelsayed et al. (2015a), onde a formação de benzeno aumenta em até 35% que em comparação ao catalisador sem Fe e o uso de zinco em Zn-Mo/ZSM-5 apresenta apenas um leve aumento inicial na conversão. Masiero et al. (2009) também observou um aumento na seletividade de benzeno em catalisadores de Fe-Mo com relação aos catalisadores apenas com Mo, a formação da fase de molibdato de ferro nos catalisadores também foi proposta. Burns et al. (2006a) testou os metais Fe, Co e Al constatando que a co-impregnação deles leva inicialmente a um aumento na produção de benzeno, porém não de forma sustentada. Os resultados de Fila et al. (2015) demonstram que a co-impregnação com Co em teor de 0.8% de Co para 4% de Mo (m/m) causam um efeito positivo na produção de benzeno e melhora a resistência à desativação enquanto o uso de Ce aumenta a produção de tolueno. Em um diferente suporte, MCM-22, foi testada a co-impregnação

utilizando Mo e Nb, obtendo-se uma redução acentuada na atividade e na deposição de coque, tendo como causa a possível passivação dos sítios ácidos de Brønsted pela presença do Nb (RODRIGUES; MONTEIRO, 2012).

O grupo de metais alcalinos é testado em conjunto com o molibdênio com objetivo de se alterar as propriedades ácidas do catalisador e influenciar na deposição de coque. O uso de Ca, Mg, Na e Cs se mostraram efetivos em alterar a força e o perfil da acidez do catalisador. O uso de Na neutraliza preferencialmente os sítios ácidos mais fortes e gera um maior rendimento a benzeno ao mesmo tempo em que se reduz a seletividade a coque. Um efeito semelhante, mas menos acentuado, é observado na impregnação com Cs (MARTÍNEZ; PERIS, 2016). O uso de 1%(m/m) de Fe e Mg em 8%Mo/ZSM-5 (m/m) leva a um leve aumento no rendimento a aromáticos com redução na deposição de carbono, sendo que o Mg auxilia na preservação do sítio ativo por mais tempo (CHENG et al., 2017).

O grupo de outros materiais engloba os não-metais e os semimetais. O uso de boro alterou a seletividade dos produtos sem afetar a conversão de metano, no mesmo estudo se testou também a impregnação de Ag que resultou em uma maior conversão de metano e maior seletividade a hidrocarbonetos maiores C_{8+} , ambas modificações aumentaram a acidez do catalisador (NGOBENI et al., 2009). A adição de P se mostra totalmente contra-efetivo para a reação, suprimindo totalmente a produção de hidrocarbonetos e gerando apenas hidrogênio como produto (BURNS et al., 2006b). O uso de Ga ajuda a promover a redução dos sítios de Mo suportados em ZSM-5 e também altera o perfil do carbono depositado, reduzindo a quantidade com o aumento da proporção de Ga depositado (BURNS et al., 2006a; LIU et al., 2001). A co-impregnação de Mo com In em até 1% de In leva a uma redução considerável na seletividade a coque sem reduzir a produção de aromáticos (ZHANG et al., 2016).

TABELA 2.1. Resultados da literatura para diversos metais utilizados na reação de aromatização do metano.

Metal ativo	Suporte	Condições de reação		Conversão de CH ₄ (%)	Seletividade		Referência
		T(°C)	Vazão(mLg ⁻¹ h ⁻¹)		Benzeno	C ₇₊	
-	ZSM-5	700	750	1,4	1,9a	0,1	(NATESAKHAWAT et al., 2015)
Mo	ZSM-5	700	750	7,4	78,5a	5,3	(NATESAKHAWAT et al., 2015))
Mo	ZSM-5	730	1500	16,7	60,4	8,1	(SU et al., 2003)
Fe	ZSM-5	750	800	4,1	73,4a	16,1	(WECKHUYSEN et al., 1998)
Fe	ZSM-5	750	1500	13,3	41,5	15,6	(TAN, 2016)
Mo	ZSM-11	700	1600	8,0	90,9a	0	(ZHANG et al., 1998)
MoFe	ZSM-5	700	-	8,5	91,0a	-	(MASIERO et al., 2009)
MoNa	ZSM-5	700	1500	3,5	66,0	13,5	(MARTÍNEZ; PERIS, 2016)
MoCa	ZSM-5	700	1500	2,5	50,5	14,9	(MARTÍNEZ; PERIS, 2016)
MoMg	ZSM-5	700	1500	2,1	46,2	14,1	(MARTÍNEZ; PERIS, 2016)
MoGa	ZSM-5	700	840	12,2	36,2	20,2	(LIU et al., 2001)
MoCo	ZSM-5	700	1500	6,4	62,0	-	(FILA et al., 2015)
MoZn	ZSM-5	700	1680	36,3	42,8	-	(LIU et al., 2011)

^a Seletividade considerando apenas hidrocarbonetos.

Alternativas ao Mo como material para o sítio ativo também foram procuradas na literatura. De um conjunto contendo Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ru e Pd testados por Xu et al. (2011) em proporção de 0.5%M/ZSM-5 (m/m) todos apresentaram baixa atividade para conversão de CH₄, exceto pelo catalisador com Pd que apresentou conversões superiores ao catalisador com Mo. A formação de benzeno, no entanto, só foi observada para o catalisador de Mo. Testes com zinco em Zn-ZSM-5 revelaram que o metal não possui estabilidade nas condições de reação e conseqüentemente não produz aromáticos (LAI, 2016). Metais mais pesados como V e W, além de Fe, Cr e Mo foram testados na proporção de 2% (m/m) em ZSM-5 por Weckhuysen et al. (1998), apenas Mo e Fe se mostraram ativos com uma conversão acima de 1% de metano com seletividade a benzeno. Tan (2016) ampliou as buscas nas proporções de Fe utilizadas no catalisador e encontrou que na proporção de 4% é possível se obter 13% de conversão de metano, apesar de obter apenas 41% de seletividade a benzeno. Um resumo dos resultados da literatura está disposto na Tabela 2.1.

Outras abordagens foram utilizadas com objetivo de se melhorar o rendimento do catalisador. Tem-se, por exemplo, o controle da acidez da solução impregnante (TAN et al., 2007), o uso de suportes de zeólita mesoporosa (LIU et al., 2012), controle do tamanho de partícula da ZSM-5 (CUI et al., 2011), tamanho da partícula de MoO₃ (HU et al., 2015), manipulação da deposição de silício e remoção de silício (TEMPELMAN et al., 2015) e diferentes métodos de impregnação de Mo (VELEBNÁ et al., 2015).

2.2.3 Catalisadores a base de Fe em ZSM-5

Poucos catalisadores se mostram ativos para a reação de aromatização. O Mo é o mais testado dos metais de transição e que apresenta melhores resultados de conversão e seletividade. Os resultados mostrados acima demonstram que o Fe é outro metal usualmente utilizado para a reação de aromatização do metano em conjunto com o Mo, mas que também apresenta atividade sem a presença de outros metais. Como citado anteriormente, a adição de Fe no catalisador de Mo/ZSM-5 aumenta a estabilidade do mesmo, reduzindo o impacto da desativação. Quando Fe é utilizado junto com Mo é proposta a formação da fase de molibdato de ferro (MASIERO et al., 2009) e é observada uma mudança no carbono formado com a formação de nanotubos de

carbono que também melhoram o rendimento a benzeno (SRIDHAR et al., 2018; XU et al., 2011).

Mais recentemente alguns estudos demonstraram também a viabilidade do Fe suportado em ZSM-5 como catalisador para ativação o metano, se obtendo conversões semelhantes de metano às obtidas utilizando molibdênio (LAI; VESER, 2016; TAN, 2016). O Fe tem vantagem de ser mais acessível em maiores quantidades e com custo menor em comparação ao Mo. Além disso, o Fe suportado é mais resistente à sublimação que ocorre com o Mo a temperaturas superiores a 750 °C (TSHABALALA, 2013), tornando-o mais apropriado para uso em temperaturas mais elevadas. As características descritas acima tornam o Fe um candidato promissor para compor a fase ativa na reação de aromatização do metano.

Foram observadas taxas de produção máxima de benzeno de 156 nmol g_{cat}⁻¹ s⁻¹ para o catalisador de 2%Fe/ZSM-5 e 190 nmol g_{cat}⁻¹ s⁻¹ para o 6%Fe/ZSM-5 com tempos para atingir o máximo de 1.5 h e 3.5 h respectivamente. Essas reações foram conduzidas a 750 °C e 1500 GHSV (ml g⁻¹ h⁻¹), a produção do 6%Fe/ZSM-5 equivale a uma conversão de 13.3% com 41,5% de seletividade a benzeno (TAN, 2016). Em outro trabalho utilizando 1%Fe/ZSM-5 uma conversão de CH₄ de 1.5% e seletividade a benzeno em torno de 30% foram observadas no máximo nas condições de 700 °C, GHSV 3750 com fluxo de 50% CH₄ em He (LAI; VESER, 2016).

Quando utilizado sem a combinação com outros metais o Fe se comporta de forma semelhante ao Mo na reação de aromatização, requerendo um período de indução para formar uma fase ativa de carbeto. Utilizando catalisador de Fe/ZSM-5 nenhum produto aromático é observado até a formação do carbeto de ferro, sendo essa a espécie ativa para aromatização do metano (TAN, 2016). A carburização se dá passo a passo por $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$.

Segundo Tan (2016), é proposto que o íon carbeno iria se ligar a um carbeto de ferro altamente disperso (Figura 2.2A), quando o carbeno se liga ao carbeto de ferro seriam formadas duas ligações sigma localizadas e uma ligação pi deslocalizada. Essa ligação pi deslocalizada seria o diferencial da estrutura do carbeto de ferro que conferiria mais estabilidade ao íon carbeno em comparação ao ferro reduzido (Figura 2.2B). Resumidamente, o ferro na forma de carbeto proporciona uma maior estabilidade ao

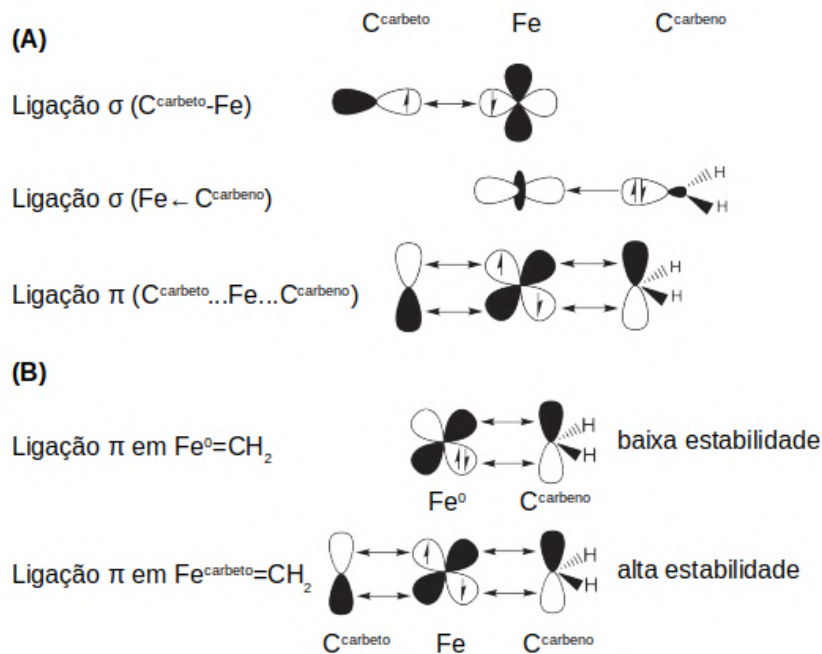


FIGURA 2.2. Interações entre o carbeto de ferro e o metano para formação de carbeno. Interações entre o carbeto e o carbeno na superfície (A) e a estabilização do carbeno com a ligação pi deslocalizada (B) (TAN, 2016).

radical CH_2 do que o ferro reduzido Fe^0 , formando um sítio capaz de ativar e reter o metano tempo suficiente para ele formar compostos maiores (aromáticos).

Uma abordagem estudada por Guo et al. (2014) está na manipulação do sítio ativo do catalisador de forma a remover a seletividade a coque. O trabalho de Guo é baseado em um catalisador com sítios de Fe confinados em sílica de forma a conferir uma elevada estabilidade. A síntese desse material é a partir da fusão de metassilicato de ferro com SiO_2 , uma técnica pouco usual em catálise. Testes catalíticos foram conduzidos a $1090\text{ }^\circ\text{C}$ e nenhuma formação de coque é observada. Pela reação ser feita a alta temperatura e não ser observada a formação de coque, a produção de benzeno e aromáticos se torna a rota termodinâmica mais atraente, de forma que é descrita uma conversão máxima de 48% do metano e seletividade a benzeno na ordem de 20%. Contudo, a síntese desse tipo de catalisador não é usual, em uma tese tentando reproduzir as condições de Guo a produção de benzeno não foi observada, o autor afirma que a metodologia de síntese não pôde ser exatamente igual, não desvalidando o trabalho de Guo, mas demonstrando as dificuldades de reprodução do método (HOVD, 2016).

2.2.4 Ativação dos catalisadores e sítios ativos

O período de indução observado nas reações de aromatização foi estudado primeiramente por Wang et al. (1996), nesse período foi observado que o Mo passa por uma ativação se transformando em sua forma carbídica, o carbeto de molibdênio Mo_2C . O caminho reacional proposta no trabalho é que o carbeto seria responsável por ativar o metano a etileno e o etileno produzido se desloca para reagir nos sítios ácidos da zeólita formando os produtos aromáticos e também o coque. A natureza dos sítios ácidos foi avaliada em um estudo seguinte (MA et al., 2000), que demonstra a importância da acidez de Brønsted para se produzir aromáticos.

A formação de benzeno em catalisadores de Mo/ZSM-5 é observada apenas após a formação da fase considerada ativa, a de carbeto de molibdênio (LIU et al., 2006). A formação do carbeto normalmente se dá com fluxo de metano através do catalisador na sua forma de óxido a temperaturas próximas da reação (700-750 °C). O carbeto tem o papel de estabilizar o radical CH_3^- e facilitar a reação de formação do eteno a partir do metano, o eteno formado então reage nos sítios ácidos da zeólita para formar aromáticos. O tamanho de poro da zeólita é determinante para a seletividade dos aromáticos (WANG et al., 1993), a simples presença de carbeto não é suficiente para produção de benzeno.

Quando a reação é conduzida por catalisadores de Fe/MCM-22 o período de indução é mais facilmente observado por ser mais lento. Apesar de todas as condições da reação terem sido atingidas a produção de aromáticos necessita ainda do período de indução antes de começar a ser observada. A duração desse período de indução varia com o teor de metal carregado no suporte, sendo observado um período de 1h para um catalisador com 2%Fe/ZSM-5 e um período de 2 h para um catalisador de 6%Fe/ZSM-5 (TAN, 2016). Quanto maior o teor de metal impregnado, maior tempo necessário para formar os sítios de carbeto e maior o período de indução, como pode ser visto na Figura 2.3.

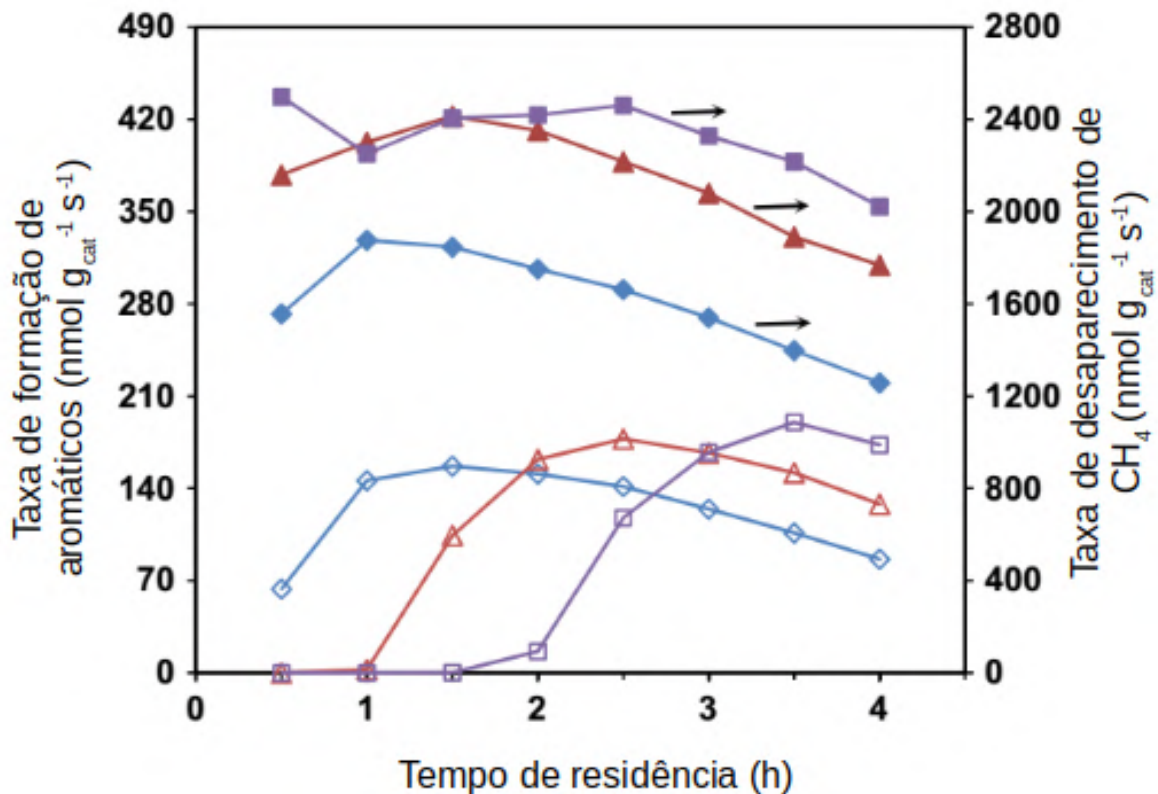


FIGURA 2.3. Conversão catalítica de metano a 750 oC em Fe/MCM-22, incluindo a taxa de desaparecimento de metano (símbolos cheios) e de formação de aromáticos (símbolos vazios) para catalisadores de ferro com 2 wt.% (\blacklozenge, \lozenge), 4wt.% ($\blacktriangle, \triangle$), e 6 wt.% (\blacksquare, \square) em teor de massa (TAN, 2016).

2.2.5 Desativação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados na reação de aromatização não-oxidativa tem na formação de coque a principal causa de desativação. A deposição de carbono é favorecida termodinamicamente nas mesmas condições que a reação de aromatização costuma ser conduzida, isto é, sem a presença de oxidantes e a altas temperaturas. As espécies ativadas C_2 que são precursoras dos produtos aromáticos também são a principal fonte de coque no catalisador (SONG et al., 2017). O estudo da formação desses depósitos carbonáceos na superfície catalítica é de vital importância para se desenvolver catalisadores capazes de controlar cineticamente a deposição de coque e evitar a desativação do catalisador.

Em catalisadores de Mo/ZSM5-5, os mais usualmente estudados na reação de

aromatização, a desativação se dá pela formação de carbono poliaromático na superfície da zeólita (TEMPELMAN; HENSEN, 2015). As etapas de desativação foram estudadas por Tempelman e Hensen (2015) em uma zeólita ZSM-5 (Figura 2.4a). Durante a impregnação, uma fração do molibdênio depositado se desloca para o interior dos poros e forma a fase óxido na etapa de calcinação (Figura 2.4b). A Figura 2.4c mostra a etapa de ativação do catalisador sob fluxo de metano a temperatura de reação, onde parte do metano transforma os óxidos de Mo em carbeto MoC_x e uma parte se deposita como coque.

Análises de oxidação a temperatura programada (TPO, do inglês Temperature Programmed Oxidation) mostram a deposição de dois tipos de coque, um mais leve que oxida por volta de 460 °C e de um coque aromático mais estável que oxida a 560 °C (LIU et al., 2006). Alterando-se a razão de Si/Al na zeólita foi observado que há maior formação de coque em catalisadores com maior proporção de Si. Dessa forma é proposto que o coque responsável pela desativação se deposite não nos sítios ácidos de Brønsted, que se formam próximo ao Al, mas sim na superfície externa e nos metais ligados à estrutura na forma de coque aromático (SONG et al., 2017; TESSONNIER et al., 2008) (Figura 2.4c). Esse coque é o que bloqueia a entrada dos poros e microporos da zeólita, reduzindo o acesso do CH_4 aos sítios ácidos de Brønsted no interior da zeólita, necessários para formação de benzeno. Tempelman e Hensen (2015) observou que após 2 horas de reação as partículas dispersas de Mo_2C na superfície externa já apresentam sinterização e intensificam a desativação (Figura 2.4d). Com o bloqueio do acesso aos sítios ácidos no interior da zeólita, o etileno formado se decompõem como carbono aromático, tornando o catalisador inativo (Figura 2.4e-f).

Na desativação é observada uma redução da seletividade a aromáticos e um aumento na seletividade a etileno. É suposto que isso seja resultado da desativação ou do bloqueio do acesso aos sítios ácidos na zeólita (TEMPELMAN; HENSEN, 2015), que são os responsáveis por transformar o etileno em aromáticos.

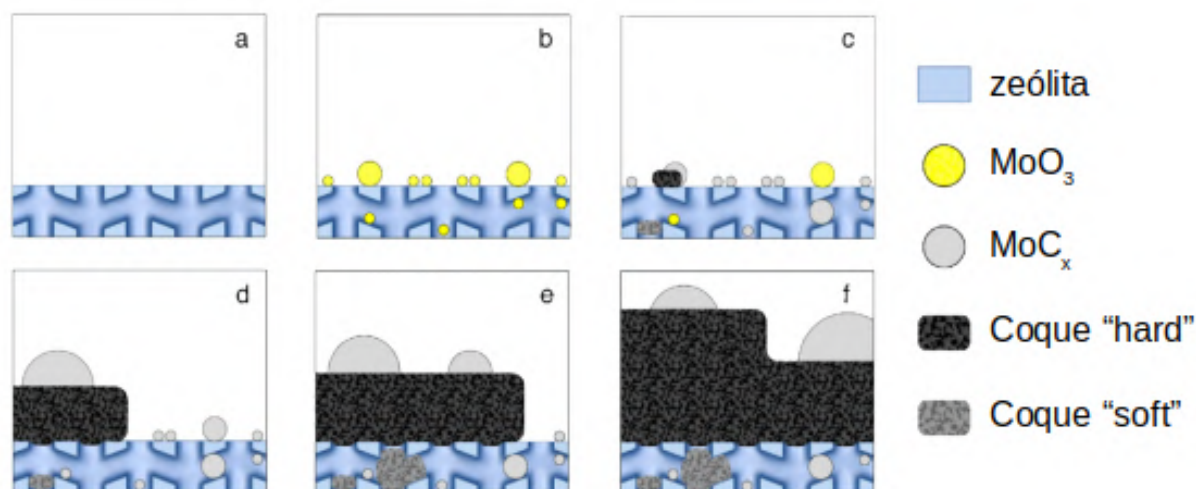


FIGURA 2.4. Desativação de um catalisador de Mo/ZSM-5 durante a reação de aromatisação não-oxidativa. (a) ZSM-5, (b) Mo/ZSM-5, (c) Mo/ZSM-5 ativa, (d) Mo/ZSM-5 (2 h), (e) Mo/ZSM-5 (5 h) e (f) Mo/ZSM-5 (10 h) (TEMPELMAN; HENSEN, 2015).

2.3 Cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Caracterizações experimentais são utilizadas tradicionalmente para se estudar as propriedades de catalisadores zeolíticos. Diversas técnicas de caracterização existem atualmente para materiais sólidos, cada qual iluminando uma pequena parte da complexa estrutura físico-química do catalisador e como ela poderia atuar em uma reação. Essa estrutura é composta, fundamentalmente, por uma combinação de efeitos eletrônicos de interações e geometria dos átomos que compõem o material. Essas propriedades eletrônicas, por sua vez, podem ser descritas matematicamente por equações da mecânica quântica.

O estudo das propriedades e do comportamento de uma zeólita em nível molecular vem sendo estudada nas últimas décadas com ajuda de diferentes metodologias computacionais. Atualmente é possível descrever de forma aproximada o ambiente reativo e os passos de uma reação química dentro dos poros da zeólita, no sítio ativo.

Existem diferentes métodos computacionais que podem ser escolhidos de acordo com o tamanho do sistema e a precisão desejada. Os métodos quânticos, que permitem o cálculo da estrutura eletrônica dos átomos são os mais precisos, no entanto a demanda computacional impede que a escala do sistema tenha além de algumas centenas de átomos. Métodos semi-empíricos e empíricos permitem a simulação de sistemas com milhares de átomos, porém a menor precisão obtida tornam essas ferramentas menos apropriadas para avaliações de sistemas reacionais.

Em se tratando de sistemas reacionais envolvendo catalisadores os métodos quânticos permitem a determinação da energia de um sistema com precisão, a partir da qual é possível derivar diversas propriedades desse sistema. Dentre os métodos quânticos, existem os que resolvem a equação de Schrödinger de forma aproximada, como o método de Hartree-Fock e variantes. Alternativamente existem os métodos baseados no conceito da função de densidade eletrônica do sistema, conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory).

Para sistemas quânticos, o uso da densidade eletrônica reduz o número de variáveis que compõem o sistema em relação às metodologias que resolvem a equação de Schrödinger, o que torna o DFT menos exigente computacionalmente (LEWARS, 2011). Mesmo exigindo menos recursos, o DFT é em princípio uma metodologia capaz de fornecer todas as informações relacionadas à estrutura eletrônica do sistema. No entanto, aproximações são necessárias, pois as expressões que representam exatamente um sistema não são conhecidas. Atualmente o DFT é reconhecido como um método apropriado para se calcular propriedades de reações em superfícies complexas, fornecendo a possibilidade de se tratar sistemas que as metodologias Hartree-Fock seriam muito custosas para executar (PIDKO; HENSEN, 2016).

Métodos baseados em mecânica quântica como o DFT são especialmente interessantes para se estimar interações átomo-átomo, a partir de energias calculadas no estado fundamental. Por exemplo, pode-se prever energias de ligação de uma molécula em uma superfície comparando os mínimos de energia entre um sistema com e sem a molécula de interesse. Entalpias de adsorção também podem ser calculadas levando em conta algumas correções para compensar os efeitos da temperatura. Além das energias de interação, a estrutura atômica também pode ser prevista, ao se aplicar

métodos de otimização para a busca das posições de cada átomo na estrutura de modo a minimizar a energia, permitindo a obtenção de distâncias interatômicas e ângulos de ligação de equilíbrio. Em reações químicas as energias de ligações e geometria podem ser usadas para se estimar as barreiras energéticas de diferentes etapas de reações, apontando um caminho de menor energia.

Todas essas propriedades são calculadas localmente para um sítio e condições específicas, mesmo assim é possível comparar esses valores com resultados experimentais. Sistemas simples, como a energia de adsorção de um hidrogênio em um sítio ácido, apontam uma boa correlação entre dados simulados e experimentais, com erros na ordem de 10% (YANG et al., 2012; PARRILLO et al., 1993; SKARLIS et al., 2012). Para sistemas mais complexos, como de reações ocorrendo no poro de um catalisador, não é prático se obter experimentalmente as energias envolvidas em cada etapa. Nesses casos os resultados computacionais podem ser comparados com dados de maior escala, como conversão e seletividade, para ajudar a elucidar os possíveis mecanismos ocorrendo e como a superfície catalítica está influenciando em cada uma dessas etapas.

Para formalizar o conceito de DFT, o ponto de partida para determinação da estrutura eletrônica de um átomo, molécula ou sólido é a equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

onde H é o operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda e E é a energia do sistema. O operador Hamiltoniano engloba os termos de energia cinética e potencial dos elétrons e dos núcleos. Pode-se considerar que os núcleos não se movem em comparação aos elétrons, negligenciando assim a energia cinética dos núcleos e tornando a energia potencial entre os núcleos constante (aproximação de Born-Oppenheimer). Com essas aproximações se obtém o Hamiltoniano eletrônico (H_{elec}), que pode ser representado por

$$H_{elec} = E_{ec} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.3)$$

onde E_{ec} é a energia cinética dos elétrons, V_{Ne} é a energia potencial dos elétrons interagindo com os núcleos e o termo V_{ee} é a energia potencial da interação entre os elétrons. Esta equação deve ser resolvida para a função da onda Ψ , que depende de $4N$ variáveis, que são as três dimensões espaciais e uma de spin para cada elétron i ($i = 1, 2, \dots, N$). Este procedimento exige uma capacidade computacional que limita sua implementação, mesmo com as simplificações descritas acima.

Para a resolução da Equação de Schrödinger de forma aproximada, existem diversos métodos baseados na expansão da função de onda em determinantes de Slater, como o método de Hartree-Fock e suas diversas extensões para inclusão apropriada de efeitos de correlação eletrônica. Uma explicação mais aprofundada desses métodos pode ser encontrada na literatura (LEWARS, 2016). Por estes métodos, também conhecidos como *ab initio*, terem como base a resolução da equação de Schrödinger, eles podem ser utilizado para praticamente qualquer espécie molecular. A resolução independe dos átomos do sistema, facilitando a comparação de resultados entre diferentes sistemas. Pelo mesmo motivo são os métodos computacionais com maior nível de confiabilidade se o nível de aproximação utilizado for razoável. Em contrapartida, os métodos *ab initio* são os que requerem maiores recursos computacionais em termos de processamento e memória. Em uma mesma unidade computacional a ordem de grandeza, em número de átomos, de um sistema resolvido por *ab initio* precisa ser consideravelmente menor que por outras metodologias (semi-empíricas, clássicas) para se obter uma velocidade de resolução semelhante.

A Teoria do Funcional da Densidade parte de uma abordagem alternativa, baseada não diretamente na função de onda, mas em uma função chamada de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A densidade eletrônica pode ser medida experimentalmente, dependendo apenas de 3 variáveis espaciais. A definição da densidade eletrônica para um sistema com N elétrons é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n \quad (2.4)$$

A função de onda contém toda informação sobre o sistema, porém não possui uma interpretação física direta. Entretanto, o quadrado do módulo da função da onda

representa a densidade de probabilidade dos elétrons 1, 2, ... , N serem encontrados simultaneamente nos volumes $d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_n$. Integrando a densidade no volume de um sistema tem-se o número de elétrons presente no mesmo, ou seja:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (2.5)$$

O desenvolvimento da teoria do funcional da densidade para uso de uma forma prática começou em 1964, quando Hohenberg e Kohn (1964) analisaram a viabilidade de utilizar a densidade eletrônica como variável para a solução de um sistema de muitos elétrons. Para tanto, dois teoremas foram propostos, que demonstraram que as propriedades do sistema de muitos elétrons são unicamente definidas pela função densidade eletrônica no estado fundamental. Um funcional $F_{HK}(\rho)$ foi introduzido para a energia do sistema, cujo mínimo global é a densidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(r)$.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn demonstraram que é possível substituir a função de onda pela densidade eletrônica e simplificar a determinação da energia do sistema de muitos elétrons para uma função de apenas três variáveis espaciais.

O funcional da densidade de Hohenberg-Kohn é definido por:

$$F_{HK}(\rho) = E_{ec}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (2.6)$$

onde $E_{ec}(\rho)$ e $E_{ee}(\rho)$ são funcionais referentes à energia cinética e energia potencial da interação entre os elétrons, respectivamente. No entanto, a forma dos funcionais $E_{ec}(\rho)$ e $E_{ee}(\rho)$ não foi especificada pelos teoremas de Hohenberg-Kohn, e encontrar expressões para esses funcionais se tornou o grande desafio para determinação da densidade eletrônica em situações práticas.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn apresentam uma nova formulação para o problema do sistema de muitos elétrons, porém não o resolvem de forma propriamente dita. Apenas um ano após a publicação do trabalho de Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham (1965) propuseram uma forma prática de se desenvolver o funcional de

densidade, introduzindo um sistema auxiliar de elétrons não-interagentes presentes em um potencial efetivo médio, para determinar as propriedades do sistema real.

Neste equacionamento, a energia cinética $E_{ec}(\rho)$ pode ser dividida em um termo exato contendo a energia não-interagente $E_{ec-exact}(\rho)$, e um termo residual $E_{ec-res}(\rho)$ que é a priori desconhecido, conforme a seguinte equação:

$$E_{ec}(\rho) = E_{ec-exact}(\rho) + E_{ec-res}(\rho) \quad (2.7)$$

O funcional da energia potencial entre os elétrons $E_{ee}(\rho)$ também pode ser dividido em:

$$E_{ee}(\rho) = J(\rho) + E_{nel}(\rho) \quad (2.8)$$

onde $J(\rho)$ engloba a parte clássica de interação Coulômbica elétron-elétron, sendo $E_{nel}(\rho)$ o termo desconhecido da contribuição não-clássica nestas interações. Estas informações “desconhecidas” e intrínsecas da natureza quântica dos elétrons podem ser unidas então no chamado funcional de troca e correlação eletrônica $E_{xc}(\rho)$, descrito como:

$$E_{xc}(\rho) = E_{ec-res}(\rho) + E_{nel}(\rho) \quad (2.9)$$

O sistema auxiliar é descrito matematicamente pelas chamadas equações de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\right)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (2.10)$$

onde as autofunções φ_i são chamadas de orbitais de Kohn-Sham para um elétron, com autovalores ε_i designando suas energias. Sendo v_{eff} chamado de potencial efetivo,

descrito por:

$$v_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}(\rho(r))}{\delta \rho(r)} - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.11)$$

Este potencial efetivo depende da densidade ρ através do primeiro termo, o termo de Coulomb. Dessa forma as equações de Kohn-Sham precisam ser resolvidas de forma iterativa, sendo que a densidade eletrônica é expressa através dos orbitais Kohn-Sham pela relação:

$$\rho(r) = \sum_N^{i=1} |\varphi_i|^2 \quad (2.12)$$

O algoritmo de resolução, representado na Figura 2.5, precisa de um chute inicial de densidade eletrônica $\rho^k(r)$. A partir dessa densidade é resolvido o potencial efetivo v_{eff} e os orbitais de Kohn-Sham (Equações 2.10-2.11). Por último uma nova densidade é obtida pela equação (Equação 2.12) e um teste de consistência é feito. O processo é repetido até ser satisfeita a consistência. Com a densidade convergida são calculadas a energia e as forças interatômicas do sistema.

O termo de troca e correlação eletrônica E_{xc} não possui uma forma exata, e aproximações são tipicamente utilizadas. A qualidade destas aproximações está fortemente relacionada com a acurácia das predições do método DFT. As aproximações mais amplamente utilizadas em sólidos cristalinos e superfícies são a LDA (do inglês *Local Density Approximation*) e GGA (do inglês *Generalized Gradient Approximation*).

O LDA é a aproximação mais simples para o termo de correlação E_{xc} , onde a densidade energética de cada ponto do sistema é aproximada em função apenas da densidade eletrônica naquele ponto. Essa primeira aproximação teve sucesso para descrever algumas propriedades de sólidos, como os parâmetros de rede de uma célula unitária, no entanto as energias de ligação e atomização previstas utilizando LDA podem apresentar erros na ordem de 100 kJ mol⁻¹. Para sistemas em que existem orbitais desemparelhados foi elaborada a aproximação LSDA (do inglês *Local Spin Density*

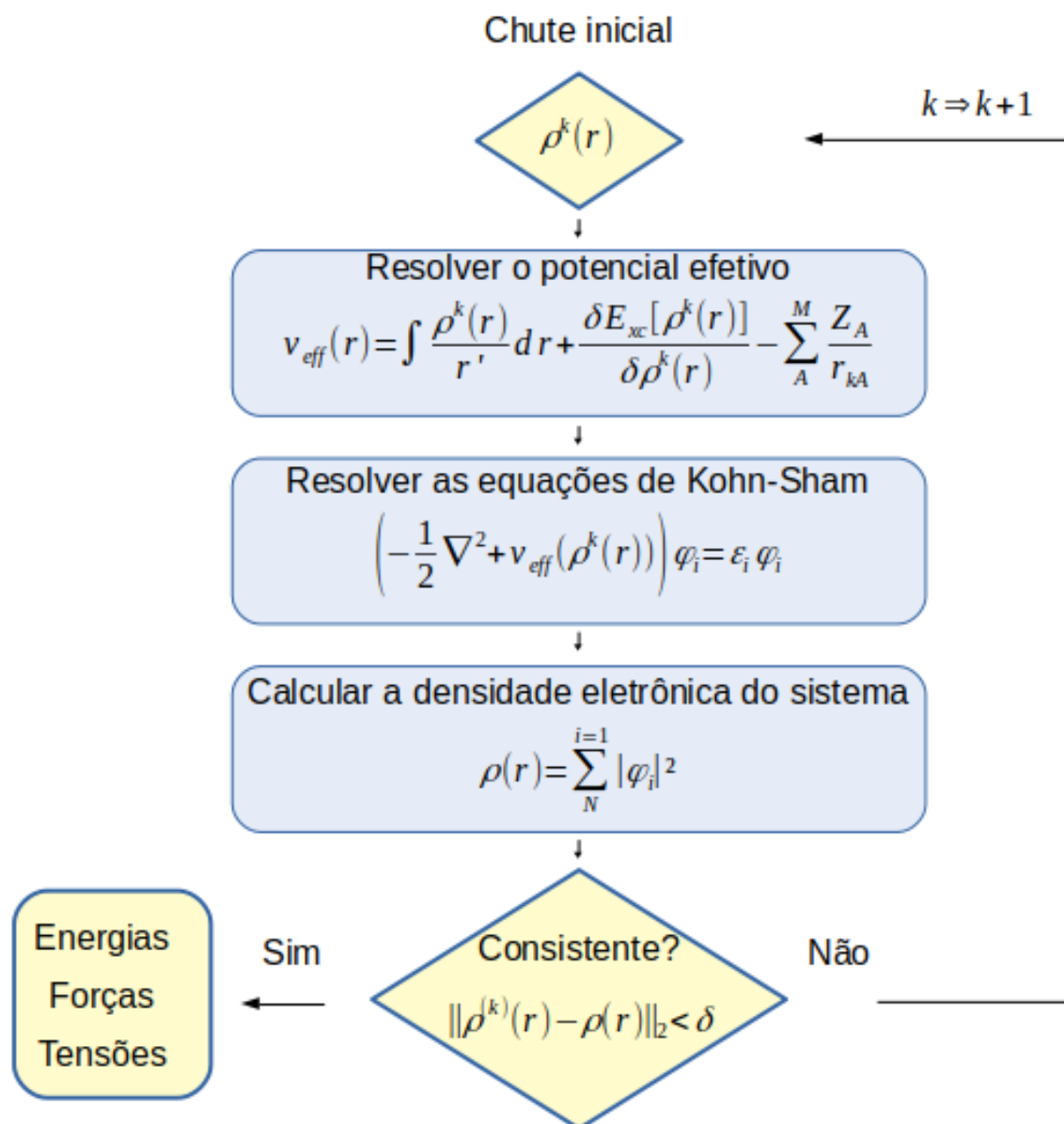


FIGURA 2.5. Algoritmo simplificado para resolução das equações de Kohn-Sham no método DFT.

Approximation), que utiliza os mesmos fundamentos da LDA, porém calculando independentemente os spins dos orbitais.

Atualmente, as aproximações locais foram em grande parte substituídas por modelos mais desenvolvidos. Um desses modelos utilizados é o GGA, onde a aproximação do Exc leva em conta tanto a densidade local quanto o gradiente de densidade. O uso do gradiente permite um melhor tratamento de um sistema com densidade eletrônica pouco homogênea, como seria o caso em reações químicas e em sistemas mais complexos. Diversas variantes do GGA foram introduzidas, como PW91 (Perdew and Wang) e PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof) melhorando a aproximação do $E_{xc}(\rho)$.

Os orbitais de Kohn-Sham são tipicamente descritos através de uma expansão ortogonal usando funções de base η_{μ} , chamado de base auxiliar, tal que:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \eta_{\mu} \quad (2.13)$$

onde $C_{\mu i}$ são os coeficientes da expansão. Dependendo da base empregada, um número infinito ($L = \infty$) de funções seria necessário para se obter uma representação exata de φ_i . Na prática, as funções de base introduzem mais uma aproximação (neste caso, matemática) para a resolução das equações de Kohn-Sham.

Quando o sistema é periódico, como no caso de sólidos cristalinos e suas superfícies, a expansão pode ser feita utilizando funções periódicas, como pelas ondas planas (*plane waves*, ou seja, funções trigonométricas):

$$\eta^{PW} = \exp[i\vec{k}\vec{r}] \quad (2.14)$$

onde \vec{k} é vetor do espaço recíproco.

A base auxiliar de ondas planas (Equações 2.13-2.14) pode utilizar um número infinito de equações, portanto deve ser truncada para ser usada na prática. Uma energia de convergência G_{cut} (*cutoff energy*) é geralmente especificada para todos os cálculos utilizando ondas planas. Quanto maior o valor de G_{cut} , mais precisa será a represen-

tação dos orbitais de Kohn-Sham, porém mais intensivo computacionalmente será o cálculo.

Uma das inconveniências do uso de ondas planas como função de base é a elevada resolução necessária para descrever a região interna à camada de valência, próxima ao núcleo dos átomos, devido à presença de flutuações nas fronteiras dos orbitais, requerendo um valor elevado de G_{cut} na expansão. No entanto, os elétrons que não participam da camada de valência possuem uma interação limitada com os outros elétrons do sistema, sendo que ligações químicas e outros fenômenos de interesse ocorrem somente com os elétrons de valência. Uma solução apropriada para reduzir o custo computacional é aproximar o potencial dos elétrons das camadas internas e do núcleo por funções chamadas de pseudopotenciais, que fornecem representações equivalentes dos mesmos fora da região interna, sendo previamente calculados e fixados para descrever o efeito desses elétrons no sistema como um todo. Assim pode-se evitar o cálculo dos orbitais Kohn-Sham para todos os elétrons internos dos átomos, enquanto o efeito desses elétrons nos de valência é mantido de forma aproximada. Uma variedade de conjuntos de pseudopotenciais, baseados em diferentes princípios físicos e formulações matemáticas, estão disponíveis para implementação em DFT com ondas planas, sendo os de uso mais comum os USPP (do inglês *ultrasoft pseudopotentials*), NCPP (do inglês *norm-conserving pseudopotentials*) e os PAW (do inglês *projected augmented wave*).

2.4 Aplicação de DFT em catálise

Cálculos quânticos cada vez mais ganham espaço na análise de reações químicas pela possibilidade de simular dados diretamente no sítio reativo. É possível se calcular as energias envolvidas em cada etapa da reação e prever os estados intermediários formados em uma reação. Para superfícies complexas como zeólitas, no entanto, uma representação realista de um sítio ativo é computacionalmente proibitiva de ser solucionada utilizando métodos baseados na função da onda, como o Hartree-Fock e métodos derivados. Nesses casos o sítio de interesse é aproximado por um *cluster*, um conjunto de átomos contendo apenas o sítio ativo e os átomos mais próximos, onde átomos passivadores, como o hidrogênio, são utilizados para equilibrar eletronicamente as extre-

midades. O uso desses modelos aproximados causam diversas distorções geométricas e de interações de longa distância no sítio de interesse (NACHTIGALL; SAUER, 2007).

Para a simulação de superfícies periódicas, o método DFT apresenta características únicas. Como discutido na seção anterior, os orbitais de Kohn-Sham podem ser descritos por uma expansão ortogonal de funções de base, que quando periódicas são conhecidas como ondas planas. Dessa forma a metodologia apresenta a possibilidade de se tratar um sistema periódico sem a necessidade de se isolar um *cluster*, podendo reproduzir precisamente a estrutura de interesse. Esse fator, combinado com a vantagem de que a densidade eletrônica depende de apenas três variáveis espaciais tornam as metodologias baseadas em DFT apropriadas para a aplicação em sistemas periódicos complexos onde ocorrem reações químicas.

A otimização da estrutura atômica de sólidos e superfícies é um dos usos mais comuns de métodos DFT em catálise, e é o ponto de partida para cálculos adicionais conforme descrito anteriormente. A determinação da posição dos átomos que resulte na estrutura de menor energia é feita usando algum algoritmo convencional de otimização matemática (métodos quasi-Newton como Steepest Descent e BFGS, por exemplo). Partindo de uma configuração inicial próxima da esperada, resolve-se a densidade eletrônica pelas equações de Kohn-Sham, calculando a energia, forças e tensões do sistema, provendo as informações necessárias para a busca das posições atômicas ótimas no espaço de configurações de acordo com o método de otimização empregado.

2.4.1 Exemplos de uso de DFT com Fe/ZSM-5

No contexto de uso de catalisadores de Fe suportados em ZSM-5, estudos recentes determinaram a conformação de complexos de benzaldoxima (SIRIJARAENSRE; LIMTRAKUL, 2013), benzeno (FELLAH et al., 2010) e N₂O (SKLENAK et al., 2010) adsorvidos no sítio ativo.

Alguns exemplos de estudos que simulam superfícies de Fe/ZSM-5 são listados na Tabela 2.2. O uso de DFT com ondas planas aparece como uma alternativa já consolidada para esse tipo de sistema.

TABELA 2.2. Exemplos recentes da aplicação de cálculos DFT para simulação de superfícies de Fe/ZSM-5.

Material estudado	Base auxiliar	Funcional de correlação e troca	Referência
Fe/ZSM-5	Ondas Planas	PBE/PAW	(SZÉCSÉNYI et al., 2018)
Fe/ZSM-5	Ondas Planas	PBE/PAW	(LI et al., 2013)
M/ZSM-5 (M=Fe, Co, Ni, Cu)	Ondas Planas	PBE/PAW	(MAHYUDDIN et al., 2016)
Fe/ZSM-5	Ondas Planas	PBE/PAW	(LI et al., 2013)
Fe/ZSM-5	Gaussianas (6-31G** e SDD)	B3LYP	(HE et al., 2016)
Fe/ZSM-5	Gaussianas (6-31G**)	B3LYP	(FELLAH et al., 2010)
Fe/ZSM-5	Ondas Planas	PW91/PAW	(SKLENAK et al., 2010)

Alguns trabalhos utilizam cálculos DFT em conjunto com métodos específicos para determinar caminhos reacionais e estados de transição de uma reação, como por exemplo o método NEB (JÓNSSON et al., 1998). Exemplos desse uso com zeólitas são mostrados nos trabalhos de Yeh e Ho (2016), que encontraram os estados de transição para dissociação de NO em Cu/ZSM-5, e de Kachurovskaya et al. (2003), que fazem o mesmo para o complexo de fenol em Fe/ZSM-5. Para a reação de metano e CO₂ com formação de ácido acético em Cu/ZSM-5 foram propostas seis etapas para descrever a reação (MONTEJO-VALENCIA et al., 2017), ilustradas na Figura 2.6. As etapas A, B e C demonstram a dissociação e adsorção do CH₄ no sítio de Cu (sendo TS1 um estado de transição). As etapas D e E mostram a incorporação do CO₂ no CH₃⁻ adsorvido e a formação de ácido acético, cuja dessorção (da etapa E para a F) requer 175,5 kJ mol⁻¹ (42 kcal mol⁻¹). A inserção de água na etapa E é termodinamicamente favorável e reduz a energia de dessorção do ácido acético para 132,5 kJ mol⁻¹ (31,7 kcal mol⁻¹) (de E_1H₂O para F_1H₂O com uma molécula de água) ou 85,7 kJ mol⁻¹ (20,5 kcal mol⁻¹) (de E_2H₂O para F_2H₂O com duas moléculas de água). De forma geral o estudo computacional ajudou a verificar que a presença de H₂O reduz a energia de dessorção do ácido acético na última etapa, facilitando a reação.

No contexto da reação de aromatização, cálculos baseados em DFT foram utilizados para se estudar o mecanismo de formação dos sítios de carbetto de molibdênio em catalisadores de Mo/ZSM-5. A partir dos resultados foi possível observar quatro estados de transição, e calcular as respectivas barreiras energéticas (FADEEVA et al.,

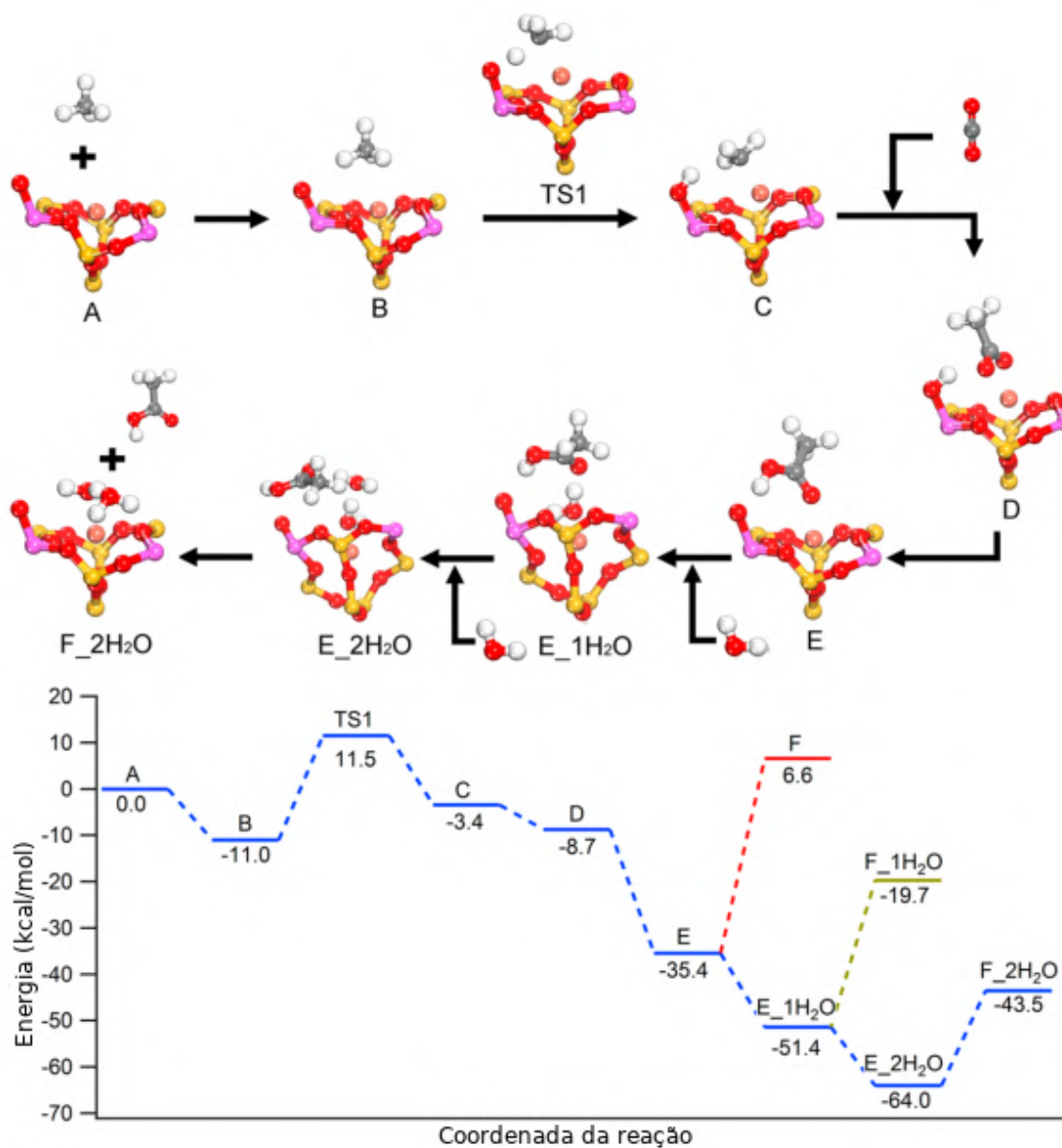


FIGURA 2.6. Mecanismo de reação da conversão de CH_4 e CO_2 para ácido acético em Cu-MFI (parte superior) e o caminho energético representando as etapas do mecanismo (parte inferior). Estão representados os átomos de O (vermelho), H (branco), Si (amarelo), Al (rosa) e Cu (laranja) (MONTEJO-VALENCIA et al., 2017).

2013). Outro estudo aponta que a geometria de deposição do óxido de Mo na zeólita ZSM-5 não afeta significativamente as propriedades da reação, uma vez que o sítio ainda passa por ativação para Mo_2C antes de participar da reação (VOLLMER et al., 2018).

A possibilidade de se medir as energias de ligação entre as moléculas é uma das ferramentas computacionais de maior utilidade em catálise. É importante lembrar do princípio de Sabatier, que relaciona as interações do catalisador com o reagente pela energia de ligação. Segundo esse princípio, a energia de ligação entre o reagente e a superfície do catalisador não pode ser muito forte, pois impediria que o reagente se separasse do catalisador para reagir, nem muito fraca, a ponto do reagente não interagir significativamente com o catalisador. Existe então uma faixa de energias de ligações dentro da qual um catalisador ideal ativa o reagente sem deixá-lo quimissorvido possibilitando então a formação de produtos (SHAN et al., 2017), como demonstrado na Figura 2.7.

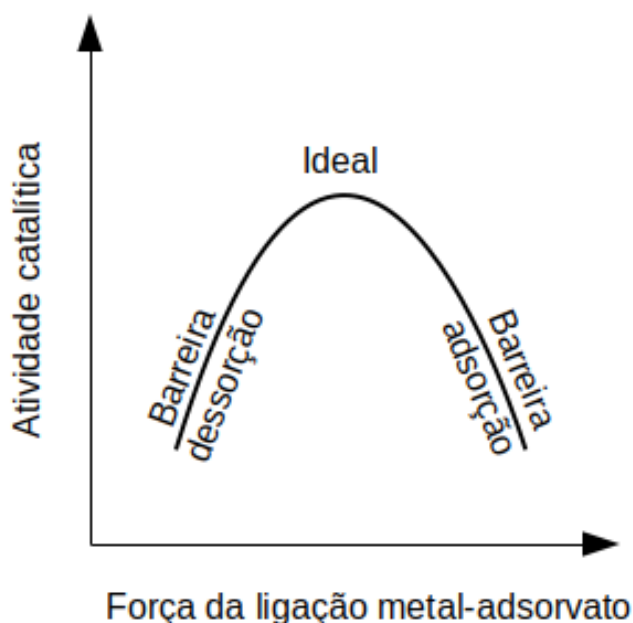


FIGURA 2.7. Gráfico relacionando a atividade catalítica com a energia de ligação de um adsorvato em uma superfície catalítica.

As energias calculadas por DFT permitem o cálculo das energias mencionadas acima. A estabilização de uma superfície quando uma molécula adsorve nela é representada por uma queda na energia do sistema. Essa queda de energia é equivalente à energia de ligação da molécula com a superfície. Ela pode ser calculada comparando a energia do sistema molécula-superfície com a do sistema antes da adsorção, com a superfície e a molécula afastadas/isoladas. Assim, a equação para se calcular a energia de adsorção com base na energia dos sistemas individuais é dada por:

$$E_{ad} = E_{surface} + E_{mol} - E_{surface+mol} \quad (2.15)$$

onde $E_{surface}$ é a energia de uma superfície limpa, E_{mol} é a energia da molécula de interesse livre no vácuo e $E_{surface+mol}$ é a energia minimizada da superfície interagindo com a molécula. Quanto mais baixa for $E_{surface+mol}$, mais estável é a molécula ligada na superfície e consequentemente maior a energia de ligação E_{mol} . Se a energia $E_{surface+mol}$ for maior que a soma de $E_{surface}$ e E_{mol} então a adsorção é instável e o estado de menor energia é com a molécula dessorvida da superfície.

Usando estes cálculos se pode determinar, por exemplo, que espécies CH_4 possuem uma ligação mais forte com Ag/ZSM-5 ($42,45 \text{ kJ mol}^{-1}$) do que com a zeólita ZSM-5 pura ($33,70 \text{ kJ mol}^{-1}$), apresentando então uma maior interação na presença de Ag (HSIEH et al., 2017). Outro exemplo estuda um grupo de seis diferentes metais (Be, Cu, Co, Mg, Mn e Zn) suportados em zeólita MFI, o que se liga mais fortemente ao CH_4 é o Mg, com uma energia de $40,60 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto o Be é o que apresenta uma menor interação, com energia de $19,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MONTEJO-VALENCIA et al., 2017). A energia de ligação varia também de acordo com o sítio a ser adsorvido, uma diferença de $11,80 \text{ kJ mol}^{-1}$ (entre $35,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $23,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) pode ser observada para CH_4 adsorvido em dois sítios de Brønsted diferentes da mesma zeólita ZSM-5 (ZHANG et al., 2015).

A energia de ligação pode também ser utilizada para se determinar as propriedades ácidas de um material. Wang et al. (2018) calcula a acidez de Lewis e Brønsted a partir da energia de ligação que o NH_3 exerce sobre diferentes sítios ácidos, sendo possível assim relacionar os resultados de DFT com resultados obtidos em análises de

dessorção a temperatura programada (TPD, do inglês *Temperature Programmed Dessorption*). Em zeólitas ZSM-5 a energia de adsorção calculada de NH_3 em sítios ácidos de Brønsted é em torno de 100-150 kJ mol^{-1} (XING et al., 2017).

Por padrão os métodos computacionais consideram os orbitais dos átomos sempre cheios, sem elétrons desemparelhados. No entanto, quando metais de transição são utilizados em simulações é necessário também levar em consideração a magnetização do material, causada quando orbitais são preenchidos por apenas um elétron. Valores de spin comumente observados para o Fe depositado na ZSM-5 são apresentados na Tabela 2.3. Deve-se observar que o estado de spin que confere maior estabilidade para um sítio ativo não é necessariamente o spin mais estável para todas as etapas de uma reação. Em uma reação de N_2O em uma superfície de $\text{Fe}_2\text{O}_2/\text{ZSM-5}$ constatou-se que apesar do spin 8/2 ser preferencial para a superfície metálica o spin 6/2 dá maior estabilidade ao sistema em algumas etapas da reação (LI et al., 2013).

TABELA 2.3. Valores de spin que conferem maior estabilidade a sistemas contendo Fe segundo a literatura.

Material depositado na Fe/ZSM-5	Spin mais estável	Referência
FeO	3/2	(SZÉCSÉNYI et al., 2018)
FeO	5/2	(MAHYUDDIN et al., 2016)
FeO	5/2	(LI et al., 2013)
Fe_2O_2	8/2	(LI et al., 2013)
Fe_2O_2	8/2	(HE et al., 2016)
FeO	5/2	(SIRIJARAENSRE; LIMTRAKUL, 2013)
Fe	5/2	(SKLENAK et al., 2010)

2.4.2 Sítios de interesse para aromatização

Existem diferentes modelos para se representar uma superfície catalítica para cálculos quânticos. O modelo de *clusters*, explicado anteriormente, é comum de ser utilizado para sistemas onde as propriedades geométricas influenciam pouco nas energias dos compostos envolvidos e possibilita simplificar significativamente estruturas. Para representação de superfícies planas, utiliza-se o modelo de *slab*, uma placa periódica nas direções tangentes à superfície, com espessura finita mas suficiente para

simular os efeitos internos do material. O uso de *slabs* é apropriado para sistemas onde a reação ocorre na superfície externa ou em poros largos que podem ser aproximados por uma superfície.

No caso de zeólitas a estrutura costuma possuir um papel fundamental nas etapas das reações. O sítio ativo onde essas reações ocorrem se encontra comumente dentro dos microporos da zeólita. Ignorar os efeitos estéricos provenientes das paredes dos poros pode levar a imprecisões ao se modelar as energias envolvidas em uma reação. Dessa forma o modelo molecular para zeólitas deve englobar a estrutura cristalina da zeólita em todas as três dimensões, reproduzindo ela em sua totalidade e periodicamente.

Existem diversos sítios que podem ser ativos reativamente nas estruturas zeolíticas. Como demonstrado na seção anterior, um mesmo tipo de sítio adsorvendo uma mesma molécula pode apresentar variações consideráveis em energia de adsorção, variando apenas a configuração geométrica desse sítio. O modelo molecular apropriado deve então condizer com a maioria dos sítios atuando na reação de interesse da forma mais próxima possível.

No contexto do estudo da reação de aromatização em catalisadores de óxidos metálicos suportados em ZSM-5, os pontos mais importantes de serem determinados são em qual sítio o óxido metálico vai se depositar e a configuração com que ele vai se depositar nesse sítio. Ambos esses pontos são diretamente relacionados com a posição dos sítios de Brønsted da ZSM-5, que são criados pela substituição de um Al por um Si da estrutura. Portanto conhecer a disposição desses sítios é o primeiro passo na elaboração de um modelo molecular para uma zeólita.

Os principais fatores que determinam a disposição dos átomos de alumínio em uma zeólita são a estabilidade energética e acessibilidade do sítio. A lei de Loewenstein (LOEWENSTEIN, 1954) proíbe a formação de ligações Al-O-Al em aluminossilicatos, e é usada como referência no posicionamento de átomos de Al na estrutura de uma zeólita. Existem estudos sugerindo que violações dessa lei são possíveis, mas salvo algumas exceções, amostras reais de zeólitas não apresentam ligações Al-O-Al (FLETCHER et al., 2017). O número de átomos de Al na estrutura da zeólita é determinada pelo teor de Si/Al na mesma.

Uma célula unitária de ZSM-5 contém 96 átomos de silício e 192 de oxigênio. Das posições ocupadas pelo silício, 12 são únicas e as outras são variações simétricas. Dessa forma existem 12 sítios T diferentes, representados na Figura 2.8, nos quais um Al pode ser substituído. Considerando que para cada Al substituído é necessário uma compensação de carga na forma de um cátion H^+ ligado a um dos quatro oxigênios próximos, existem 48 possibilidades para a substituição de um alumínio em uma célula unitária de ZSM-5. Quando se quer substituir dois sítios por Al na célula da ZSM-5, considerando-se a lei de Lowenstein, existem 586 combinações únicas e para substituir três sítios existem 94056 combinações (XING et al., 2017).

O trabalho de Xing et al. (2017), utilizando cálculos DFT, demonstra que ao substituir um átomo de alumínio na estrutura, os sítios T7 e T3 apresentam maior estabilidade, praticamente com a mesma energia. A diferença da substituição nos sítios mais estáveis para os menos estáveis chega a 60 kJ mol^{-1} na energia total do sistema. Quando dois átomos de Al são substituídos, tem-se que a combinação dos sítios T3 e T11 no canal principal da zeólita é a mais estável. A segunda configuração mais estável para dois átomos de Al possui uma energia 17 kJ mol^{-1} maior e a décima configuração possui energia 33 kJ mol^{-1} maior. Para três ou mais átomos de Al substituídos, a diferença de energia entre as configurações mais estáveis já é consideravelmente menor, revelando mais possibilidades com baixa energia.

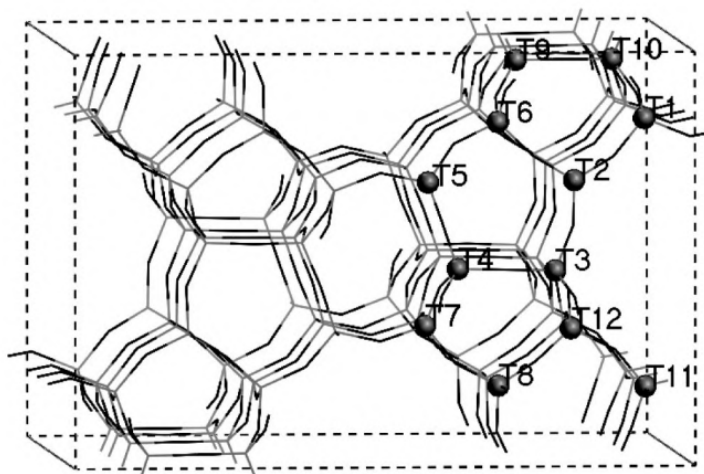


FIGURA 2.8. Posições únicas do Si na célula de ZSM-5 representadas por T1 a T12 (SUN et al., 2008).

No entanto, deve-se notar que o sistema a ser simulado é sintetizado experimentalmente, que possui características únicas relacionadas às condições da síntese. Resultados apontam que a distribuição de Al na zeólita pode ser mais fortemente relacionada à cinética da síntese do que pela termodinâmica do sistema (HAN et al., 2002). Sendo assim, é prudente se levar em conta outros critérios, além do energético, para a escolha do posicionamento dos átomos de Al na estrutura e da posição do sítio de interesse.

Dessa forma, uma outra abordagem para a escolha do sítio de interesse é a de encontrar o sítio que melhor estabiliza o cátion a ser depositado. Como é de interesse o estudo da interação entre o Fe com outros cátions na superfície da zeólita, a representação mais simples do sítio seria na forma de um cátion óxido bivalente ($M_2O_2^{2+}$). A estabilização da carga positiva de cátions bivalentes na superfície de uma zeólita é obtida pela existência de pelo menos dois Al próximos na estrutura (ZHIDOMIROV et al., 2012), o que limita os possíveis locais onde um cátion bivalente pode se depositar. Quando a espécie testada é um FeO^+ , um dos átomos de Si da estrutura deve ser substituído por um Al para se compensar a carga positiva. Para a espécie $Fe_2O_2^{2+}$, dois átomos de Si precisam ser substituídos por Al.

Um estudo foi feito para se determinar em qual sítio o Fe se deposita alcançando maior estabilidade considerando-se cinco sítios de interesse (LI et al., 2013). Quatro desses sítios (os sítios α , β , γ e δ) estão dispostos na Figura 2.9b, o quinto sítio (sítio D) está localizado no canal direto e é composto por dois anéis de cinco átomos de Si. O estudo aponta que a espécie FeO^+ prefere se depositar no sítio δ , ligado ao Al na posição T11. Quando duas espécies FeO^+ são colocadas próximas, elas tendem a se ligar formando $Fe_2O_2^{2+}$ e o sítio que confere maior estabilidade a essa espécie é o sítio γ (Figura 2.9c). A tendência dos óxidos metálicos de se organizarem em sítios bimetálicos no interior de zeólitas foi também apontado em outro estudo (PIDKO et al., 2012). O sítio α também é de interesse por ser o segundo mais estável, com um $\Delta E = 26 \text{ kJ mol}^{-1}$ em relação ao γ , e por já ter sido escolhido para uso em estudos de sítios bimetálicos (HANSEN et al., 2007; HE et al., 2016).

É importante ressaltar que apesar da estabilidade energética conferida aos cátions bivalentes em relação aos monovalentes quando depositados na superfície de

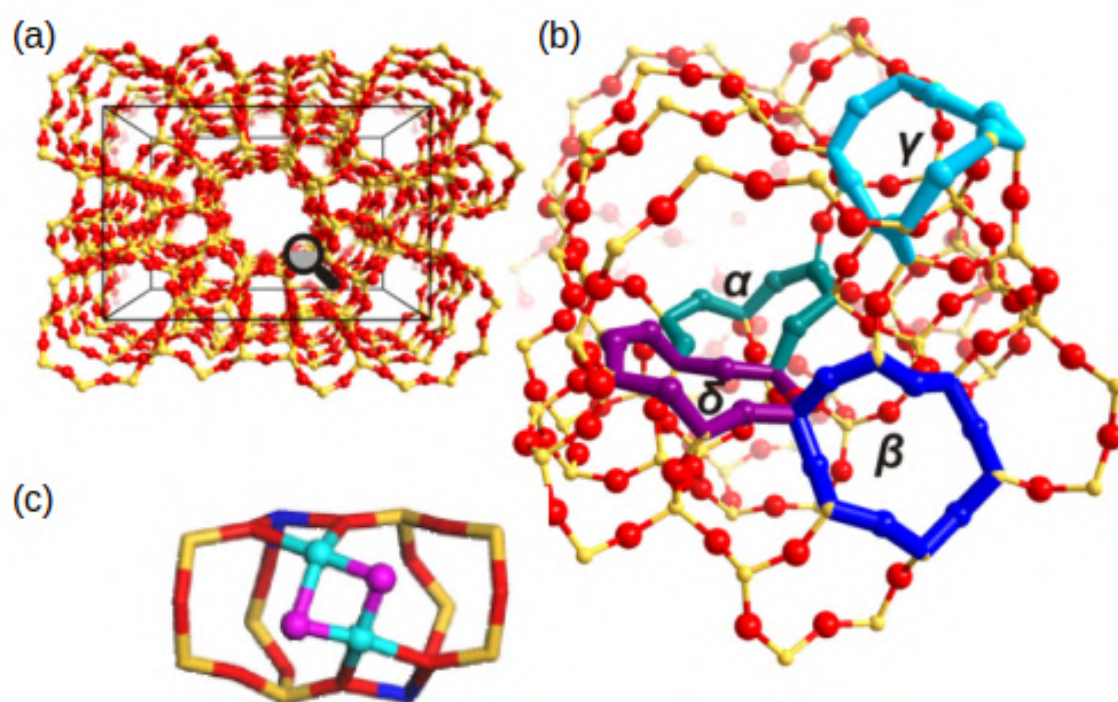


FIGURA 2.9. Estrutura da zeólita ZSM-5 , (b) os sítios mais prováveis para deposição de cátions e (c) M_2O_2 ndepositado no sítio γ (LI et al., 2011; LI et al., 2013).

um catalisador, as espécies agregadas não são necessariamente menos ativas cataliticamente em um meio reacional (PIDKO et al., 2012).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo apresenta-se de forma geral uma descrição dos insumos, dos equipamentos e das metodologias empregadas. Na primeira parte são descritos os métodos experimentais e de caracterização, enquanto na segunda parte são descritos os métodos computacionais.

3.1 Síntese dos catalisadores

Todos os catalisadores foram preparados utilizando como suporte a zeólita ZSM-5 provida pela Zeolyst com uma razão de Si/Al de 30. As impregnações foram realizadas pelo método de impregnação a umidade incipiente (impregnação a seco) utilizando uma quantidade apropriada de precursor de metal para a massa de suporte. O precursor utilizado, conforme a Tabela 3.1, foi dissolvido em um volume de água deionizada igual ao volume de poro da massa a ser impregnada. Essa solução foi então homogenizada em um sonicador por 30 min e gotejada no suporte. Após a impregnação a amostra ainda úmida foi levada para secagem em estufa por uma noite a 80 °C.

As amostras secas foram submetidas a seguir a uma etapa de calcinação utilizando uma vazão de 50 ml min⁻¹ de ar sintético (20% O₂ em N₂) e uma rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ até 600 °C, a amostra permaneceu 2 horas no patamar de 600 °C e então foi deixada resfriar até a temperatura ambiente.

TABELA 3.1. Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

Reagente	Fórmula molecular	Fabricante
Heptamolibdato de amônio tetrahidrato	$(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Synth
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Synth
Nitrato de ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de magnésio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Oxalato de nióbio	$\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	CBMM
Oxicloreto de zircônio octa-hidratado	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Vetec

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Difração de raios X (XRD)

As análises de XRD (do inglês X-Ray Diffraction) foram realizadas em um aparelho da Bruker, modelo D2-Phaser, com radiação Cu-K α a 30 kV e 10 mA. Os difratogramas foram medidos utilizando um passo de 0,02° (2 θ). O tamanho médio dos cristalitos foi determinado utilizando a Equação de Scherrer (Equação 3.1). No caso da ZSM-5 é considerado o pico a 7,9°, que corresponde à família de planos (0 1 1).

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta, \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Na equação d é o diâmetro dos cristalitos (nm), λ é o comprimento de onda Cu-K α (0.154 nm), β é a largura a meia altura do pico e θ é o ângulo de difração (rad).

3.2.2 Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)

Os testes de TPD-NH₃ (do inglês *Temperature Programmed Desorption*) foram realizados em um sistema de bancada multipropósito, cujo esquema simplificado é mostrado na Figura 3.1. O sistema contém uma unidade de análise, composta por um tubo em U de quartzo para a amostra e um forno para aquecimento, um coletor de

sílica para remoção de umidade e um detector TCD (do inglês *Thermal Conductivity Detector*). O detector recebe um fluxo de análise, representado na figura pela entrada inferior do TCD, e um fluxo de referência, que pode ser N₂ ou He, representado pela entrada superior do TCD. A vazão dos gases N₂, He e H₂ é controlada por válvulas eletrônicas enquanto a vazão de NH₃ é ajustada com ajuda de uma válvula agulha e um bolhometro acoplado ao final do sistema.

Os testes seguem uma metodologia padrão do laboratório (MASIERO et al., 2009). O pré-tratamento das amostras consistiu em aquecimento até 250 °C por 30 min sob fluxo de He (30 sccm min⁻¹) com uma rampa de 10 °C min⁻¹ para se remover umidade. A amostra foi então resfriada até 100 °C e foi submetida a uma vazão de 30 sccm min⁻¹ de 5% NH₃ em He por 30 min para a adsorção da amônia. Após a adsorção a amostra foi purgada por 30 min, ainda a 100 °C, utilizando 30 sccm de He. A análise foi então realizada de 100 até 750 °C com uma rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ com um fluxo de 30 sccm min⁻¹ de He.

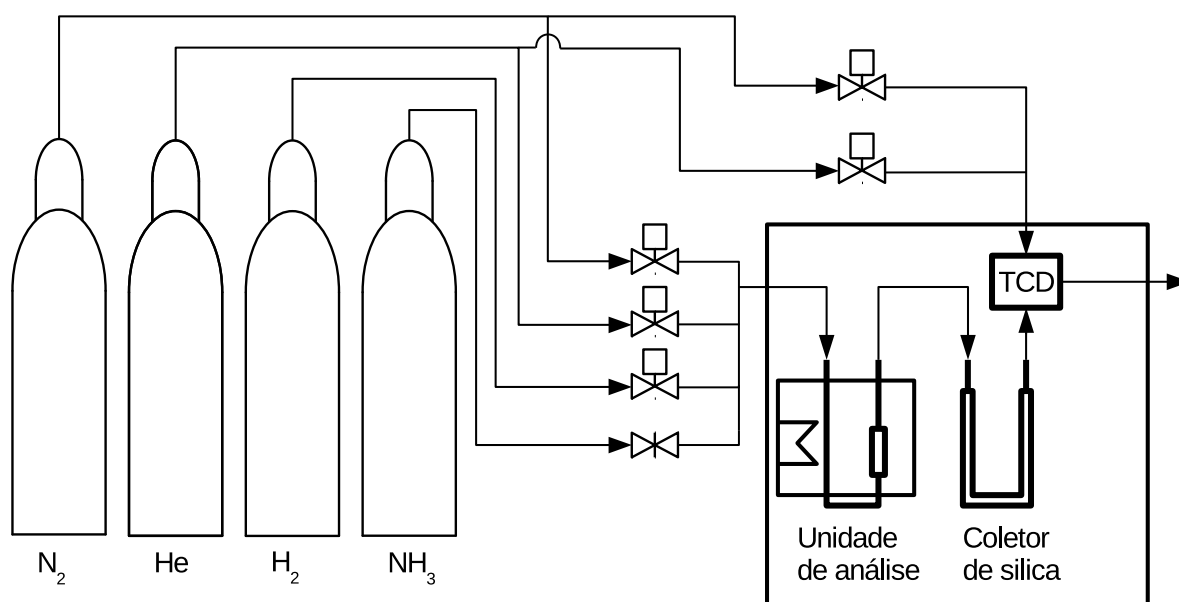


FIGURA 3.1. Esquema simplificado da unidade de análise multipropósito de bancada.

A acidez total foi obtida com o uso da quantidade de NH_3 desorvida e um fator de resposta previamente calculado. A quantificação dos sítios nos picos de desorção foi feita utilizando o software Origin 8 com ajuste de gaussianas. As temperaturas de desorção foram obtidas pela temperatura dos picos ajustados.

3.2.3 Redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR- H_2)

Os testes de TPR (do inglês *Temperature Programmed Reduction*) foram conduzidos no aparato multipropósito apresentado na Figura 3.1. A metodologia padrão do laboratório (MASIERO et al., 2009) foi utilizada para cada teste de redução, o pré-tratamento é realizado a 150 °C em um fluxo de 30 sccm min^{-1} de N_2 por cerca de 30 min. A coleta de dados começa logo após o pré-tratamento, com uma rampa de 10 °C min^{-1} até 800 °C com um fluxo de 5% H_2 em N_2 de 30 sccm min^{-1} .

3.2.4 Análise de adsorção de nitrogênio (BET)

Ao longo do desenvolvimento desse trabalho dois equipamentos de análise de área superficial foram utilizados. Para se evitar variações proeminentes do equipamento as discussões foram realizadas em grupos de catalisadores analisados no mesmo instrumento (Figura 3.1). O primeiro equipamento é o mesmo de bancada utilizado nas análises de TPD e TPR (Figura 3.1), a metodologia utilizada é de fluxo contínuo (NELSEN; EGGERTSEN, 1958). Cada amostra foi pré-tratada por 30 min a 250 °C sob fluxo de 30 sccm min^{-1} de N_2 . As análises foram conduzidas a temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) pelo uso de um invólucro contendo N_2 líquido ao redor do leito com a amostra. Os testes foram realizados sob fluxo de 30% de N_2 em He a 30 sccm min^{-1} . Foi calculada a quantidade de N_2 adsorvida na amostra pelo pico de desorção do TCD no equipamento ao se remover o N_2 líquido e deixar a amostra estabilizar até a temperatura ambiente. Essa desorção de N_2 foi repetida três vezes e a área superficial foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) de ponto único a $P/P_0 = 0,3$.

O segundo equipamento utilizado foi um Nova 4200e Analyzer (Quantachrome Instruments). As amostras foram pré-tratadas a 300 °C por 180 min em vácuo antes de cada análise. As amostras foram colocadas em contato com N_2 líquido e foram

deixadas entrar em equilíbrio com o N₂ a diferentes pressões. Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram geradas para cada amostra, a área BET foi calculada utilizando o método multi-ponto e a distribuição de tamanho de poros foi determinada pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda). O volume e a área superficial dos microporos foi determinada pelo método t-plot utilizando uma espessura entre 3,5 e 5,3 Å (LIPPENS; BOER, 1965).

3.2.5 Análise de temperatura de oxidação programada (TPO)

Testes de TPO (do inglês *Temperatura Programmed Oxidation*) foram conduzidos em uma termobalança (TA Instruments, SDT-Q600) para as amostras após a reação. Cada teste foi realizado com 10 mg da amostra após a reação, essa amostra foi aquecida a 800 °C a 10 °C min⁻¹ com um fluxo de 100 sccm de ar sintético.

3.2.6 Análise de espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica para identificar espécies e ligações químicas que estejam presentes na superfície de um material. As análises foram conduzidas em um espectrômetro Horiba Scientific (IHR550) utilizando um laser com comprimento de onda de 531 nm. O laser foi ajustado com potência de 50 mW e 50% de transmitância. As amostras foram utilizadas na forma de pó, sem tratamento. Foi utilizada uma grade de difração com 1200 grades/mm. As análises foram coletadas com três acumulações de 60 s entre 200 e 2000 cm⁻¹ e foi utilizada uma *baseline* polinomial de grau oito. A reprodutibilidade foi estabelecida com a captura de espectro em cinco pontos diferentes para cada amostra e cada análise em um ponto foi composta por três capturas de espectro.

3.2.7 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) foram conduzidas em um espectrômetro PerkinElmer FTIR/NIR nas bandas entre 4000 e 650

cm^{-1} . As amostras foram utilizadas na forma de pó sem preparo adicional e a resolução da análise foi de 4 cm^{-1} .

3.2.8 Análise de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)

As análises de FESEM (do inglês *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) foram conduzidas com auxílio do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM/PUCRS) em um aparelho FEI Inspect F50. As amostras foram dispostas em *stubs* e recobertas com uma fina camada de ouro. Para obtenção das micrografias foi aplicada uma voltagem de 20 kV e as cargas foram analisadas na forma de pó.

3.2.9 Análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de TEM (do inglês *Transmission Electron Microscopy*) foram também realizadas em parceria com o LABCEMM e foram conduzidas em um aparelho FEI Tecnai G2 F20. As amostras em forma de pó foram suspensas em acetona, tratadas em ultrassom por 5 minutos e depositadas em um filme de carbono de 300 mesh antes das análises.

3.3 Testes de atividade

As amostras sintetizadas foram testadas em um sistema reacional com reator de leito fixo de quartzo (diâmetro de $\frac{1}{2}$ in) com aquecimento fornecido por um forno elétrico. O controle de temperatura foi realizado por um controlador no forno (TC) com ajustes manuais com base na leitura do termopar inserido no leito (TI). A pressão do sistema foi verificada com ajuda de um manômetro localizado após o leito reacional (PI). Um diagrama simplificado do sistema reacional é apresentado na Figura 3.2. Foram utilizados 0,2 g de catalisador no leito catalítico do reator suportado com lã de quartzo.

Os procedimentos dos testes de atividade foram conduzidos com base na metodologia do laboratório (MASIERO et al., 2009) e com temperatura de reação de 750 °C (TAN, 2016). Primeiramente o reator foi purgado com um fluxo de N₂ de 100 sccm. Levando em consideração que a fase ativa da reação é a de carvão e o tempo de ativação do ferro a 750 °C é na ordem de horas (Figura 2.3), o aquecimento do reator foi feito com fluxo de metano de 100 sccm de N₂/CH₄ 90:10 até 750 °C com taxa de 10 °C min⁻¹. Atingido o patamar de 750 °C a temperatura foi mantida constante e iniciaram-se as injeções cromatográficas para análise dos produtos em um CG (cromatógrafo a gás) Varian 3600cx com coluna Porapak Q ligado em linha com o reator. O efluente foi analisado nos detectores TCD e FID (do inglês *Flame Ionization Detector*) do cromatógrafo em injeções realizadas em intervalos de aproximadamente 18 min. As reações foram analisadas nos detectores por 360 min após o sistema atingir 750 °C. Por fim o reator foi resfriado sob fluxo de N₂.

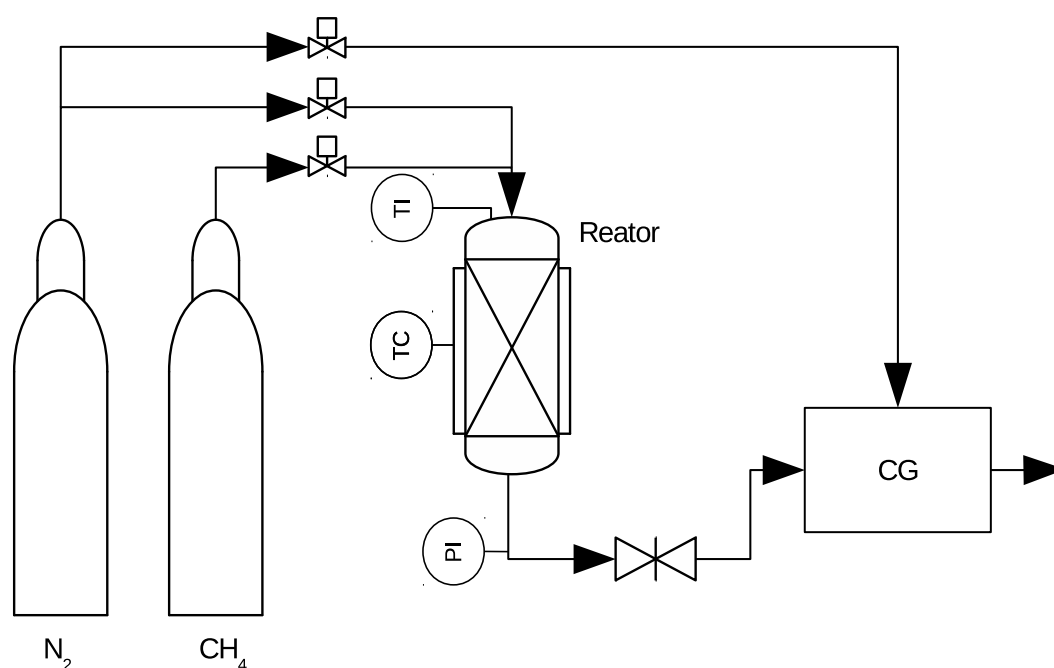


FIGURA 3.2. Esquema simplificado da unidade de análise multipropósito de bancada.

Os sinais resultantes das análises cromatográficas foram associadas a compostos com base no tempo de retenção na coluna e comparações com padrões. Calibrações

foram feitas para relacionar a área cromatográfica com a vazão molar para cada composto. A vazão molar de metano de entrada no reator foi determinada com brancos realizados após as reações com o reator resfriado.

Como as injeções são igualmente espaçadas a conversão do metano média foi calculada como uma média simples ao longo da reação:

$$x_{CH_4}(\%) = \frac{n_{CH_4(entrada)} - \bar{n}_{CH_4(saída)}}{n_{CH_4(entrada)}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

onde $n_{CH_4(entrada)}$ é o número de mols de CH_4 entrando no reator e o $n_{CH_4(saída)}$ é o número de mols médio de CH_4 na saída ao longo da reação.

A seletividade foi calculada com base nos produtos contendo carbono:

$$S_i(\%) = \frac{n_{C_i(saída)}}{\sum n_{C_i(saída)}} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

onde a seletividade S_i é dada pelo equivalente de mols de carbono do componente, n_{C_i} , dividido pela quantidade total de mols de carbono na saída. Para a seletividade total, considerando o coque produzido, foi necessário estimar a quantidade de coque produzida ao longo do tempo na reação. O número de mols de carbono de coque foi estimada como sendo o resto de quando se subtrai a quantidade de carbono que entra pelo fluxo de metano que sai segundo a equação

$$n_{C_C(saída)} = n_{C_{CH_4(entrada)}} - \sum n_{C(saída)} \quad (3.4)$$

3.4 Metodologia computacional

A determinação teórica da estrutura atômica e eletrônica e energias dos sistemas de interesse foram calculadas pelo método DFT utilizando o software livre QUANTUM ESPRESSO (do inglês *Quantum open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization*) (GIANNOZZI et al., 2009). Os sítios de interesse são

os sítios ativos que participam da reação. Devido a esses sítios se encontrarem no interior de uma zeólita com estrutura 3D contínua, as funções de base escolhidas foram ondas planas. A implementação do termo de troca e correlação $E_{xc}(\rho)$ foi feita com GGA-PBE (PERDEW et al., 1996), e a correção semi-empírica D2 de Grimme (GRIMME, 2006) foi empregada para descrever as interações de Van der Waals. O método de projetor de onda aumentada (PAW) (BLÖCHL, 1994) foi usado para descrever os núcleos iônicos e foram obtidos pelo repositório oficial do site do Quantum ESPRESSO (<https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>). Ondas planas foram usadas na expansão dos orbitais Kohn-Sham, e a energia de corte foi definida em 130 Ry, escolhida com base em um estudo de convergência. Um método de suavização (smearing) para ocupação dos níveis de energia utilizando a função de Fermi-Dirac foi aplicado, para facilitar a convergência dos cálculos. A amostragem da 1ª zona de Brillouin foi restrita ao ponto Γ . Todos os cálculos foram realizados com polarização de spin. Os parâmetros de rede da ZSM-5 foram obtidos utilizando uma estrutura $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ (Figura 3.3), com relaxação das dimensões da supercélula e das posições atômicas internas. Os parâmetros de rede resultantes foram $a = 20.300$, $b = 19.829$ e $c = 13.349$ Å, em boa concordância com valores experimentais de $a = 20.090$, $b = 19.738$ e $c = 13.142$ Å (BAERLOCHER; MCCUSKES,).

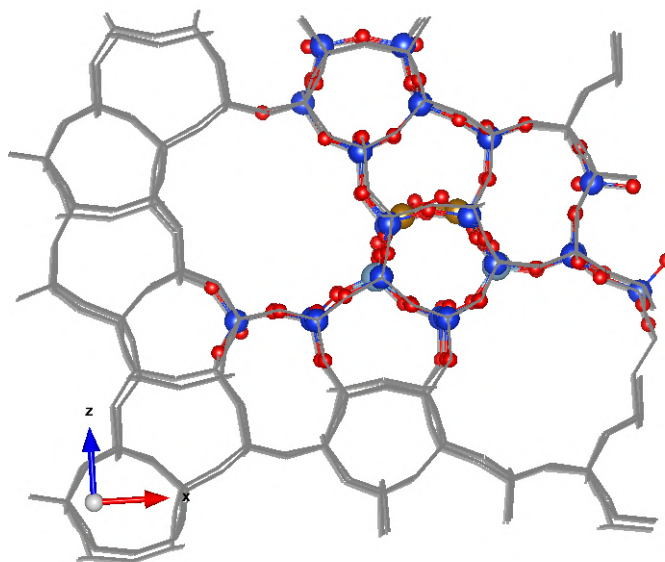


FIGURA 3.3. Ilustração dos átomos fixos durante os cálculos de DFT em cinza, enquanto aos átomos coloridos é permitido movimento.

O objetivo dos cálculos DFT é analisar as interações nas amostras Fe-M/ZSM-5, usando diferentes proporções desses metais de transição. Dada a complexidade da estrutura do zeólita, o foco não será analisar a localização e tamanho específicos desses sítios dentro do zeólita, mas estudar mudanças relativas em sua energia, densidade de carga e reatividade ao variar a fração de Fe e M. A deposição extra-framework como um sítio $[M_2O_2]^{2+}$ foi escolhida para esse fim, pois permite estudar as interações entre dois metais diferentes e os óxidos metálicos são conhecidos por serem estáveis como sítios bimetálicos nos zeólitas (PIDKO et al., 2012). Dois átomos de silício foram substituídos por alumínio no sítio γ da zeólita ZSM-5 ao longo do canal sinusoidal, levando a uma razão Si/Al de 47. Essa configuração geométrica é a mais estável para uma deposição extra-framework de um sítio $[Fe_2O_2]^{2+}$ (LI et al., 2013). Para obter uma razão de Si/Al de 30, semelhante ao valor experimental, seria necessário substituir mais um Si por um Al na estrutura da ZSM-5, haveriam muitos graus de liberdade para essa substituição e o impacto dessa substituição em adsorções no sítio ativo seriam mínimas, dessa forma optou-se por utilizar nos cálculos computacionais a razão de Si/Al de 47. Os cálculos de relaxação foram realizados com o sítio $[M_2O_2]^{2+}$ e os 119 átomos mais próximos, mostrados na Figura 3.3, tendo liberdade para deslocamento enquanto o restante dos átomos da estrutura foram mantidos fixos. Diferentes condições iniciais para os átomos dos sítios foram testadas, para evitar atingir um mínimo local de energia. Os sítios serão referidos como M1-(O)₂-M2, onde a posição dos átomos individuais M1, M2, O1 e O2 estão descritos na Figura 3.4.

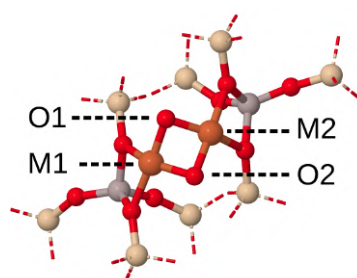


FIGURA 3.4. Sítio de interesse com dois metais M1 e M2 e dois oxigênios depositados no sítio γ da zeólita ZSM-5.

As cargas atômicas foram calculadas pelo algoritmo de análise de Bader (HENKELMAN et al., 2006; SANVILLE et al., 2007). Energias de interação como a energia de adsorção de NH_3 e a energia de formação de remoção de oxigênio foram calculadas

de acordo com as seguintes equações:

$$E_{ads} = E_{surface+NH_3} - (E_{surface} + E_{NH_3}) \quad (3.5)$$

$$E_{r1} = E_{surface} + E_{H_2} - (E_{surface-O} + E_{H_2O}) \quad (3.6)$$

$$E_{r2} = E_{surface-O} + E_{H_2} - (E_{surface-O_2} + E_{H_2O}) \quad (3.7)$$

onde E_{ads} , E_{r1} e E_{r2} são a energia de adsorção do NH_3 , a energia de formação de remoção de oxigênio para o primeiro e o segundo oxigênio, respectivamente. A energia de adsorção foi calculada como a diferença entre a energia do sistema composta por NH_3 depositada na superfície do local ($E_{surface+NH_3}$) e a energia do sistema com superfície inicial M1-(O)₂-M2 ($E_{surface}$) e do NH_3 no vácuo (E_{NH_3}). Da mesma forma, as energias de remoção de oxigênio usaram as energias de H_2O e H_2 no vácuo (E_{H_2O} e E_{H_2}) e o $E_{surface}$, $E_{surface-O}$ e $E_{surface-2O}$ para representar a superfície catalítica inicial e sua energia após perder um e dois átomos de oxigênio, respectivamente. As distâncias da estrutura otimizada foram medidas usando o software JMol.

Similarmente, foram calculadas energias de substituição dos átomos de oxigênio do sítio por átomos de carbono para simular e tentar prever o comportamento dos sítios quanto a deposição de coque. Três geometrias diferentes para deposição de carbono foram propostas para avaliar nosso sítio. Elas foram escolhidas por serem consideradas estáveis e ativas para a ativação de metano em catalisadores de Mo/ZSM-5. A primeira é a de substituição dos átomos de O por um átomo de carbono formando sítios M-(C)-M (DING et al., 2001; SHETTY et al., 2018), a segunda é a de substituição dos mesmos por dois átomos de carbono formando sítios M-(C)₂-M (VOLLMER et al., 2019; LI et al., 2019) e a terceira geometria substituí os átomos de oxigênio por átomos de carbono hidrogenados formando sítios M-(CH₂)₂-M (FADEEVA et al., 2013). Estas são geometrias possíveis de ocorrerem na atmosfera de CH_4 utilizada na reação MDA de interesse e reações semelhantes. As energias para as substituições nessas três

geometrias propostas seguem as equações:

$$E_c(M-(C)-M) = E_{surface+C} + 2E_{H_2O} - (E_{surface} + E_{CH_4}) \quad (3.8)$$

$$E_c(M-(C)_2-M) = E_{surface+2C} + 2E_{H_2O} + 2E_{H_2} - (E_{surface} + 2E_{CH_4}) \quad (3.9)$$

$$E_c(M-(CH_2)_2-M) = E_{surface+2CH_2} + 2E_{H_2O} - (E_{surface} + 2E_{CH_4}) \quad (3.10)$$

onde E_c é a energia de formação para substituição de carbono nos sítios M-(C)-M, M-(C)₂-M e M-(CH₂)₂-M. A energia de uma molécula de CH₄ no vácuo é E_{CH_4} e as energias das superfícies carburizadas com um átomo de C, dois átomos de C e duas moléculas de CH₂ são $E_{surface+C}$, $E_{surface+2C}$ e $E_{surface+2CH_2}$, respectivamente.

Por fim, os centros de bandas-d dos sistemas de interesse foram calculados utilizando a energia do primeiro momento da projeção de bandas-d de ambos os metais no sítio em relação a energia de Fermi (HAMMER; NØRSKOV, 2000). Os centros de bandas-d para os spin positivo e negativo foram calculados separadamente pela Equação 3.11, e o centro de bandas-d foi calculado pelo método de spin médio seguindo as Equações 3.12 e 3.13, como consta a seguir:

$$\epsilon_{d\sigma} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} E_D D_{d\sigma}(E_D - E_F) dE_D}{\int_{-\infty}^{\infty} D_{d\sigma}(E_D - E_F) dE_D} \quad (3.11)$$

$$\epsilon_d = \sum_{\sigma} \frac{f_{\sigma} \epsilon_{d\sigma}}{\sum_{\sigma} f_{\sigma}} \quad (3.12)$$

$$f_{\sigma} = \frac{\int_{-\infty}^{E_F} D_{d\sigma}(E_D) dE_D}{5} \quad (3.13)$$

onde $\epsilon_{d\sigma}$ é o centro de bandas d para o spin σ , $D_{d\sigma}(E)$ é a energia da densidade de estados (DOS) projetada nas bandas d dos metais de transição para o spin σ em função

da energia E_D , E_F é a energia de Fermi, ϵ_d é o centro de bandas-d médio que inclui ambos os spins e f_σ é a fração de ocupação dos orbitais para cada spin.

Descrições mais detalhadas passo a passo das etapas realizadas para obtenção dos resultados de DFT estão dispostas no Apêndice A.

Capítulo 4

Ajuste de propriedades de acidez e redutibilidade em catalisadores Fe/ZSM-5 para MDA

4.1 Introdução

O primeiro passo a se tomar tendo em vista os objetivos propostos no Capítulo 1 é a escolha de quais metais em combinação com o ferro apresentam as melhores propriedades para a reação MDA. Resultados da literatura (Capítulo 2) apontam o uso de diversos tipos de materiais para a reação MDA, tanto em combinação com o ferro como com o molibdênio. Metais de transição, metais alcalinos e não-metais compõem os principais grupos de materiais promotores. De forma a explorar as possibilidades de combinações, os Capítulos 4 e 5 dessa tese se propõem a explorar e testar diferentes combinações de metais com ferro para a reação MDA.

Nesse capítulo a reação de aromatização não-oxidativa do metano em catalisadores de Fe/ZSM-5 vai ser estudada com o uso de dois grupos metálicos promotores: metais de transição (Cu, Ni, Co e Zn) testados com o objetivo de se ajustar as propriedades de redução do catalisador; e metais alcalinos (Ca, Mg e La) testados com o objetivo de diminuir a acidez dos catalisadores de Fe/ZSM-5. Um estudo termodinâmico foi feito para esclarecer os valores energéticos envolvidos na reação. Todas as amostras sintetizadas serão caracterizadas e testadas sob as condições de reação MDA. Os resultados das caracterizações serão relacionados com os resultados das reações de forma a encontrar combinações promissoras de catalisadores bimetálicos.

Esse capítulo foi publicado em formato de artigo e está disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118316752>

4.2 Materiais e métodos

Os métodos descritos nessa seção são um complemento às informações do Capítulo 3. As amostras foram sintetizadas pelo método de impregnação a seco utilizando a ZSM-5 como suporte. Foram sintetizadas oito amostras, uma de Fe/ZSM-5 para ser referência e sete amostras impregnadas com metais de Fe-M/ZSM-5 (M = Cu, Ni, Co, Zn, Ca, Mg e La). A massa impregnada nas amostras para o ferro foi sempre de 5% (m/m), enquanto os demais metais foram impregnados em 1% (m/m). A nomenclatura reduzida utilizada para representar as amostras é Fe-M para as amostras bimetálicas e Fe5, para o catalisador de Fe/ZSM-5 com 5% de ferro.

Nesse capítulo foram conduzidas análises de XRD com as amostras antes e depois da reação, de forma a avaliar diferenças no difratograma produzidas pela deposição de carbono. Para quantificar o carbono depositado após a reação foi utilizada a técnica de TPO. Outras técnicas de caracterização utilizadas foram TPD-NH₃, TPR-H₂ e BET. As reações foram conduzidas no aparato descrito no Capítulo 3.

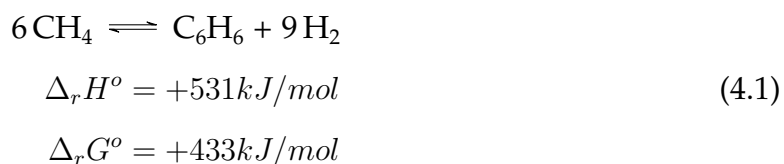
4.3 Resultados

4.3.1 Termodinâmica da reação

A análise termodinâmica de uma reação tem o propósito de avaliar a direção de espontaneidade da reação e a conversão de equilíbrio. A composição de um sistema no equilíbrio termodinâmico depende principalmente dos compostos envolvidos e das condições em que se ocorre a reação, que são a temperatura, pressão e composição inicial do sistema. Na rota não-oxidativa, o equilíbrio da reação não favorece a formação de produtos a baixas temperaturas. Sem a presença de oxigênio, a formação de coque também torna-se favorável, a qual deve ser evitada cineticamente com a escolha de catalisador e condições apropriadas. Com objetivo de avaliar os limites termodinâmicos

e as condições para viabilidade das reações de interesse na aromatização do metano, foi desenvolvida uma análise termodinâmica do sistema reacional.

A conversão direta de metano a benzeno é dada por:



A reação de desativação do catalisador, que envolve a decomposição de metano a carbono sólido, é dada por:



Para se obter as informações da composição de equilíbrio de um sistema é necessário calcular a constante de equilíbrio K_{eq} . Para um sistema gasoso, assumindo comportamento ideal, a constante se relaciona com a composição por:

$$K_{eq} = \prod (y_i)^{v_i} P^{v_i} \tag{4.3}$$

onde y_i são as frações molares de equilíbrio do sistema, elevados ao seu coeficiente estequiométrico v_i e P é a pressão do sistema. Para reações gasosas com um reagente A e dois produtos B e C, que serão tratadas aqui, tem-se:

$$K_{eq} = \frac{y_B^{v_B} y_C^{v_C}}{y_A^{v_A}} P \tag{4.4}$$

Para obter-se o K_{eq} de uma reação em função da temperatura, utiliza-se a se-

guinte equação:

$$\frac{d(\ln K_{eq})}{d(T)} = \frac{\Delta H_{r,T}^{\circ}}{RT^2} \quad (4.5)$$

Sendo $\Delta H_{r,T}^{\circ}$ a entalpia de reação e R a constante dos gases. A relação da entalpia de reação com a temperatura depende da capacidade calorífica de cada componente $(c_p)_i$, ilustrada pela seguinte equação:

$$\frac{(c_p)_i}{R} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-2} \quad (4.6)$$

de forma que a entalpia de reação a qualquer temperatura T torna-se:

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T (\sum v_i (c_p)_i) dT \quad (4.7)$$

resolvendo a equação diferencial 4.5, obtém-se então a constante de equilíbrio K_{eq} para uma dada temperatura.

As propriedades termodinâmicas para essas duas reações estão dispostas na Tabela 4.1.

TABELA 4.1. Entalpia e energia livre de Gibbs de formação nas condições padrão e coeficientes da correlação para determinação de $c_p(T)$ conforme Equação 4.6.

Elemento	$\Delta_f H^{\circ}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^{\circ}$ kJ mol ⁻¹	A	B	C	D
CH ₄ ^a	-74,6	-50,5	14,15	0,08	0	0
H ₂ ^a	0	0	27,01	0	0	69000
C ^b	0	0	14,72	0,01	0	-728000
C ₆ H ₆ ^a	82,9	129,7	-1,71	0,32	0	0

^a (KORETSKY, 2007)

^b (PANKRATZ, 1982)

O sistema de equações (Equações 4.5-4.7) é resolvido para cada temperatura, resultando no K_{eq} da composição do sistema em equilíbrio. Para a reação de conversão

do metano a benzeno, obtém-se os perfis de frações molares em função da temperatura a 1 atm.

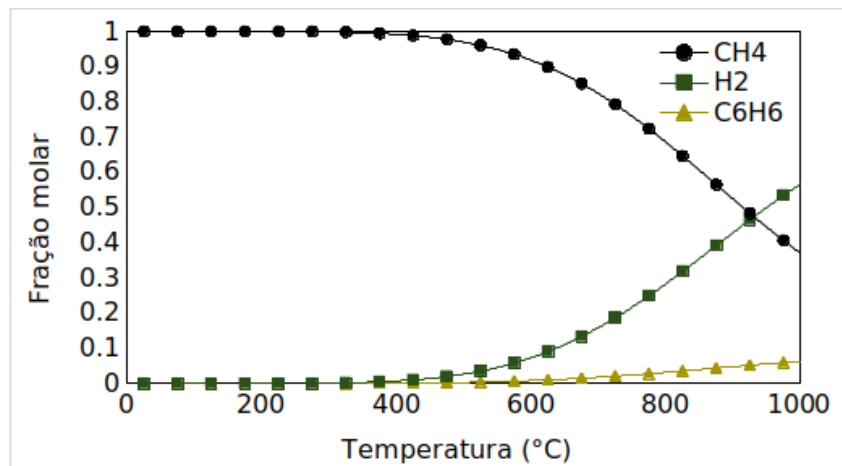


FIGURA 4.1. Frações de equilíbrio para reação de aromatização a partir de CH_4 a diferentes temperaturas e 1 atm.

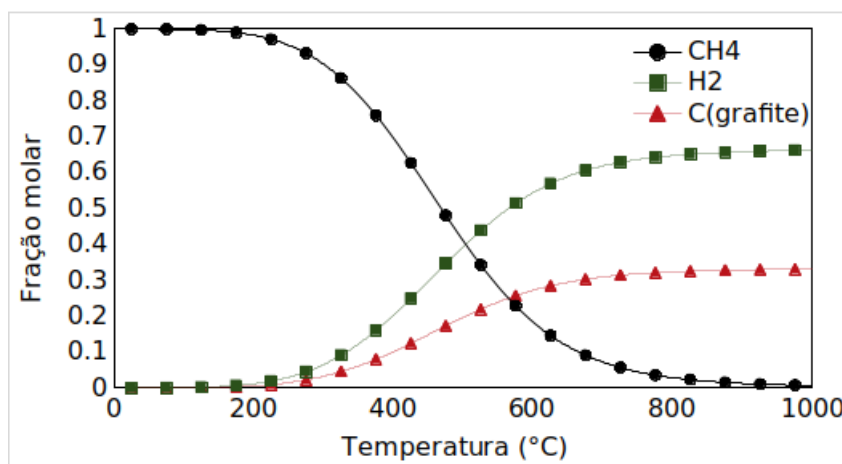


FIGURA 4.2. Frações de equilíbrio para reação de formação de coque a partir de CH_4 a diferentes temperaturas e 1 atm.

Os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos na literatura (Moghimpour Bijani et al., 2012; SPIVEY; HUTCHINGS, 2014). De acordo com a Figura 4.1 a conversão a benzeno será limitada por uma conversão de equilíbrio na faixa de temperaturas mais usualmente utilizada (200-1000 °C). Pode-se aumentar a conversão de metano a benzeno com o aumento de temperatura. No entanto, a seletividade pode ser comprometida já que, como demonstrado na Figura 4.2, o coque também tem sua conversão favorecida pelo aumento de temperatura e tem maior estabilidade que o benzeno.

4.3.2 Caracterizações

A Figura 4.3 mostra os padrões de difração de raios X das amostras calcinadas. Para todas as mostras, os picos relativos à estrutura ZSM-5 foram observados, indicando que as amostras retiveram a estrutura ZSM-5 independentemente do metal utilizado na impregnação. Para o Fe-Cu e Fe-Mg foram observados dois picos no difratograma atribuídos ao Fe_2O_3 , em $33,2^\circ$ e $35,6^\circ$, o que indica agregação de partículas durante a calcinação. Não foram observados picos adicionais para as outras amostras, confirmando assim que o ferro e os metais co-impregnados estão altamente dispersos na superfície da ZSM-5.

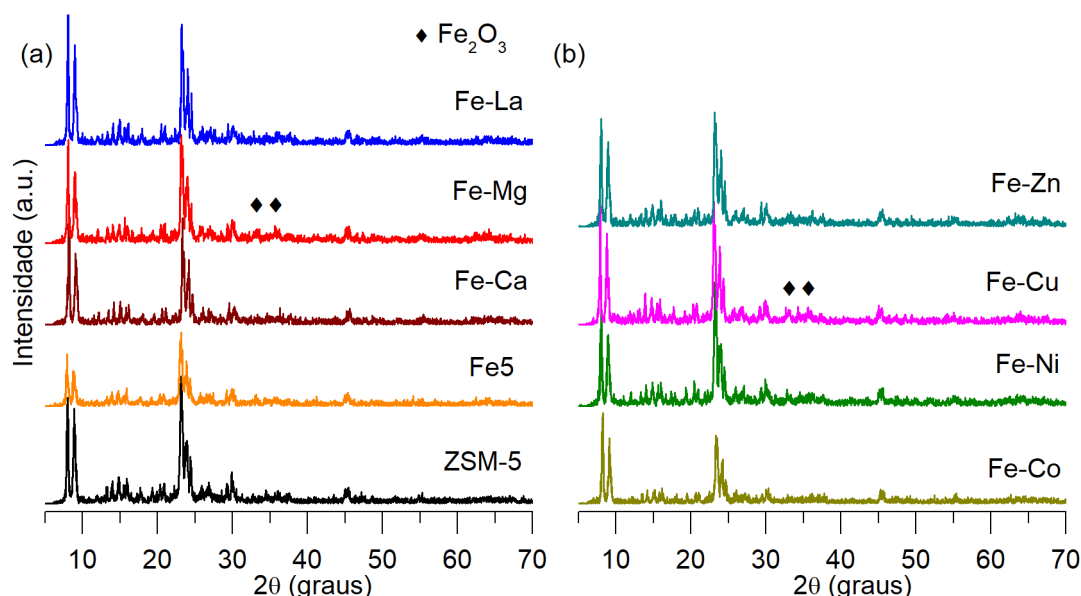


FIGURA 4.3. Resultados das análises XRD para as amostras Fe/ZSM-5 modificadas por (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.

A equação de Scherrer foi usada para calcular os tamanhos de cristalitos das amostras utilizando o pico em $7,9^\circ$, perpendicular ao plano (0 1 1) do ZSM-5, e os resultados estão listados na Tabela 4.2. Considerando a intensidade dos picos da ZSM-5 e seu tamanho de cristalito, percebe-se que a impregnação com Fe diminui significativamente a cristalinidade do suporte, o que indica uma destruição parcial da estrutura da zeólita (SUN et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2018). A adição de um segundo metal melhora a cristalinidade do catalisador Fe5, indicando uma melhor dispersão dos metais no suporte. A presença de metais alcalinos e de transição podem oferecer me-

lhores alternativas para o ferro interagir e estabilizar na superfície da zeólita sem afetar sua estrutura. A interação do Fe com outros metais é discutida com mais detalhes na discussão dos resultados de redução. A amostra contendo Cu apresenta a maior cristalinidade. De forma geral, as amostras compostas com metais alcalinos mostram maior cristalinidade do que as amostras com metais de transição.

TABELA 4.2. Área superficial BET, tamanho de cristalito e resultados da caracterização de TPD-NH₃ para as amostras sintetizadas.

Amostra	BET (m ² g _{cat} ⁻¹)	Tamanho de cristalito (nm)	Temp. dessorção °C			Acidez (mmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹)			
			T1	T2	T3	P1	P2	P3	Total
ZSM-5	345	32,2	243	442	-	0,55	0,34	0,00	0,89
Fe5	307	24,6	254	481	618	0,67	0,57	0,06	1,30
Fe-Co	289	36,5	231	381	563	0,55	0,44	0,21	1,20
Fe-Ni	285	28,4	236	438	628	0,67	0,78	0,05	1,49
Fe-Cu	310	44,8	240	454	618	0,68	0,34	0,09	1,11
Fe-Zn	290	35,4	238	424	595	0,58	0,51	0,08	1,16
Fe-Mg	261	41,3	242	388	578	0,51	0,45	0,19	1,16
Fe-Ca	277	44,7	243	413	549	0,56	0,55	0,07	1,18
Fe-La	308	40,8	255	483	630	0,64	0,54	0,02	1,21

A área superficial BET e a acidez total dos materiais estão listadas na Tabela 4.2. A área superficial medida para a zeólita ZSM-5 foi de 345 m² g⁻¹. Todas as amostras co-impregnadas apresentaram uma diminuição na área superficial, mais notavelmente na amostra Fe-Mg, o que está coerente com a sinterização observada por XRD para essa amostra.

Os perfis de TPD-NH₃ das amostras estão apresentados na Figura 4.4. Os resultados foram tratados em três picos (Tabela 4.2). Dois picos foram observados, em torno de 250 e 450 °C, para a zeólita ZSM-5 pura. O pico em temperatura mais baixa é atribuído a ligações fracas da NH₃ aos sítios ácidos de Lewis. Em temperaturas mais altas, acima de 350 °C, o pico de dessorção é atribuído ao NH₃ ligado fortemente aos sítios ácidos de Brønsted (LAI; VESER, 2016; LONG; YANG, 2001; LOBREE et al., 1999). Resultados de deconvolução da amostra Fe5 indicam três tipos de sítios ácidos (OLIVEIRA et al., 2018). A adição de Fe aumenta a acidez total da zeólita HZSM-5 e desloca o segundo pico de dessorção para temperaturas mais altas, em torno de 480 °C, indicando um aumento na força dos sítios ácidos fortes (MASIERO et al., 2009).

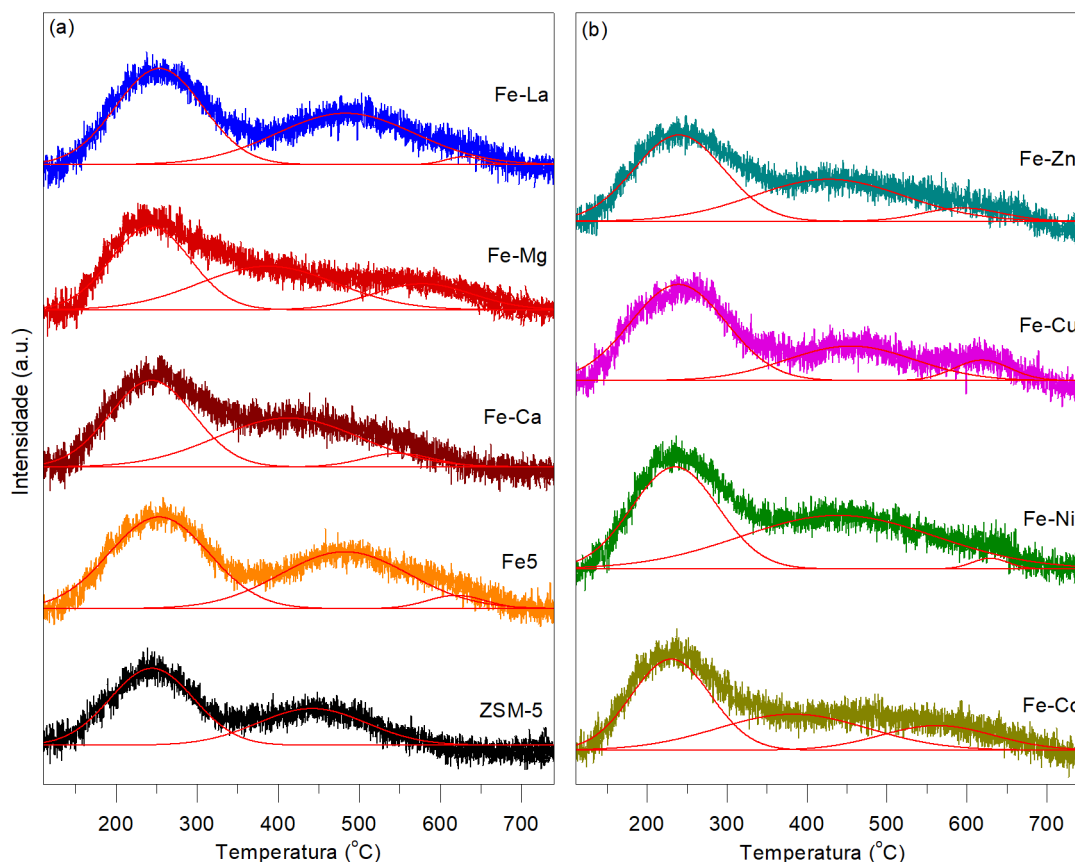


FIGURA 4.4. Resultados das análises XRD para as amostras Fe/ZSM-5 modificadas por (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.

A co-impregnação de metais de transição com Fe sobre ZSM-5 resultou na diminuição do segundo pico, que corresponde à acidez forte, exceto para a amostra de Fe-Ni. A combinação de Cu com Fe na ZSM-5 causa uma divisão no segundo pico de dessorção, criando um pico centrado em 450 °C e outro centrado em torno de 620 °C. Esse efeito de criação de sítios ácidos fortes acima de 500 °C com a incorporação de Cu em ZSM-5 já havia sido observado anteriormente (PANAHI, 2017; SULTANA et al., 2013). A adição de Ni promove um aumento no total de sítios ácidos. Por outro lado, a impregnação com Co resultou em uma suavização e abrandamento do segundo pico de dessorção, sem causar alterações na quantidade total de sítios ácidos. A adição de Zn também causa uma suavização do segundo pico, mas também desloca o pico para uma temperatura mais baixa, o que indica um decréscimo na força ácida.

As impregnações com metais alcalinos resultaram em efeitos diversos em relação às propriedades ácidas da Fe5. Foi observada uma diminuição na acidez na se-

guinte ordem: $Mg > Ca > La$. Um deslocamento foi observado nos picos da amostra com Ca para temperaturas mais baixas, indicando uma diminuição na força ácida. O ajuste dos picos da Fe-Ca revela que o segundo pico de dessorção tem máximo em 413 °C, o que pode ser atribuído aos sítios ácidos médios (MASIERO et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2018), e um terceiro pico tem máximo em 549 °C. Essas temperaturas são consideravelmente inferiores aos valores da amostra Fe5, que são de 480 e 620 °C, respectivamente, demonstrando a diminuição na força dos sítios ácidos. A co-impregnação com La não alterou consideravelmente as propriedades ácidas, esse efeito foi atribuído à pequena quantidade de La em mols, devido à elevada massa molecular do La, e ao tamanho do cátion de La. A adição de Mg causou uma grande modificação na acidez da zeólita, diminuindo o número total de sítios ácidos e também diminuindo a força dos sítios ácidos médios e fortes. O ajuste dos picos de TPD mostra que os sítios ácidos médios e fortes ocorrem em 388 e 578 °C para a amostra Fe-Mg, respectivamente. Essas temperaturas são em torno de 100 °C e 40 °C mais baixas do que para os respectivos picos da amostra de Fe5, evidenciando a forte diminuição da força ácida com a adição de Mg.

Para os metais alcalinos, a diferença de efeito do metal na acidez parece estar relacionada ao tamanho dos cátions, a ordem de tamanho é $Mg < Ca < La$. Assim, o efeito é inversamente proporcional ao tamanho do cátion: $Mg > Ca > La$. Considerando que o Mg tem os cátions de menor tamanho (0,13 nm), é razoável supor que os cátions Mg estejam dispersos dentro da ZSM-5, neutralizando os sítios ácidos fortes. Além disso, a eletronegatividade do Mg^{2+} é a mais alta dentre esses cátions. Por outro lado, o elevado tamanho do cátion de lantânio indica que este está disperso apenas externamente e por isso pouco afeta a acidez da ZSM-5.

A partir dos resultados de TPD-NH₃, pode-se concluir que co-impregnação de um segundo metal com Fe afeta de forma diferente o equilíbrio da acidez em ambos os picos.

Na Figura 4.5 estão dispostos os perfis de redução à temperatura programada para todas as amostras. O método de TPR-H₂ foi utilizado para investigar a influência do metal promotor na redutibilidade do Fe5. A amostra impregnada apenas com ferro mostra três picos de redução em 390 °C, 520 °C e 660 °C. O menor pico de temperatura

é atribuído a redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 , o pico de temperatura médio mostra a redução de Fe_3O_4 para FeO e o pico de alta temperatura corresponde à redução do Fe metálico (SULTANA et al., 2013; CHEN; SACHTLER, 1998; Van der Borgh et al., 2015). O pico largo observado acima de 700 °C pode ser atribuído à nanopartículas de óxido de ferro ou à lenta redução de ferro adicionado na estrutura por troca iônica (KRISHNA et al., 2003).

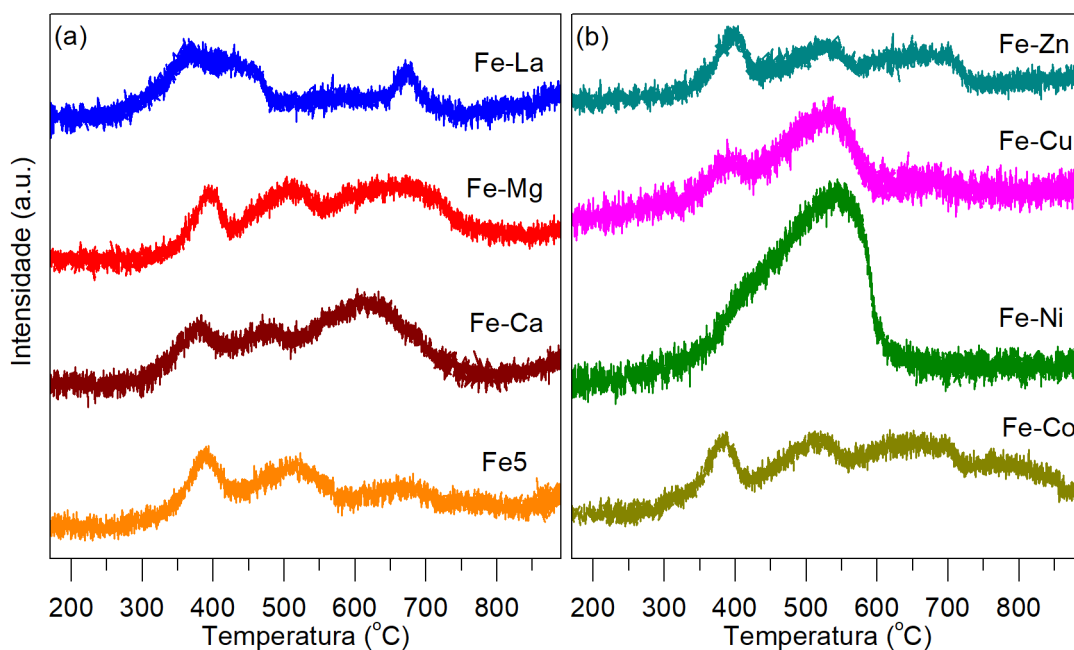


FIGURA 4.5. Perfis de TPR-H₂ para as amostras sintetizadas e impregnadas com (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.

Considerando os catalisadores promovidos com metais de transição, o perfil de redução de Fe-Cu mostra um aumento no pico a 520 °C, o que pode ser devido a promoção nos efeitos de redução de FeO para Fe⁰ promovido por Cu (SULTANA et al., 2013; JAMES et al., 2015). Para a amostra de Fe-Co, um novo pico foi observado em 780 °C, o que pode estar relacionado à redução do óxido de cobalto. De acordo com Panahi (2017), esse pico corresponde à redução de cátions monoatômicos de Co^{2+} em sítios de troca estabilizados pelo efeito da estrutura zeólita (PANAHI, 2017). A impregnação com Co também mostrou um aumento na área do pico de redução a 660 °C, o que pode ser atribuído a uma proporção maior de íons Fe sendo completamente reduzidos na presença de cobalto. Não foram observadas diferenças significativas na TPR-H₂ para a amostra de Fe-Zn. Foi relatado anteriormente que os perfis de redução dos óxidos

de Fe-Zn apresentam características semelhantes ao óxido de ferro sem a presença de zinco (JAMES et al., 2015). A amostra de Fe-Ni, por sua vez, apresentou um comportamento destoante das demais amostras com um pico de redução intenso e prolongado entre 350 e 600 °C, indicando que a redução de todas as fases do óxido de ferro poderiam estar ocorrendo em uma única etapa. O níquel pode promover redução de ferro devido ao efeito de spill-over, pois o Ni dissocia facilmente o hidrogênio (WANG et al., 2012). A maior quantidade de H₂ consumida durante a redução pode ser explicada por uma maior dispersão dos íons Fe com a co-impregnação de Ni ou pela redução a FeO de uma parcela do ferro que não estava sendo reduzida sob as mesmas condições com os outros metais. Efeito semelhante foi observado para Ni-Fe suportado em Al₂O₃ com razão Fe/Ni de 1,5 e indica a presença da fase NiFe₂O₄ (WANG et al., 2013; LI et al., 2014; SARKARI et al., 2012). O perfil Fe-Ni é completamente diferente do perfil da amostra Fe5, nenhum pico de redução é observado a altas temperaturas, assim a fase de óxido misto NiFe₂O₄ deve ser a fase metálica mais abundante da amostra Fe-Ni. Concluindo, a influência dos metais de transição como promotores de redução seguiu a seguinte ordem: Fe-Ni ≫ Fe-Cu > Fe-Co ~ Fe-Zn.

Houve uma modificação significativa na redutibilidade de Fe5 com a adição de metais alcalinos. Ambos Fe-Ca e Fe-Mg apresentaram um consumo mais pronunciado de hidrogênio na região entre 550 e 750 °C, apontando para uma forte interação dos metais alcalinos com óxidos de ferro. A adição de La também afetou as propriedades de redução do ferro, promovendo a redução de Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO em uma única etapa e a uma menor temperatura do que em Fe5. O lantânio nessa amostra pode estar na forma de LaFeO₃, uma vez que o pico de redução do óxido misto se sobrepõe com o pico de redução do Fe₂O₃ (ZHU et al., 2017) e o sinal a 400 °C parece mostrar dois picos. A forma do pico de redução a 660 °C também é mais proeminente, o que pode ser devido à redução de FeO para Fe metálico.

4.3.3 Atividade catalítica

Um período de indução foi observado para todos os catalisadores que tiveram atividade à benzeno (Figura 4.6). O perfil do período de indução foi diferente de acordo com o metal co-impregnado. Duas reações podem estar envolvidas nesse período, a

primeira é de redução e carburação de óxidos de ferro em carbeta de ferro, a segunda é a de decomposição do CH_4 nos sítios metálicos e da zeólita, resultando em coque e H_2 . Diversos estudos avaliaram o período de indução na reação de aromatização do metano com catalisadores à base de molibdênio, para esses catalisadores ocorre a transformação de óxidos de molibdênio para carbeta de molibdênio (MA et al., 2000; SOLYMOSI et al., 1997). De forma semelhante, o carbeta de ferro foi proposto como a espécie ativa para a conversão de metano em hidrocarbonetos aromáticos (TAN, 2016). O período de indução observado para catalisadores a base de Fe é consideravelmente mais longo do que o observado para catalisadores a base de Mo e, nas mesmas condições de temperatura e vazão de metano, geralmente tem duração maior que 1 h (MASIERO et al., 2009).

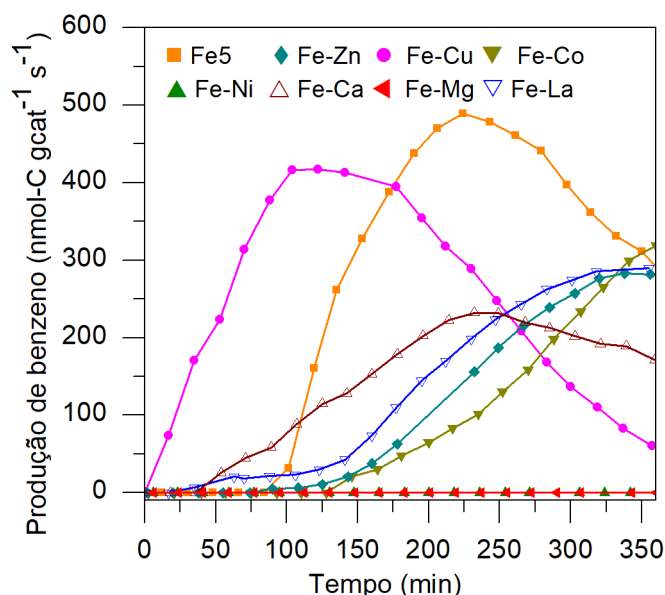


FIGURA 4.6. Taxa de produção de benzeno com o tempo de reação a 750 °C e GHSV de 3000 sccm g_{cat}⁻¹ h⁻¹ de N₂/CH₄ 90:10.

A variação das taxas de produção de benzeno e C₂ com o tempo de reação para todas as amostras estão ilustradas nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente. A conversão de metano com o tempo é mostrada na Figura 4.8. As amostras que se mostraram ativas para aromatização do metano apresentaram aumento na produção de benzeno com o tempo de reação até um máximo, após atingir o máximo a rendimento a benzeno decresce enquanto a seletividade a hidrocarbonetos C₂ aumenta. O catalisador Fe5 apresentou a maior taxa de produção de benzeno com 220 min de tempo de reação,

enquanto os catalisadores de Fe-Ni e Fe-Mg não demonstraram nenhuma atividade de aromatização. Assim, ao se comparar as taxa de produção de benzeno, a seguinte ordem é observada: Fe5 > Fe-Cu > Fe-Co ~ Fe-Zn \gg Fe-Ni ~ Fe-Mg. Por outro lado, o tempo de indução segue a seguinte ordem: Fe-Cu < Fe5 < Fe-Zn ~ Fe-Co. A amostra contendo Cu (Fe-Cu) atingiu a taxa máxima de produção de benzeno com apenas 100 min, cerca de metade do tempo necessário para o catalisador não promovido (Fe5). A partir desses resultados, pode-se observar que a redutibilidade do catalisador foi uma propriedade de maior impacto do que a acidez para produção de benzeno com a adição de metais de transição. Esse efeito fica mais evidente levando em conta o resultado para Fe-Ni, que inibiu a produção de benzeno, possivelmente devido a significativa mudança na redutibilidade do Fe. Essas mudanças nas propriedades redutivas mostram que o Fe está interagindo fortemente com o Ni, possivelmente formando NiFe_2O_4 , e esse óxido misto não apresenta atividade à aromatização. Como disposto na Tabela 4.3, mesmo apresentando uma elevada conversão, o Fe-Ni demonstrou seletividade apenas para compostos C_2 e alta formação de carbono.

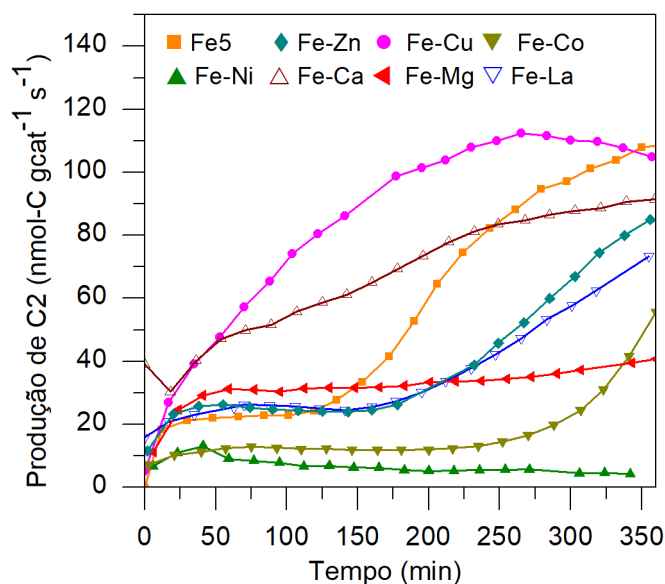


FIGURA 4.7. Taxa de produção de C_2 com o tempo de reação a $750\text{ }^\circ\text{C}$ e GHSV de $3000\text{ sccm g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ de N_2/CH_4 90:10.

A taxa de produção de benzeno para amostras contendo metais alcalinos apresenta a seguinte ordem: Fe-La > Fe-Ca \gg Fe-Mg. Esta ordem é a inversa da observada pela efeito da mudança na acidez pela adição de metais alcalinos, como mostrado pe-

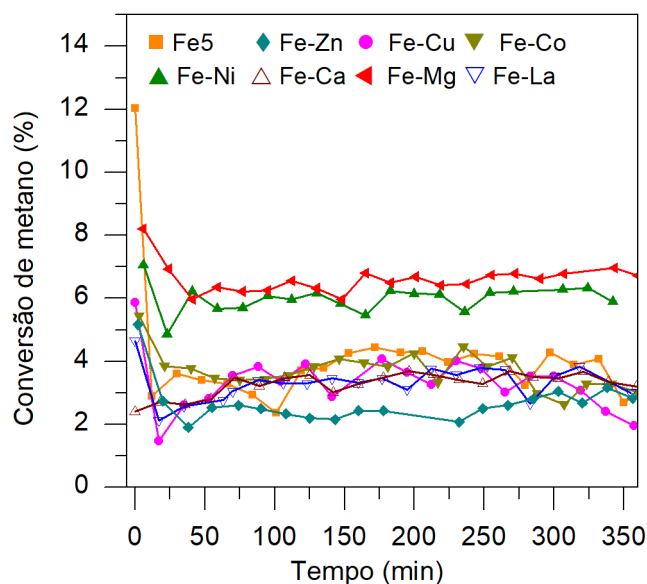


FIGURA 4.8. Conversão do metano com o tempo de reação a 750 °C e GHSV de 3000 $\text{sccm g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ de N_2/CH_4 90:10.

los resultados de TPD- NH_3 . A amostra Fe-Mg não foi ativa à produção benzeno e teve as maiores alterações no perfil de acidez, pode-se concluir que a adição Mg foi responsável pela neutralização da acidez forte no catalisador ou pela inibição da formação de carbeto de ferro, ambos essenciais para as reações de aromatização. Quanto ao tempo de indução, Fe-Ca se mostrou ativo para gerar benzeno após 1h de tempo de reação, ativando aproximadamente na metade do tempo de indução da amostra Fe5.

TABELA 4.3. Conversão da reação, seletividade no ponto máximo de produção e coque total produzido pelas reações de MDA.

Amostra	Conversão média de CH ₄ (%)	Conversão CH ₄ (% após 360 min)	Seletividade (%) ^a				Coque (mg g ⁻¹) ^c
			C ₂	Benzeno	C ₇ +	Coque ^b	
Fe5	4,1	3,3	6,9	45,3	4,8	43	128,8
Fe-Co	3,7	2,9	8,3	40,9	4,6	46,2	160,7
Fe-Ni	5,9	5,9	0,8	0	0	99,2	185,9
Fe-Cu	3,3	2,4	7,5	38,6	4	49,9	148,3
Fe-Zn	2,7	2,8	9,3	33	4	53,6	174,5
Fe-Ca	3,3	3,2	8,7	24,9	2,9	63,5	84,1
Fe-Mg	6,5	6,6	2,1	0	0	97,9	120,3
Fe-La	3,3	3	9,4	37,1	4,3	49,3	192,7

Condições de reação: Temperatura 750 °C; GHSV 3000 sccm g_{cat}⁻¹ h⁻¹ de N₂/CH₄ 90:10.

^a Seletividade no ponto máximo de produção de benzeno.

^b Estimado com base na quantidade de CH₄ reagido.

^c Coque total medido por TPO após a reação.

A Tabela 4.3 apresenta a conversão média e final para cada catalisador, a seletividade a produtos na taxa máxima de produção de benzeno e a quantidade total de coque produzido medido por TPO. Observa-se que as amostras Fe-Ni e Fe-Mg foram as que apresentaram a maior conversão de metano, no entanto essas amostras foram aquelas que também não apresentaram produção à aromáticos. O catalisador Fe-Ni apresentou alta atividade associada a presença de Ni e talvez NiFe_2O_4 , alterando as propriedades redutivas e promovendo reações de formação de C_2 e coque. O catalisador Fe-Mg também apresentou alta atividade para a formação de produtos C_2 , mas com baixa produção de coque devido à diminuição da acidez forte do catalisador pela introdução do Mg.

4.3.4 Caracterizações após a reação

A produção de coque é uma reação secundária da aromatização que é termodinamicamente favorecida e o acúmulo de coque é geralmente aceito como a principal causa desativação do catalisador na reação MDA. A Figura 4.9 apresenta os resultados de TPO obtidos com testes nos catalisadores após a reação, os respectivos picos de temperatura (T_{max}) e a Tabela 4.3 mostra o coque total acumulado no catalisador medido pela integração do perfil das TPO.

A principal característica dos perfis de oxidação é um pico em torno de $585\text{ }^\circ\text{C}$, atribuível à combustão do coque duro formado a partir de espécies polinucleares aromáticas associadas aos sítios de ácido de Brønsted (TEMPELMAN et al., 2015; NATESAKHAWAT et al., 2015; LIU et al., 2006). A Tabela 4.3 mostra que a deposição de coque para amostras impregnadas com metais de transição apresenta a seguinte ordem: Fe-Ni > Fe-Zn > Fe-Co > Fe-Cu. Esta sequência corresponde à mesma ordem da quantidade total de sítios ácidos para essas amostras (Tabela 4.2), o que evidencia que a quantidade de carbono produzido está relacionado ao número de sítios ácidos do catalisador. A alta quantidade de coque produzido na amostra de Fe-Ni também pode estar relacionada com a promoção da redutibilidade. Em relação a temperatura de oxidação, observou-se que as amostras de Fe-Ni e Fe-Co mostraram T_{max} próximo da amostra Fe5, em torno de $580\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra de Fe-Zn apresentou uma temperatura de oxidação próxima a $600\text{ }^\circ\text{C}$, relacionada a força ácida mais alta dos sítios ácidos

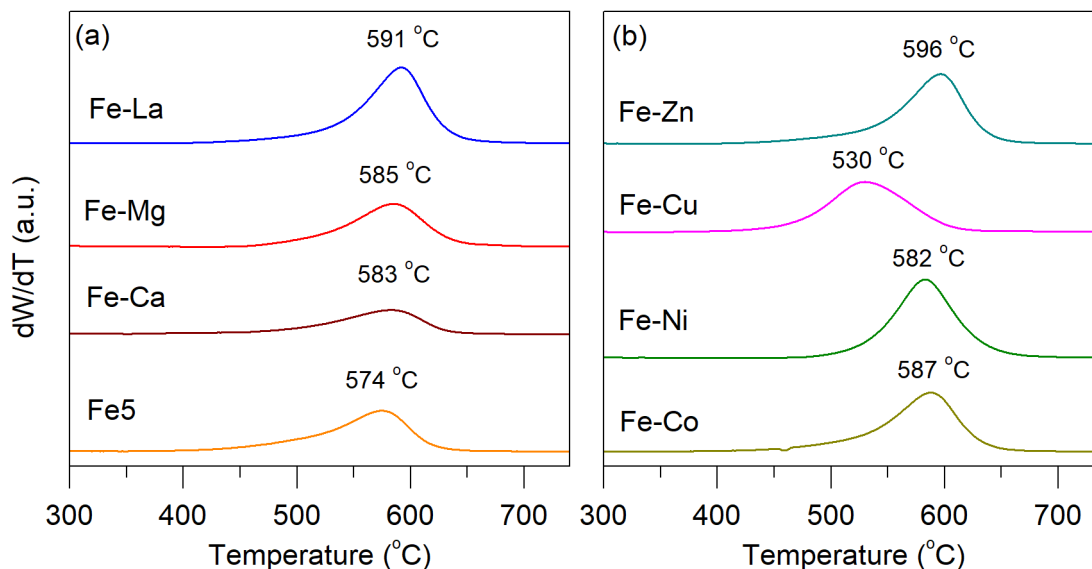


FIGURA 4.9. Resultados de perda de massa por TPO para as amostras usadas: (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.

fortes. A amostra de Fe-Cu por sua vez apresentou um T_{max} de 530 °C, essa temperatura de combustão aponta para um coque menos duro, que pode ser atribuído a menor quantidade total de sítios ácidos e a mudança das propriedades redutoras de Fe com a adição de Cu.

A quantidade de coque produzida para amostras modificadas com metais alcalinos é na ordem de: Fe-Ca < Fe-Mg \ll Fe-La. A quantidade relativamente baixa de carbono produzida pela amostra de Fe-Ca está relacionada ao decréscimo da força ácida promovida pela adição de Ca, como mostram os resultados do TPD. Além disso, nota-se que Fe-Ca apresenta um pico de oxidação largo que tem seu máximo em temperaturas em torno de 500 °C, o que indica a formação de um carbono menos duro. Por outro lado, o catalisador Fe-Mg apresentou uma maior formação de carbono, mesmo com a adição de Mg tendo neutralizado a maior parte da acidez média e forte do Fe/ZSM-5. Vale ressaltar que esta amostra não produziu benzeno, portanto ao carbono produzido não se deve a reações de aromatização. Considerando todos os catalisadores, o Fe-La foi o que apresentou a maior quantidade de carbono produzido, mesmo sendo o metal alcalino que teve o menor efeito sobre a acidez devido ao grande tamanho do cátion de La. Entre todas as amostras, Fe-Ca e Fe-Mg foram os catalisadores que produziram menor quantidade de carbono. No entanto, destes, apenas o Fe-Ca produzia aromáti-

cos.

A Figura 4.10 mostra os padrões de XRD para as amostras após as reações, que foram conduzidas a 750 °C por 360 min. Os perfis de difratograma mostram uma menor intensidade nos picos para todas as amostras por XRD, ainda assim um novo pico foi observado em torno de 43,9° e atribuído ao carbeto de ferro, que pode estar na forma de Fe₃C (TAN, 2016) ou e-Fe₂C (XU et al., 2014). A intensidade do pico de carbeto variou entre os catalisadores. Um pico mais evidente foi observado para as amostras de Fe-Cu e Fe-Ni, entre as amostras promovidas com metais de transição, e para Fe-La, entre as promovidas com metal alcalino. Como a formação de carbeto de ferro é esperada na reação de MDA ao se utilizar um catalisador de Fe (TAN, 2016), a fase carbeto necessariamente foi formada em todas as amostras que produziram aromáticos. A detecção da fase de carbeto em XRD pode ser um indicador de completa carburização da fase de ferro ou da formação de clusters de carbeto de ferro durante a ativação e a reação.

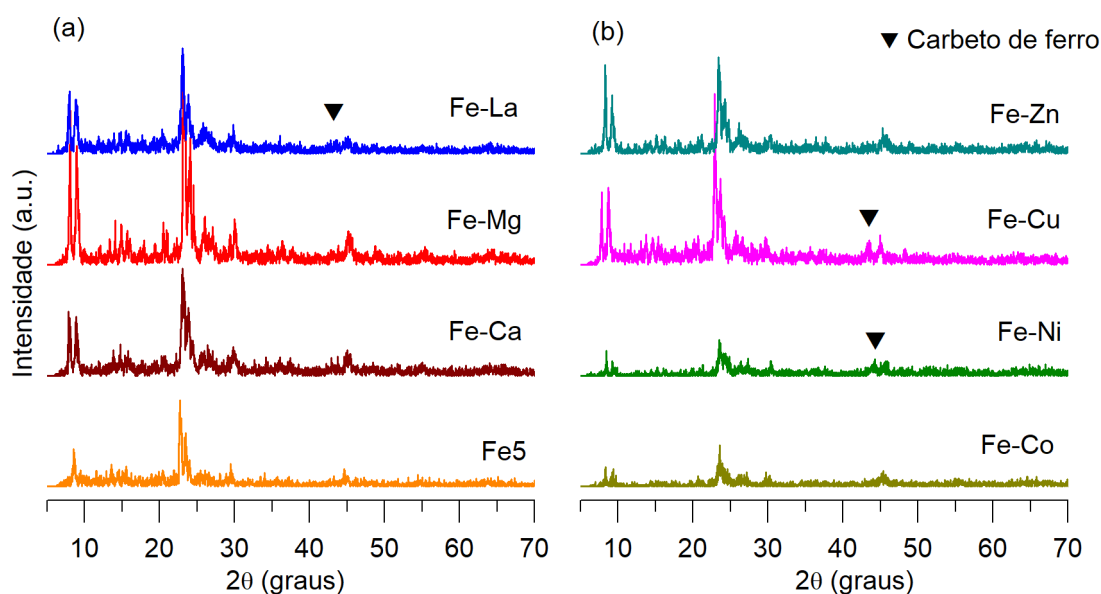


FIGURA 4.10. Resultados de XRD para as amostras usadas: (a) metais alcalinos e (b) metais de transição.

Os catalisadores impregnados com metais de transição mostraram um decréscimo na cristalinidade da zeólita após a reação, com exceção para a amostra de Fe-Cu, indicando que a estrutura da zeólita poderia ter sido desestabilizada ao longo da rea-

ção. Essa perda de estrutura da ZSM-5 observada na XRD após a reação pode ser uma das razões pela não formação de aromáticos observada para o Fe-Ni, pois a estrutura da ZSM-5 é necessária assim como a fase ativa de carbeto de ferro para produção de benzeno (ZHANG et al., 1998). Vale ressaltar que o pico de Fe_2O_3 em Fe-Cu não foi observado após a reação, o que indica que os aglomerados de Fe_2O_3 na amostra Fe-Cu foram na sua maioria transformados na fase carbeto. Para os materiais promovidos por metais alcalinos a estrutura de zeólita ainda estava presente no XRD após a reação. A amostra de Fe-Mg apresentou a maior cristalinidade por XRD entre os catalisadores após a reação, no entanto, nenhum pico de carbeto de ferro foi detectado no perfil de XRD, sendo a não produção da fase carbeto um possível motivo pela não produção de aromáticos.

4.4 Conclusões

A adição de metais promotores afetou significativamente as propriedades catalíticas dos catalisadores Fe/ZSM-5. Não foi possível ajustar a redutibilidade e a acidez do catalisador de forma independente.

O uso de metais de transição em combinação com o Fe afetaram tanto a redutibilidade quanto as propriedades ácidas do catalisador. O uso de metais alcalinos, por sua vez, afetou principalmente a redutibilidade do catalisador, enquanto a variação na acidez teve relação com o tamanho do cátion alcalino. O uso de La não apresentou efeito na acidez, mas teve um grande impacto nas propriedades de redução.

Entre os catalisadores promovidos com metais de transição, o Fe-Cu demonstrou uma alta taxa de formação de benzeno com o menor tempo de indução. O ajuste nas propriedades redutivas do Fe com Cu foi essencial para esse resultado. Entre os metais alcalinos, o Ca causou uma significativa diminuição na formação de coque (produzindo 35% menos coque que a amostra de 5Fe) e ainda produziu quantidades significativas de aromático. A redutibilidade e acidez dos catalisadores Fe/ZSM-5 são importantes parâmetros para aromatização do metano e, portanto, ambas as propriedades devem ser ajustadas simultaneamente.

Capítulo 5

Aromatização do metano em catalisadores Fe/ZSM-5 impregnados com Zr, Nb e Mo

5.1 Introdução

Os resultados obtidos no Capítulo 4 demonstraram que as impregnações bimetálicas com metais de transição e metais alcalinos podem ser usadas para ajustar as propriedades de acidez e redutibilidade do catalisador. De forma a expandir o grupo de materiais para impregnação estudado, nesse capítulo se continua a etapa exploratória e dessa vez são estudados metais de transição do quinto período. Nesse novo grupo está incluso o metal mais tradicionalmente utilizado em reações MDA, o molibdênio.

Nesse capítulo a proposta é encontrar metais que possam ajudar a controlar a produção e deposição de coque durante a reação em catalisadores de ferro. Para isso, metais do 5º período foram co-impregnados em Fe/ZSM-5 e foram testados para a reação MDA. Além do Mo outros dois metais de transição menos explorados foram utilizados, o Zr e o Nb. Zircônio é utilizado como promotor de Fe em reações de Fischer-Tropsch por diminuir a formação de coque e aumentar a estabilidade do catalisador (ZHANG et al., 2012). O nióbio, por sua vez, promove a formação de fase carbídica e diminui a acidez de Brønsted, que é associada com a formação de coque (RODRIGUES; MONTEIRO, 2012).

Esse capítulo foi publicado em formato de artigo e está disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181119308200>

5.2 Materiais e métodos

As amostras foram sintetizadas pelo método de impregnação a seco. Três combinações de metais Fe-M/ZSM-5 foram testadas, com Zr, Mo e Nb. A massa impregnada foi de 5% (m/m) de ferro e 1% (m/m) de M. A nomenclatura utilizada foi de Fe-M para as amostras sintetizadas e Fe5 para a amostra do Capítulo 4 utilizada como referência.

O material foi caracterizado utilizando as técnicas de XRD, BET, TPD-NH₃, TPR-H₂ e FT-IR. Análises de microscopia SEM e TEM foram conduzidas para se obter a morfologia da superfície do material. As amostras coletadas após o tempo de reação também foram caracterizadas por XRD e TPO. As reações foram conduzidas no aparato descrito no Capítulo 3.

5.3 Resultados

5.3.1 Caracterizações

Os padrões XRD (Figura 5.1) mostram que a estrutura de zeólita foi preservada em todas as amostras, mesmo após a co-impregnação com o segundo metal. A amostra de Fe-Zr exibiu um pequeno deslocamento dos picos para ângulos 2θ mais altos, indicando que houve uma ligeira distorção da rede cristalina ZSM-5 com a presença de Zr. Os picos de difração correspondentes ao óxido de ferro Fe₂O₃, em 33.2 e 35.6°, não foram observados, sugerindo que o Fe e os demais metais depositados estão bem dispersos na superfície da zeólita. A Equação de Scherrer foi usada para calcular os tamanhos de cristalitos das amostras usando o pico de $2\theta = 7,9^\circ$, perpendicular ao plano (0 1 1) da ZSM-5. Os tamanhos de cristalitos estão listados na Tabela 5.1. Todas as amostras apresentaram tamanhos de cristalitos entre 25 e 44 nm.

A Tabela 5.1 também dispõe a área de superfície BET, área de superfície microporosa S_{micro} e volume de microporos V_{micro} . A área BET da zeólita pura foi medida

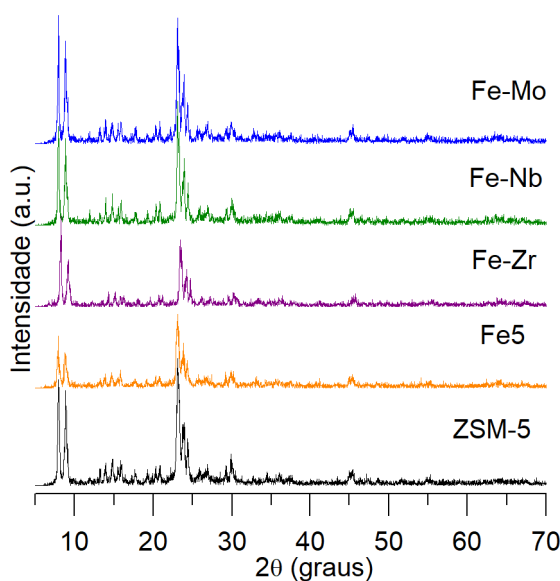


FIGURA 5.1. Resultados das análises XRD para as amostras Fe/ZSM-5 modificadas Nb, Zr e Mo.

em $345 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Uma pequena diminuição foi observada na área superficial das zeólitas impregnadas, que pode ser explicada pelo bloqueio parcial dos poros com o material impregnado. Todas as amostras impregnadas também apresentaram menor volume de microporos e área microporosa. A razão entre S_{micro} e S_{BET} , no entanto, permaneceu 67% para todas as amostras analisadas, indicando que não houve bloqueio preferencial dos microporos da zeólita com as impregnações.

TABELA 5.1. Propriedades físicas dos catalisadores de Fe/ZSM-5 com Zr, Nb e Mo.

Amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1})$	$S_{\text{micro}} (\text{m}^2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1})$	$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1})$	ZSM-5 tamanho de cristalito (nm)
ZSM-5 ^a	345	229	0,119	32,2
Fe5 ^a	307	211	0,108	24,6
Fe-Zr	281	190	0,098	30,6
Fe-Nb	297	203	0,105	39,8
Fe-Mo	299	199	0,103	44,2

^a resultado do Capítulo 4.

As isotermas de adsorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho dos poros para as amostras de ZSM-5 e Fe5 estão ilustradas na Figura 5.2. De acordo com a classificação IUPAC (SING et al., 1985; THOMMES et al., 2015), as isotermas são classificadas como do tipo IV (a), característica de materiais mesoporosos com mesoporos

maiores que 4 nm, e tipo I (b), encontrado em materiais com poros na faixa de microporos. As isotermas apresentam histerese tipo H4, associada a poros estreitos, que está relacionado aos mesoporos resultantes da aglomeração de cristalitos. A distribuição de tamanho dos poros mostra um pico entre 2 e 4 nm, dentro da faixa mesoporosa, que pode ser um efeito experimental causado pelo fechamento abrupto dos loops de histerese utilizando N₂ como molécula sonda. No entanto, o perfil da distribuição do tamanho dos poros não muda significativamente com a carga de Fe-M. Como o perfil das isotermas e a distribuição de tamanho dos poros da zeólita antes e depois da impregnação com Fe foram bastante semelhantes, pode-se concluir que a estrutura de poros do ZSM-5 não foi afetada significativamente com o impregnação de Fe.

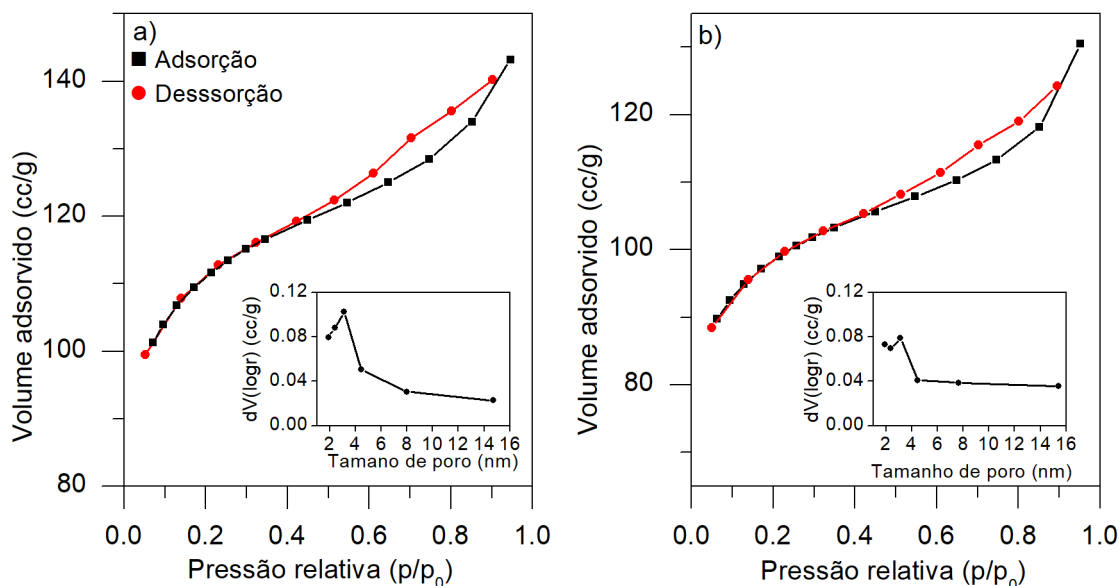


FIGURA 5.2. Isotermas de adsorção e dessorção e análises de BJH para as amostras de (a) ZSM-5 e (b) Fe5.

As imagens TEM e SEM para as amostras ZSM-5 e Fe5 estão dispostas na Figura 5.3. Os metais depositados nos sítios ácidos de Brønsted da ZSM-5 não podem ser observados por essas técnicas de microscopia, apenas a morfologia geral e aglomerados de óxido na superfície externa podem ser identificados. A morfologia da zeólita, de acordo com a análise TEM, parece não ser afetada pela impregnação com ferro (Figura 5.3a e 5.3d). As partículas na superfície do material foram observadas em uma ampla variedade de tamanhos, entre 10 e cerca de 100 nm. A aglomeração de partículas metálicas, na forma de óxidos metálicos na superfície da zeólita, aparecem como pequenas

manchas escuras na análise TEM (PANAHI, 2017), porém a maior parte da superfície observada preservou a aparência do ZSM-5 enquanto alguns óxidos podem ser observado no centro da Figura 5.3d. As análises SEM da ZSM-5, Figuras 5.3b–c e Figuras 5.3e–f, não mostram predominância de uma morfologia específica na micro escala e não foram observadas grandes diferenças morfológicas após a impregnação com ferro.

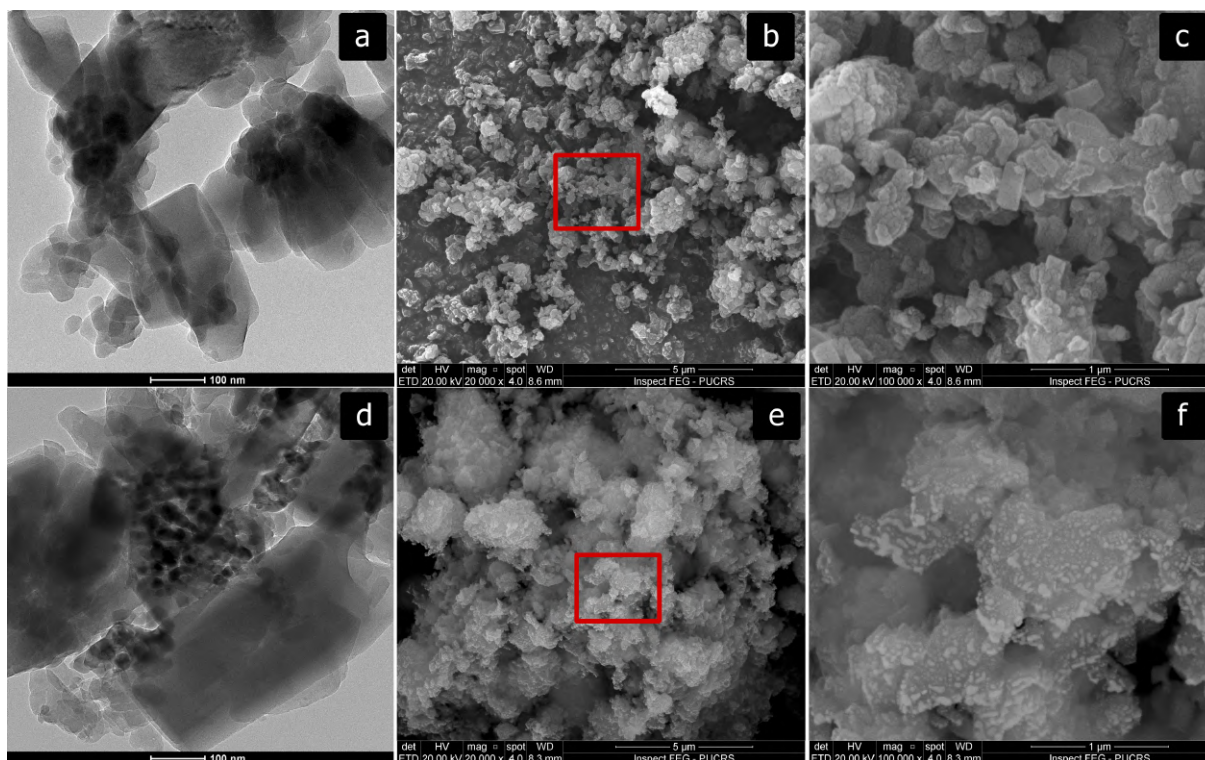


FIGURA 5.3. Imagens obtidas utilizando as técnicas de TEM e SEM, sendo: (a) Análise TEM da ZSM-5, (b) análise SEM da ZSM-5, (c), seção ampliada da ZSM-5 por SEM, (d) análise TEM do Fe5, (e) análise SEM do Fe5 e (f) seção ampliada do Fe5 por SEM.

O espectro FTIR típico da ZSM-5 tem bandas em 450 cm^{-1} , representando as unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 , em 550 cm^{-1} , característico dos anéis moleculares de cinco membros da ZSM-5, em 800 e 1100 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de alongamento das ligações químicas da ZSM-5 e a 1225 cm^{-1} devido ao alongamento assimétrico das estruturas contendo quatro cadeias de 5 anéis (KOSTYNIUK et al., 2019; ROSTAMIZADEH; TAEB, 2015). Os resultados do FTIR são mostrados na Figura 5.4. Sinais de absorção foram observadas em 798 , 1064 e 1212 cm^{-1} para todas as amostras, sendo estas as bandas características da ZSM-5 e indicando que a estrutura da zeólita não mudou com as impregnações de metal. A Figura 5.4b mostra que a banda de absor-

ção em torno de 1064 cm^{-1} , atribuída ao alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si, apresenta diferentes intensidades para o suporte e para os catalisadores impregnados. A ZSM-5 apresentou a maior banda de absorção em 1064 cm^{-1} , enquanto a menor intensidade de absorção foi observada para a amostra 5Fe. As amostras co-impregnadas apresentaram intensidades intermediárias nessa banda, o que indica que houve alteração na interação do Fe com o ZSM-5 com a presença de metais co-impregnados. A intensidade observada para a banda de 1064 cm^{-1} foi na seguinte ordem: ZSM-5 > Fe-Mo > Fe-Nb > Fe-Zr > Fe5.

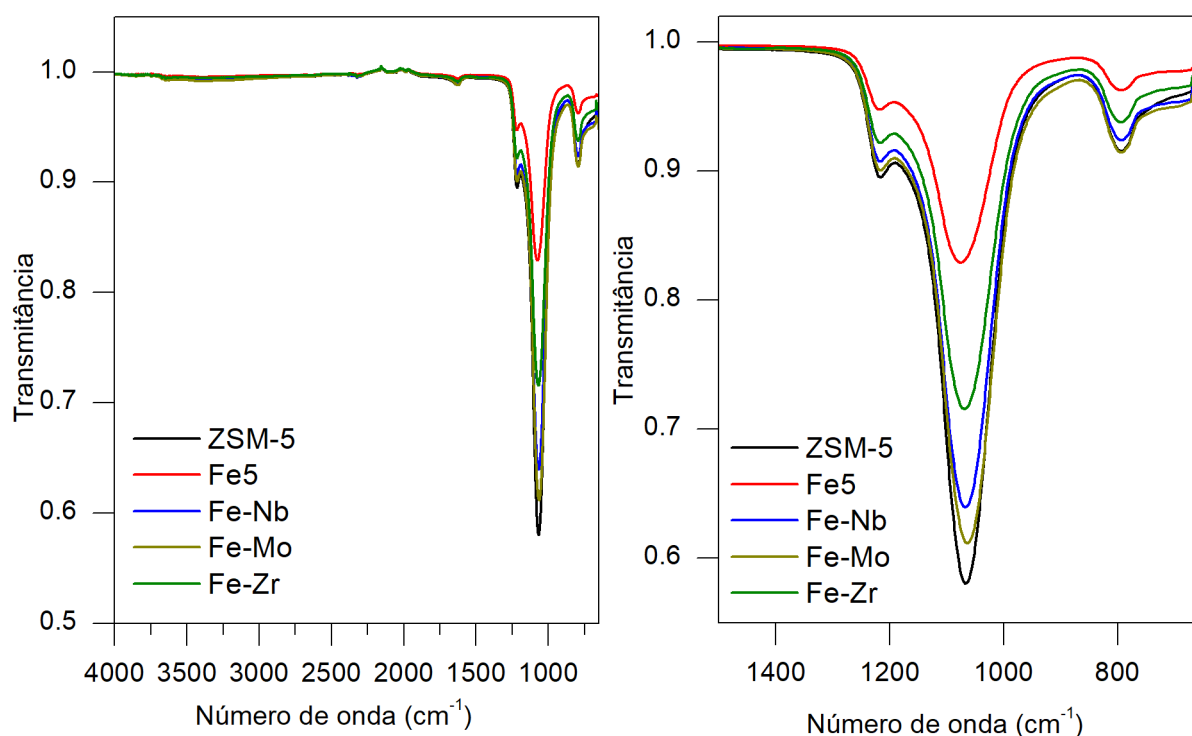


FIGURA 5.4. Espectro FT-IR das amostras ZSM-5 e Fe5. (a) Espectro completo e (b) Zoom na faixa de $1500\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$.

Os resultados de TPD-NH₃ estão dispostos na Figura 5.5. A possibilidade de dissociação da amônia não foi considerada para esta análise. A determinação dos picos de temperatura e a análise quantitativa foi feita com ajuste gaussianas e os valores são mostrados na Tabela 5.2. Dois picos de dessorção foram observados para todos os catalisadores em aproximadamente 240 °C e 450 °C , que correspondem aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted na zeólita ZSM-5 (LAI; VESER, 2016), respectivamente. Um aumento geral na acidez foi observado após a impregnação de Fe, que pode ser

devido aos íons de ferro serem capazes de adsorver duas moléculas de NH_3 ao mesmo tempo (BOROÑ et al., 2015). Também foi observado um terceiro pico em altas temperaturas para as amostras impregnadas com Fe, esse pico pode ser atribuído aos sítios metálicos que se comportam como sítios ácidos de Lewis e podem apresentar acidez mais forte que os sítios de Brønsted da ZSM-5 (PANAHI, 2017).

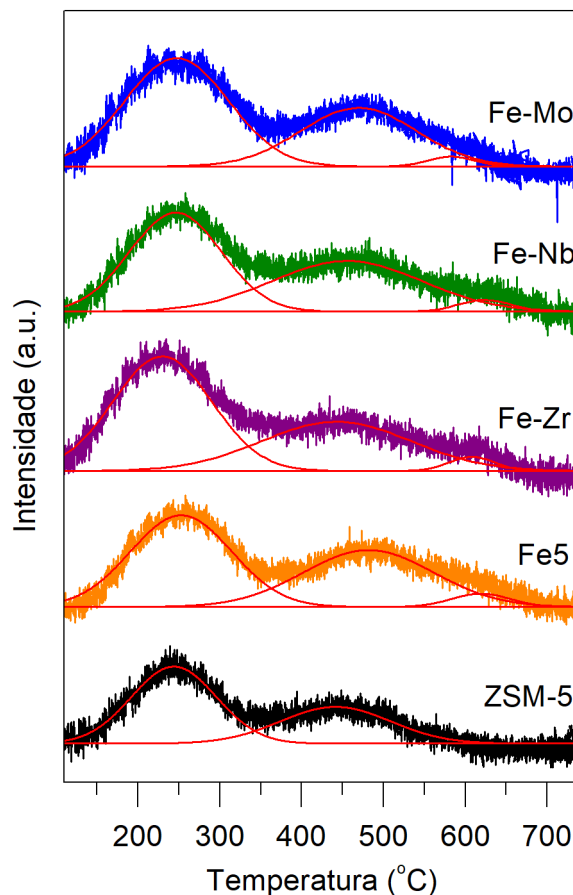


FIGURA 5.5. Perfis de TPD das amostras de Fe/ZSM-5 com Nb, Zr e Mo. Resultado para ZSM-5 e Fe5 do Capítulo 4 utilizado para comparação.

Observa-se um aumento da acidez com a impregnação de metais na ZSM-5. As amostras de Fe-Zr e Fe-Mo apresentaram perfil de acidez semelhante, ambos com maior quantidade de sítios ácidos fracos. Para a amostra de Fe-Mo, o aumento na acidez de Lewis indica uma fase MoO_3 altamente dispersa (ABDELSAYED et al., 2015a), enquanto a diminuição na força ácida observada para os picos de temperatura mais elevada está de acordo com resultados anteriores para impregnações de Mo e Fe em ZSM-5 (MASIERO et al., 2009). Para a amostra Fe-Zr, o efeito na acidez pode ter causa

semelhante, com a dispersão da fase ZrO_2 na superfície da zeólita. Além disso, a amostra de Fe-Zr apresenta uma diminuição na temperatura de dessorção de NH_3 para todos os picos em comparação com a amostra de Fe5, indicando que a interação da Zr com os sítios ácidos da zeólita seja a causa do decréscimo na força ácida desses sítios. Por fim, a amostra de Fe-Nb apresentou uma acidez semelhante à amostra de Fe5.

TABELA 5.2. Resultados da caracterização de TPD- NH_3 para as amostras sintetizadas.

Amostra	Temp. dessorção °C			Acidez ($mmol_{NH_3}g_{cat}^{-1}$)			
	T1	T2	T3	P1	P2	P3	Total
ZSM-5 ^a	243	442	-	0,55	0,34	0,00	0,89
Fe5a	254	481	618	0,67	0,57	0,06	1,30
Fe-Zr	233	442	608	0,85	0,56	0,04	1,47
Fe-Nb	245	456	646	0,67	0,62	0,02	1,31
Fe-Mo	245	468	584	0,85	0,52	0,03	1,40

^a Resultado do Capítulo 4.

Os perfis TPR para os compostos Fe-M estão dispostos na Figura 5.6. Três picos foram observados para a amostra de Fe5 em 390 °C, 520 °C e 660 °C. O processo de redução do ferro consiste em poucas etapas, o primeiro pico a 390 °C corresponde a redução de $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, o segundo pico a 520 °C corresponde a etapa de redução de $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ e a última etapa a 660 °C é a redução de FeO para Fe metálico (ZHANG et al., 2012; WYRWALSKI et al., 2005; KRISHNA et al., 2003).

Os experimentos de TPR são os que mostram mais claramente os efeitos das impregnações de metais de transição do 5º período. Mudanças significativas nos perfis de redução indicam que o segundo metal está interagindo com o Fe e alterando suas propriedades. Para a amostra de Fe-Mo, o primeiro pico correspondente a redução de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 não foi observado. Isso indica que a redução para FeO ocorre em uma única etapa. Portanto o primeiro pico, observado em 530 °C, poderia ser atribuídos à redução de $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$. Essa interação entre Fe e Mo pode ser explicada pela formação de óxidos mistos, visto que o molibdato de ferro é formado em condições semelhantes para catalisadores de Fe-Mo/ZSM-5 na literatura (MASIERO et al., 2009). Polimolibdatos amorfos (Mo^{6+}) e Mo^{6+} com geometria octaédrica em óxidos de MoO_3 , quando suportado em ZSM-5, também podem reduzir em torno de 530 °C

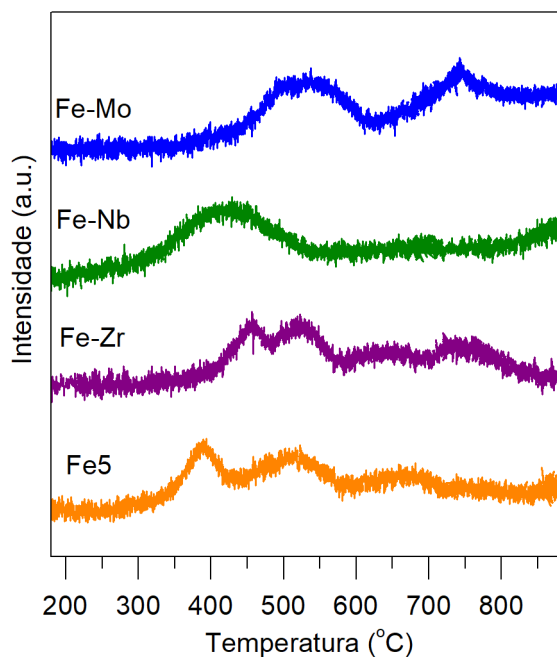


FIGURA 5.6. Perfis de TPR das amostras de Fe/ZSM-5 com Nb, Zr e Mo. Resultado para Fe5 do Capítulo 4 utilizado para comparação.

(MARTÍNEZ; PERIS, 2016). O segundo pico é largo, se estende além da faixa estudada na TPR (200-900 °C) e apresenta uma temperatura máxima de 750 °C. Este pico pode ser atribuído à redução do molibdato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) e a etapas de redução de óxidos de molibdênio a molibdênio metálico (SUROWIEC et al., 2014).

O perfil da amostra Fe-Nb também foi consideravelmente diferente da amostra de Fe5, indicando interação entre Fe e Nb. O perfil de TPR dessa amostra é dominado por um largo pico entre 330 e 500 °C. No entanto, como nenhum pico foi observado para a redução do ferro metálico a 660 °C, o Fe na presença de Nb poderia ser completamente reduzido a 500 °C. Um pequeno sinal em elevadas temperaturas da TPR pode ser atribuído a algumas partículas de Nb_2O_5 isoladas, uma vez que a redução desses óxidos foi observado ocorrer acima de 850 °C (SONG et al., 2016; CANTÃO et al., 2010).

Por fim, a adição de Zr é a que menos influencia nas propriedades de redução do ferro. A amostra impregnada com Zr apresentou os três picos de redução da Fe5, tendo apenas deslocado o primeiro pico de redução de 380 °C para aproximadamente 450 °C. Um novo pico a 750 °C foi observado e, embora o óxido de Zr seja considerado

não redutível, esse pico pode ser atribuído à ZrO_2 interagindo reversivelmente com gás H_2 (DALL'AGNOL et al., 1985). O perfil semelhante da Fe-Zr com a amostra pura Fe5 mostra que o Zr não interage tanto com o ferro quanto o Mo ou o Nb.

5.3.2 Atividade catalítica

A Tabela 5.3 mostra a conversão média e final de metano, a seletividade da reação no ponto de maior conversão e o carbono total produzido medido pela área sob os perfis TPO. Todas as reações foram realizadas por 360 min a 750 °C. A reação da amostra Fe-Mo foi uma exceção, uma vez que o catalisador desativou rapidamente e o coque produzido causou um aumento de pressão do reator, e para esse catalisador a reação teve de ser interrompida após 50 min a 750 °C.

TABELA 5.3. Conversão da reação, seletividade no ponto máximo de produção e coque total produzido pelas reações de MDA para os catalisadores com Zr, Nb e Mo.

Amostra	Conversão final de CH_4 (%)	Seletividade (%) ^a				Coque ($mg\ g^{-1}$) ^c
		C_2	Benzeno	$C_7 +$	Coque ^b	
Fe5 ^d	3,3	6,9	45,3	4,8	43,0	128,8
Fe-Zr	1,9	11,5	47,3	5,9	35,3	67,6
Fe-Nb	3,3	3,8	23,4	2,7	70,2	155,1
Fe-Mo	0,0 ^e	0,7	4,0	0,0	95,3	146,1

Condições de reação: Temperatura 750 °C; GHSV 3000 $sccm\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$ de N_2/CH_4 90:10.

^a Seletividade no ponto máximo de produção de benzeno.

^b Estimado com base na quantidade de CH_4 reagido.

^c Coque total medido por TPO após a reação.

^d Resultado do Capítulo 4.

^e Resultado coletado em 50 min de reação.

O desempenho catalítico das amostras com o tempo é mostrado nas Figuras 5.7 e 5.8, onde a taxa de produção de hidrogênio, benzeno, aromáticos e C_2 junto com as conversões de CH_4 foram medidas. A produção de hidrogênio (Figura 5.7) está principalmente associada à decomposição de CH_4 em coque e carvão na fase de indução da reação e às reações de decomposição e aromatização de C_2 após o tempo de ativação. O tempo de indução para a amostra Fe5 foi próximo de 100 min (Figura 5.8a). Mudanças

ças no tempo de indução foi uma característica proeminente entre as co-impregnações com metais de transição do quinto período. O tempo de indução observado segue a ordem: Fe-Mo < Fe-Zr « Fe-Nb ~ Fe5. No entanto, o período de indução da amostra Fe-Mo não foi possível de observar nos experimentos e o catalisador desativou em menos de 1 h, diferentemente das demais combinações. As reações de aromatização com catalisadores a base de Mo são geralmente realizadas a 700 °C e o período de indução observado é normalmente inferior a 1 h (LU et al., 2001; WANG et al., 1996; LIU et al., 2006). Como na metodologia deste trabalho o aquecimento do reator é feito sob fluxo de CH₄, o catalisador de Fe-Mo já poderia estar desativando quando os dados da reação começaram a ser coletados a 750 °C, impedindo assim a observação do período de indução e conversão máxima de metano. A amostra de Fe-Nb começou a produzir aromáticos aos 100 min de reação, tempo similar ao catalisador Fe5, mas atingiu o pico de produção de aromáticos apenas após 320 min, em oposição ao pico de produção de C₆H₆ para Fe5 aos 220 min. O período de indução para a amostra de Fe-Zr foi inferior a 20 min e o pico produção de C₆H₆ foi alcançado após 60 min. Sabe-se que a duração do período de indução do Fe/ZSM-5 aumenta conforme se aumenta a massa impregnada de Fe (TAN, 2016), indicando que se um catalisador tiver uma quantidade menor de sítios para ativar ele deve ativar mais rapidamente. Embora o catalisador de Fe-Zr apresente um pico de produção de benzeno de 60% do observado para o catalisador Fe5, o catalisador com Zr ainda leva apenas 25% do tempo que o catalisador Fe5 precisa ativar esses sites. Pode-se inferir que a melhoria no período de ativação com a co-impregnação de Fe e Zr deriva da natureza do sítio ativo melhorado sob a presença de Zr e não do número reduzido de sites ativos.

Embora a amostra de Fe-Zr tenha apresentado a menor conversão de CH₄, ela apresentou a maior seletividade para aromáticos e a maior taxa de produção de benzeno entre as amostras impregnadas com 300 nmol-C g_{cat}⁻¹s⁻¹. Para o catalisador com Nb, foi observado um aumento na conversão de metano e uma diminuição na seletividade a benzeno, indicando a formação de coque. A produção de compostos aromáticos mais pesados (C₇₊) seguiu o mesmo perfil que a produção de benzeno, mostrando que ambas as reações compartilham o mesmo sítio ativo e seguem a mesma rota de produção.

Acredita-se que o etileno seja um intermediário para a formação de benzeno

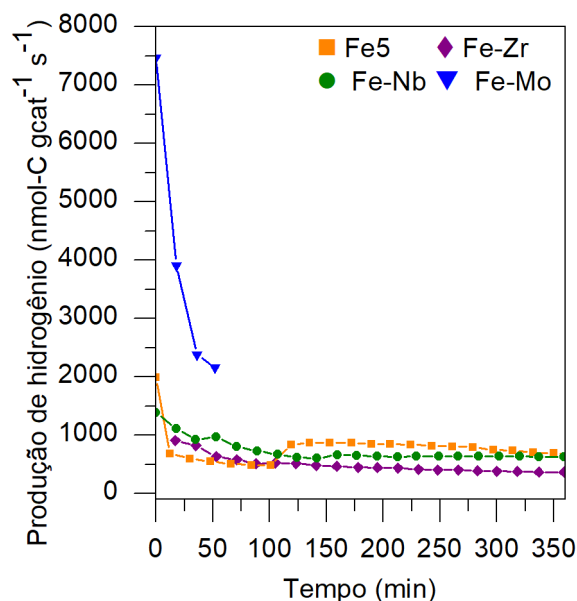


FIGURA 5.7. Produção de hidrogênio na reação de aromatização. Reação conduzida a 750 °C e 100 sccm de N₂/CH₄ 90:10.

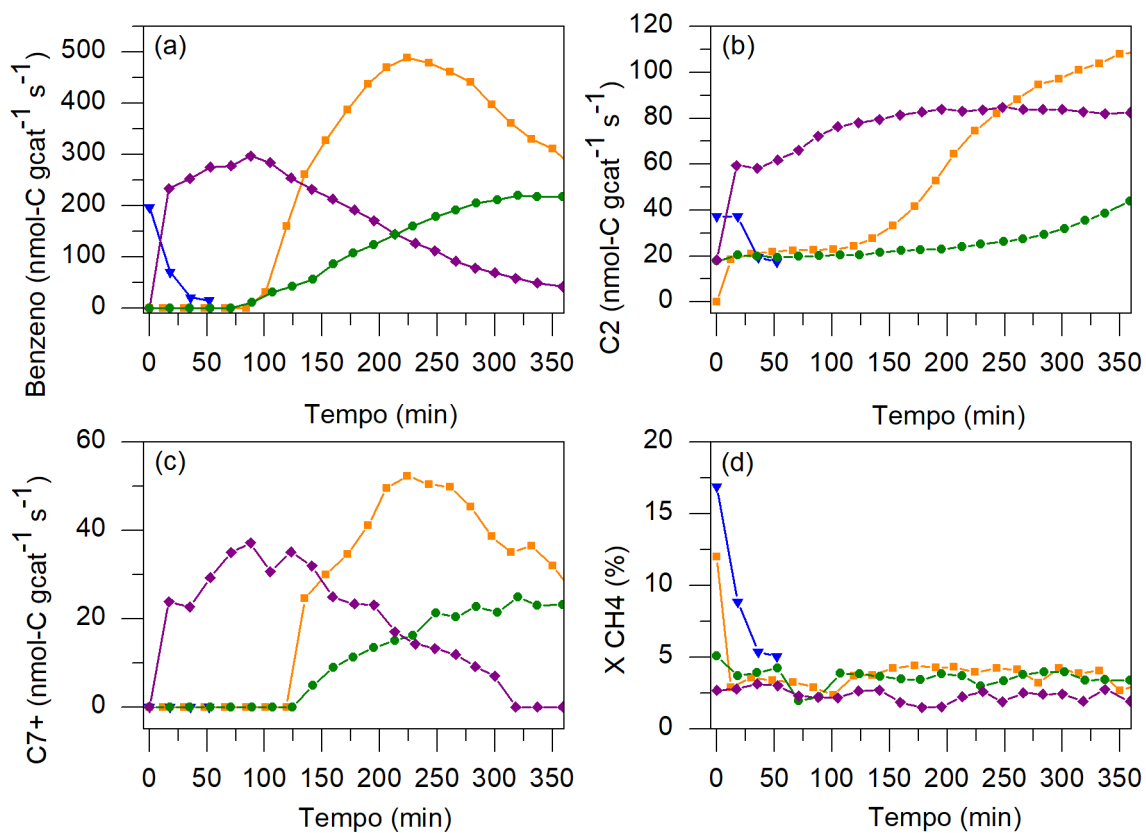


FIGURA 5.8. Resultados de produção do (a) benzeno, (b) hidrocarbonetos C₂, (c) hidrocarbonetos aromáticos e (d) conversão do metano nas condições de reação de 750 °C e 100 sccm de N₂/CH₄ 90:10.

(SPIVEY; HUTCHINGS, 2014). Os perfis de produção de C_2 ao longo do tempo para as amostras testadas foram diferentes e estão dispostos na Figura 5.8b. A produção de C_2 para Fe-Nb é constante nos primeiros 100 minutos de reação, aumentando à medida que o catalisador é ativado e começa a produzir benzeno. Um perfil similar é observado para a amostra Fe5, embora a produção de C_2 aumente a uma taxa mais alta com a produção de benzeno. A amostra Fe-Zr apresenta uma produção de C_2 quase constante e apresenta uma seletividade semelhante a amostra Fe5 para C_6H_6 (Tabela 5.3), porém é observada um aumento na seletividade de compostos C_2 em paralelo a uma diminuição na seletividade a coque. Isso indica que a presença de Zr suprime a deposição de coque relacionado a compostos C_2 . Esse resultado é corroborado por Fe-Zr apresentar com a maior razão entre a taxa de produção de C_2 para conversão de CH_4 (Figuras 5.8b e 5.8d) e apresentar a menor quantidade total de coque produzido ($67,6 \text{ mg g}^{-1}$).

5.3.3 Caracterizações após a reação

Os perfis TPO das amostras são mostrados na Figura 5.9. Três tipos de carbono são esperados para essa reação. O carbono de carbetos ligado a sítios de ferro formado durante o período de indução, carbono grafite que se forma na estrutura porosa da ZSM-5 e o carbono aromático que ocorre devido à deposição de carbono nos sítios ácidos de Brønsted (ABDELSAYED et al., 2015a). Os resultados da TPO não mostram claramente a formação de mais de um pico de oxidação, no entanto os picos observados são largos e poderiam conter mais de um tipo de carbono oxidando. As temperaturas de oxidação também variam consideravelmente. O teor total de carbono formado aumenta na ordem de Fe-Zr « Fe5 < Fe-Mo < Fe-Nb, a ordem é semelhante à do aumento nas temperaturas de oxidação, que vão de de $555 \text{ }^\circ\text{C}$ na amostra Fe-Zr para $634 \text{ }^\circ\text{C}$ na amostra Fe-Mo. Todo o coque produzido por Fe-Mo corresponde a um tempo total de reação de 50 min, portanto essa amostra apresentou a maior taxa de formação de coque, com $2,9 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Por outro lado, as amostras Fe5 e Fe-Nb apresentaram taxas de formação de carbono de 0,36 e 0,43 $\text{mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, e a menor taxa de produção observada foi de $0,19 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para o catalisador Fe-Zr.

O XRD das amostras medido após a reação é mostrado na Figura 5.10. Sabe-

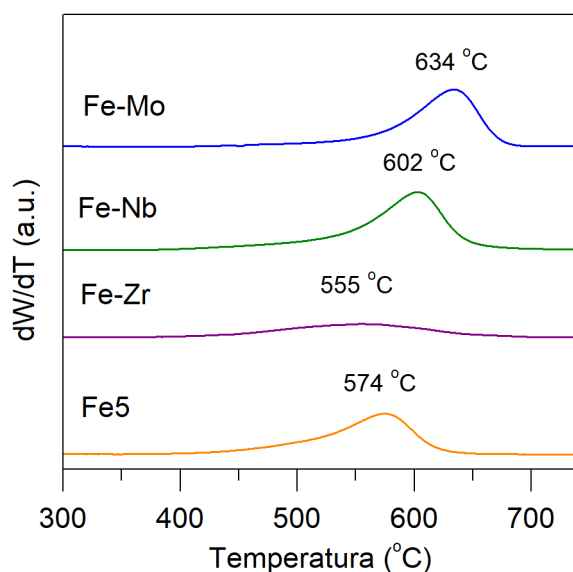


FIGURA 5.9. Perfis de TPO das amostras de Fe/ZSM-5 realizados após a reação. Resultados para Fe5 do Capítulo 4.

se que as intensidades de XRD para ângulos baixos de 2θ na ZSM-5 são sensíveis às alterações dentro dos poros da zeólita (ABDELSAYED et al., 2015a; LIU et al., 2006). Os catalisadores de Fe-Zr e Fe5 apresentam menor intensidade nos picos em ângulos baixos em referência ao pico em $2\theta = 22,9^\circ$ após a reação, enquanto nas amostras de Fe-Mo e Fe-Nb a intensidade em ângulos baixos não apresentam as mesmas alterações.

Esses resultados provavelmente são causados pelo bloqueio dos poros devido a formação de coque pelas reações de aromatização nos sítios de carbetto no interior dos poros, uma vez que coque amorfo depositado nos poros da ZSM-5 pode diminuir esses picos pela interferência na estrutura das zeólitas (GOU et al., 2017). Esta observação está de acordo com o perfil de produção de Fe-Nb, onde a amostra ainda produz aromáticos ao fim dos 360 min, indicando que a maior parte do coque observado para Fe-Nb pela análise de TPO (Tabela 5.3) não está depositado nos sítios ativos de carbetto e não interfere na seletividade para aromáticos. Para a amostra de Fe-Mo, o resultado do XRD indica que os poros do zeólita não foram bloqueados e a rápida desativação ocorreu principalmente na superfície externa do catalisador, o que explica o aumento da pressão observado durante a reação.

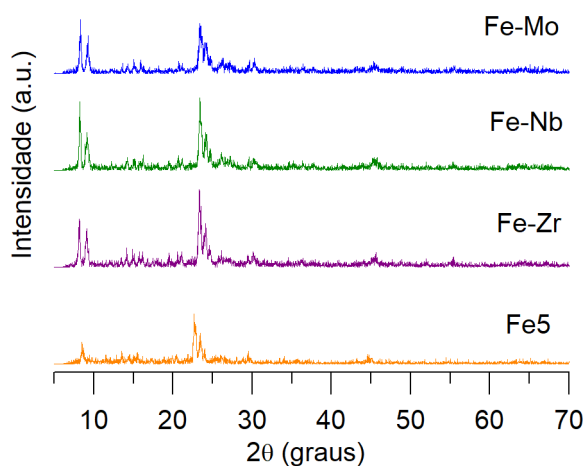


FIGURA 5.10. Análises de XRD para as amostras após a reação. Resultados para Fe5 do Capítulo 4.

5.4 Discussão

Os resultados da reação mostram que a amostra de Fe-Zr em comparação com as outras teve tempo reduzido de indução, aumento da produção de benzeno e manteve a taxa de a produção de C_2 . Os resultados do TPR sugerem que o Zr não interage muito com o Fe e que nenhum óxido misto foi formado. Além disso, o Zr forma um óxido não redutível e é improvável que seja ativo para a reação MDA, o que significa que para Fe-Zr a ativação do metano e a produção de benzeno ocorre exclusivamente nos sítios de ferro.

Analisando os catalisadores após a reação observa-se que a quantidade de coque produzido não se correlaciona diretamente com a produção de aromáticos e o coque depositado por reações secundárias pode ser o mais proeminentemente observado. Os resultados de TPO para Fe-Zr confirmam que menos coque se depositou no catalisador e esse coque queima a temperaturas mais baixas, o que indica que o coque depositado é mais reativo, como o carbono nos carbetos, e que o coque aromático produzido por reações secundárias nos sítios ácidos de Brønsted é menos abundante. Dessa forma, o Fe-Zr está produzindo menos coque em reações secundárias e portanto seletivamente produzindo mais hidrocarbonetos C_2 .

Existem sítios que produzem coque além dos sítios de carbeto (MATUS et al., 2009). Esses resultados evidenciam a deposição seletiva de Zr nos sítios que gerariam coque a partir de C_2 sem dificultar consideravelmente a ativação do catalisador e as reações de aromatização. Além disso, existe uma diminuição na força dos sítios ácidos de Brønsted observada por TPD- NH_3 com a impregnação de Zr e um aumento no total de sítios ácidos, em combinação com os resultados de TPR pode-se concluir que o Zr pode estar depositando separadamente dos óxidos de Fe e de forma dispersa. É possível que o Zr esteja depositando seletivamente nos sítios de Brønsted livres nos canais. O coque formado nos sítios ácidos de Brønsted é aromático e oxida em torno de 600 °C (CUI et al., 2011; NATESAKHAWAT et al., 2015), enquanto o pico de TPO para a amostra de Fe-Zr tem um máximo 555 °C, a temperatura mais baixa entre todas as amostras. Com o Zr diminuindo a quantidade de coque produzido a partir de moléculas C_2 , mais hidrocarbonetos ficaram livres para reagir a compostos aromáticos, resultando na observada maior seletividade de benzeno em Fe-Zr.

O molibdênio é conhecido por ser o metal mais estudado e eficiente para MDA. Os resultados do TPR mostram interação do Fe com Mo ou Nb. Em ambos os casos, não se observam os picos característicos do óxidos de ferro, indicando a fase de Fe depositada está interagindo com o metal promotor. O molibdato de ferro estaria sendo formado em Fe-Mo e esses materiais são ativos em torno de 700 °C (MASIERO et al., 2009). A impregnação com Mo, mesmo em pequenas razões em relação ao Fe, parece promover os sítios de ferro diminuindo a temperatura de ativação necessária. A metodologia de reação deste trabalho foi projetada para estudar os catalisadores Fe/ZSM-5, que são mais lentos de ativar do que os catalisadores Mo/ZSM-5. A exploração do uso de molibdatos de ferro para MDA é interessante, mas exigiria uma metodologia de reação diferente da utilizada e mais testes de reação. Nossos resultados para Fe-Mo foram inconclusivos quanto ao seu uso na reação MDA. Certamente o material ativa mais rapidamente que as outras amostras, no entanto, a taxa de geração de coque é também uma ordem de magnitude acima. Por fim, o catalisador Fe-Nb foi semelhante ao catalisador Fe5, a interação observada na TPR pode ser explicada pela deposição de Nb nos óxidos de ferro sem criar novos sítios e sem aumentar a dispersão, pois os perfis de acidez não foram alterados. Nenhuma característica promotora de interesse foi observada para o catalisador de Fe-Nb na reação MDA e as características observadas de tempo de indução, produção de aromáticos e produção de coque foram todas

modestas.

Considerando os resultados obtidos, são necessários mais estudos para explorar as possibilidades de uso do Zr como promotor de Fe no MDA. Se o Zr está depositando seletivamente nos sítios geradores de coque seria interessante avaliar diferentes razões de Fe/Zr, pois um baixo teor de Zr pode suprimir o coque sem diminuir a produção de benzeno. O Zr poderia permitir o uso molibdatos de ferro para a reação, cujo principal problema é a deposição de carbono, suprimindo seletivamente a formação de coque. O uso de Nb não mostrou melhorias em nenhum parâmetro e não é um material promissor para futuras pesquisas da reação MDA.

5.5 Conclusões

A estrutura de poros do ZSM-5 não foi afetada significativamente com a impregnação dos metais Fe-M. A co-impregnação de Mo ou Nb também alteram a redutibilidade do Fe, diferentemente do Zr.

A co-impregnação de metais de transição do quinto período principalmente alteraram o período de indução e a seletividade a coque para a reação MDA.

A amostra de Fe-Mo produziu a maior taxa de coque e desativou na primeira hora de reação. A amostra de Fe-Nb apresentou aumento na conversão de metano e reduzida seletividade a benzeno, indicando que a presença de Nb ao lado de Fe promove a formação de coque.

O catalisador Fe-Zr apresentou os resultados mais promissores, diminuindo o tempo necessário no período de indução sem diminuir a produção e seletividade a benzeno. O Zr atuou controlando a deposição de coque e produzindo mais hidrocarbonetos C_2 . De acordo com os resultados da caracterização, o Zr não interage com o Fe tanto quanto os outros metais e poderia estar seletivamente depositando em sítios ácidos livres que de outra forma gerariam coque a partir de C_2 durante a reação.

Capítulo 6

Avaliação experimental e por DFT das propriedades de acidez e redução de catalisadores de Fe-Cu/ZSM-5

6.1 Introdução

Os Capítulos 4 e 5 trataram de explorar possibilidades de combinações metálicas em catalisadores Fe-M/ZSM-5 para a reação MDA. Seguindo os objetivos apresentados no Capítulo 1, é proposta uma avaliação mais focada nos metais de interesse. No Capítulo 4 o catalisador de Fe-Cu/ZSM-5 se destacou por apresentar a conversão mais elevada dos materiais impregnados e por diminuir o tempo de indução. Foi observado um papel importante das propriedades de redução do catalisador com Cu no processo e a variação da razão Cu/Fe poderia possibilitar o ajuste dessa propriedade.

O foco desse capítulo é manipular a acidez e redutibilidade do catalisador de Fe-Cu/ZSM-5 de forma a controlar suas propriedades. Para isso, diferentes razões de Cu/Fe foram sintetizadas e as propriedades dessas amostras foram caracterizadas utilizando metodologias experimentais e computacionais. Enquanto as caracterizações experimentais são capazes de medir de forma global as propriedades de acidez e redutibilidade, as metodologias computacionais são capazes de medir no sítio ativo o efeito da presença de um segundo metal em um sítio de Fe.

Li et al. (2013) desenvolveu um modelo computacional para a deposição de ferro considerando a estabilidade nos possíveis sítios da zeólita. A deposição de um com-

plexo bimetálico na forma de $[\text{Fe}(\mu\text{-O})_2\text{Fe}]^{2+}$ foi encontrada como estável, especialmente no sítio γ da ZSM-5. Esse modelo foi usado como referência para criar a estrutura utilizada nos cálculos DFT desse capítulo, usando um sítio $[\text{M}(\mu\text{-O})_2\text{M}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ ou Fe). Os resultados obtidos para esse modelo foram validados a partir da comparação com os resultados experimentais. Dessa forma, a análise dos resultados computacionais ajuda a entender como o ferro e o cobre interagem de um ponto de vista fundamental, e como essa interação se relaciona com medições experimentais observadas, como TPD-NH₃ e TPR-H₂.

6.2 Materiais e métodos

A síntese das amostras foi feita pelo método de impregnação a seco. Foram sintetizadas amostras de Fe-Cu/ZSM-5 com diferentes razões de Cu/Fe e os materiais foram denominados $x\text{Fe}y\text{Cu}$, onde x e y representam a fração mássica impregnada (m/m) de ferro e cobre respectivamente. Os materiais com Cu e Fe sintetizados foram 2,5Fe2,5Cu, 5Fe2,5Cu, 5Fe1Cu e 5Fe0,5Cu. Uma amostra de 5% de Fe em ZSM-5 foi sintetizada e denominada Fe5 para uso como referência.

As técnicas experimentais de caracterização utilizadas foram: XRD, BET, TPD-NH₃, TPR-H₂, Raman e TEM. Os cálculos DFT foram conduzidos no software Quantum ESPRESSO, conforme descrito em detalhes no Capítulo 3. Após a relaxação estrutural dos sistemas de interesse (sítios bimetálicos no interior da ZSM-5), foram calculadas as energias de redução E_r e adsorção de amônia E_{ads} . Testes reacionais não foram conduzidos.

6.3 Resultados

6.3.1 Caracterizações morfológicas (XRD, BET, TEM)

Os padrões de XRD (Figura 6.1) mostram os principais picos da estrutura ZSM-5 em $2\theta = 7\text{-}9^\circ$ e $23\text{-}25^\circ$. A cristalinidade da zeólita permanece inalterada após as impregnações com Fe e Cu. A fase de óxido de ferro (Fe₂O₃) com picos em $2\theta = 33\text{-}35^\circ$ e 53°

(TAN, 2016) não foi observada, apontando para uma boa dispersão metálica na superfície da zeólita. A equação de Scherrer foi utilizada para estimar os tamanhos de cristalitos das amostras utilizando o pico de $2\theta = 7,9^\circ$, que se refere ao plano (011) do ZSM-5, e os tamanhos estimados estão listados na Tabela 6.1. Os tamanhos de cristalitos foram observados na faixa de 27-40 nm.

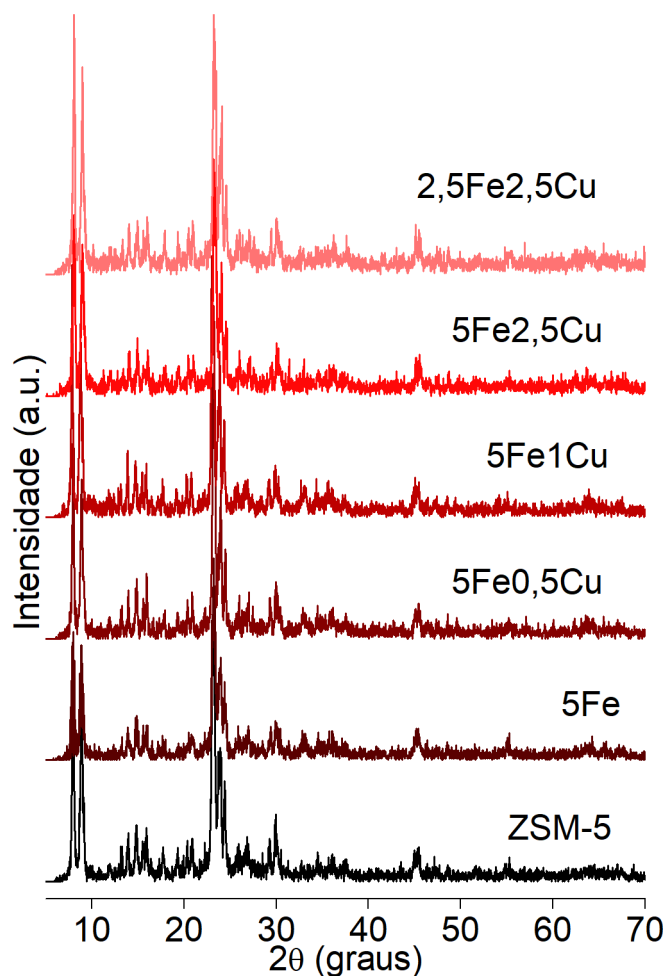


FIGURA 6.1. Resultados das análises de XRD para as amostras Fe-Cu/ZSM-5 comparadas com o resultado para o suporte ZSM-5 (Capítulo 4).

As propriedades físicas das amostras, medidas por adsorção de N_2 , e propriedades ácidas, medidas por TPD- NH_3 , estão dispostas na Tabela 6.1. A introdução de espécies metálicas de Fe e Cu na ZSM-5 levou a diminuição na área superficial total BET, área microporosa e volume de microporos. Essas perdas podem ter sido causadas pelo bloqueio dos poros da zeólita causado pela impregnação metálica, pois a amostra com menor S_{BET} e V_{micro} também foi a que possuía maior massa de metal impregnada

(7,5% m/m). Não foi observado bloqueio preferencial dos microporos, uma vez que a proporção de $S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}$ foi mantida em torno de 67% em todas as amostras. A área superficial e o de volume de microporos diminuíram aproximadamente 10% para as amostras impregnadas, no entanto, entre as amostras essas propriedades foram semelhantes.

TABELA 6.1. Propriedades físicas dos catalisadores de Fe-Cu/ZSM-5.

Amostra	SBET (m ² g _{cat} ⁻¹)	S _{micro} (m ² g _{cat} ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g _{cat} ⁻¹)	ZSM-5 tamanho de cristalito (nm)
ZSM-5	345	229	0,119	32
Fe5	320	210	0,108	27
5Fe0,5Cu	296	197	0,104	40
5Fe1,0Cu	310	208	0,109	40
5Fe2,5Cu	286	185	0,099	29
2,5Fe2,5Cu	298	201	0,107	38

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras impregnadas são apresentadas na Figura 6.2. Todas as amostras apresentaram o mesmo perfil de adsorção, que contém características dos tipos I(b) e IV(a) de acordo com a classificação IUPAC (THOMMES et al., 2015), característica de materiais que apresentam mesoporos e microporos. Também foi observado para todas as amostras um loop de histerese classificado como tipo H4 (THOMMES et al., 2015), que é relacionado com os mesoporos intercristalinos que resultam da aglomeração dos cristalitos da zeólita (Resultados Capítulo 4 e 5)(DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2020; DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2019). O formato geral das isotermas é semelhante para todas as amostras, o que implica em que a estrutura porosa não muda entre as amostras impregnadas.

As imagens obtidas por TEM das amostras de Fe-Cu/ZSM-5 são mostradas na Figura 6.3. A morfologia característica da ZSM-5 foi observada na Figura 6.3a e não foi significativamente alterada para as outras amostras. Nas Figuras 6.3b-f são observados metais depositados na superfície da zeólita ZSM-5. A deposição de óxidos metálicos nas amostras de Fe e Fe-Cu causam o padrão de pequenos pontos pretos e bancos intercalados (BAKARE et al., 2016; DOU et al., 2015; LAI; VESER, 2016), como observado no aglomerado na parte central da Figura 6.3e. As maiores superfícies de óxido são vistas na amostra 5Fe2,5Cu, que também é a amostra com maior teor de metal. Os resultados

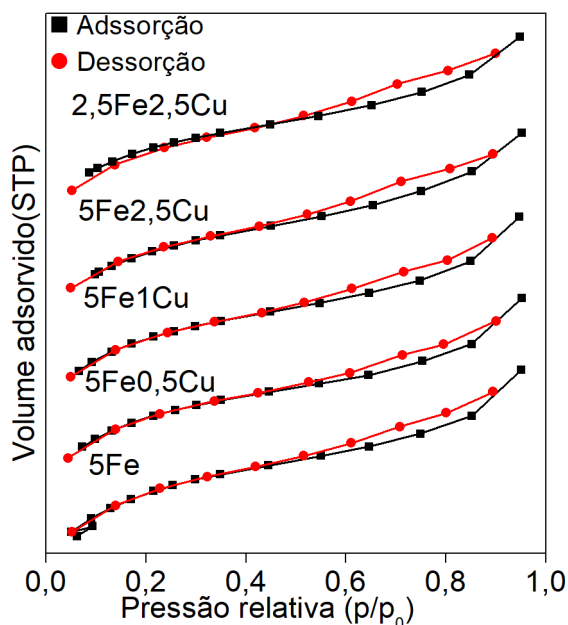


FIGURA 6.2. Resultados das curvas de adsorção para as amostras de Fe-Cu/ZSM-5.

do TEM mostram que as deposições metálicas foram impregnadas como óxidos com aglomerados em nanoescala, com algumas superfícies de óxido apresentando aglomerados com dimensões superiores a 100 nm e com aglomerados não homogeneamente dispersos na superfície da zeólita.

6.3.2 Caracterizações químicas (TPD-NH₃, TPR-H₂ e Raman)

Os resultados de TPD-NH₃ estão apresentados na Figura 6.4. A dissociação de amônia na superfície das amostras não foi considerada para esta análise. A adição de metais sem incorporá-los na estrutura da zeólita dá origem aos sítios ácidos de Lewis, esses sítios substituem os prótons H⁺ encontrados nos sítios ácidos de Brønsted formando uma ligação Al-O-M entre o metal impregnado e o alumínio da estrutura. A deposição desses sítios deveria diminuir a abundância de sítios fortes de Brønsted, no entanto, a força ácida dos sítios de Lewis pode variar e a formação de sítios ácidos de Lewis fortes quando Zn ou Cu é impregnado em ZSM-5 já foi observada (ABDELSAYED et al., 2015b; PANAH, 2017). Os tipos de acidez foram classificadas de acordo com a temperatura de dessorção dos picos da TPD. Para a ZSM-5, foram observados dois picos, a 250 e 450 °C, sendo o primeiro pico associado à interação fraca do NH₃ ligado aos sítios ácidos de Lewis, enquanto o segundo pico estaria associado à ligações

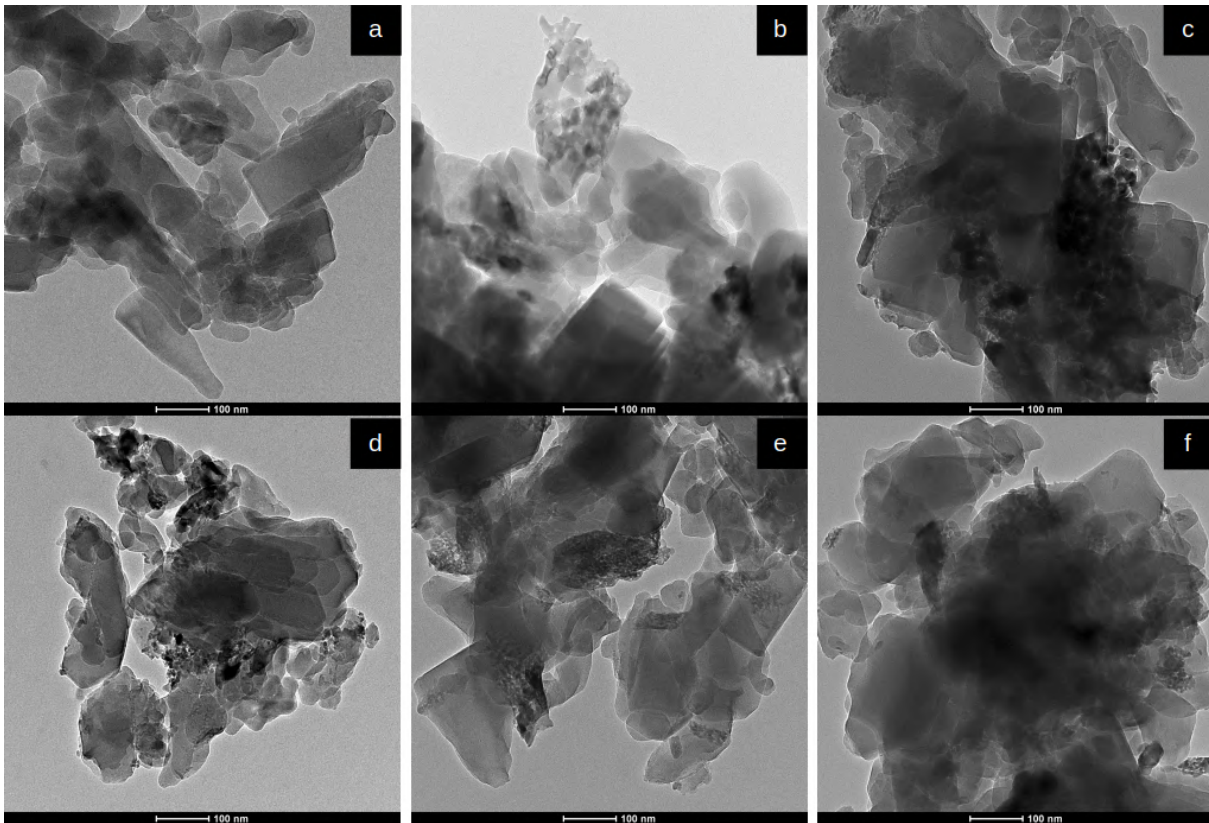


FIGURA 6.3. Imagens de transmissão (TEM) para as amostras (a) ZSM-5, (b) Fe5, (c) 5Fe0,5Cu, (d) 5Fe1Cu, (e) 5Fe2,5Cu e (f) 2,5Fe2,5Cu.

fortes entre o NH_3 e sítios ácidos de Brønsted (LAI; VESER, 2016; LOBREE et al., 1999; LONG; YANG, 2001; ZAKARIA et al., 2012).

Os perfis de TPD- NH_3 foram integrados utilizando ajuste de curvas gaussianas e os resultados são mostrados na Tabela 6.2. A acidez total de todas as amostras impregnadas aumentou em comparação ao suporte ZSM-5. Anteriormente havia sido observado um aumento da acidez com a deposição de metais na forma de sítios ácidos de Lewis (DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2019; PANAH, 2017). A deposição de Fe cria novos sítios ácido de Lewis que deslocam o segundo pico de dessorção de 440 para 470 °C. As amostras de Fe-Cu com 1% (m/m) de Cu ou menos foram ajustadas utilizando três picos. Um aumento na força dos sítios ácidos fortes foi observado com o aumento do teor de Cu, indicando que os sítios ácidos de Lewis gerados pela deposição de Cu têm acidez mais forte que os sítios ácidos de Brønsted da zeólita e os sítios de Lewis do Fe. Para frações de Cu maiores o segundo pico de dessorção aparentemente se divide e são necessários quatro picos para o ajuste. Para estas amostras, os dois primeiros

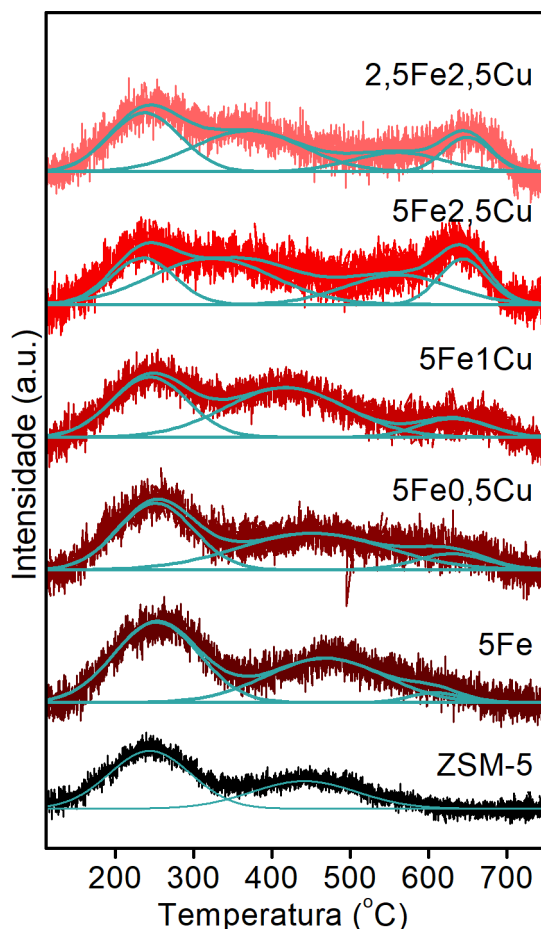


FIGURA 6.4. Resultados das caracterizações de TPD-NH₃ para as amostras Fe-Cu/ZSM-5.

picos são atribuídos aos sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brønsted da zeolita, respectivamente. O terceiro pico diminui em intensidade quando o teor de Fe muda de 5% para 2,5% (m/m) e pode ser atribuído a aglomerados de óxido mistos de Fe-Cu, onde a presença de Cu poderia promover a acidez desses aglomerados (SULTANA et al., 2013). Por fim, o quarto pico apresenta a mesma temperatura de dessorção que o terceiro pico das amostras anteriores e pode ser atribuído a aglomerados de óxido de Fe-Cu com diferentes razões de Cu/Fe e sítios ácidos de Lewis fortes formados pela deposição de metais, principalmente por sítios de Cu. Com exceção da amostra de 5Fe2,5Cu, que possui um total de 7,5% (m/m) de teor metais, todas as outras amostras estão na faixa de 1,24-1,33 mmol de NH₃ g_{cat}⁻¹, esses resultados mostram que a adição de Cu aumenta a força dos sítios ácidos sem aumentar a quantidade de sítios, efeito também observado para um catalisador similar de Fe-Cu (SULTANA et al., 2013).

TABELA 6.2. Resultados da caracterização de TPD-NH₃ para as amostras Fe-Cu/ZSM-5 sintetizadas.

Amostra	Temp. dessorção (°C)				Acidez (mmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹)				
	T1	T2	T3	T4	P1	P2	P3	P4	Total
ZSM-5 ^a	243	442	-	-	0,55	0,34	-	-	0,89
Fe5	257	474	616	-	0,72	0,55	0,05	-	1,33
5Fe0,5Cu	248	448	627	-	0,54	0,58	0,12	-	1,24
5Fe1,0Cu	242	420	637	-	0,48	0,63	0,14	-	1,24
5Fe2,5Cu	230	349	554	640	0,31	0,59	0,32	0,23	1,45
2,5Fe2,5Cu	235	372	564	653	0,44	0,48	0,19	0,17	1,28

^a Resultado do Capítulo 4.

A Figura 6.5 mostra os perfis de TPR-H₂ para as diferentes amostras de Fe-Cu/ZSM-5. O mecanismo de redução de óxido de ferro é composto por três etapas. Na primeira, o Fe³⁺ em óxidos Fe₂O₃ são reduzidos a Fe₃O₄ a 390 °C com uma razão de consumo de 1H₂:6Fe em base molar. A segunda etapa é a redução de Fe₃O₄ para FeO, que ocorre na faixa de 450-700 °C, e requer o dobro de consumo de H₂ da primeira etapa, com 1:3 H₂ para Fe. Por fim, os óxidos de FeO são reduzidos para Fe⁰, também na faixa de 450-700 °C, e este último passo requer uma proporção de 1:1 de H₂ para Fe (BATISTA et al., 2005; WYRWALSKI et al., 2005). Para a redução de óxidos de cobre dois passos são previstos, que correspondem à redução de CuO à Cu₂O e a subsequente redução à Cu⁰ com um consumo total de 1:1 H₂ para cada Cu. Quando depositado em ZSM-5 em teores abaixo de 10% (m/m) dois picos de redução foram observados em torno de 180 e 250 °C, mas eles não correspondem às etapas de redução esperadas de CuO → Cu₂O → Cu⁰ (DOU et al., 2015; PANAHI, 2017; ZAKARIA et al., 2012). Nenhum consenso foi encontrado para justificar as espécies que estão sendo reduzidas nesses picos e eles já foram atribuídos a redução de óxidos de CuO na superfície externa, de íons Cu²⁺ em sítios de troca iônica da zeólita, de partículas grandes de cobre nos poros e redução de Cu altamente disperso (DOU et al., 2015; PANAHI, 2017; ZAKARIA et al., 2012).

As técnicas de ajuste de gaussianas e integração das áreas sob os picos de TPR foram utilizadas para se obter a temperatura e a área de redução de cada perfil de TPR-H₂, os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 6.3. As áreas correspondentes à quantidade de H₂ consumido nos testes de redução aumentaram até 62% com o au-

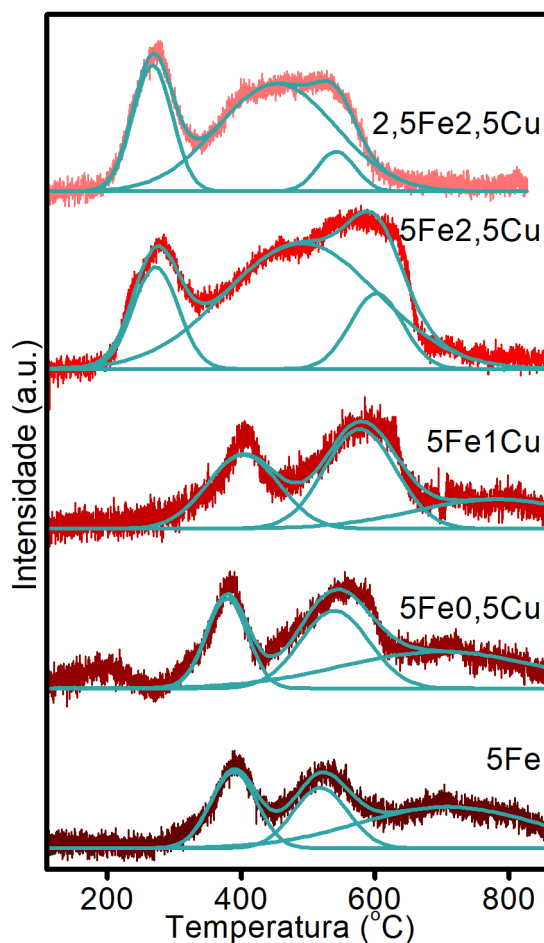


FIGURA 6.5. Resultados das caracterizações de TPR-H₂ para as amostras Fe-Cu/ZSM-5.

mento do teor de Cu, usando como referência as amostras de Fe5 e 5Fe2,5Cu. Esse aumento era esperado levando-se em conta que o cobre forma óxidos redutíveis quando calcinado. No entanto, se o Fe fosse reduzido até Fe⁰, o aumento da área de redução com a impregnação de Cu não deveria ser tão notável, uma vez que o consumo de H₂ para a redução de Fe₂O₃ a Fe⁰ é muito maior do que o consumo necessário de CuO a Cu⁰. Para melhor avaliar os mecanismos de redução, a Tabela 6.4 apresenta o consumo teórico de H₂ considerando as etapas Fe₂O₃ → FeO, FeO → Fe⁰ e CuO → Cu⁰, as áreas teóricas de redução esperadas para essas etapas e a soma das áreas de redução medidas experimentalmente (Tabela 6.3) em relação à amostra de Fe5. As áreas medidas experimentalmente correlacionam-se muito mais com os valores teóricos se for considerado que o cobre reduz completamente e o ferro reduz apenas até FeO. Estes resultados mostram que os três picos de redução observados para 5Fe estão relaciona-

dos a diferentes configurações para a redução de Fe_2O_3 a FeO e a etapa $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ não ocorre ou ocorre apenas parcialmente. Considerando que a maior parte do Fe se reduz apenas a FeO , esses resultados mostram que a acessibilidade do H_2 às espécies metálicas não diminuiu com a impregnação de Cu, pois os resultados experimentais são semelhantes aos teóricos nessas condições.

TABELA 6.3. Resultados ajustados para os picos de TPR- H_2 para as amostras Fe-Cu/ZSM-5 sintetizadas.

Amostra	Temperatura °C			Área (a.u.)			
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Total
5Fe	394	523	715	1119	1057	2363	4539
5Fe0,5Cu	384	545	703	1177	1717	2338	5232
5Fe1Cu	403	583	786	1688	2242	1556	5486
5Fe2,5Cu	277	495	608	1468	6100	1265	7365
2,5Fe2,5Cu	274	458	548	1576	4039	484	6099

Um único passo de redução pode ser representado na TPR por mais de um pico, dependendo da natureza da deposição dos óxidos na superfície da zeólita. Analisando os resultados de TPR- H_2 para 5Fe, o primeiro pico a 390 °C pode ser atribuído à redução de óxidos de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 na ZSM-5. O segundo pico a 520 °C pode ser atribuído à etapa de redução de Fe_3O_4 dispersa na superfície e nos poros e, portanto, mais facilmente acessível para reduzir a FeO . A etapa de redução $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ necessita duas vezes mais H_2 do que a etapa $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, dessa forma nem todos os óxidos de Fe_3O_4 foram reduzidos com a quantidade de H_2 observada no segundo pico. Assim, o terceiro pico de redução a 715 °C pode ser atribuído à redução dos óxidos de Fe_3O_4 em aglomerados a FeO com uma pequena fração reduzindo até Fe^0 . Nas amostras 5Fe0,5Cu e 5Fe1Cu é observado um decréscimo na área do terceiro pico acompanhado por um aumento nas áreas do primeiro e segundo picos. Estes resultados mostram que o Cu está interagindo com o Fe, e a impregnação de Cu está promovendo a redução do Fe nos aglomerados a FeO em temperaturas mais baixas. Um aumento na redutibilidade do Fe com um aumento do teor de Cu em um catalisador de Cu-Fe/ZSM-5 foi também documentada em outro estudo (SULTANA et al., 2013). Os perfis de redução das amostras com maior teor de Cu, como 5Fe2,5Cu e 2,5Fe2,5Cu, mudam significativamente em comparação com as outras amostras. O primeiro pico é observado em 270

°C quando a quantidade de Cu é maior e este provavelmente está relacionado à redução de partículas isoladas de CuO, pois a intensidade não diminui com a diminuição do teor de Fe. A alta intensidade desse pico é explicada pela razão necessária 1:1 de H₂:Cu para sua redução. O segundo pico nessas amostras inclui diferentes etapas que não apresentam uma clara separação, como a redução de Fe₂O₃, do Fe₃O₄ disperso e de óxidos de Cu menos acessíveis. O terceiro pico não é observado acima de 700 °C e, em vez disso, reduz-se a cerca de 600 °C, uma vez que a maioria dos aglomerados de óxido de ferro contém Cu, o qual promove a redução de Fe a FeO a temperaturas mais baixas.

Os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados utilizando um laser com 532 nm para as amostras de Fe-Cu/ZSM-5 e os resultados estão dispostos na Figura 6.6. As bandas características da estrutura da ZSM-5 são detectadas em 330-500 e 760-820 cm⁻¹, bandas essas típicas para vibrações das ligações Si-O da sílica (FAN et al., 2009; ZHANG et al., 2016), com o pico de maior intensidade em 380 cm⁻¹. As bandas da ZSM-5 são observadas para todas as amostras como um pico centrado em 380 cm⁻¹, indicando a existência de superfície zeolítica livre. As amostras também apresentam bandas Raman em 227, 297, 417, 502, 623 e 1310 cm⁻¹, que podem ser atribuídas aos óxidos de ferro Fe₂O₃ (hematita), uma vez que os dados Raman para hematita mostram bandas em 224, 249, 287, 406, 500, 615, 660 e 1310 cm⁻¹ (HANESCH, 2009; MUKHTAR et al., 2019; OH et al., 1998). A banda com maior intensidade, a 1310 cm⁻¹, é explicada pelo espalhamento de dois mágnons que resultam da hematita antiferromagnética (FARIA et al., 1997) e pode ser atribuída à presença de aglomerados de óxido de ferro (LIU et al., 2010). Todas as amostras apresentaram um perfil de bandas Raman semelhante, exceto pela amostra 2,5Fe2,5Cu, que apresentou uma menor intensidade para as bandas de óxido de ferro. A diferença pode ser explicada pela menor presença de Fe na superfície dessa amostra, já que a fração impregnada é menor, ou pela dispersão do Fe na forma de óxidos de ferro e cobre.

TABELA 6.4. Valores teóricos e experimentais de razões de redução para as amostras analisadas por TPR-H₂.

Amostra	Conteúdo nominal (mmol g ⁻¹)		Consumo teórico de H ₂ (mmolH ₂ /mmolM)			Quantidade reduzida teórica (%Fe5)		Quantidade reduzida experimental (%5Fe)
	Fe	Cu	Fe ₂ O ₃ → FeO	FeO → Fe ⁰	CuO → Cu ⁰	to FeO	to Fe ⁰	
5Fe	90	0	45	90	0	100%	100%	100%
5Fe0,5Cu	90	8	45	90	8	118%	106%	115%
5Fe1Cu	90	16	45	90	16	135%	112%	121%
5Fe2,5Cu	90	39	45	90	39	188%	129%	162%
2,5Fe2,5Cu	45	39	22	45	39	138%	79%	134%

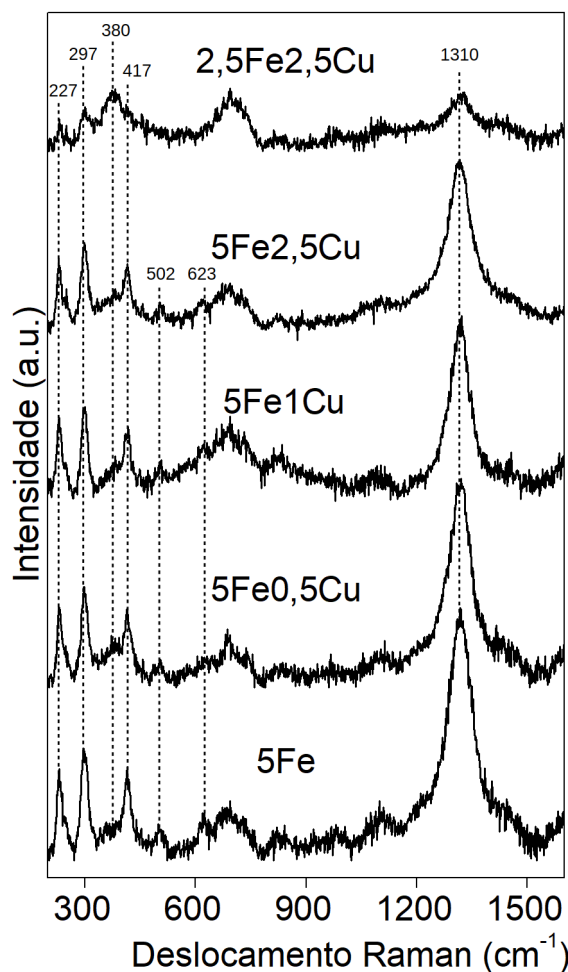


FIGURA 6.6. Resultados das análises Raman para as amostras de Fe-Cu/ZSM-5 usando um laser de 532 nm.

Outras fases de ferro também são possíveis. Os resultados mostram bandas com baixa intensidade em 730 e 820 cm⁻¹, que podem ser atribuídas a espécies peróxido (Fe₂(μ-O)₂) depositadas externas à estrutura (JIN et al., 2015; WANG et al., 2013) e vibrações Fe-O-Fe de complexos μ-oxi-diferro (WANG et al., 2013), respectivamente. Os íons tetraédricos de Fe na estrutura ZSM-5 apresentam bandas em 516, 1005, 1115 e 1165 cm⁻¹ (FAN et al., 2009; KOEKKOEK et al., 2013; SUN et al., 2008), com as bandas em 516 e 1115 cm⁻¹ atribuídas às vibrações de alongamento da estrutura Fe-O-Si, de acordo com resultados de DFT periódicos (JIN et al., 2015). Destes, somente a banda de 1005 cm⁻¹ pode ser detectada usando o comprimento de laser de 532 nm. Os resultados experimentais não mostram pico nesta banda para todas as amostras, portanto não foi observada a deposição de Fe tetraédrico na estrutura da zeólita.

6.3.3 Análise computacional por DFT

O sítio considerado ativo neste trabalho foi um sítio bimetálico composto por dois átomos de metal (Fe e/ou Cu) e dois átomos de oxigênio, $[M(\mu-O)_2M]^{2+}$, depositados no sítio γ da ZSM-5. Foram propostas três composições para esse sítio, sendo elas $[Fe(\mu-O)_2Fe]^{2+}$, $[Cu(\mu-O)_2Cu]^{2+}$ e $[Cu(\mu-O)_2Fe]^{2+}$ (para estudar a influência da combinação dos metais). Esses sítios serão abordados como Fe-(O)₂-Fe, Cu-(O)₂-Cu e Cu-(O)₂-Fe, respectivamente. Todos os resultados obtidos foram simulados após relaxações estruturais utilizando um valor de spin fixo. A multiplicidade de spin para cada sítio ativo foi determinada calculando as conformações de spin mais prováveis para Fe-(O)₂-Fe, Cu-(O)₂-Cu e Cu-(O)₂-Fe, como mostrado na Tabela 6.5, e utilizando a multiplicidade mais estável para cada conformação. Para Fe-(O)₂-Fe o estado ferromagnético $S = 6/2$ foi o mais estável, enquanto o estado $S = 3/2$ foi o mais estável para Cu-(O)₂-Fe. Para Cu-(O)₂-Cu um estado não magnético ($S = 0$) foi o mais estável.

TABELA 6.5. Configurações testadas para os sítios magnéticos propostos e diferenças de energia entre estes e o mais estável.

Sítio simulado	Multiplicidade de spin	$\Delta E(kJ mol^{-1})$
Fe-(O) ₂ -Fe	0 ^a	3,4
	4/2	63,6
	6/2	0
	8/2	31,4
	10/2	138,5
Cu-(O) ₂ -Fe	3/2	0
	5/2	2,5

^a Magnetização antiferromagnética.

As geometrias otimizadas para os sítios estão dispostas na Figura 6.7 e as propriedades geométricas relativas às ligações metal-oxigênio (MO) e metal-amônia (M-NH₃) estão listadas na Tabela 6.6. As distâncias das ligações MO medidas para os sítios puros apresentaram variações insignificantes, com ligações na faixa de 1,77-1,78 e 1,81-1,82 Å para Fe-(O)₂-Fe e Cu-(O)₂-Cu, respectivamente. Esses resultados indicam que os átomos do sítio estão sob influência homogênea da estrutura da zeólita. Para Cu-(O)₂-Fe, foi observado um alongamento nas ligações Cu-O, com as ligações Cu-(O)₂-Fe M1-O1 e M1-O2 medindo 1,90 e 1,99 Å respectivamente, enquanto o comprimento das

ligações Fe-O diminuíram para 1,71 Å (M2-O1) e 1,70 Å (M2-O2).

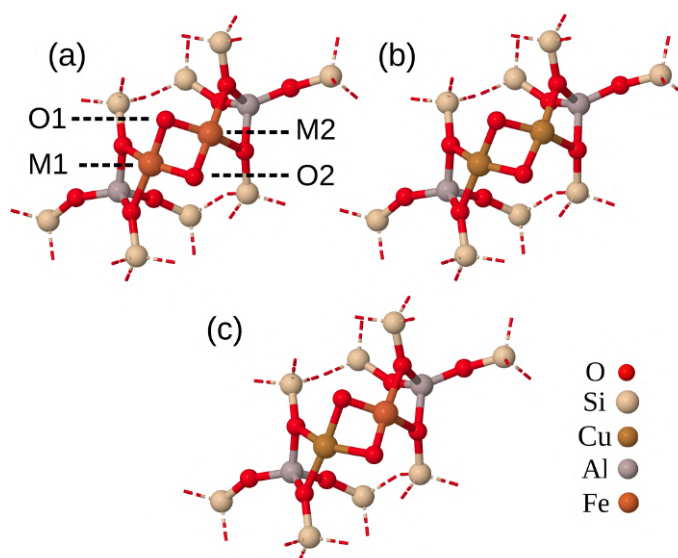


FIGURA 6.7. Geometrias otimizadas para os sítios com Fe e Cu no sítio γ da ZSM-5.

TABELA 6.6. Distâncias atômicas (Å) para os sítios simulados, com NH_3 adsorvido e para oxigênio removido.

Sítio simulado	M1-O1	M1-O2	M2-O1	M2-O2	M-NH ₃
Fe-(O) ₂ -Fe	1,78	1,78	1,77	1,78	-
NH ₃ -Fe-(O) ₂ -Fe	1,81	1,78	1,77	1,77	2,10
Fe-(O) ₂ -Fe-NH ₃	1,75	1,78	1,78	1,80	2,05
Cu-(O) ₂ -Fe	1,90	1,99	1,71	1,70	-
NH ₃ -Cu-(O) ₂ -Fe	2,04	1,87	1,70	1,71	1,99
Cu-(O) ₂ -Fe-NH ₃	1,90	1,98	1,73	1,71	2,10
Cu-(O) ₂ -Cu	1,82	1,82	1,81	1,82	-
NH ₃ -Cu-(O) ₂ -Cu	1,85	1,78	1,83	1,78	1,97

Esses efeitos podem ser explicados em termos de diferenças na afinidade eletrônica e densidade eletrônica. Na Tabela 6.7 é mostrada a carga atômica de Bader dos átomos do sítio. Geralmente, as ligações metal-oxigênio levam a acúmulo de carga no oxigênio com depleção de carga no metal. Pela transferência de carga nos sítios de Fe-(O)₂-Fe e Cu-(O)₂-Cu, fica claro que os átomos de Cu ($q \simeq +1,23$) retêm mais densidade eletrônica que Fe ($q \simeq +1,34-1,41$) sob interação dos oxigênios do sítio. Quando os dois metais se depositam juntos, o Cu apresenta uma carga positiva mais baixa de $q = +1,14$, enquanto o Fe tem uma maior perda de elétrons, apresentando uma carga

positiva de $q = +1,56$. Em outro estudo, observou-se transferência direta de carga eletrônica de Fe para Cu em aglomerados Cu_3Fe (YEH; HO, 2016). Entretanto, neste caso, os metais não estão formando ligações diretas, e uma interação indireta entre os dois metais ocorre pelo fato de que ambos estão ligados aos mesmos átomos de oxigênio (O1 e O2), portanto a transferência de carga de um dos metais afeta como os átomos O1 e O2 interagem com o outro metal do sítio. Os resultados de carga eletrônica estão de acordo com as medições das ligações mostradas na Tabela 6.6. Considerando que o Cu retém mais fortemente os seus elétrons, os átomos de oxigênio do sítio formam ligações mais fortes com o Fe para compensar a carga e isso desloca o equilíbrio das ligações $\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Fe}$ na direção do Fe. Este resultado ilustra como um metal pode alterar as propriedades eletrônicas de outro em óxidos mistos, pois a adição de Cu leva a uma depleção localizada de elétrons no Fe do sítio $\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Fe}$, e as superfícies formadas por aglomerados de óxidos mistos devem apresentar propriedades semelhantes.

TABELA 6.7. Carga eletrônica pelo método de Bader para os átomos do sítio ativo e do NH_3 adsorvente.

Sítio simulado	M1	O1	M2	O2	NH_3
$\text{Fe}-(\text{O})_2\text{-Fe}$	1,34	-0,79	1,41	-0,79	-
$\text{NH}_3\text{-Fe}-(\text{O})_2\text{-Fe}$	1,48	-0,82	1,37	-0,83	0,175
$\text{Fe}-(\text{O})_2\text{-Fe-NH}_3$	1,39	-0,82	1,46	-0,83	0,180
$\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Fe}$	1,14	-0,75	1,56	-0,74	-
$\text{NH}_3\text{-Cu}-(\text{O})_2\text{-Fe}$	1,13	-0,74	1,58	-0,78	0,204
$\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Fe-NH}_3$	1,12	-0,79	1,60	-0,77	0,181
$\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Cu}$	1,23	-0,67	1,23	-0,68	-
$\text{NH}_3\text{-Cu}-(\text{O})_2\text{-Cu}$	1,23	-0,71	1,25	-0,71	0,226

Para analisar a adsorção de NH_3 nos catalisadores, a energia de adsorção foi calculada para NH_3 como descrito no Capítulo 3 (Equação 3.5). A energia de adsorção dos sítios ácidos de Brønsted da ZSM-5 medida pelos cálculos de DFT com o modelo adotado forneceu uma energia de 149 kJ mol^{-1} , semelhante aos valores da literatura de 151 (YANG et al., 2012), 145 (PARRILLO et al., 1993) e $145\text{-}165 \text{ kJ mol}^{-1}$ (SKARLIS et al., 2012). A ligação do NH_3 nos metais do sítio foi proposta como o mecanismo usual, com o par eletrônico do NH_3 se ligando aos cátions metálicos deficientes em elétrons (PENG et al., 2015; WANG et al., 2018). Esses sítios metálicos são considerados sítios ácidos de Lewis, pois atuam como receptores de elétrons.

As geometrias otimizadas e as energias de adsorção de NH_3 para as ligações com cada metal são mostradas na Figura 6.8 e na Tabela 6.8, respectivamente. Quando ligado no sítio, a energia de adsorção do NH_3 no sítios de Cu é maior (-166 kJ mol^{-1}) do que no Fe (-137 - 148 kJ mol^{-1}). No sítio misto a tendência é invertida, com energias de adsorção de -169 kJ mol^{-1} e -141 kJ mol^{-1} nos sítios de Fe e Cu respectivamente. As distâncias de ligação medidas na adsorção de NH_3 em $\text{Fe}(\text{O})_2\text{-Fe}$ foram de 2,10 e 2,05 nos metais M1 e M2 e em $\text{Cu}(\text{O})_2\text{-Fe}$ foram de 1,99 e 2,10 Å nos metais M1 e M2. Para o sítio $\text{Cu}(\text{O})_2\text{-Cu}$ a ligação M1- NH_3 foi a mais curta com 1,97 Å e a ligação M2- NH_3 foi instável e levou à dissociação das ligações Cu-O do sítio. As distâncias de ligação medidas nesse trabalho por DFT estão de acordo com valores da literatura de 2,108 e 1,975 Å para ligações Fe- NH_3 e Cu- NH_3 sob condições similares (WANG et al., 2018). A adsorção de NH_3 não causou alterações significantes nas ligações M-O internas, com diferenças na ordem de $\pm 0,04$ Å. Para o $\text{Cu}(\text{O})_2\text{-Fe}$, o M1-O1 e o M1-O2 apresentaram uma mudança significativa ($\pm 0,14$ Å), no entanto, isso pode ser explicado pela assimetria da ligação de cobre com o oxigênio do sítio na presença de Fe. Uma das ligações é mais curta que a outra (1,90 e 1,99 Å) e a presença de NH_3 simplesmente altera a simetria com M1-O1 se tornando a ligação mais longa (2,04 Å) e M1-O2 se tornando a ligação mais curta (1,87 Å).

TABELA 6.8. Energias de formação de remoção do oxigênio e de adsorção de NH_3 nos sítios com Fe e Cu.

Sítio simulado	E_{r1} (kJ mol^{-1})	E_{r2} (kJ mol^{-1})	E_{ad} M1 (kJ mol^{-1})	E_{ad} M2 (kJ mol^{-1})
Fe-(O) ₂ -Fe	-41	126,6	-137,7	-148,1
Cu-(O) ₂ -Fe	-172,9	77,4	-141,3	-169,7
Cu-(O) ₂ -Cu	-287,7	-46,8	-166,6	-

Uma vez que a amônia se liga preferencialmente com sítios deficientes em elétrons, as cargas nos metais são um parâmetro importante de ser avaliado para as adsorções. A carga atômica não aparenta se correlacionar diretamente com a energia de adsorção ou com o comprimento de ligação do NH_3 , devido a diferenças na maneira como os metais do sítio interagem com o restante da estrutura zeolítica. No entanto, a depleção causada no átomo de Fe quando depositado próximo do Cu o torna mais atraente para receber o par de elétrons do NH_3 e, portanto, a ligação Fe- NH_3 nos sítios mistos é mais forte. De forma análoga, o Cu retém mais carga quando depositado no

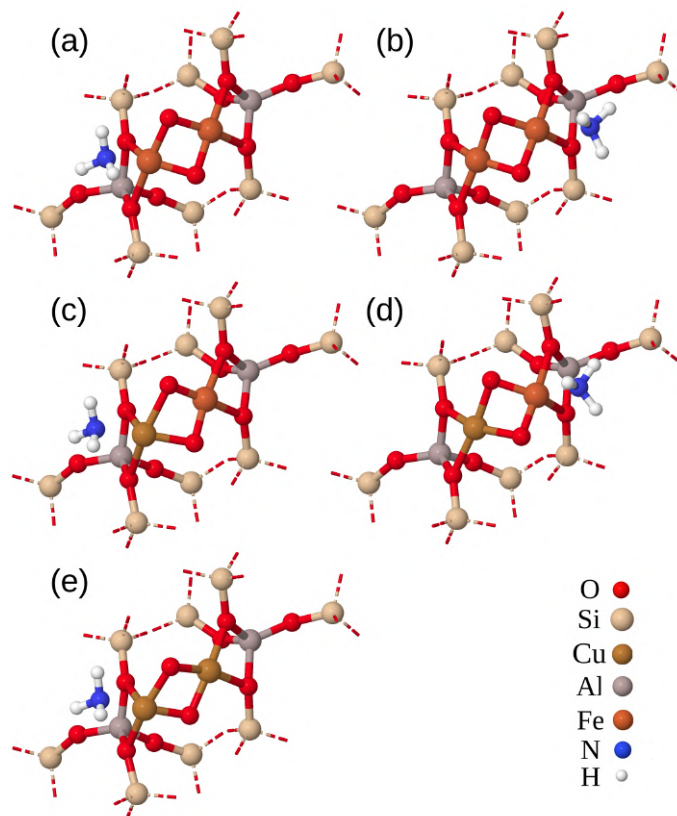


FIGURA 6.8. Geometrias otimizadas para adsorção de NH_3 e remoção de oxigênio por DFT.

mesmo sítio que o Fe e forma ligações mais fracas com o NH_3 nos sítios mistos.

Para obter relações entre a composição do sítio ativo e os resultados experimentais de redução foram calculadas as energias requeridas para remoção do oxigênio (E_r , mostrado nas Equações 3.6-3.7) para as estruturas otimizadas, removendo-se os sítios de oxigênio um de cada vez (Figura 6.9). Os resultados dos cálculos são mostrados na Tabela 6.8. A primeira energia de redução (E_{r1}) é negativa para todos os sítios, indicando que todos os sistemas estudados tem tendência de interagir com uma atmosfera redutora. Para todos os sistemas é mais difícil remover o segundo oxigênio em comparação ao primeiro ($E_{r2} > E_{r1}$). Essas energias são mais negativas na presença de Cu, o que mostra que o cobre é geralmente mais estável em sua forma reduzida que o Fe.

O sítio misto apresenta uma energia E_{r1} espaçada igualmente da energia E_{r1} observada para os sítios puros de Cu e Fe, formando uma relação aparentemente linear entre E_r e a composição do sítio. No entanto, a energia necessária para remover o se-

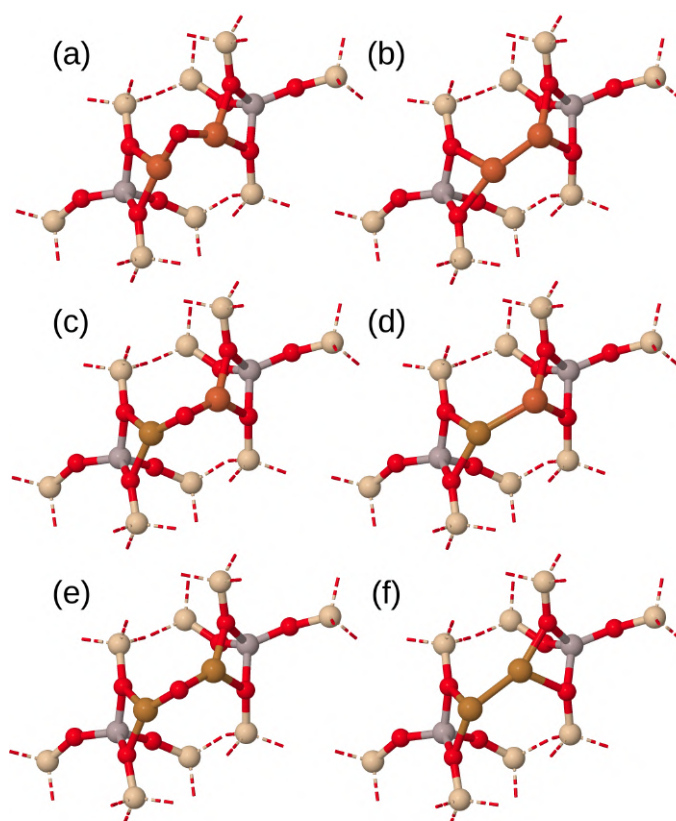


FIGURA 6.9. Geometrias otimizadas para as estruturas com oxigênio removido por DFT.

gundo oxigênio (E_{r2}) não se comporta linearmente. O ΔE_{r2} do sítio Cu-(O)₂-Fe, usando o sítio Fe-(O)₂-Fe como referência, é de $-49,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto que em relação ao sítio Cu-(O)₂-Cu o ΔE_{r2} é de $124,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Isto significa que, em termos de redução, a energia E_{r2} do sítio Cu-(O)₂-Fe tende a ser mais próxima da energia E_{r2} do sítio de Fe puro. Este resultado mostra que são necessárias energias mais altas para redução completa no caso de formação de óxidos mistos de Fe e Cu em comparação a energia necessária para a redução completa de óxidos puros de Fe e Cu.

6.4 Discussão

Os resultados de Raman indicam a presença de hematita antiferromagnética com uma banda intensa em 1310 cm^{-1} . Em termos de estabilidade do sítio, a estrutura de Fe antiferromagnético é apenas $3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ menos estável do que o ferro com spin $S = 6/2$ e certamente poderia estar presente nas amostras. A diminuição na inten-

sidade da banda Raman em 1310 cm^{-1} observada para $2,5\text{Fe}2,5\text{Cu}$ pode ser atribuída a uma maior proporção de óxidos mistos nessa amostra, uma vez que os óxidos mistos apresentam um spin de $S = 3/2$. Além disso, partículas metálicas nanométricas de diferentes tamanhos foram observadas por TEM e essa heterogeneidade foi considerada nesta discussão dos resultados de DFT. Como a geometria real dos sítios metálicos nas amostras experimentais é desconhecida e nos cálculos não foram medidas energias de ativação, a correlação direta entre as energias calculadas por DFT e os resultados experimentais deve ser feita com cautela. Mesmo assim, a influência que os metais apresentam um ao outro quando próximos tem um caráter mais universal e os efeitos da interação entre dois sítios metálicos idênticos ou distintos devem ser observados experimentalmente.

De forma geral, os resultados computacionais forneceram informações sobre as interações entre sítios compostos por óxidos puros e misturados de Fe e Cu. A energia de adsorção do NH_3 foi medida com ambos sítios metálicos para medir a acidez. Como as diferenças nas energias de adsorção quando comparando os diferentes sítios foram na faixa de 10 a 30 kJ mol^{-1} , não é prudente comparar diretamente os resultados de $\text{Fe}-(\text{O})_2\text{-Fe}$ e $\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Cu}$, pois diferenças nessa ordem poderiam ser justificadas por mudanças na geometria do sítio. Por outro lado, os resultados da interação do NH_3 com o sítio $\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Fe}$ fornecem informações interessantes. Observou-se que a interação do Cu com o Fe leva à depleção de carga no átomo de Fe, o que se traduz em maior energia de adsorção de NH_3 em óxidos mistos. Além disso, o último pico de dessorção dos experimentos de TPD- NH_3 para as amostras $5\text{Fe}0,5\text{Cu}$, $5\text{Fe}1\text{Cu}$, $5\text{Fe}2,5\text{Cu}$ e $2,5\text{Fe}2,5\text{Cu}$ foram nas temperaturas 627 , 637 , 640 e $653\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Esses resultados corroboram com os cálculos de DFT, pois demonstram a promoção da acidez do ferro pelo cobre, uma vez que razões maiores de Cu/Fe resultariam em uma maior depleção de carga nos átomos de Fe e isso, por consequência, resultaria no deslocamento desses picos de dessorção à maiores temperaturas. Os resultados dos cálculos DFT também apontam que a adsorção de NH_3 no $\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Cu}$ e no ferro do $\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Fe}$ possuem E_{ads} similares, mesmo que isso não pudesse ser usado para indicar que a amônia nesses sítios dessorve na mesma temperatura, pelas razões explicadas acima. Os resultados de DFT também não contradizem a conclusão obtida pelos dados experimentais de que o quarto pico nas amostras $5\text{Fe}2,5\text{Cu}$ e $2,5\text{Fe}2,5\text{Cu}$ é devido à presença de óxidos mistos de Cu-Fe e óxidos isolados de CuO.

Os resultados de redução calculados por DFT também podem ser relacionados aos resultados experimentais. Embora o sítio simulado não corresponda à forma geral proposta para óxido de ferro (Fe_2O_3) e não apresente três etapas de redução, o estado de oxidação do ferro (+3) (SAZAMA et al., 2013) é o mesmo. As energias de formação da remoção do oxigênio calculadas, E_{r1} e E_{r2} , servem como uma indicação do quão estável é a forma reduzida do sítio proposto e podem estar relacionadas com a temperatura de redução observada por TPR- H_2 experimentalmente. Os resultados de DFT indicam um aumento na estabilidade da forma reduzida de Fe quando ligado ao Cu e uma diminuição na temperatura de redução de Fe_2O_3 para FeO foi observada na presença de Cu. Além disso, os resultados experimentais indicam a presença de partículas isoladas de CuO em $5\text{Fe}2,5\text{Cu}$ e $2,5\text{Fe}2,5\text{Cu}$. Estas partículas reduziriam a temperaturas mais baixas do que os sítios de ferro (Fe_2O_3), o que está de acordo com a energia significativamente menor ($\Delta E_{r1} = -246 \text{ kJ mol}^{-1}$) necessária para a perda do primeiro átomo de oxigênio para $\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Cu}$ em relação ao sítio $\text{Fe}-(\text{O})_2\text{-Fe}$, como computado por DFT.

As energias necessárias para redução completa do sítio calculadas por DFT na presença de ferro são as mais altas. Mesmo a presença de Cu não afeta tanto a energia E_{r2} quanto a energia E_{r1} no sítio $\text{Cu}-(\text{O})_2\text{-Fe}$. Esses resultados mostram que, embora a presença de cobre ajude a estabilizar o óxido de ferro reduzido (FeO), ele não possui o mesmo efeito para a estabilização do ferro metálico (Fe^0). Este resultado está de acordo com os mecanismos de redução propostos na seção experimental, onde a presença de Cu leva a menores temperaturas de redução de ferro para FeO, mas a redução completa para FeO com o aumento significativo esperado no consumo de H_2 não foi observada.

Em termos de reações, as alterações nas propriedades redutivas podem ser usadas para ajustar tempo de indução na reação MDA (Capítulo 3) e a presença de CuO, se prejudicial à reação, pode ser evitada usando razões mais baixas de Cu/Fe. Para o caso da reação de decomposição de NO a N_2 , os resultados mostram que a transferência de carga em agrupamentos de óxidos mistos de Cu e Fe também pode ser controlada pela razão Cu/Fe e altas razões de Cu/Fe poderiam ser utilizadas para favorecer a deposição de sítios Cu_3Fe e Cu_4 , que são de interesse para essa reação (YEH; HO, 2016). A reação de desidratação do etanol também utiliza óxidos de Cu-Fe e verificou-se que uma menor força nos sítios ácidos favorece a produção de éter dietílico (OLIVEIRA et

al., 2018), os resultados aqui obtidos mostram que menores razões de Cu/Fe poderiam atingir esse efeito.

6.5 Conclusões

As propriedades físicas e eletrônicas de amostras de (Fe-Cu)/ZSM-5 foram avaliadas experimentalmente e utilizando cálculos DFT. Apesar dos desafios em simular um sítio metálico ativo dentro da zeólita, foram obtidos resultados interessantes ao se focar nos efeitos de um metal sobre o outro. As propriedades ácidas e de redução podem ser controladas usando diferentes razões de Cu/Fe. Descobrimos que razões maiores de Cu/Fe aumentam o E_{ads} do NH_3 , a força de sítios ácidos e também podem ser utilizadas para promover a redução de óxidos de ferro a FeO. Razões elevadas de Cu/Fe também levam à deposição de partículas de CuO, como foi observado por TPD- NH_3 , TPR- H_2 e pelos resultados de DFT. O controle da razão Cu/Fe portanto é importante por influenciar na transferência de carga entre os átomos de Fe e Cu e esses efeitos podem ser ajustados para uso em várias reações de interesse prático.

Capítulo 7

Natureza das interações entre ferro e zircônio para a reação MDA

7.1 Introdução

A reação de aromatização do metano tem na desativação por coque um dos seus maiores desafios. Em uma etapa anterior do trabalho (Capítulo 5) verificou-se que a co-impregnação de Fe e Zr na ZSM-5 resultou na supressão da deposição de carbono e um aumento na seletividade a benzeno e C_2 . Os resultados mostraram que a Zr poderia estar depositando seletivamente em sítios ácidos livres que geram coque. No presente capítulo é proposta a investigação de catalisadores de Fe-Zr/ZSM-5 de forma a entender como essa supressão de carbono acontece, para melhor ajustar as propriedades que a controlam. Diferentes razões de Zr/Fe foram testadas e caracterizadas e os resultados de TPR- H_2 e TPD- NH_3 foram comparados com resultados obtidos por cálculos DFT. Estes cálculos também foram utilizados para analisar as energias envolvidas no processo de deposição de coque.

7.2 Materiais e métodos

As amostras foram sintetizadas pelo método de impregnação a seco em ZSM-5. Foram impregnadas quantidades variadas de Fe e Zr, sendo as amostras denominadas xFe_yZr , onde x e y representam as frações mássicas impregnadas na ZSM-5 que formam as amostras 2,5Fe2,5Zr, 3,3Fe1,7Zr, 5Fe2,5Zr, 5Fe1Zr e 5Fe0,5Zr. A amostra Fe5,

disposta no Capítulo 6, foi utilizada como referência.

As técnicas experimentais de caracterização utilizadas foram: XRD, área específica BET, TPD-NH₃, TPR-H₂, Raman e TEM. As análises de TPR-H₂ em especial precisaram ser prolongadas para se observar os efeitos da redução nos catalisadores de Zr. Para tanto a rampa de temperatura foi conduzida até 800 °C e, ao atingir o patamar, foi mantido o fluxo de H₂ por um tempo com temperatura constante.

Os cálculos DFT foram conduzidos no software Quantum ESPRESSO, conforme descrito em detalhes no Capítulo 3. Após a relaxação estrutural dos sistemas de interesse (sítios bimetalícos com Fe e Zr), foram calculadas as energias de redução E_r , adsorção de amônia E_{ads} e de substituição por carbono E_c . A densidade de estados eletrônicos total e parcial foi calculada para os sistemas, e a partir destas o centro das bandas-d foi determinado e usado na discussão dos resultados obtidos para redução.

7.3 Resultados

7.3.1 Caracterizações morfológicas (XRD, BET e TEM)

As propriedades morfológicas dos catalisadores sintetizados foram avaliadas pelas técnicas de XRD, área específica BET e TEM. Na Figura 7.1 são mostrados os resultados de XRD das amostras de Fe-Zr e o perfil de difração da ZSM-5 para comparação. A estrutura da ZSM-5 foi detectada em todas as amostras sintetizadas. Aglomerações metálicas que poderiam aparecer por XRD não foram observadas, indicando boa dispersão dos metais. A equação de Scherrer foi usada para estimar o tamanho do cristalito usando os resultados de XRD e os valores obtidos são mostrados na Tabela 7.1. Todas as amostras apresentaram tamanho de cristalito entre 27 nm e 41 nm, enquanto o valor para ZSM-5 é 32 nm. Essa variação deveu-se principalmente a pequenas variações na síntese. A razão de Zr/Fe e a quantidade total de Zr impregnada não apresentou correlação com o tamanho de cristalito. Experimentos de adsorção de nitrogênio foram conduzidos para medir a área superficial das amostras e as isotermas obtidas são mostradas na Figura 7.2. As isotermas de adsorção podem ser classificadas como tipo I (b) e tipo IV (a) com loop de histerese tipo H4 (SING et al., 1985; THOM-

MES et al., 2015). Os resultados numéricos para área superficial BET estão exibidos na Tabela 7.1. Observa-se que a área superficial BET diminui com a impregnação de metal, de $345 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ para a faixa de $300 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$. A área superficial dos microporos e o volume dos microporos se comportam de maneira semelhante, o que significa que não houve bloqueio preferencial dos microporos com a impregnação de metais. Todas essas características observadas foram consistentes com resultados anteriores para co-impregnações de metais na ZSM-5 (DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2019; DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2020), indicando que a massa total impregnada não foi excessiva e o Zr foi impregnado adequadamente nas amostras.

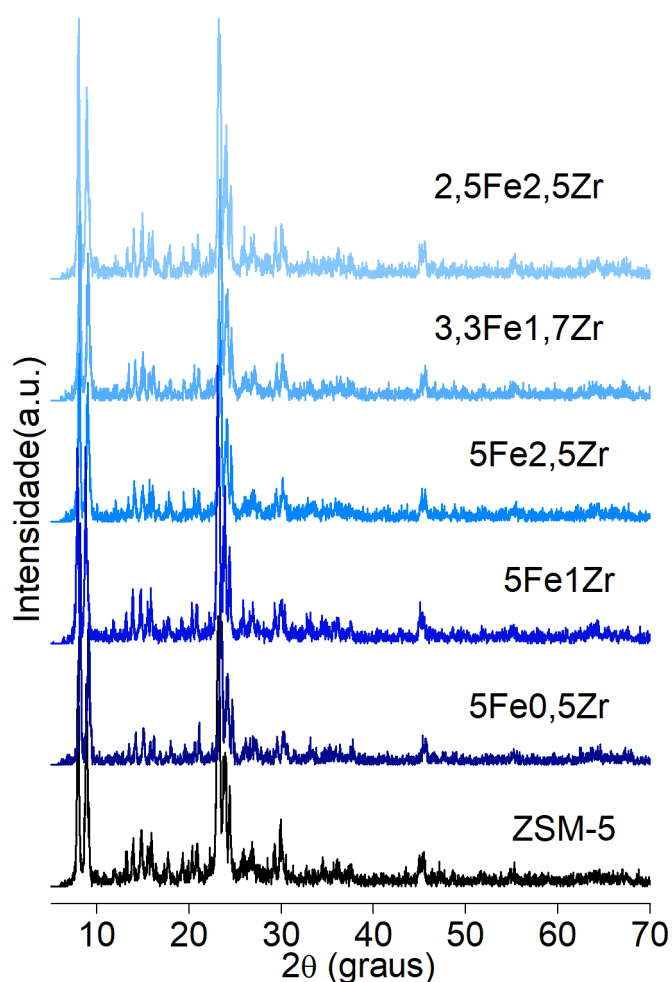


FIGURA 7.1. Resultados das análises XRD para as amostras Fe-Zr/ZSM-5 comparadas com o resultado para o suporte ZSM-5 (Capítulo 4).

Na Figura 7.3 estão dispostas as imagens TEM das amostras de Fe-Zr. A morfologia observada é composta principalmente por partículas de ZSM-5 (DOU et al., 2015;

TABELA 7.1. Propriedades físicas dos catalisadores de Fe-Zr/ZSM-5.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	ZSM-5 tamanho de cristalito (nm)
ZSM-5 ^a	345	229	0,119	32
5Fe0,5Zr	306	205	0,106	41
5Fe1,0Zr	293	200	0,102	41
5Fe2,5Zr	293	193	0,101	31
3,3Fe1,7Zr	289	196	0,101	27
2,5Fe2,5Zr	309	206	0,106	37

^a resultado do Capítulo 4.

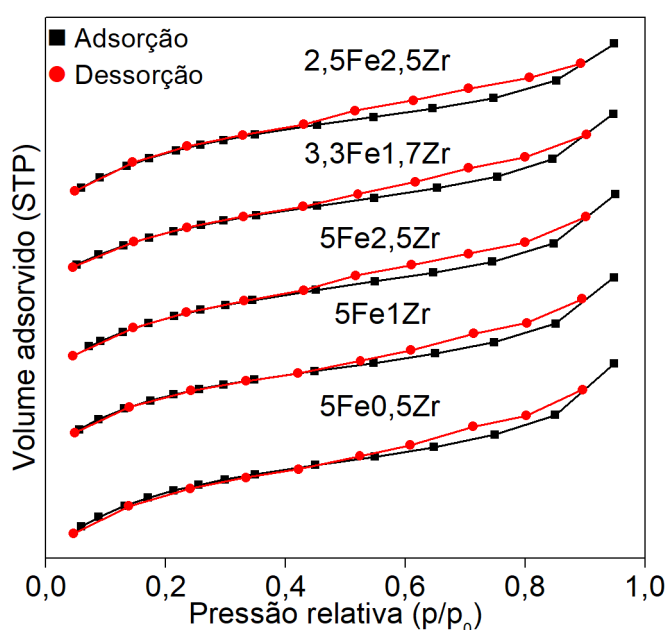


FIGURA 7.2. Resultados das curvas de adsorção para as amostras de Fe-Zr/ZSM-5.

BAKARE et al., 2016) e as maiores partículas atingem 150 nm. Óxidos metálicos na superfície externa foram detectados em todas as amostras, representados como pequenos pontos pretos e brancos próximos (PANAHI, 2017), e foi mais proeminentemente observado nas amostras com maior carga de metal. A Figura 7.3f mostra uma seção ampliada da amostra 5Fe2,5Zr e os metais apareceram dispersos como pontos pretos com menos de 5 nm. No canto inferior esquerdo da Figura 7.3f, foi observado um aglomerado de óxido metálico com aproximadamente 40 nm. As amostras de Fe-Zr, em geral, apresentaram uma boa dispersão metálica e o maior tamanho dos óxidos observados nessas amostras mediam em torno de 60 nm.

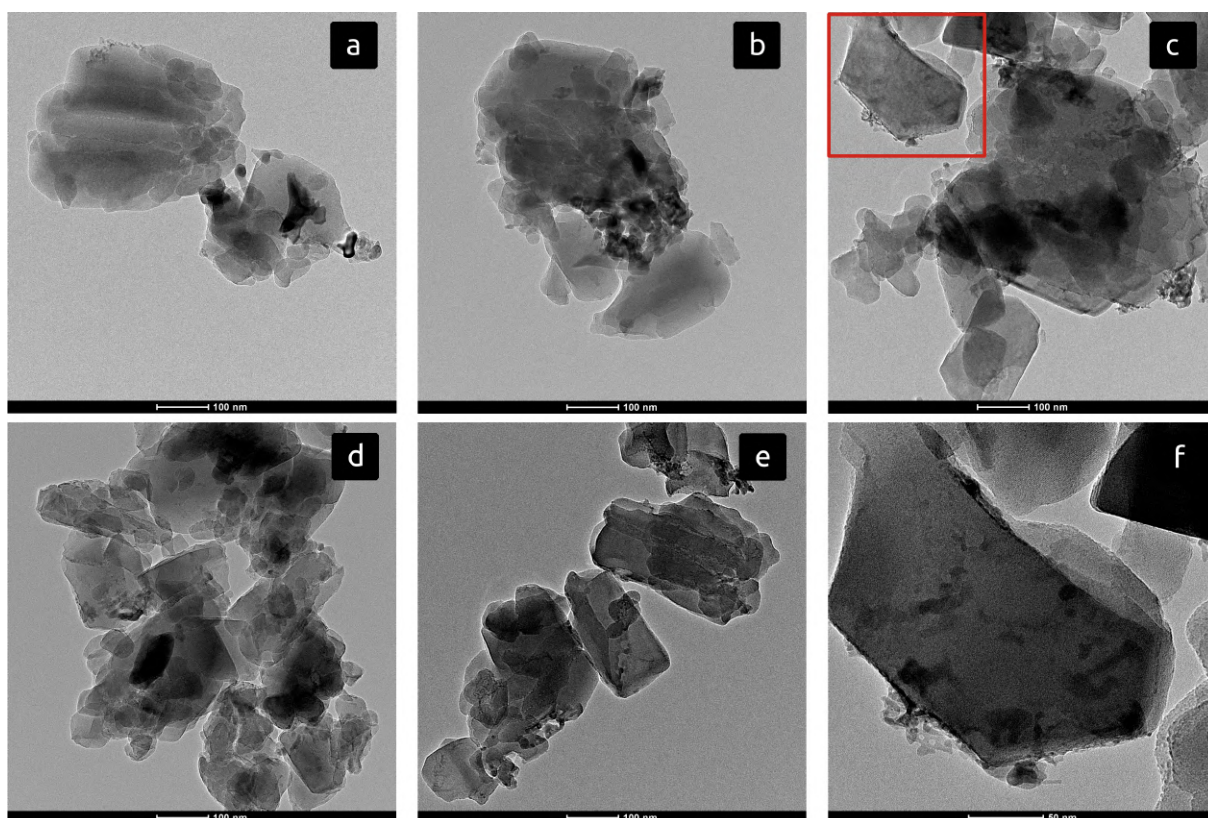


FIGURA 7.3. Imagens de transmissão (TEM) para as amostras (a) 5Fe_{0,5}Zr, (b) 5Fe₁Zr, (c) 5Fe_{2,5}Zr, (d) 3,3Fe_{1,7}Zr e (e) 2,5Fe_{2,5}Zr. Para (f) uma seção da amostra 5Fe_{2,5}Zr é mostrada ampliada.

7.3.2 Caracterizações químicas (TPD-NH₃, TPR-H₂ e Raman)

Os resultados de TPD-NH₃ são mostrados na Figura 7.4a. Foram observados três picos de dessorção para todas as amostras, compatíveis com os resultados anteriores referentes aos catalisadores Fe/ZSM-5. O primeiro pico em 240 °C corresponde ao NH₃ interagindo fracamente com os sítios ácidos de Lewis, o pico em 440 °C é atribuído às interações com os sítios ácidos de Brønsted da zeólita e por último o pico em 600 °C é atribuído a sítios ácidos de Lewis fortes derivados da impregnação metálica (DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2019; PANAHI, 2017). O efeito da combinação de diferentes razões metálicas de Zr/Fe e os valores de acidez obtidos por ajuste de gaussianas para essas amostras estão dispostos na Tabela 7.2. A impregnação com Zr parece não afetar a acidez de Lewis do catalisador. Todas as amostras, com exceção da amostra 2,5Fe_{2,5}Zr, apresentaram o primeiro pico de dessorção na faixa de 249-257 °C com 0,65-0,72 mmol de NH₃ g_{cat}⁻¹. Aumentar o teor de Zr na amostra apresentou efei-

tos mais proeminentes nos sítios ácidos metálicos e de Brønsted, uma vez que houve um aumento no número desses sítios e um decréscimo na força dos sítios ácidos de Brønsted.

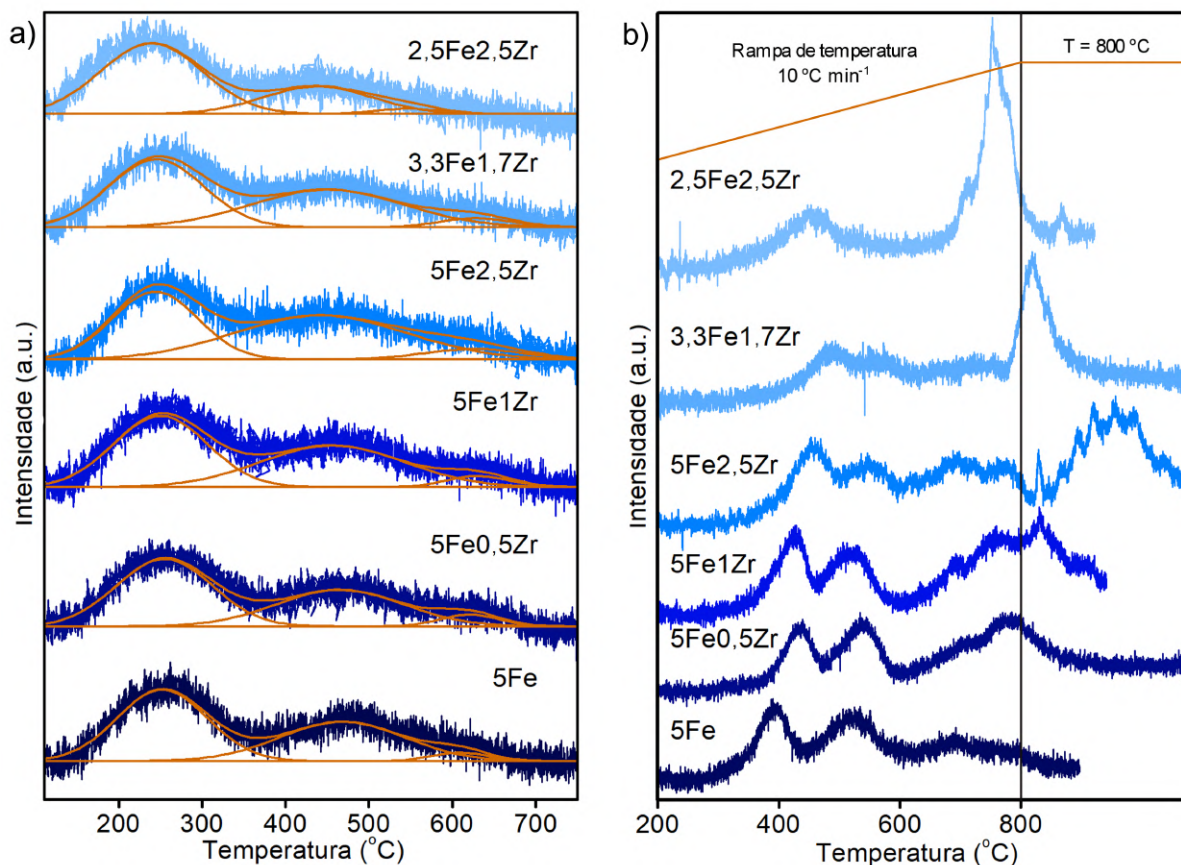


FIGURA 7.4. Resultados das caracterizações de (a) TPD-NH₃ e (b) TPR-H₂ para as amostras Fe-Zr/ZSM-5.

TABELA 7.2. Resultados da caracterização de TPD-NH₃ para as amostras Fe-Zr/ZSM-5 sintetizadas.

Amostra	Temp. dessorção (°C)			Acidez (mmol _{NH3} g _{cat} ⁻¹)			
	T1	T2	T3	P1	P2	P3	Total
5Fe	257	474	616	0,72	0,55	0,05	1,33
5Fe0,5Zr	257	466	625	0,73	0,53	0,08	1,33
5Fe1Zr	253	463	637	0,74	0,67	0,08	1,49
5Fe2,5Zr	249	450	634	0,65	0,86	0,12	1,63
3,3Fe1,7Zr	249	456	635	0,72	0,65	0,08	1,45
2,5Fe2,5Zr	232	440	548	0,81	0,34	0,04	1,18

As propriedades de redução das amostras de Fe-Zr são mostradas na Figura 7.4b. Os picos para redução de óxido de ferro são claramente visíveis para 5Fe em 390, 520 e 715 °C. Estes picos correspondem às etapas de redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 , redução dos óxidos Fe_3O_4 mais acessíveis para FeO e a redução de óxidos Fe_3O_4 em aglomerados para FeO com uma pequena fração de FeO reduzindo para Fe^0 (Capítulo 6). Aumentar a massa de metal impregnado com a adição de Zr, como em 5Fe0,5Zr, 5Fe1Zr e 5Fe2,5Zr, não alterou consideravelmente os dois primeiros picos de redução. Nas amostras com menor quantidade de Fe, como em 3,3Fe1,7Zr e 2,5Fe2,5Zr, foi observada uma diminuição na intensidade dos dois primeiros picos. Esses resultados indicam que o óxido de ferro está presente nas amostras, mesmo com altas razões de Zr/Fe, e que as duas primeiras etapas da redução do óxido de ferro não foram afetadas pela presença de Zr.

Alterações no perfil de redução foram mais evidentes para temperaturas acima de 600 °C com diferentes razões de Zr/Fe. Ao aumentar a razão Zr/Fe mantendo fixa a massa total de metal impregnada em 5%, tal como em 3,3Fe1,7Zr e 2,5Fe2,5Zr, observou-se um aumento no consumo de H_2 acima de 600 °C. Além disso, para 2,5Fe2,5Zr, o sinal observado acima de 600 °C foi o mais intenso de todas as amostras e o pico teve um máximo em 760 °C, mesmo com a massa total de metal sendo apenas 5% (m/m). Sabe-se que o Zr é um óxido não redutível, portanto a natureza desses picos de alta temperatura não é clara. As mudanças no perfil de temperatura e o aumento do consumo de H_2 em altas temperaturas apontam para um efeito promotor entre Fe e Zr para os testes de redução.

Os espectros Raman das amostras de Fe-Zr/ZSM-5 foram medidos e são mostrados na Figura 7.5. As bandas de 380 e 800 cm^{-1} são bandas típicas da estrutura do ZSM-5 (ZHANG et al., 2016; SUN et al., 2008; XIA et al., 2008) e foram observadas em todas as amostras. As bandas próximas a 220, 240, 290, 400, 500, 610 e 1310 cm^{-1} indicam a presença de ferro hematita (HANESCH, 2009; OH et al., 1998), essas bandas estão presentes em todas as amostras, exceto na 2,5Fe2,5Zr, onde a intensidade das bandas Raman obtidas foram baixas. De forma geral, as bandas Raman observadas não mudaram variando-se as razões de Zr/Fe e, com exceção da amostra 2,5Fe2,5Zr, todas as amostras apresentaram claramente as bandas da ZSM-5 e do Fe. A amostra 2,5Fe2,5Zr apresentou um perfil com baixa intensidade e um deslocamento da linha

de base na faixa de $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, o que dificultou a identificação do sinal. As bandas associadas ao ZrO_2 (GAO et al., 1999) monoclinica e tetragonal não foram observadas. A banda de 982 cm^{-1} , associada ao zircônio tetraédrico na estrutura de zeólita (Abdel Salam et al., 2015; LEE; CONDRATE, 1988), pode estar presente em pequenas quantidades para a amostra 2,5Fe2,5Zr.

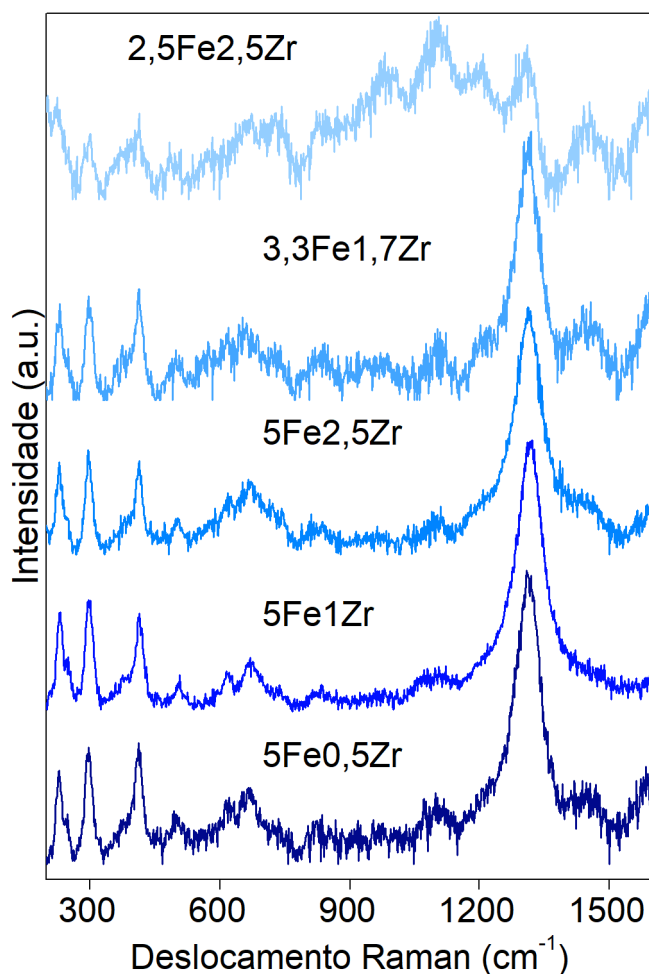


FIGURA 7.5. Resultados das análises Raman para as amostras de Fe-Zr/ZSM-5 usando laser de 532 nm.

7.3.3 Análise computacional por DFT

A Figura 7.6 apresenta as geometrias otimizadas dos sítios $\text{M}(\text{O})_2\text{-M}$ (com $\text{M} = \text{Fe}$ ou Zr) depositadas no sítio γ da zeólita ZSM-5. Os cálculos de DFT foram realizados utilizando polarização de spin, sendo as configurações de spin para os sistemas

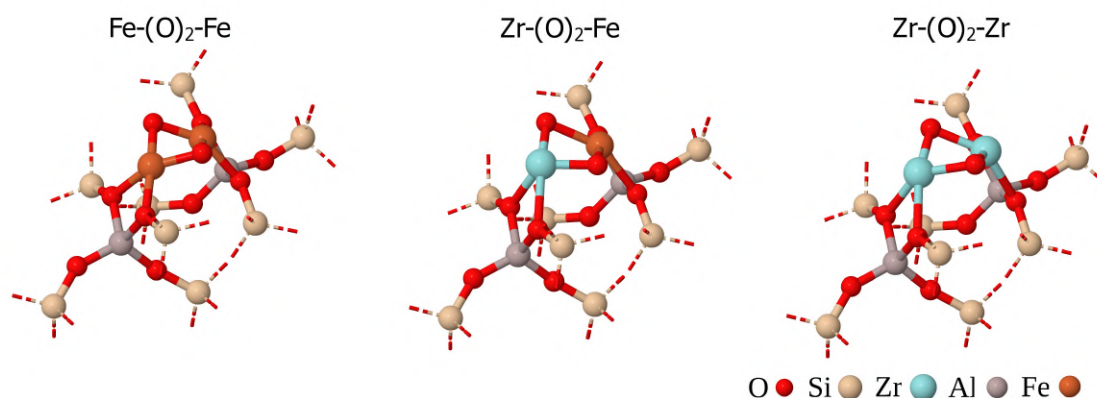


FIGURA 7.6. Geometrias otimizadas para os sítios bimetálicos com Fe e Zr no sítio γ da ZSM-5.

estudados de $S = 6/2$ (Capítulo 6) para $\text{Fe-(O)}_2\text{-Fe}$, $S = 4/2$ para $\text{Zr-(O)}_2\text{-Fe}$ e $S = 0$ para $\text{Zr-(O)}_2\text{-Zr}$. Todas as simulações subsequentes utilizaram esses valores de spin para os respectivos sítios. No Capítulo 6 foi calculada a energia de remoção do oxigênio, a energia de adsorção de NH_3 nas superfícies bimetálicas de Fe-Cu e foram comparados os resultados com os resultados de TPD- NH_3 e TPR- H_2 . Neste capítulo, essas energias foram calculadas de maneira semelhante para estudar as interações entre Fe e Zr. As geometrias otimizadas relativas à adsorção e substituição nos sítios estão ilustradas na Figura 7.7.

Na Tabela 7.3 estão listadas as cargas eletrônicas dos átomos obtidas pelo método de Bader e na Tabela 7.4 estão listadas as distâncias interatômicas nos sítios bimetálicos, sítios com NH_3 adsorvido e sítios com remoção de oxigênio. Nas superfícies estudadas, a distribuição de carga eletrônica depende da eletronegatividade dos materiais constituintes. Como a Zr tem a menor eletronegatividade, ela transfere carga para os átomos ao seu redor. Os resultados computacionais obtidos estão de acordo com a eletronegatividade do metal; a carga de Zr no sítio $\text{Zr-(O)}_2\text{-Zr}$ é aproximadamente $q = +1,93$, enquanto a carga do ferro no sítio $\text{Fe-(O)}_2\text{-Fe}$ é de $q \approx +1,34\text{-}1,41$. Quando o sítio é composto por ferro e zircônia, $\text{Zr-(O)}_2\text{-Fe}$, é observado um aumento na carga positiva de Zr para $q = +2,29$, sendo a maior parte dessa carga adicional obtida pelo deslocamento dos elétrons na direção dos oxigênios do sítio. Dessa forma, o principal efeito na carga eletrônica para sítios compostos de Fe e Zr é o aumento da depleção eletrônica no átomo de Zr e maior densidade eletrônica nos átomos de oxigênio do sítio. Nos sítios reduzidos (M-(O)-M e M-M) a carga positiva nos metais diminui à medida em que

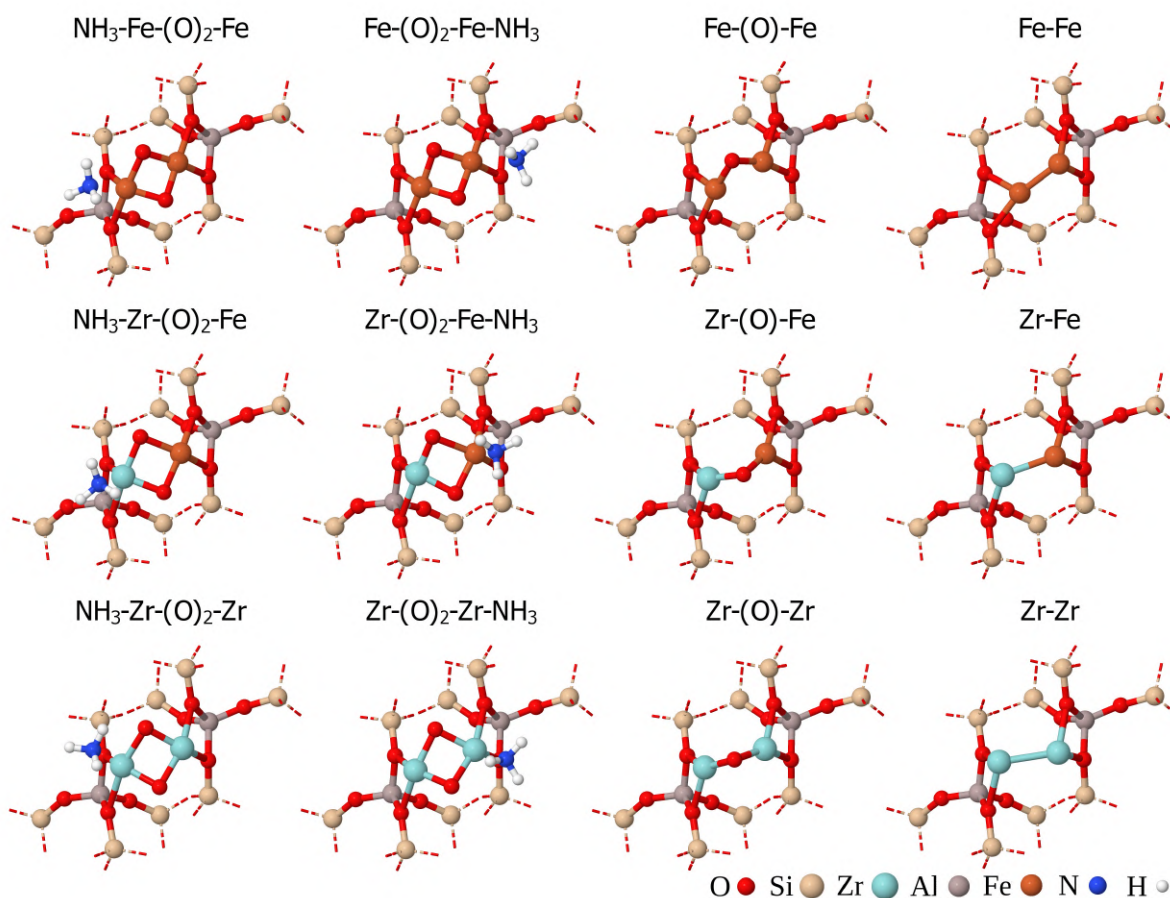


FIGURA 7.7. Geometrias otimizadas para adsorção de NH_3 e remoção de oxigênio obtidas por DFT.

os oxigênios são removidos. Os resultados confirmam que a transferência de carga dos metais ocorre geralmente na direção dos oxigênios do sítio, e a remoção do oxigênio diminui a depleção nos átomos de metal. Para Fe-Fe, a carga no metal é $q \approx +0,69-0,73$ e em Zr-Zr é $q \approx +0,83-0,87$. Para o sítio Zr-Fe um efeito diferente é observado, em que a carga positiva de Zr é de $q = 1,35$, ocorrendo transferência eletrônica da Zr ao Fe, o qual é mais eletronegativo, e uma ligação atômica entre Fe e Zr com o comprimento de $0,240 \text{ nm}$ é medida.

Seguindo a mesma metodologia computacional do Capítulo 6, foram avaliadas as energias de adsorção de NH_3 e de remoção do oxigênio para o sistema estudado. Na Tabela 7.5 são mostradas a energia de remoção do oxigênio e a energia de adsorção de NH_3 para os sítios contendo Fe e Zr. As energias de remoção do oxigênio mostram que a presença de Zr aumenta muito a estabilidade da forma oxidada do sítio. As energias calculadas para remover o primeiro e o segundo oxigênios do $\text{Zr}-(\text{O})_2\text{-Zr}$ estão

TABELA 7.3. Carga eletrônica pelo método de Bader para os átomos do sítio ativo e do NH₃ adsorvente.

Sítio simulado	M1	O1	M2	O2	NH ₃
Fe-(O) ₂ -Fe ^a	1,34	-0,79	1,41	-0,79	-
NH ₃ -Fe-(O) ₂ -Fe ^a	1,48	-0,82	1,37	-0,83	0,175
Fe-(O) ₂ -Fe-NH ₃ ^a	1,39	-0,82	1,46	-0,83	0,180
Zr-(O) ₂ -Fe	2,29	-1,06	1,32	-1,04	-
NH ₃ -Zr-(O) ₂ -Fe	2,34	-1,08	1,28	-1,07	0,106
Zr-(O) ₂ -Fe-NH ₃	2,23	-1,08	1,35	-1,06	0,137
Zr-(O) ₂ -Zr	1,93	-1,13	1,92	-1,13	-
NH ₃ -Zr-(O) ₂ -Zr	2,06	-1,14	1,79	-1,14	0,087
Zr-(O) ₂ -Zr-NH ₃	1,79	-1,13	2,06	-1,14	0,087
Fe-(O)-Fe	1,12	-0,89	1,14	-	-
Fe-Fe	0,73	-	0,69	-	-
Zr-(O)-Fe	1,73	-1,10	0,91	-	-
Zr-Fe	1,35	-	0,23	-	-
Zr-(O)-Zr	1,42	-1,18	1,43	-	-
Zr-Zr	0,83	-	0,87	-	-

^a resultado do Capítulo 6.

TABELA 7.4. Distâncias atômicas (Å) para os sítios simulados, com NH₃ adsorvido e para oxigênio removido.

Sítio simulado	M1-O1	M1-O2	M2-O1	M2-O2	M-NH ₃	M1-M2
Fe-(O) ₂ -Fe ^a	1,78	1,78	1,77	1,78	-	-
NH ₃ -Fe-(O) ₂ -Fe ^a	1,81	1,78	1,77	1,77	2,10	-
Fe-(O) ₂ -Fe-NH ₃ ^a	1,75	1,78	1,78	1,80	2,05	-
Zr-(O) ₂ -Fe	1,88	1,88	1,99	1,91	-	-
NH ₃ -Zr-(O) ₂ -Fe	1,89	1,89	1,98	1,92	2,36	-
Zr-(O) ₂ -Fe-NH ₃	1,86	1,88	2,12	1,94	2,13	-
Zr-(O) ₂ -Zr	1,96	1,98	1,98	1,97	-	-
NH ₃ -Zr-(O) ₂ -Zr	2,08	1,94	1,92	2,01	2,40	-
Zr-(O) ₂ -Zr-NH ₃	2,00	1,93	1,95	2,07	2,41	-
Fe-(O)-Fe	1,77	-	1,74	-	-	2,37
Fe-Fe	-	-	-	-	-	2,19
Zr-(O)-Fe	1,89	-	1,82	-	-	2,70
Zr-Fe	-	-	-	-	-	2,40
Zr-(O)-Zr	1,97	-	1,96	-	-	2,74
Zr-Zr	-	-	-	-	-	2,59

^a resultados do Capítulo 6.

acima de 300 kJ mol⁻¹ para cada oxigênio, enquanto que para o Fe-(O)₂-Fe as energias calculadas foram de -41 kJ mol⁻¹ para E_{r1} e 126 kJ mol⁻¹ para E_{r2}. Sítios compostos por óxidos de Zr são pouco propensos a redução e sítios mistos com Zr e Fe apresentam

energia para remover o primeiro oxigênio semelhante à energia necessária para que o Fe-(O)₂-Fe se reduza completamente a Fe-Fe.

TABELA 7.5. Energias de remoção do oxigênio e de adsorção de NH₃ nos sítios com Fe e Zr.

Sítio simulado	E _{r1} (kJ mol ⁻¹)	E _{r2} (kJ mol ⁻¹)	E _{ad} M1 (kJ mol ⁻¹)	E _{ad} M2 (kJ mol ⁻¹)
Fe-(O) ₂ -Fe ^a	-41,0	126,6	-137,7	-148,1
Zr-(O) ₂ -Fe	126,8	271,3	-209,9	-134,9
Zr-(O) ₂ -Zr	305,8	374,9	-136,4	-141,5

^a resultados do Capítulo 6.

As energias para adsorção de NH₃ calculadas mostram que a acidez dos sítios puros de Fe e Zr devem ser semelhantes, com diferenças em E_{ad} inferior a 7 kJ mol⁻¹ comparando metais na mesma posição no sítio. Além disso, a mistura de Fe e Zr no mesmo sítio parece aumentar a força de adsorção do NH₃, uma vez que o Zr em Zr-(O)₂-Fe liga ao NH₃ com uma energia calculada de 209,9 kJ mol⁻¹, esse efeito é explicado pela depleção de carga causada no Zr com a presença do átomo de Fe no sítio.

7.3.3.1 Centro de bandas-d

O modelo de centro de bandas-d por Hammer e Nørskov (1995) propõe que a interação entre os átomos de um metal e uma molécula adsorvente pode ser relacionada com a posição das bandas-d do metal obtidas pela densidade de estados eletrônicos, com uma relação aproximadamente linear entre a energia do centro ϵ_d e energia de adsorção (HAMMER et al., 1997). Quanto mais perto estiver o centro de bandas ϵ_d do nível de Fermi, maior a força de ligação com o adsorvente (FAN et al., 2012). Como a superfície ativa nos sistemas considerados consiste de átomos metálicos, decidiu-se investigar e comparar os valores de energia obtidos por adsorção em DFT com o modelo de centro da bandas-d para os sítios estudados. O centro de bandas-d foi calculado considerando os cinco orbitais *d* dos dois metais de transição que compõem o sítio. A polarização do spin foi levada em conta nesse cálculo usando as Equações 3.11-3.13 (Capítulo 3), que fazem uma média dos valores obtidos para cada spin.

Os centros de bandas-d obtidos foram comparados com as energias de remoção

de oxigênio E_{r1} (para remover o primeiro átomo, 3.6). A energia E_{r1} deve seguir a mesma tendência que seria observada pela adsorção de um oxigênio interagindo com ambos os metais do sítio M-(O)-M. No Capítulo 6, foram obtidas as energia de remoção de oxigênio para os sítios Cu-(O)₂-Fe e Cu-(O)₂-Cu. Portanto também foi calculado o centro de bandas-d para esses sistemas com Cu, comparados com os resultados atuais e a relação obtida está disposta na Figura 7.8. De acordo com os resultados, quanto maior ϵ_d , mais forte é a interação entre os metais de transição e o oxigênio, semelhante ao reportado em resultados anteriores onde valores mais altos de ϵ_d indicam energias de adsorção mais fortes de O em superfícies de Pd (OU, 2015). A relação observada entre o centro da bandas-d e a energia de formação de remoção de oxigênio foi linear e ϵ_d pode ser usada como parâmetro para o desenvolvimento de catalisadores com novas combinações de metais com Fe que melhor ajustem as propriedades redutivas do catalisador de Fe.

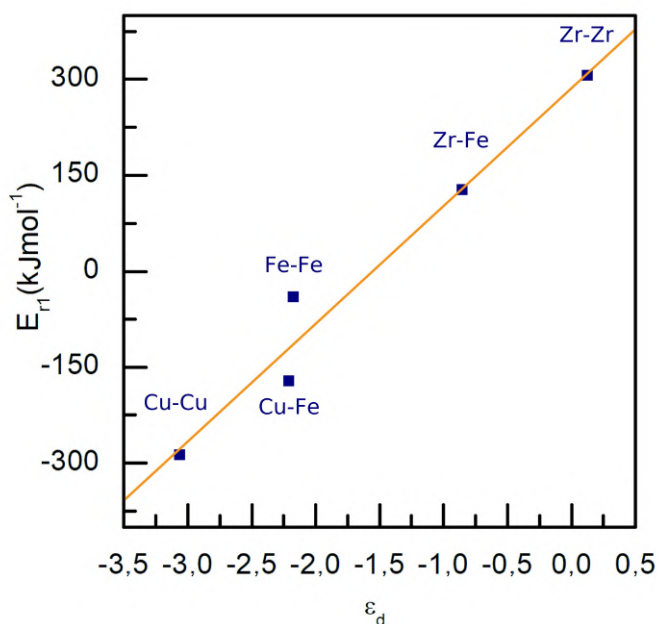


FIGURA 7.8. Relação do valor do centro de bandas-d com a energia de remoção do oxigênio para as estruturas de interesse.

7.3.3.2 Estabilidade do carbono

A estabilidade à deposição de carbono é um fator crítico no projeto de catalisadores. Nos Capítulos 4 e 5, o foco foi a reação MDA, na qual a fase ativa é a forma carburizada dos sítios de Fe e a formação de coque é um dos principais desafios para a estabilidade e formação de benzeno no catalisador (TEMPELMAN; HENSEN, 2015; SONG et al., 2017; ABDELSAYED et al., 2015b). A presença de Zr em um catalisador Fe/ZSM-5 mostrou-se eficaz na prevenção da deposição de coque (Capítulo 5) e, portanto, a estabilidade dos sistemas à substituição por carbono foi avaliada. As conformações relaxadas dos sítios de carbono substituído são mostrados na Figura 7.9, as distâncias atômicas medidas estão dispostas na Tabela 7.6 e as energias de substituição com as cargas de Bader estão na Tabela 7.7.

Todas as geometrias propostas seguem a mesma tendência para a energia de substituição E_c , com estruturas de Fe puro formando os carbeto mais estáveis, as estruturas mistas de Fe e Zr sendo intermediárias na estabilidade e estruturas de Zr apresentando a menor estabilidade para a formação de carbeto. Os sítios contendo Zr mostram uma preferência por sua forma oxidada em relação à carburizada, sugerindo que a presença de Zr inibe a formação de sítios carbídicos.

Observa-se que o átomo de carbono atua de maneira semelhante ao oxigênio na estrutura, atraindo os elétrons e acumulando carga negativa. Nas geometrias de ferro puro, a presença de carbono leva a uma maior disponibilidade de carga nos átomos metálicos quando comparada às formas oxidadas, o que faz com que o carbeto de ferro tenha maior atividade que seu estado oxidado para interagir com as moléculas de CH_4 (VOLLMER et al., 2019). Esse efeito é menos pronunciado quando o Zr está presente e, para Zr-(C)-Zr, a carga nos átomos de metal ($q = +1,53$) é ainda menor do que quando se liga com um oxigênio em Zr-(O)-Zr ($q = +1,42$). Estes resultados indicam que a co-impregnação de Fe e Zr em óxidos mistos iria aumentar a energia necessária para a formação de sítios carbídicos e, no caso da formação do sítio carbídico, a presença de Zr e Fe no mesmo sítio também diminuiria a reatividade dos sítios de carbeto com CH_4 , possivelmente envenenando reações nas quais a fase carbeto é a fase ativa, como a reação MDA.

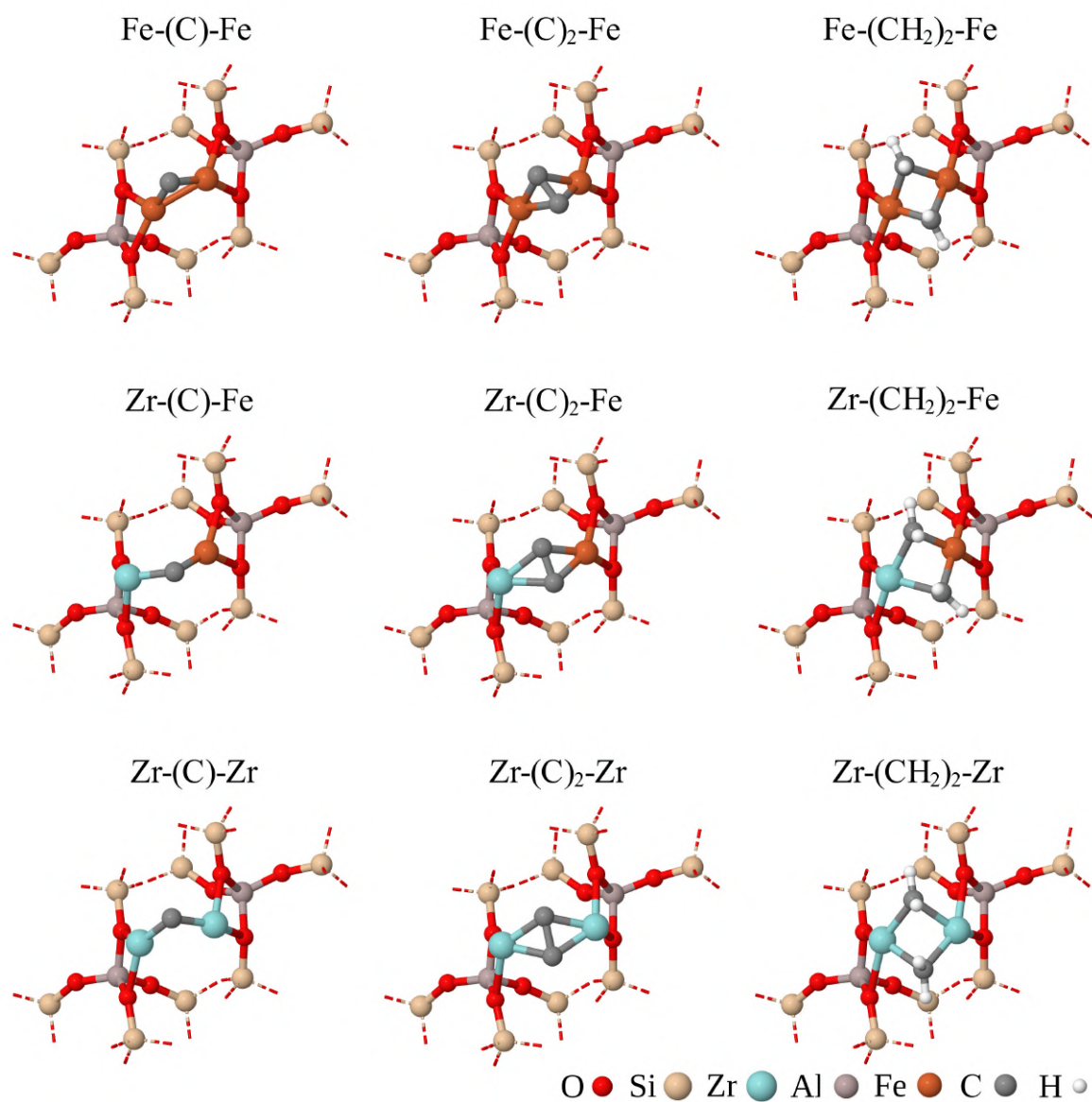


FIGURA 7.9. Estruturas otimizadas para os sítios com carbono substituído.

TABELA 7.6. Distâncias interatômicas (Å) nos sistemas com carbono substituído.

Sítio simulado	Distâncias atômicas (Å)				
	M1-C1	M2-C1	M1-C2	M2-C2	M1-M2
Fe-(C)-Fe	1,75	1,78	-	-	2,31
Zr-(C)-Fe	1,89	1,78	-	-	3,16
Zr-(C)-Zr	1,98	1,97	-	-	2,91
Fe-(C) ₂ -Fe	1,93	2,04	2,09	1,83	2,43
Zr-(C) ₂ -Fe	2,10	1,87	2,09	1,86	3,44
Zr-(C) ₂ -Zr	2,03	2,04	2,04	2,03	3,60
Fe-(CH ₂) ₂ -Fe	1,94	1,94	1,95	1,94	2,39
Zr-(CH ₂) ₂ -Fe	2,20	1,96	2,21	1,93	2,68
Zr-(CH ₂) ₂ -Zr	2,16	2,20	2,19	2,18	2,85

TABELA 7.7. Variação de energia e carga eletrônica por Bader para os átomos nos sistemas com carbono substituído.

Sítio simulado	E _c (kJ mol ⁻¹)	Cargas atômicas			
		M1	M2	C1	C2
Fe-(C)-Fe	309	1,00	0,98	-0,60	-
Zr-(C)-Fe	566	1,77	0,96	-1,17	-
Zr-(C)-Zr	758	1,54	1,56	-1,45	-
Fe-(C) ₂ -Fe	544	1,13	1,08	-0,40	-0,47
Zr-(C) ₂ -Fe	744	1,81	1,09	-0,72	-0,67
Zr-(C) ₂ -Zr	944	1,79	1,81	-0,97	-0,98
Fe-(CH ₂) ₂ -Fe	177	1,07	1,07	-0,55	-0,52
Zr-(CH ₂) ₂ -Fe	474	1,82	1,01	-0,76	-0,74
Zr-(CH ₂) ₂ -Zr	590	1,72	1,72	-0,93	-0,93

7.4 Discussão

Um dos principais objetivos desse trabalho foi de encontrar a natureza do site ativo e como o Zr interage com o Fe. Os resultados de TPR-H₂ mostram uma clara interação entre os dois metais, pois o aumento da razão Zr/Fe aumentou o consumo de H₂ na amostra. Mesmo assim, os perfis TPR-H₂ não mudam além do aumento no consumo de H₂ acima de 600 °C, o que indica que os óxidos de ferro não estão se misturando ao Zr. Essa conclusão é compatível com a de um trabalho anterior, onde misturas dos metais Fe, Zr e La foram depositas sobre uma superfície, mas o único óxido misto formado foi LaFeO₃, com Fe₂O₃ e ZrO₂ se depositando separadamente

(MUSSO et al., 2019). Resultados deste trabalho e do anterior indicam que nos testes de TPR- H_2 a fase Fe_2O_3 em Fe5 não reduz até a fase Fe^0 , uma vez que a etapa de redução de FeO para Fe^0 consome duas vezes a quantidade de H_2 necessária para reduzir de Fe_2O_3 até FeO e tal consumo não foi observado na TPR (Capítulo 6). Somando isso ao fato de que Zr forma óxidos não redutíveis, a resposta mais provável para o consumo acima de 600 °C nas amostras de Zr e Fe seria a redução promovida de óxidos de FeO para Fe^0 . Também foi observado que uma relação mais alta de Zr/Fe leva a um maior consumo de H_2 em altas temperaturas, dessa forma o Zr poderia estar facilitando a ativação do H_2 ao interagir reversivelmente com o hidrogênio (DALL'AGNOL et al., 1985), de forma semelhante a como o Zr atua nas reações de hidrogenação (PARK et al., 2018; WANG et al., 2017; LI; CHEN, 2019; WANG et al., 2017). O aumento da razão Zr/Fe enquanto se mantém a massa total de impregnação em 5%, tal como no 3,3Fe1,7Zr e 2,5Fe2,5Zr, causa o aumento do consumo de H_2 acima de 600 °C, mesmo havendo menos óxido de ferro para reduzir completamente a Fe^0 . Isso mostra que o processo de redução de ferro, mesmo com o Zr, não é completo e a promoção fornecida pelo Zr poderia ser localizada, o que significa que os sítios de Fe e Zr precisariam estar próximos para ambos interagirem. Essa promoção de Zr à redução por H_2 poderia explicar o aumento da seletividade de C_2 na reação de MDA observado no Capítulo 5, pois o H_2 produzido durante a reação interagiria com o Zr, reagiria com depósitos de carbono nas proximidades do ZrO_2 e ativamente removeria coque da superfície da zeólita na forma de hidrocarbonetos C_2 (SONG et al., 2017).

Para melhor entender as interações entre Zr e Fe, cálculos DFT foram realizados. A energia de formação da remoção de oxigênio foi calculada para os sistemas e mostra uma estabilidade relativamente alta do $Zr-(O)_2-Zr$ à redução, como seria esperado para os óxidos de Zr. Além disso, os resultados mostram que a impregnação de Zr com Fe em óxidos mistos não promove a redução do sítio, mas aumenta a estabilidade da forma de óxido. Isto juntamente com a informação de que em razões mais altas de Zr/Fe a TPR- H_2 mostra um aumento no consumo de H_2 , contribui ainda mais para a conclusão de que o Zr e Fe não estariam se depositando na forma de óxidos mistos, caso contrário haveria inibição da redução de Fe a Fe^0 e, conseqüentemente, o consumo de H_2 a altas temperaturas de TPR não daria ocorrer. O cálculo da adsorção de NH_3 por DFT também mostra que, no caso de formação de óxidos mistos de Fe e Zr, os átomos de Zr ficariam com carga ainda mais positiva, o que deveria causar um aumento

mensurável na força de adsorção com NH_3 , o que não foi observado nos experimentos de TPD- NH_3 .

O estudo também encontrou um parâmetro que poderia ser usado para ajustar melhor as propriedades redutoras do catalisador com o centro de bandas-d (ϵ_d). Usando dados deste e do Capítulo 6, verificou-se uma relação linear entre (ϵ_d) e a estabilidade do catalisador à remoção de um oxigênio, e portanto (ϵ_d) poderia ser utilizado para se ajustar propriedades redutoras. Essa descoberta é preliminar e os dados foram ajustados para poucas conformações de sítios metálicos, mas fornece uma ferramenta para ajudar a propor novas combinações metálicas.

Em termos de formação de coque, os resultados de DFT que avaliaram a estabilidade do carbono nos sítios estudados apontaram algumas informações interessantes. Anteriormente (Capítulo 5), foi verificado que a presença de Zr em um catalisador Fe/ZSM-5 poderia suprimir a deposição de carbono e aumentar a seletividade para aromáticos na reação MDA. Os resultados de DFT mostram que a mistura de Zr e Fe em óxidos mistos aumentaria a energia necessária para a formação de carbetos, enquanto os sítios puros de Zr são relativamente estáveis para a substituição de carbono. Como Zr aparentemente evita se depositar na forma de óxido misto com Fe, não haveria supressão na formação de sítios de carbetos de ferro e, portanto, o Zr não afetaria negativamente a formação de benzeno. Além disso, os resultados de TPD- NH_3 mostram que a presença de Zr afeta principalmente os sítios ácidos de Brønsted da zeólita, diminuindo sua força, corroborando com os achados do Capítulo 5. Com a zircônia se depositando na forma de óxidos nos sítios ácidos de Brønsted da ZSM-5 e sendo estável à substituição de carbono, os óxidos de Zr estariam se depositando seletivamente em sítios que provavelmente gerariam coque nas condições de reação e estariam evitando a produção de coque por reações secundárias.

7.5 Conclusões

As propriedades dos catalisadores de Fe e Zr foram determinadas utilizando métodos experimentais e computacionais. A combinação de resultados obtidos por DFT para adsorção de NH_3 e energia de formação de remoção de oxigênio com resul-

tados experimentais de TPD-NH₃ e TPR-H₂ indicam que não há formação de óxidos mistos de Fe e Zr. As interações observadas em altas razões de Zr/Fe foram provavelmente entre óxidos vizinhos de Fe₂O₃ e ZrO₂. A redução de FeO a Fe⁰ foi promovida na presença de Zr e a interação entre Zr e H₂ poderia ajudar a remover o coque produzido nas condições reacionais da MDA. Além disso, foi encontrando no centro de bandas-d um parâmetro para uso no design de catalisadores com diferentes proporções ou composições metálicas. Por fim, os resultados de DFT para substituição de carbono e os resultados de TPD-NH₃ indicam que o efeito supressor de coque para reação MDA pelo Zr nos catalisadores Fe/ZSM-5 está relacionado à deposição de óxidos de Zr nos sítios ácidos de Brønsted da zeólita.

Capítulo 8

Conclusões gerais e trabalhos futuros

A pesquisa que deu origem a essa tese pode ser dividida em uma parte exploratória, contendo os Capítulos 4 e 5, e uma parte de investigação, contendo os capítulos 6 e 7. Ao longo da etapa exploratória, dez diferentes combinações de metais com ferro em ZSM-5 foram caracterizadas e testadas em reações MDA. Os resultados foram separados em três grupos. O grupo dos metais de transição do 4º período demonstraram ter influência nas propriedades redutivas e de acidez dos catalisadores. O grupo dos metais alcalinos afetaram principalmente as propriedades de redução do catalisador, tendo uma influência na acidez mais sutil e de acordo com o tamanho do cátion impregnado. E por fim o grupo dos metais de transição do 5º período, onde um padrão nos resultados de acidez e redutibilidade não foi encontrado, mas uma forte influência dos metais na formação de coque e seletividade a benzeno foi observada. O metal que mais se destacou pela diminuição do período de indução e produção de benzeno foi o Cu, este foi escolhido para estudos mais aprofundados na seguinte etapa de investigação. De forma semelhante, foi também escolhido um metal que diminuísse a deposição de coque. Apesar do Ca apresentar resultados interessantes nesse aspecto, o Zr apresentou resultados de período de indução e seletividade mais promissores, sendo o Zr também escolhido para uma etapa de investigação.

Os resultados de DFT mostram que o Cu afeta o ferro principalmente por alterações na carga eletrônica, com o Cu gerando uma deficiência de carga no Fe, e diferentes proporções de Cu/Fe podem ser usadas para se ajustar esse efeito. O Cu é um metal com amplo uso em reações químicas e os resultados observados no Capítulo 6 tem aplicação tanto para a reação MDA quanto para outras reações que utilizem a combinação de Cu-Fe. Outros suportes compostos por Si-O-Al não devem inibir o efeito

eletrônico observado, uma vez que o efeito se deve à transferência de elétrons no sítio. Por sua vez, os resultados para os catalisadores de Zr-Fe são mais específicos, uma vez que esta não é uma combinação metálica muito usual. Os resultados computacionais corroboraram com os resultados de caracterização experimental para se excluir a possibilidade de deposição de óxidos mistos de Zr-Fe e que os efeitos positivos observados pela deposição de Zr se dariam mais pela atuação de óxidos ZrO_2 e Fe_2O_3 vizinhos. Foi proposto que o Zr pode ter dois papéis para diminuir a deposição de coque, um é o de se depositar em sítios ácidos de Brønsted que de outra forma iriam ser ativos para formação de coque, e o outro seria o de auxiliar o carbono já depositado a reagir com o H_2 na atmosfera reacional e deixar a superfície catalítica na forma de carbonos C_2 . Esses resultados são de interesse para a reação MDA e mostram que a impregnação com Zr no catalisador não exclui a possibilidade da impregnação de um terceiro metal promotor, pois não há necessidade da interação direta entre Fe e Zr.

Para trabalhos futuros, os dados de maior interesse para complementar os resultados dessa tese seriam dados de reações MDA, nas condições usadas nos Capítulos 4 e 5, para os catalisadores de Cu-Fe e Zr-Fe, podendo confirmar os efeitos previstos pelo uso de diferentes frações de M/Fe na superfície do catalisador. Testes reacionais em diferentes condições de temperaturas, pressão e composição, com um gás de alimentação contendo CO_2 para ser mais similar ao gás natural, certamente podem revelar outros aspectos dos catalisadores com Cu e Zr e são de interesse para o tema da pesquisa. Outras formas de se confirmar as propriedades observadas para os catalisadores de Cu-Fe seria testar frações diferentes de Cu/Fe nas reações de decomposição do NO a N_2 e desidratação do etanol. Fica aberta também a possibilidade de um catalisador de Fe-Zr-M/ZSM-5 para reação MDA. Como o Zr atua de forma relativamente independente do Fe, ele pode ser um metal interessante para impregnação com outras duplas bimetálicas ou mesmo com o Mo, o metal mais usual para essas reações.

Referências Bibliográficas

- Abdel Salam, M. S.; BETIHA, M. A.; SHABAN, S. A.; ELSABAGH, A. M.; Abd El-Aal, R. M.; KADY, F. Y. E. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum*, Egyptian Petroleum Research Institute, v. 24, n. 1, p. 49–57, 2015. ISSN 20902468. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.005>>.
- ABDELSAYED, V.; SHEKHAWAT, D.; SMITH, M. W. Effect of Fe and Zn promoters on Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization. *Fuel*, Elsevier Ltd, v. 139, p. 401–410, 2015. ISSN 00162361.
- ABDELSAYED, V.; SMITH, M. W.; SHEKHAWAT, D. Investigation of the stability of Zn-based HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier B.V., v. 505, p. 365–374, 2015. ISSN 0926860X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.017>>.
- ANP. Yearly Brazilian statistics of oil, natural gas and biofuels: 2018. p. 265, 2018. ISSN 1983-5884. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>>.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKES, L. *Database of Zeolite Structures*. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>.
- BAKARE, I. A.; MURAZA, O.; YOSHIOKA, M.; YAMANI, Z. H.; YOKOI, T. Conversion of methanol to olefins over Al-rich ZSM-5 modified with alkaline earth metal oxides. *Catalysis Science & Technology*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 21, p. 7852–7859, 2016. ISSN 2044-4753. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00867D>> <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CY00867D>>.
- BATISTA, M. S.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Species active in the selective catalytic reduction of NO with Iso-butane on iron-exchanged ZSM-5 zeolites. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, n. 3, p. 341–351, 2005. ISSN 01046632.
- BILGEN, S.; SARIKAYA, New horizon in energy: Shale gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 35, p. 637–645, 2016. ISSN 18755100.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994. ISSN 01631829.

- BOROŃ, P.; CHMIELARZ, L.; GURGUL, J.; ŁĄTKA, K.; GIL, B.; MARSZAŁEK, B.; DZWIGAJ, S. Influence of iron state and acidity of zeolites on the catalytic activity of FeHBEA, FeHZSM-5 and FeHMOR in SCR of NO with NH₃ and N₂O decomposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 203, n. C, p. 73–85, 2015. ISSN 13871811.
- BURNS, S.; HARGREAVES, J. S.; PAL, P.; PARIDA, K. M.; PARIJA, S. The effect of dopants on the activity of MoO₃/ZSM-5 catalysts for the dehydroaromatization of methane. *Catalysis Today*, v. 114, n. 4 SPEC. ISS., p. 383–387, 2006. ISSN 09205861.
- BURNS, S.; HARGREAVES, J. S.; PAL, P.; PARIDA, K. M.; PARIJA, S. Using phosphorus doping of MoO₃/ZSM-5 to modify performance in methane dehydroaromatization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 245, n. 1-2, p. 141–146, 2006. ISSN 13811169.
- CANTÃO, F. D. O.; MELO, W. D. C.; CARLOS, L.; OLIVEIRA, A.; RIBEIRO, A. *Quim. Nova*, v. 33, n. 3, p. 528–531, 2010.
- CAULTON, D. R.; SHEPSON, P. B.; CAMBALIZA, M. O.; MCCABE, D.; BAUM, E.; STIRM, B. H. Methane destruction efficiency of natural gas flares associated with shale formation wells. *Environmental Science and Technology*, 2014. ISSN 15205851.
- CHEN, H.-y.; SACHTLER, W. M. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor. *Catalysis Today*, v. 42, n. 1-2, p. 73–83, 1998. ISSN 09205861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586198000789>>.
- CHENG, X.; YAN, P.; ZHANG, X.; YANG, F.; DAI, C.; LI, D.; MA, X. X. Enhanced methane dehydroaromatization in the presence of CO₂ over Fe- and Mg-modified Mo/ZSM-5. *Molecular Catalysis*, Elsevier B.V., v. 437, p. 114–120, 2017. ISSN 24688231. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.011>>.
- CUI, Y.; XU, Y.; LU, J.; SUZUKI, Y.; ZHANG, Z.-g. G. The effect of zeolite particle size on the activity of Mo/HZSM-5 in non-oxidative methane dehydroaromatization. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier B.V., v. 393, n. 1-2, p. 348–358, 2011. ISSN 0926860X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.017>>.
- DALL'AGNOL, C.; GERVASINI, A.; MORAZZONI, F.; PINNA, F.; STRUKUL, G.; ZANDERIGHI, L. Hydrogenation of carbon monoxide: Evidence of a strong metal-support interaction in Rh ZrO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 96, n. 1, p. 106–114, nov 1985. ISSN 10902694. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951785903641><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951785903641>>.
- DAVIS, M. E. Zeolites and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 8, p. 1675–1683, 1991. ISSN 15205045.
- DENARDIN, F.; PEREZ-LOPEZ, O. Tuning the acidity and reducibility of Fe/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. *Fuel*, v. 236, p. 1293–1300, 2019. ISSN 00162361.

- DENARDIN, F. G.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Methane dehydroaromatization over Fe-M/ZSM-5 catalysts (M= Zr, Nb, Mo). *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 295, p. 109961, mar 2020. ISSN 13871811. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181119308200>>.
- DING, W.; LI, S.; MEITZNER, G. D.; IGLESIA, E. Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSM5: structure of molybdenum species in working catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 2, p. 506–513, 2001. ISSN 10895647.
- DONG, D.; WANG, Y.; LI, X.; ZOU, C.; GUAN, Q.; ZHANG, C.; HUANG, J.; WANG, S.; WANG, H.; LIU, H.; BAI, W.; LIANG, F.; LIN, W.; ZHAO, Q.; LIU, D.; QIU, Z. Breakthrough and prospect of shale gas exploration and development in China. *Natural Gas Industry*, Elsevier Ltd, v. 36, n. 1, p. 19–32, 2016. ISSN 10000976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ngib.2016.02.002>>.
- DOU, B.; LV, G.; WANG, C.; HAO, Q.; HUI, K. S. Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., v. 270, n. April 2016, p. 549–556, 2015. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.004>>.
- ELVIDGE, C. D.; ZHIZHIN, M.; BAUGH, K.; HSU, F. C.; GHOSH, T. Methods for global survey of natural gas flaring from visible infrared imaging radiometer suite data. *Energies*, v. 9, n. 1, 2016. ISSN 19961073.
- FADEEVA, E. V.; MAMONOV, N. A.; KUSTOV, L. M.; MIKHAILOV, M. N. The structure of active sites in a molybdenum/zeolite catalyst for methane dehydroaromatization: A DFT study. *Russian Chemical Bulletin*, 2013. ISSN 15739171.
- FAN, C.; ZHU, Y. A.; XU, Y.; ZHOU, Y.; ZHOU, X. G.; CHEN, D. Origin of synergistic effect over Ni-based bimetallic surfaces: A density functional theory study. *Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 1, 2012. ISSN 00219606.
- FAN, F.; SUN, K.; FENG, Z.; XIA, H.; HAN, B.; LIAN, Y.; YING, P.; LI, C. From molecular fragments to crystals: A UV raman spectroscopic study on the mechanism of Fe-ZSM-5 synthesis. *Chemistry - A European Journal*, v. 15, n. 13, p. 3268–3276, 2009. ISSN 09476539.
- FARIA, D. L. A. de; Venâncio Silva, S.; OLIVEIRA, M. T. de. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 28, n. 11, p. 873–878, 1997. ISSN 03770486.
- FELLAH, M. F.; ONAL, I.; Van Santen, R. A. A density functional theory study of direct oxidation of benzene to phenol by N₂O on a [FeO]₁₊-ZSM-5 cluster. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 29, p. 12580–12589, 2010. ISSN 19327447.
- FILA, V.; BERNAUER, M.; BERNAUER, B.; SOBALIK, Z. Effect of addition of a second metal in Mo/ZSM-5 catalyst for methane aromatization reaction under elevated pressures. *Catalysis Today*, Elsevier B.V., v. 256, n. P2, p. 269–275, 2015. ISSN 09205861. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.035>>.

- FLETCHER, R. E.; LING, S.; SLATER, B. Violations of Löwenstein's rule in zeolites. *Chemical Science*, v. 8, n. 11, p. 7483–7491, 2017. ISSN 20416539.
- GAO, K. Methane Dehydro Aromatization: Thermodynamics, Catalysts, Kinetics and Potential of Membrane Reactors. *Thesis*, 2015. Disponível em: <<https://d-nb.info/1078066469/34>>.
- GAO, X.; FIERRO, J. L. G.; WACHS, I. E. Structural Characteristics and Catalytic Properties of Highly Dispersed ZrO_2/SiO_2 and $V_2O_5/ZrO_2/SiO_2$ Catalysts. *Langmuir*, v. 15, n. 9, p. 3169–3178, apr 1999. ISSN 0743-7463. Disponível em: <<http://elibrary.ru/item.asp?doi=10.1134/S0453881119040075https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la981254p>>.
- GENTRY, J. C.; KEKUL, A. Benzene production and economics : a review. n. August, p. 272–277, 2007.
- GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCCIONI, M.; DABO, I.; Dal Corso, A.; De Gironcoli, S.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOU-GOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 21, n. 39, 2009. ISSN 09538984.
- GONZÁLEZ, R. Z. *Intensification of the Methane Dehydroaromatization Process On Catalytic Reactors*. Tese (Doutorado), 2017.
- GOU, M. L.; CAI, J.; SONG, W.; LIU, Z.; REN, Y. L.; PAN, B.; NIU, Q. Coking and deactivation behavior of ZSM-5 during the isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde. *Catalysis Communications*, Elsevier, v. 98, n. April, p. 116–120, 2017. ISSN 15667367. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.035>>.
- GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, nov 2006. ISSN 0192-8651. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.20794/fullhttp://doi.wiley.com/10.1002/jcc.20794http://doi.wiley.com/10.1002/jcc.20495>>.
- GUO, X.; FANG, G.; LI, G.; MA, H.; FAN, H.; YU, L.; MA, C.; WU, X.; DENG, D.; WEI, M.; TAN, D.; SI, R.; ZHANG, S.; LI, J.; SUN, L.; TANG, Z.; PAN, X.; BAO, X. Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen. *Science*, v. 344, n. 6184, p. 616–619, 2014. ISSN 10959203. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1253150>>.
- HAMMER, B.; NIELSEN, O. H.; NØRSKOV, J. K. Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. *Catalysis Letters*, v. 46, n. 1-2, p. 31–35, 1997. ISSN 1011372X.

- HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, v. 343, n. 3, p. 211–220, 1995. ISSN 00396028.
- HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Advances in Catalysis*, v. 45, n. C, p. 71–129, 2000. ISSN 03600564.
- HAN, O. H.; KIM, C. S.; HONG, S. B. Direct evidence for the nonrandom nature of Al substitution in zeolite ZSM-5: An investigation by ^{27}Al MAS and MQ MAS NMR. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 41, n. 3, p. 469–472, 2002. ISSN 14337851.
- HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, v. 177, n. 3, p. 941–948, 2009. ISSN 0956540X.
- HANSEN, N.; HEYDEN, A.; BELL, A. T.; KEIL, F. J. A reaction mechanism for the nitrous oxide decomposition on binuclear oxygen bridged iron sites in Fe-ZSM-5. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 5, p. 2092–2101, 2007. ISSN 19327447.
- HE, M.; ZHANG, J.; SUN, X. L.; CHEN, B. H.; WANG, Y. G. Theoretical Study on Methane Oxidation Catalyzed by Fe/ZSM-5: The Significant Role of Water on Binuclear Iron Active Sites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 48, p. 27422–27429, 2016. ISSN 19327455.
- HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, v. 36, n. 3, p. 354–360, 2006. ISSN 09270256.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 1964. ISSN 0031899X.
- HÖLDERICH, W.; HESSE, M.; NÄUMANN, F. Zeolites: Catalysts for Organic Syntheses. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 27, n. 2, p. 226–246, 1988. ISSN 15213773.
- HOVD, B. Direct Nonoxidative Conversion of Methane to C₂ Hydrocarbons, Aromatics and Hydrogen. 2016.
- HSIEH, M. F.; ZHOU, Y.; THIRUMALAI, H.; GRABOW, L. C.; RIMER, J. D. Silver-Promoted Dehydroaromatization of Ethylene over ZSM-5 Catalysts. *ChemCatChem*, v. 9, n. 9, p. 1675–1682, 2017. ISSN 18673899.
- HU, J.; WU, S.; MA, Y.; YANG, X.; LI, Z.; LIU, H.; HUO, Q.; GUAN, J.; KAN, Q. Effect of the particle size of MoO₃ on the catalytic activity of Mo/ZSM-5 in methane non-oxidative aromatization. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 7, p. 5459–5469, 2015. ISSN 13699261. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5NJ00672D>>.

- HUANG, K.; MILLER, J. B.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A.; MARAVELIAS, C. T. A General Framework for the Evaluation of Direct Nonoxidative Methane Conversion Strategies. *Joule*, Elsevier Inc., v. 2, n. 2, p. 349–365, 2018. ISSN 25424351. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.001>>.
- JACOBS, P. A.; Von Ballmoos, R. Framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, v. 86, n. 15, p. 3050–3052, 1982. ISSN 00223654.
- JAMES, O. O.; CHOWDHURY, B.; MAITY, S. Comparative TPR and TPD Studies of Cu and Ca Promotion on Fe-Zn- and Fe-Zn-Zr-Based Fischer-Tropsch Catalysts. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, v. 70, n. 3, p. 511–519, 2015. ISSN 1294-4475. Disponível em: <<http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst/2013114>>.
- JENKINS, J. *Japan Taps Methane Hydrates: Pondering the Explosive Implications*. 2013. 3 p. Disponível em: <<https://www.energycentral.com/c/ec/japan-taps-methane-hydrates-pondering-explosive-implications>>.
- JIN, S.; FENG, Z.; FAN, F.; LI, C. UV Raman spectroscopic characterization of catalysts and catalytic active sites. *Catalysis Letters*, v. 145, n. 1, p. 468–481, 2015. ISSN 1572879X.
- JÓNSSON, H.; MILLS, G.; JACOBSEN, K. W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. [S.l.: s.n.], 1998. ISBN 978-981-02-3498-0.
- KACHUROVSKAYA, N. A.; ZHIDOMIROV, G. M.; HENSEN, E. J.; Van Santen, R. A. Cluster model DFT study of the intermediates of benzene to phenol oxidation by N₂O on FeZSM-5 zeolites. *Catalysis Letters*, 2003. ISSN 1011372X.
- KIM, J.; MORIDIS, G. J. Numerical analysis of fracture propagation during hydraulic fracturing operations in shale gas systems. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, Elsevier, v. 76, p. 127–137, 2015. ISSN 13651609. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmms.2015.02.013>>.
- KOEKKOEK, A. J.; KIM, W.; DEGIRMENCI, V.; XIN, H.; RYOO, R.; HENSEN, E. J. Catalytic performance of sheet-like Fe/ZSM-5 zeolites for the selective oxidation of benzene with nitrous oxide. *Journal of Catalysis*, v. 299, p. 81–89, 2013. ISSN 00219517. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.002>>.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 1965. ISSN 0031899X.
- KORETSKY, M. D. *Termodinâmica para Engenharia Química*. [S.l.]: LTC, 2007. 520 p.
- KOSTYNIUK, A.; KEY, D.; MDLELENI, M. Effect of Fe-Mo promoters on HZSM-5 zeolite catalyst for 1-hexene aromatization. *Journal of Saudi Chemical Society*, King Saud University, v. 23, n. 5, p. 612–626, 2019. ISSN 13196103. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.11.001>>.

- KRISHNA, K.; SEIJGER, G.; Van den Bleek, C.; MAKKEE, M.; MUL, G.; CALIS, H. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 catalysts prepared by sublimation of FeCl₃ at different temperatures. *Catalysis Letters*, v. 86, n. 1-3, p. 121–132, 2003. ISSN 1011372X.
- LAI, Y. Zn-HZSM-5 Catalysts for Methane Dehydroaromatization. v. 35, n. 2, 2016.
- LAI, Y.; VESER, G. The nature of the selective species in Fe-HZSM-5 for non-oxidative methane dehydroaromatization. *Catal. Sci. Technol.*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 14, p. 5440–5452, 2016. ISSN 2044-4753. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CY02258D><http://dx.doi.org/10.1039/C5CY02258D>>.
- LEE, S. W.; CONDRATE, R. A. The infrared and Raman spectra of ZrO₂-SiO₂ glasses prepared by a sol-gel process. *Journal of Materials Science*, v. 23, n. 8, p. 2951–2959, 1988. ISSN 00222461.
- LENHARD, L. G.; ANDERSEN, S. M.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Energy-Environmental Implications Of Shale Gas Exploration In Paraná Hydrological Basin, Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, v. 90, n. March, p. 56–69, 2018. ISSN 18790690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.042>>.
- LEWARS, E. G. *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. [S.l.: s.n.], 2011. ISBN 9789048138609.
- LEWARS, E. G. *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics: Third Edition* 2016. [S.l.: s.n.], 2016. ISBN 9783319309163.
- LI, D.; KOIKE, M.; WANG, L.; NAKAGAWA, Y.; XU, Y.; TOMISHIGE, K. Regenerability of hydrotalcite-derived nickel-iron alloy nanoparticles for syngas production from biomass tar. *ChemSusChem*, v. 7, n. 2, p. 510–522, 2014. ISSN 18645631.
- LI, G.; PIDKO, E. A.; FILOT, I. A.; Van Santen, R. A.; LI, C.; HENSEN, E. J. Catalytic properties of extraframework iron-containing species in ZSM-5 for N₂O decomposition. *Journal of Catalysis*, Elsevier Inc., v. 308, p. 386–397, 2013. ISSN 00219517. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.010>>.
- LI, G.; PIDKO, E. A.; Van Santen, R. A.; FENG, Z.; LI, C.; HENSEN, E. J. Stability and reactivity of active sites for direct benzene oxidation to phenol in Fe/ZSM-5: A comprehensive periodic DFT study. *Journal of Catalysis*, Elsevier Inc., v. 284, n. 2, p. 194–206, 2011. ISSN 00219517. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.07.008>>.
- LI, G.; PIDKO, E. A.; Van Santen, R. A.; LI, C.; HENSEN, E. J. Stability of extraframework iron-containing complexes in ZSM-5 zeolite. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 1, p. 413–426, 2013. ISSN 19327447.

- LI, G.; VOLLMER, I.; LIU, C.; GASCON, J.; PIDKO, E. A. Structure and Reactivity of the Mo/ZSM-5 Dehydroaromatization Catalyst: An Operando Computational Study. *ACS Catalysis*, American Chemical Society, v. 9, n. 9, p. 8731–8737, 2019. ISSN 21555435.
- LI, K.; CHEN, J. G. CO₂ Hydrogenation to Methanol over ZrO₂-Containing Catalysts: Insights into ZrO₂ Induced Synergy. *ACS Catalysis*, American Chemical Society, v. 9, n. 9, p. 7840–7861, 2019. ISSN 21555435.
- LIPPENS, B. C.; BOER, J. H. de. Studies on pore systems in catalysts V. The t method. *Journal of Catalysis*, v. 4, n. 3, p. 319–323, jun 1965. ISSN 00219517. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292704000253><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951765903076>>.
- LIU, B.; YANG, Y.; SAYARI, A. Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Ga-promoted Mo/HZSM-5-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 214, n. 1, p. 95–102, 2001. ISSN 0926860X.
- LIU, B. S.; ZHANG, Y.; LIU, J. F.; TIAN, M.; ZHANG, F. M.; AU, C. T.; CHEUNG, A. S. Characteristic and Mechanism of Methane Dehydroaromatization over Zn-Based / HZSM-5 Catalysts under Conditions of Atmospheric Pressure and Supersonic Jet Expansion. p. 16954–16962, 2011.
- LIU, F.; HE, H.; ZHANG, C.; FENG, Z.; ZHENG, L.; XIE, Y.; HU, T. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron titanate catalyst: Catalytic performance and characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier B.V., v. 96, n. 3–4, p. 408–420, 2010. ISSN 09263373. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.038>>.
- LIU, H.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: Identification and preparation of the Mo active species. *Journal of Catalysis*, v. 239, n. 2, p. 441–450, 2006. ISSN 00219517.
- LIU, H.; YANG, S.; HU, J.; SHANG, F.; LI, Z.; XU, C.; GUAN, J.; KAN, Q. A comparison study of mesoporous Mo/H-ZSM-5 and conventional Mo/H-ZSM-5 catalysts in methane non-oxidative aromatization. *Fuel Processing Technology*, Elsevier B.V., v. 96, p. 195–202, 2012. ISSN 03783820. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.034>>.
- LOBREE, L. J.; HWANG, I. C.; REIMER, J. A.; BELL, A. T. Investigations of the state of Fe in H-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, v. 186, n. 2, p. 242–253, 1999. ISSN 00219517.
- LOEWENSTEIN, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 1954.
- LONG, R. Q.; YANG, R. T. Temperature-programmed desorption/surface reaction (TPD/TPSR) study of Fe-exchanged ZSM-5 for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. *Journal of Catalysis*, v. 198, n. 1, p. 20–28, 2001. ISSN 00219517.

- LU, Y.; MA, D.; XU, Z.; TIAN, Z.; BAO, X.; LIN, L. A high coking-resistance catalyst for methane aromatization. *Chemical communications*, n. Table 1, p. 2048–2049, 2001. ISSN 13597345.
- MA, D.; SHU, Y.; CHENG, M.; XU, Y.; BAO, X. On the Induction Period of Methane Aromatization over Mo-Based Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 194, n. 1, p. 105–114, 2000. ISSN 00219517. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951700929087>>.
- MA, S.; GUO, X.; ZHAO, L.; SCOTT, S. Recent progress in methane dehydroaromatization : From laboratory curiosities to promising technology. *Journal of Energy Chemistry*, Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences. Published by Elsevier B.V., v. 22, n. 1, p. 1–20, 2013. ISSN 2095-4956. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60001-7](http://dx.doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60001-7)>.
- MAHYUDDIN, M. H.; STAYKOV, A.; SHIOTA, Y.; YOSHIZAWA, K. Direct Conversion of Methane to Methanol by Metal-Exchanged ZSM-5 Zeolite (Metal = Fe, Co, Ni, Cu). *ACS Catalysis*, v. 6, n. 12, p. 8321–8331, 2016. ISSN 21555435.
- MARTÍNEZ, A.; PERIS, E. Non-oxidative methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts: Tuning the acidic and catalytic properties through partial exchange of zeolite protons with alkali and alkaline-earth cations. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier B.V., v. 515, p. 32–44, 2016. ISSN 0926860X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.044>>.
- MASIERO, S. S.; MARCILIO, N. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Aromatization of methane over Mo-Fe/ZSM-5 catalysts. *Catalysis Letters*, v. 131, n. 1-2, p. 194–202, 2009. ISSN 1011372X.
- MATUS, E. V.; SUKHOVA, O. B.; ISMAGILOV, I. Z.; ZAIKOVSKII, V. I.; KERZHENTSEV, M. A.; ISMAGILOV, Z. R.; DOSUMOV, K. D.; MUSTAFIN, A. G. Deactivation and Regeneration of Mo/ZSM-5 Catalysts for Methane Dehydroaromatization. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, v. 12, n. 1, p. 1, nov 2009. ISSN 1562-3920. Disponível em: <<http://ect-journal.kz/index.php/ectj/article/view/475>>.
- MIDDLETON, R. S.; GUPTA, R.; HYMAN, J. D.; VISWANATHAN, H. S. The shale gas revolution: Barriers, sustainability, and emerging opportunities. *Applied Energy*, v. 199, p. 88–95, 2017. ISSN 03062619.
- MILLER, D. J.; KETZER, J. M.; VIANA, A. R.; KOWSMANN, R. O.; FREIRE, A. F. M.; OREIRO, S. G.; AUGUSTIN, A. H.; LOUREGA, R. V.; RODRIGUES, L. F.; HEEMANN, R.; PREISLER, A. G.; MACHADO, C. X.; SBRISSA, G. F. Natural gas hydrates in the Rio Grande Cone (Brazil): A new province in the western South Atlantic. *Marine and Petroleum Geology*, v. 67, n. May, p. 187–196, 2015. ISSN 02648172.
- Moghimpour Bijani, P.; SOHRABI, M.; SAHEBDELFAR, S. Thermodynamic Analysis of Nonoxidative Dehydroaromatization of Methane. *Chemical Engineering and Technology*, v. 35, n. 10, p. 1825–1832, 2012. ISSN 09307516.

- MONTEJO-VALENCIA, B. D.; PAGÁN-TORRES, Y. J.; MARTÍNEZ-IÑESTA, M. M.; CURET-ARANA, M. C. Density functional theory (DFT) study to unravel the catalytic properties of M-exchanged MFI, (M = Be, Co, Cu, Mg, Mn, Zn) for the conversion of methane and carbon dioxide to acetic acid. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 10, p. 6719–6728, 2017. ISSN 21555435.
- MUKHTAR, A.; CAO, X.-M.; MEHMOOD, T.; WANG, D.-s.; WU, K.-m. Structural characterization of self-assembled chain like Fe-FeO_x Core shell nanostructure. *Nanoscale Research Letters*, *Nanoscale Research Letters*, v. 14, n. 1, 2019. ISSN 1931-7573.
- MUSSO, M.; VEIGA, S.; ESTEFAN, N.; BUSSI, J. Catalytic assessment of Fe-La-Zr trimetallic mixed oxides in the Fischer-Tropsch synthesis using bio-syngas. *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, v. 127, n. June, p. 105278, 2019. ISSN 18732909. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105278>>.
- NACHTIGALL, P.; SAUER, J. Applications of quantum chemical methods in zeolite science. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 168, p. 701–736, 2007. ISSN 01672991.
- NATESAKHAWAT, S.; MEANS, N. C.; HOWARD, B. H.; SMITH, M.; ABDELSAYED, V.; BALTRUS, J. P.; CHENG, Y.; LEKSE, J. W.; LINK, D.; MORREALE, B. D. Improved benzene production from methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts via hydrogen-permselective palladium membrane reactors. *Catal. Sci. Technol.*, v. 5, n. 11, p. 5023–5036, 2015. ISSN 2044-4753. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CY00934K>>.
- NELSEN, F. M.; EGGERTSEN, F. T. Determination of Surface Area: Adsorption Measurements by a Continuous Flow Method. *Analytical Chemistry*, v. 30, n. 8, p. 1387–1390, 1958. ISSN 15206882.
- NGOBENI, M. W.; CARLEY, A. F.; SCURRELL, M. S.; NICOLAIDES, C. P. The effects of boron and silver on the oxygen-free conversion of methane over Mo/H-ZSM-5 catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 305, n. 1-2, p. 40–46, 2009. ISSN 13811169.
- OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interactions*, v. 112, n. 1-4, p. 59–65, 1998. ISSN 03043843.
- OLIVEIRA, T. K. R. de; ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts. *Catalysis Communications*, Elsevier B.V, v. 104, p. 32–36, 2018. ISSN 15667367. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.013>>.
- OU, L. Design of Pd-Based Bimetallic Catalysts for ORR: A DFT Calculation Study. *Journal of Chemistry*, v. 2015, 2015. ISSN 20909071.
- PANAHI, P. N. Comparative Study of ZSM-5 Supported Transition Metal (Cu, Mn, Co, and Fe) Nanocatalysts in the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 36, n. 4, p. 1049–1055, 2017.

- PANKRATZ, L. B. Thermodynamic Properties of Elements and Oxides. *Bull. Us. Bur. Mines*, 1982.
- PARK, J. H.; YEO, S.; KANG, T. J.; SHIN, H. R.; HEO, I.; CHANG, T. S. Effect of Zn promoter on catalytic activity and stability of Co/ZrO₂ catalyst for dry reforming of CH₄. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 23, n. September 2017, p. 10–19, 2018. ISSN 22129820.
- PARRILLO, D. J.; GORTE, R. J.; FARNETH, W. E. A Calorimetric Study of Simple Bases in H-ZSM-5: A Comparison with Gas-Phase and Solution-Phase Acidities. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 26, p. 12441–12445, 1993. ISSN 15205126.
- PENG, Y.; YU, W.; SU, W.; HUANG, X.; LI, J. An experimental and DFT study of the adsorption and oxidation of NH₃ on a CeO₂ catalyst modified by Fe, Mn, La and Y. *Catalysis Today*, Elsevier B.V., v. 242, n. PB, p. 300–307, 2015. ISSN 09205861. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.034>>.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. ISSN 10797114.
- PÉREZ-URESTI, S.; ADRIÁN-MENDIOLA, J.; EL-HALWAGI, M.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A. Techno-Economic Assessment of Benzene Production from Shale Gas. *Processes*, v. 5, n. 4, p. 33, 2017.
- PIDKO, E. A.; HENSEN, E. J. Computational Chemistry of Zeolite Catalysis. In: *Zeolites and Zeolite-like Materials*. [S.l.: s.n.], 2016. ISBN 9780444635068.
- PIDKO, E. A.; HENSEN, E. J.; Van Santen, R. A. Self-organization of extraframework cations in zeolites. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 468, n. 2143, p. 2070–2086, 2012. ISSN 14712946.
- PINGLIAN, T.; ZHUSHENG, X.; TAO, Z.; LIAYUAN, C.; LIWU, L. Aromatization of methane over different Mo-supported catalysts in the absence of oxygen. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 61, n. 2, p. 391–396, 1997. ISSN 0133-1736. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02478398>>.
- RODRIGUES, A. C. C.; MONTEIRO, J. F. Effect of the introduction of niobium carbide on non-oxidative dehydro-aromatization of methane over MoMCM-22. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 105, n. 2, p. 441–450, 2012. ISSN 18785204.
- ROSA, L. C. DE APROVEITAMENTO DO GÁS NATURAL Rio de Janeiro. 2010.
- ROSTAMIZADEH, M.; TAEB, A. Highly selective Me-ZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, v. 27, p. 297–306, 2015. ISSN 22345957. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.004>>.
- SANVILLE, E.; KENNY, S. D.; SMITH, R.; HENKELMAN, G. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry*, v. 28, n. 5, p. 899–908, apr 2007. ISSN 01928651. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.20794/fullhttp://doi.wiley.com/10.1002/jcc.20575>>.

- SARKARI, M.; FAZLOLLAHI, F.; ATASHI, H.; MIRZAEI, A. A.; HOSSEINPOUR, V. Fischer-Tropsch synthesis: Development of kinetic expression for a sol-gel Fe-Ni/Al₂O₃ catalyst. *Fuel Processing Technology*, Elsevier B.V., v. 97, p. 130–139, 2012. ISSN 03783820. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.008>>.
- SAZAMA, P.; SATHU, N. K.; TABOR, E.; WICHTERLOVÁ, B.; SKLENÁK, Š.; SOBALÍK, Z. Structure and critical function of Fe and acid sites in Fe-ZSM-5 in propane oxidative dehydrogenation with N₂O and N₂O decomposition. *Journal of Catalysis*, v. 299, p. 188–203, 2013. ISSN 00219517.
- SHAN, N.; ZHOU, M.; HANCHETT, M. K.; CHEN, J.; LIU, B. Practical principles of density functional theory for catalytic reaction simulations on metal surfaces—from theory to applications. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 43, n. 10-11, p. 861–885, 2017. ISSN 10290435. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/08927022.2017.1303687>>.
- SHETTY, S.; SIVAKUMAR, S.; JANA, S. K.; SREENIVASARAO, G. Investigation of CH_x (x = 2–4) Adsorption on Mo₂C and Mo₄C₂ Sites Incorporated in ZSM-5 Zeolite Using Periodic-DFT Approach. *Catalysis Letters*, Springer US, v. 148, n. 1, p. 68–78, 2018. ISSN 1572879X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-017-2199-x>>.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. a. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. a.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Appl. Chem.*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. ISSN 1365-3075.
- SIRIJARAENSRE, J.; LIMTRAKUL, J. Structures and mechanisms of the dehydration of benzaldoxime over Fe-ZSM-5 zeolites: A DFT study. *Structural Chemistry*, v. 24, n. 4, p. 1307–1318, 2013. ISSN 10400400.
- SKARLIS, S. A.; BERTHOUT, D.; NICOLLE, A.; DUJARDIN, C.; GRANGER, P. Multi-site modeling of NH₃ adsorption and desorption over Fe-ZSM5. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 15, p. 8437–8448, 2012. ISSN 19327447.
- SKLENAK, S.; ANDRIKOPOULOS, P. C.; BOEKFA, B.; JANSANG, B.; NOVÁKOVÁ, J.; BENCO, L.; BUCKO, T.; HAFNER, J.; DDEEK, J.; SOBALÍK, Z. N₂O decomposition over Fe-zeolites: Structure of the active sites and the origin of the distinct reactivity of Fe-ferrierite, Fe-ZSM-5, and Fe-beta. A combined periodic DFT and multispectral study. *Journal of Catalysis*, v. 272, n. 2, p. 262–274, 2010. ISSN 00219517.
- SKUTIL, K.; TANIEWSKI, M. Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling). *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 6, p. 511–521, 2006. ISSN 03783820.
- SOLYMOSI, F.; CSERÉNYI, J.; SZÖKE, a.; BÁNSÁGI, T.; OSZKÓ, a. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 165, p. 150–161, 1997. ISSN 0021-9517.

- SONG, Y.; ZHANG, Q.; XU, Y.; ZHANG, Y.; MATSUOKA, K.; ZHANG, Z. G. Coke accumulation and deactivation behavior of microzeolite-based Mo/HZSM-5 in the non-oxidative methane aromatization under cyclic CH₄-H₂ feed switch mode. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier B.V., v. 530, p. 12–20, 2017. ISSN 0926860X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.016>>.
- SONG, Z.; ZHANG, Q.; NING, P.; WANG, Y.; DUAN, Y. Catalytic hydrolysis of HCN on ZSM-5 modified by Fe or Nb for HCN removal: surface species and. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 111389–111397, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA23595F>>.
- SPIVEY, J. J.; HUTCHINGS, G. Catalytic aromatization of methane. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 3, p. 792–803, 2014. ISSN 14604744.
- SRIDHAR, A.; RAHMAN, M.; KHATIB, S. J. Enhancement of Molybdenum/ZSM-5 Catalysts in Methane Aromatization by the Addition of Iron Promoters and by Reduction/Carburization Pretreatment. *ChemCatChem*, v. 10, n. 12, p. 2571–2583, 2018. ISSN 18673899.
- SU, L.; LIU, L.; ZHUANG, J.; WANG, H.; LI, Y.; SHEN, W.; XIA, Y. X.; XIA, X. B. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo / HZSM-5 catalysts. v. 91, n. December, 2003.
- SULTANA, A.; SASAKI, M.; SUZUKI, K.; HAMADA, H. Tuning the NO_x conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH₃-SCR. *Catalysis Communications*, Elsevier B.V., v. 41, p. 21–25, 2013. ISSN 15667367. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.06.028>>.
- SUN, K.; FAN, F.; XIA, H.; FENG, Z.; LI, W.-x. X.; LI, C. Framework Fe ions in Fe-ZSM-5 zeolite studied by UV resonance raman spectroscopy and density functional theory calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 41, p. 16036–16041, 2008. ISSN 19327447.
- SUN, L. Z.; TAN, Y. S.; ZHANG, Q. D.; XIE, H. J.; HAN, Y. Z. Combined air partial oxidation and CO₂ reforming of coal bed methane to synthesis gas over coprecipitated Ni-Mg-ZrO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 36, n. 19, p. 12259–12267, 2011. ISSN 03603199.
- SUROWIEC, Z.; WIERTEL, M.; GAC, W.; BUDZYŃSKI, M. The influence of reduction process on the iron-molybdenum nanoparticles in modified MCM-41 silica. *Acta Physica Polonica A*, v. 125, n. 3, p. 846–849, 2014. ISSN 1898794X.
- SZÉCSÉNYI, Á.; LI, G.; GASCON, J.; PIDKO, E. A. Mechanistic Complexity of Methane Oxidation with H₂O₂ by Single-Site Fe/ZSM-5 Catalyst. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 9, p. 7961–7972, 2018. ISSN 21555435.
- TAN, P. Active phase, catalytic activity, and induction period of Fe/zeolite material in nonoxidative aromatization of methane. *Journal of Catalysis*, Elsevier Inc., v. 338,

- p. 21–29, 2016. ISSN 10902694. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.027>>.
- TAN, P. L.; AU, C. T.; LAI, S. Y. Effects of acidification and basification of impregnating solution on the performance of Mo/HZSM-5 in methane aromatization. *Applied Catalysis A: General*, v. 324, n. 1-2, p. 36–41, 2007. ISSN 0926860X.
- TEMPELMAN, C. H. L.; De Rodrigues, V. O.; Van Eck, E. R. H.; MAGUSIN, P. C. M. M.; HENSEN, E. J. M. Desilication and silylation of Mo/HZSM-5 for methane dehydroaromatization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 203, n. C, p. 259–273, 2015. ISSN 13871811.
- TEMPELMAN, C. H. L.; HENSEN, E. J. M. On the deactivation of Mo/HZSM-5 in the methane dehydroaromatization reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier B.V., v. 176-177, p. 731–739, 2015. ISSN 09263373. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.052>>.
- TEMPELMAN, C. H. L.; ZHU, X.; HENSEN, E. J. M. Activation of Mo/HZSM-5 for methane aromatization. *Chinese Journal of Catalysis*, Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, v. 36, n. 6, p. 829–837, 2015. ISSN 18722067. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872206714603016>[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60301-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60301-6)>.
- TESSONNIER, J.-p.; JACQUES, M.; PHAM-HUU, C. Methane dehydro-aromatization on Mo / ZSM-5 : About the hidden role of Brønsted acid sites. v. 336, p. 79–88, 2008.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015. ISSN 13653075.
- TSHABALALA, T. E. Non-Oxidative Conversion of Methane into Aromatic Hydrocarbons over Molybdenum Modified H-ZSM-5 Zeolite Catalysts. 2013.
- U.S. EIA. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources : An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States. *U.S. Energy Information Administration*, v. 2013, n. June, p. 76 pp., 2013. Disponível em: <<http://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/pdf/overview.pdf>>.
- Van der Borcht, K.; GALVITA, V. V.; MARIN, G. B. Ethanol to higher hydrocarbons over Ni, Ga, Fe-modified ZSM-5: Effect of metal content. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier B.V., v. 492, p. 117–126, feb 2015. ISSN 0926860X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.020><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X14007716>>.
- VELEBNÁ, K.; HORŇÁČEK, M.; JORÍK, V.; HUDEC, P.; ČAPLOVIČOVÁ, M.; ČAPLOVIČ, L. The influence of molybdenum loading on activity of ZSM-5 zeolite in dehydroaromatization of methane. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 212, p. 146–155, 2015. ISSN 13871811.

- VOLLMER, I.; LI, G.; YARULINA, I.; KOSINOV, N.; HENSEN, E. J.; HOUBEN, K.; MANCE, D.; BALDUS, M.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. F. F. Relevance of the Mo-precursor State in H-ZSM-5 for the Methane Dehydroaromatization. *Catalysis Science & Technology*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 3, p. 916–922, 2018. ISSN 20444761. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2018/CY/C7CY01789H>>.
- VOLLMER, I.; OULD-CHIKH, S.; AGUILAR-TAPIA, A.; LI, G.; PIDKO, E.; HAZEMANN, J. L.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Activity Descriptors Derived from Comparison of Mo and Fe as Active Metal for Methane Conversion to Aromatics. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 141, p. 18814–18824, 2019. ISSN 15205126.
- WANG, D.; LUNSFORD, J. H.; ROSYNEK, M. P. Catalytic conversion of methane to benzene over Mo/ZSM-5. *Topics in Catalysis*, v. 3, p. 289–297, 1996. ISSN 1022-5528.
- WANG, D.; PENG, Y.; YANG, Q.; XIONG, S.; LI, J.; CRITTENDEN, J. Performance of Modified La_xSr_{1-x}MnO₃ Perovskite Catalysts for NH₃ Oxidation: TPD, DFT, and Kinetic Studies. *Environmental Science and Technology*, v. 52, n. 13, p. 7443–7449, 2018. ISSN 15205851.
- WANG, G.; JIN, Y.; LIU, G.; LI, Y. Production of Hydrogen and Nanocarbon from Catalytic Decomposition of Methane over a Ni-Fe/Al₂O₃ Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 27, n. 8, p. 4448–4456, aug 2013. ISSN 0887-0624. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie970246l><http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef3019707>>.
- WANG, H.; FANG, Y.; LIU, Y.; BAI, X. Perovskite LaFeO₃supported bi-metal catalyst for syngas methanation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, CAS/DICP, v. 21, n. 6, p. 745–752, 2012. ISSN 10039953. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60427-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60427-1)>.
- WANG, J.; LI, G.; JU, X.; XIA, H.; FAN, F.; WANG, J.; FENG, Z.; LI, C. Identification of Fe₂(μ-O) and Fe₂(μ-O)₂ sites in Fe/ZSM-35 by in situ resonance Raman spectroscopy. *Journal of Catalysis*, Elsevier Inc., v. 301, p. 77–82, 2013. ISSN 00219517. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.01.023>>.
- WANG, J.; LI, G.; LI, Z.; TANG, C.; FENG, Z.; AN, H.; LIU, H.; LIU, T.; LI, C. A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Science Advances*, v. 3, n. 10, p. 1–11, 2017. ISSN 23752548.
- WANG, L.; TAO, L.; XIE, M.; XU, G.; HUANG, J.; XU, Y. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catalysis Letters*, v. 21, n. 1-2, p. 35–41, 1993. ISSN 1011372X.
- WANG, Y. H.; GAO, W. G.; WANG, H.; ZHENG, Y. E.; NA, W.; LI, K. Z. Structure-activity relationships of Cu-ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol: interaction effects and reaction mechanism. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 14, p. 8709–8717, 2017. ISSN 20462069.

- WECKHUYSSEN, B. M.; WANG, D.; ROSYNEK, M. P.; LUNSFORD, J. H. Conversion of Methane to Benzene over Transition Metal Ion ZSM-5 Zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 175, n. 2, p. 347–351, 1998. ISSN 00219517. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951798920115>>.
- WEISZ, P. B.; FRILETTE, V. J. Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts [2]. *Journal of Physical Chemistry*, v. 64, n. 3, p. 382, 1960. ISSN 00223654.
- WYRWALSKI, F.; LAMONIER, J. F.; SIFFERT, S.; ZHILINSKAYA, E. A.; GENGEMBRE, L.; ABOUKAÏS, A. Bulk and surface structures of iron doped zirconium oxide systems: Influence of preparation method. *Journal of Materials Science*, v. 40, n. 4, p. 933–942, 2005. ISSN 00222461.
- XIA, H.; SUN, K.; FAN, F.; SUN, K.; SU, W.; FENG, Z.; YING, P.; LI, C. Effect of extra-framework gallium on the structure of iron species in Fe/ZSM-5. *Journal of Catalysis*, Elsevier Inc., v. 259, n. 2, p. 269–275, 2008. ISSN 00219517. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.09.001>>.
- XING, B.; MA, J.; LI, R.; JIAO, H. Location, distribution and acidity of Al substitution in ZSM-5 with different Si/Al ratios—a periodic DFT computation. *Catalysis Science and Technology*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 23, p. 5694–5708, 2017. ISSN 20444761.
- XU, K.; SUN, B.; LIN, J.; WEN, W.; PEI, Y.; YAN, S.; QIAO, M.; ZHANG, X.; ZONG, B. ϵ -Iron carbide as a low-temperature Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Nature Communications*, v. 5, p. 1–8, 2014. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms6783>>.
- XU, Y.; LIU, W.; WONG, S.-t.; WANG, L.; GUO, X. Dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5 catalysts before and after NH₄OH extraction. *Catalysis Letters*, v. 40, n. 3-4, p. 207–214, 1996. ISSN 1011-372X. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00815284>>.
- XU, Y.; WANG, J.; SUZUKI, Y.; ZHANG, Z.-g. G. Effect of transition metal additives on the catalytic stability of Mo/HZSM-5 in the methane dehydroaromatization under periodic CH₄-H₂ switch operation at 1073 K. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier B.V., v. 409-410, p. 181–193, 2011. ISSN 0926860X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.003>>.
- YANG, G.; ZHOU, L.; HAN, X. Lewis and Brønsted acidic sites in M⁴⁺-doped zeolites (M = Ti, Zr, Ge, Sn, Pb) as well as interactions with probe molecules: A DFT study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier B.V., v. 363-364, p. 371–379, 2012. ISSN 13811169. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.013>>.
- YEH, C. H.; HO, J. J. Density Functional Theory Calculation on the Dissociation Mechanism of Nitric Oxide Catalyzed by Cu₄ Cluster in ZSM-5 (Cu₄-ZSM-5) and Bimetal Cu₃Fe in ZSM-5 (Cu₃Fe-ZSM-5). *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 63, n. 6, p. 499–505, 2016. ISSN 21926549.

- ZAKARIA, Z. Y.; LINNEKOSKI, J.; AMIN, N. A. S. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., v. 207-208, p. 803–813, 2012. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.072>>.
- ZHANG, C.-I.; LI, S.; YUAN, Y.; ZHANG, W.-x.; WU, T.-h.; LIN, L.-w. Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites. *Catalysis Letters*, v. 56, n. 3, p. 207–213, 1998.
- ZHANG, H. T. H. J.; MA, H. F.; ZHANG, H. T. H. J.; YING, W. Y.; FANG, D. Y. Effect of incorporation manner of Zr promoter on precipitated ironbased catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Coal Science and Engineering*, v. 18, n. 2, p. 182–187, 2012. ISSN 10069097.
- ZHANG, Y.; KIDDER, M.; RUTHER, R. E.; NANDA, J.; SHIOU, G.; WU, Z.; NARULA, C. K.; FOO, G. S.; WU, Z.; NARULA, C. K. Promotional Effects of In on Non-Oxidative Methane Transformation Over Mo-ZSM-5. *Catalysis Letters*, Springer US, v. 146, n. 10, p. 1903–1909, 2016. ISSN 1572879X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-016-1831-5>>.
- ZHANG, Y.; YU, J. Y.; YEH, Y. H.; GORTE, R. J.; RANGARAJAN, S.; MAVRIKAKIS, M. An Adsorption Study of CH₄ on ZSM-5, MOR, and ZSM-12 Zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 52, p. 28970–28978, 2015. ISSN 19327455.
- ZHIDOMIROV, G. M.; SHUBIN, A. A.; LARIN, A. V.; MALYKHIN, S. E.; RYBAKOV, A. A. Molecular Models of the Stabilization of Bivalent Metal Cations in Zeolite Catalysts. In: *Practical Aspects of Computational Chemistry I*. [S.l.: s.n.], 2012.
- ZHU, Y.; SUN, X.; LIU, W.; XUE, P.; TIAN, M.; WANG, X.; MA, X.; ZHANG, T. Microstructure and reactivity evolution of La–Fe–Al oxygen carrier for syngas production via chemical looping CH₄–CO₂reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 42, n. 52, p. 30509–30524, 2017. ISSN 03603199. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.037>>.

Apêndice A

Procedimentos dos cálculos DFT

A.1 Quantum ESPRESSO

O formato dos arquivos de entrada do Quantum ESPRESSO está disposta no Código A.2. A estrutura inicial da ZSM-5 foi retirada da *Structure Commission of the International Zeolite Association* (<http://www.iza-structure.org/databases/>). O software Quantum ESPRESSO foi utilizado para fazer uma relaxação total na estrutura (vc-relax), da qual foram obtidos os parâmetros de célula $a = 20.300$, $b = 19.829$ e $c = 13.349$ Å. As posições atômicas obtidas, que incluem os 119 átomos mais próximos do sítio γ que foram mantidos livres para alterar suas posições nos cálculos subsequentes e os 169 átomos da ZSM-5 que foram mantidos fixos (com 0 0 0 após a posição), estão dispostas no Código A.3. Os silícios nas coordenadas x, y, z de "18.7783 16.4423 10.7165" e "14.0577 13.3162 10.5451" foram substituídos por alumínio para criar a razão de Si/Al de 47. O teste de convergência de *cutoff* utilizou a estrutura com dois ferros (Fe(O)₂-Fe) depositados no sítio γ da ZSM-5 como referência. Foram feitos cálculos de consistência (*scf*) para diferentes valores de *cutoff* entre 55 e 140 e os resultados absolutos de energia da estrutura estão dispostos na Figura A.1. Foi adotado para todos os cálculos o *cutoff* de 130 Ry.

Os pseudopotenciais foram obtidos pelo repositório oficial do site do Quantum ESPRESSO (<https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>). Os dados utilizados no bloco 'ATOMIC_SPECIES' em termos de elemento, massa atômica e nome do pseudopotencial foram:

CÓDIGO A.1. Arquivos de pseudopotenciais utilizados

Si	28.086	Si.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
O	16.000	O.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
Al	26.980	Al.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
Fe	55.845	Fe.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.1.UPF
Cu	63.546	Cu.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.UPF
Zr	94.224	Zr.pbe-spn-kjpaw_psl.0.2.3.UPF
H	1.0079	H.pbe-kjpaw_psl.0.1.UPF
N	14.007	N.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
C	12.010	C.pbe-n-kjpaw_psl.0.1.UPF

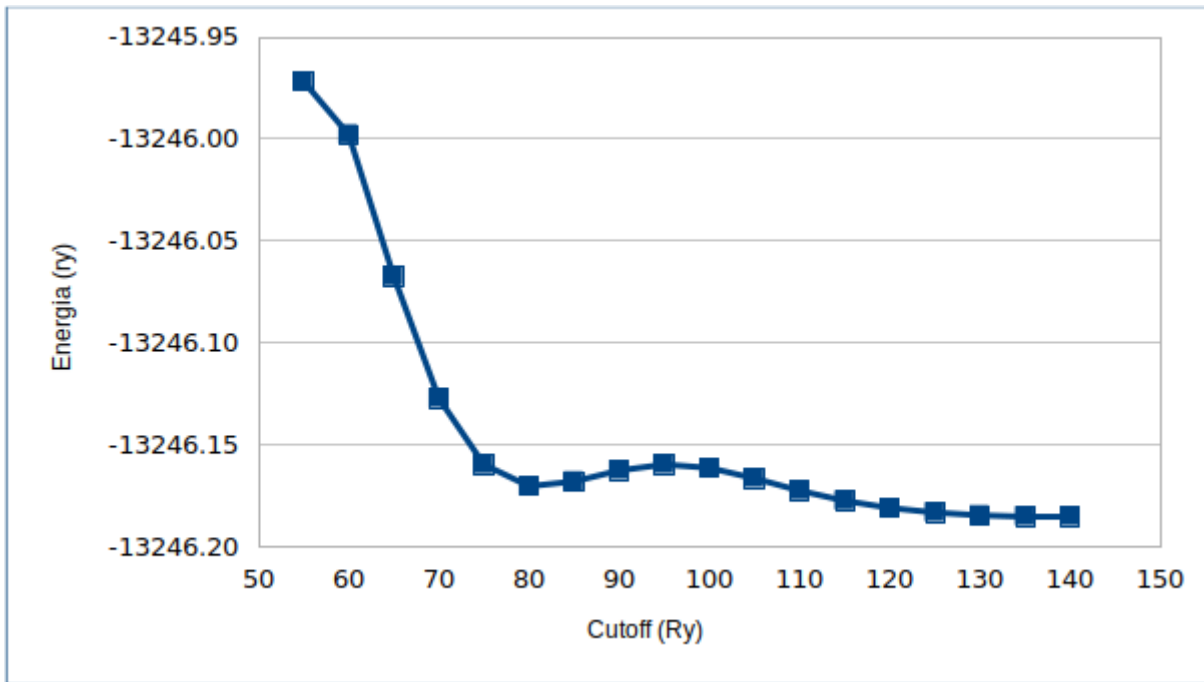


FIGURA A.1. Teste de convergência de cutoff usando a o estrutura de Fe-(O)₂-Fe depositado na ZSM-5 como referência.

Para os resultados de adsorção foram calculadas as energias das moléculas de interesse isoladas em uma caixa com polarização de spin não fixa (utilizando *starting_magnetization* ao invés *tot_magnetization* no bloco *system*) e os parâmetros célula de $a = 20.00$, $b = 20.00$ e $c = 20.00$ Å. Os valores de energia absolutos obtidos para as moléculas isoladas estão dispostos na Tabela A.1.

TABELA A.1. Valores de energia absolutos para as moléculas isoladas calculadas por DFT.

Molécula	Energia (Ry)
CO ₂	-101.7828
NH ₃	-31.7988
H ₂	-2.3334
CH ₄	-23.2067
N ₂	-56.4445
CH ₃	-21.8562
O ₂	-83.0482
H ₂ O	-44.0416

Os cálculos utilizados para obter o centro de bandas-d dos sistemas utilizaram o programa de pós processamento PROJFWC que está incluído no pacote do Quantum ESPRESSO e tem o seu arquivo de entrada descrito no Código A.4. O resultado desse processamento é a densidade de estados projetada (PDOS) para os spins up e down dos metais M1 e M2 do Fe-(O)₂-Fe, como demonstrado na Figura A.2. A partir das densidade de estado projetadas obtidas pelo pós processamento foram realizadas as

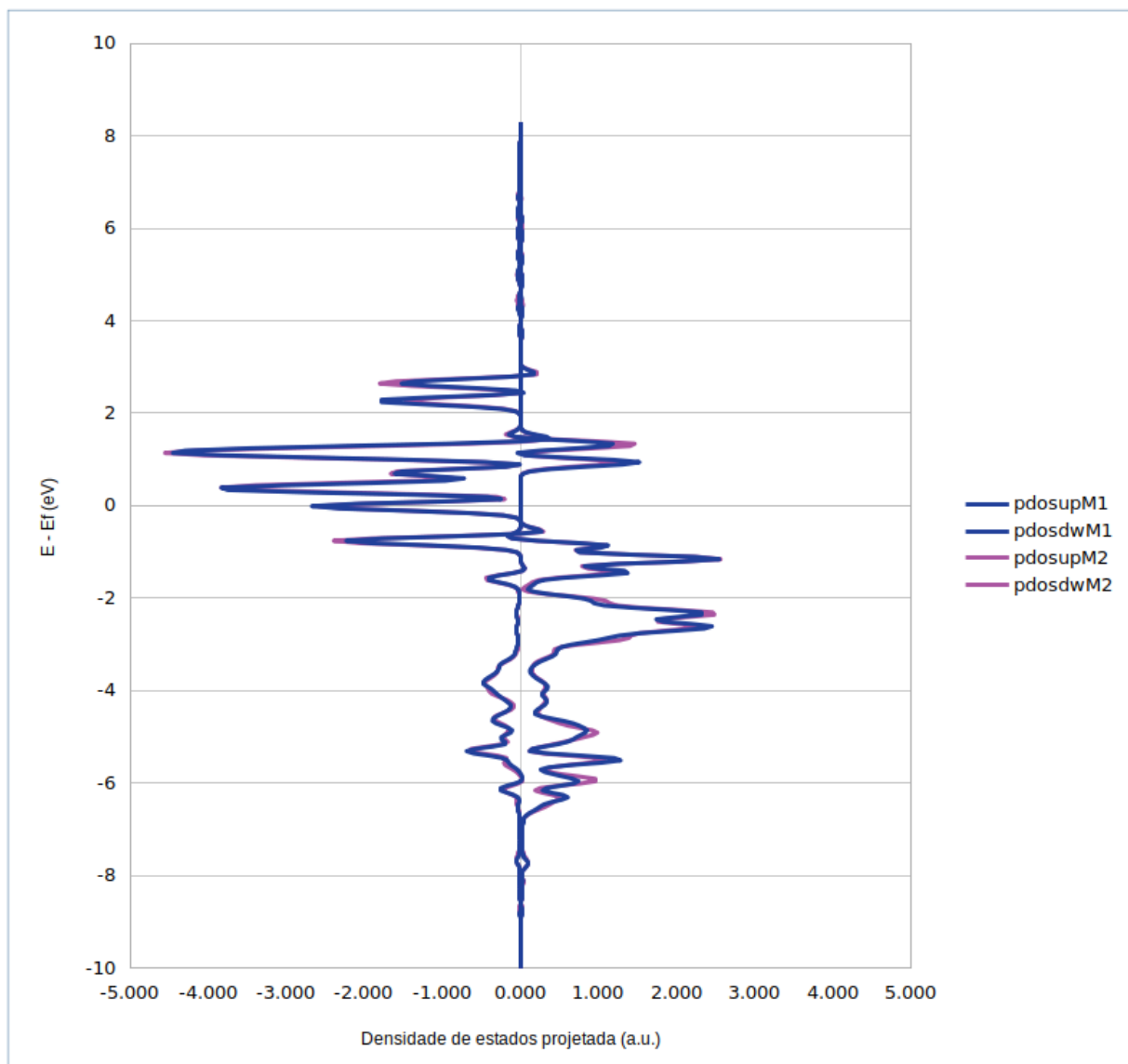


FIGURA A.2. Densidade de estados projetada para os spins up e down dos metais M1 e M2 da estrutura de Fe-(O)₂-Fe depositado na ZSM-5. Foi utilizada a magnetização de $S = 6/2$ e o valor de energia 0 eV corresponde ao nível de Fermi.

integrações desses resultados. As integrações foram realizadas utilizando o software *Scilab* com a função *inttrap* e os valores integrados estão dispostos na Tabela A.2, esses valores em conjunto com as Equações 3.11-3.13 foram utilizadas para se calcular o centro de bandas-d ϵ_d para cada sistema.

TABELA A.2. Resultados das integrações das curvas de densidade de estado projetadas para os sítios estudados.

	FeFe	CuFe	CuCu	ZrFe	ZrZr
$\int_{-\infty}^{\infty} D_{d(up)}(E_D - E_F)dE_D$	9.94	9.95	9.97	9.62	9.31
$\int_{-\infty}^{E_F} D_{d(up)}(E_D)dE_D$	8.85	9.01	9.32	6.08	2.42
$\int_{-\infty}^{\infty} E_D D_{d(up)}(E_D - E_F)dE_D$	-28.59	-27.08	-30.52	-13.35	1.21
$\int_{-\infty}^{\infty} D_{d(dw)}(E_D - E_F)dE_D$	9.90	9.94	9.97	9.58	9.30
$\int_{-\infty}^{E_F} D_{d(dw)}(E_D)dE_D$	3.36	6.51	9.31	2.56	2.42
$\int_{-\infty}^{\infty} E_D D_{d(dw)}(E_D - E_F)dE_D$	-3.09	-14.86	-30.47	4.02	1.17

CÓDIGO A.2. Estrutura dos arquivos de entrada do Quantum Espresso pw.x

```
&control -> Bloco onde são descritos os parâmetros que controlam a simulação.
calculation = 'relax' -> Relaxa as posições atômicas. Pode relaxar as posições e o
    tamanho da célula com 'vc-relax' ou realizar um cálculo de consistência com 'scf
    '.
title = zsm5 -> Título que identifica a simulação.
prefix = 'zsm5_al' -> Nome do arquivo utilizado
tstress = .true. -> Utilizado para calcular o stress.
tprnfor = .true. -> Utilizado para calcular as forças.
pseudo_dir = './' -> Diretório com os arquivos de pseudopotencial.
outdir = './' -> Diretório dos arquivos temporários.
/ -> Fim do bloco.
&system -> Bloco que especifica as propriedades do sistema.
ibrav = 0 -> Utilizado em sistemas cristalinos. O ibrav = 0 não atribui um sistema
    cristalino.
nat = 288 -> Número total de átomos.
ntyp = 6 -> Número de elementos presentes.
ecutwfc = 130.0 -> Energia de cut-off em Ry dos pseudopotenciais, maiores valores
    aumentam a precisão e o custo computacional.
occupations = 'smearing', -> Suavização recomendável para lidar com orbitais metá
    licos.
smearing = 'fd', -> Escolha do 'smearing', fermi-dirac.
degauss = 0.01 -> Valor do 'smearing'.
vdw_corr = 'dft-d', -> Grimme DFT D2 semi-empírico
nspin = 2, -> Valor de '2' permite polarização por spin.
tot_magnetization = 0, -> Valor de spin (tot_magnetization = 6 equivale a
    multiplicidade de spin = 6/2)
/
&electrons -> Bloco onde são descritos os parâmetros que controlam a solução das
    equações quânticas.
electron_maxstep = 150 -> Limita o número de passos dentro de uma consistência para
    150.
conv_thr = 1.0d-6 -> Critério de convergência para o cálculo dos elétrons.
```



```

mixing_beta = 0.1 -> Determina o quanto da solução nova será utilizado no próximo
    passo de iteração. Valores maiores aumentam a velocidade de convergência, porém
    podem fazer o sistema divergir.
/
&ions -> Bloco que o movimento dos íons durante a relaxação.
/
&cell -> Bloco que contém as informações da célula unitária
/
ATOMIC_SPECIES -> Nesse bloco são descritos o nome, a massa e o pseudopotencial
    utilizado para cada espécie.
ATOMIC_POSITIONS angstrom -> Incluí as coordenadas de cada átomo na estrutura
    cristalina inicial.
K_POINTS gamma -> Bloco onde são determinados o número de pontos k da zona de
    Brillouin do sistema, gamma utiliza apenas o ponto central.

```

CÓDIGO A.3. Posições atômicas da estrutura relaxada da ZSM-5

```

ATOMIC_POSITIONS angstrom
O      10.212500000   1.492700000   9.453500000   0   0   0
O      7.880300000   1.303800000  10.658400000   0   0   0
O      8.109700000   2.722500000   8.448500000   0   0   0
O      8.277800000   0.057600000   8.338100000   0   0   0
O      6.570600000   0.720400000  12.880700000   0   0   0
O      6.504500000  18.895000000  10.751700000   0   0   0
O      5.212700000   1.363100000  10.720200000   0   0   0
O      5.966800000   2.476900000   1.416700000   0   0   0
O      4.082400000   0.852800000   0.421800000   0   0   0
O      6.014500000  -0.094800000   1.981300000   0   0   0
O      2.272800000   2.556600000   1.353200000   0   0   0
O      4.464700000   2.752000000   8.634400000   0   0   0
O      7.732600000  16.541400000  10.577300000   0   0   0
O      6.404100000  17.204800000  12.767500000   0   0   0
O      6.041100000  14.869200000   0.596000000   0   0   0
Si     8.618100000   1.383700000   9.211800000   0   0   0
Si     6.541000000   0.611600000  11.264300000   0   0   0
Si     5.648400000   0.992700000   0.841600000   0   0   0
Si     2.495500000   1.094400000   0.675700000   0   0   0
Si     4.110100000   1.457700000   9.535500000   0   0   0
Si     8.591500000  16.431600000   9.200800000   0   0   0
Si     5.535500000  16.402700000   0.531000000   0   0   0
O     10.075700000  11.354700000   3.930500000   0   0   0
O      0.099400000   8.510900000  10.526400000   0   0   0
O      2.253000000  18.527300000   3.980200000   0   0   0
O      7.892900000   8.616500000  10.663700000   0   0   0
O      2.274600000  11.236900000   3.959600000   0   0   0
O     18.435500000   7.065100000  11.554700000   0   0   0
O      8.100700000   7.222900000   8.437400000   0   0   0
O      1.905700000  19.764100000   1.640500000   0   0   0
O     12.032700000   9.972000000   5.051200000   0   0   0
O      8.268400000   9.889700000   8.354300000   0   0   0
O      1.898400000   9.993000000   1.627600000   0   0   0
O      3.582400000  19.084700000   6.206200000   0   0   0

```

O	16.723100000	0.827800000	7.145500000	0	0	0
O	6.567800000	9.197000000	12.879600000	0	0	0
O	3.563900000	10.637900000	6.199500000	0	0	0
O	3.643300000	0.918100000	4.083400000	0	0	0
O	6.496000000	10.842700000	10.747400000	0	0	0
O	3.633300000	8.995300000	4.068700000	0	0	0
O	4.921400000	18.443100000	4.036700000	0	0	0
O	15.380900000	1.444500000	9.331000000	0	0	0
O	5.225800000	8.538000000	10.712100000	0	0	0
O	4.944100000	11.287400000	4.055500000	0	0	0
O	16.073400000	7.453300000	5.188100000	0	0	0
O	16.059500000	2.454400000	5.198100000	0	0	0
O	5.947200000	7.437600000	1.406000000	0	0	0
O	4.205000000	12.369100000	8.091700000	0	0	0
O	6.077400000	19.026500000	7.103300000	0	0	0
O	14.228600000	9.065400000	6.249300000	0	0	0
O	14.214600000	0.861700000	6.288400000	0	0	0
O	4.074300000	9.073800000	0.407600000	0	0	0
O	6.052300000	10.692900000	7.111900000	0	0	0
O	4.114500000	19.931800000	8.647200000	0	0	0
O	16.140900000	-0.149600000	4.756100000	0	0	0
O	6.005200000	10.003300000	1.984000000	0	0	0
O	4.084600000	9.788600000	8.645900000	0	0	0
O	7.852900000	17.276300000	8.017500000	0	0	0
O	12.427300000	7.350700000	5.296900000	0	0	0
O	12.429400000	2.551500000	5.278800000	0	0	0
O	2.283900000	7.369500000	1.376300000	0	0	0
O	8.470200000	18.820400000	5.961900000	0	0	0
O	11.793700000	1.082700000	7.372100000	0	0	0
O	1.680100000	8.834900000	12.626300000	0	0	0
O	8.430900000	10.909300000	5.955300000	0	0	0
O	7.500200000	18.212800000	3.561600000	0	0	0
O	12.791300000	1.676900000	9.754300000	0	0	0
O	2.665900000	8.200400000	10.227300000	0	0	0
O	7.514600000	11.534300000	3.536900000	0	0	0
O	8.517300000	0.778300000	3.981000000	0	0	0
O	8.571100000	9.156500000	3.957200000	0	0	0
O	5.763800000	17.071100000	1.978600000	0	0	0
O	14.486700000	2.888400000	11.335000000	0	0	0
O	4.469100000	7.145000000	8.637300000	0	0	0
O	5.753100000	12.664400000	1.975900000	0	0	0
O	0.070900000	2.844200000	2.851200000	0	0	0
O	10.228300000	7.100700000	3.785400000	0	0	0
O	10.228500000	2.797500000	3.777900000	0	0	0
O	0.072900000	7.098300000	2.861400000	0	0	0
O	2.422500000	3.274900000	3.910700000	0	0	0
O	12.575800000	6.605300000	2.741800000	0	0	0
O	12.575300000	3.308900000	2.730400000	0	0	0
O	2.416600000	6.634000000	3.926500000	0	0	0
O	1.479200000	4.964000000	2.085900000	0	0	0
O	11.592100000	4.951900000	4.573300000	0	0	0

O	3.765600000	2.615400000	6.089600000	0	0	0
O	13.938500000	7.355500000	0.585900000	0	0	0
O	13.925200000	2.579900000	0.563200000	0	0	0
O	6.390100000	12.541000000	12.757100000	0	0	0
O	3.764800000	7.304000000	6.091500000	0	0	0
O	5.070000000	3.134300000	3.842800000	0	0	0
O	15.229300000	6.692600000	2.777600000	0	0	0
O	15.226800000	3.179100000	2.778200000	0	0	0
O	5.018800000	13.030400000	10.546300000	0	0	0
O	5.065200000	6.783600000	3.840600000	0	0	0
O	4.152100000	4.955100000	7.241900000	0	0	0
O	14.330800000	4.976300000	12.901100000	0	0	0
O	6.212500000	3.360800000	6.721100000	0	0	0
O	16.381300000	6.640700000	13.192000000	0	0	0
O	16.358600000	3.276400000	13.183500000	0	0	0
O	6.208100000	6.558200000	6.711300000	0	0	0
O	8.307000000	4.969600000	7.074400000	0	0	0
O	18.431300000	4.937900000	13.119300000	0	0	0
O	8.591200000	2.643900000	5.843900000	0	0	0
O	18.715900000	7.349500000	0.819500000	0	0	0
O	18.676700000	2.528800000	0.841000000	0	0	0
O	11.801000000	17.208700000	7.548400000	0	0	0
O	8.576500000	7.299400000	5.834600000	0	0	0
O	7.663900000	3.195400000	3.378700000	0	0	0
O	17.814700000	6.727200000	3.275900000	0	0	0
O	17.811400000	3.191800000	3.293100000	0	0	0
O	7.658200000	6.755200000	3.366000000	0	0	0
O	6.096700000	4.962100000	2.216600000	0	0	0
O	16.263100000	4.951600000	4.470900000	0	0	0
Si	6.435000000	17.323300000	11.150500000	0	0	0
Si	1.525400000	18.455100000	2.525700000	0	0	0
Si	11.674800000	11.278000000	4.157700000	0	0	0
Si	18.807800000	8.462600000	10.809000000	0	0	0
Si	8.619200000	8.553700000	9.209100000	0	0	0
Si	1.517200000	11.296300000	2.520400000	0	0	0
Si	3.599200000	19.200000000	4.590100000	0	0	0
Si	16.702900000	0.695100000	8.760200000	0	0	0
Si	6.545800000	9.299300000	11.262500000	0	0	0
Si	3.603500000	10.541400000	4.582300000	0	0	0
Si	4.510700000	18.842800000	7.518700000	0	0	0
Si	15.794700000	8.916000000	5.826300000	0	0	0
Si	15.776200000	0.993800000	5.839000000	0	0	0
Si	5.639000000	8.925200000	0.835400000	0	0	0
Si	4.484900000	10.877500000	7.517700000	0	0	0
Si	7.659500000	18.751400000	7.361600000	0	0	0
Si	12.645000000	8.806800000	5.991300000	0	0	0
Si	12.635400000	1.104300000	5.990500000	0	0	0
Si	2.490800000	8.822200000	0.678400000	0	0	0
Si	7.631200000	10.997100000	7.357300000	0	0	0
Si	8.640000000	19.034000000	4.362700000	0	0	0
Si	11.628500000	0.872300000	8.971600000	0	0	0

Si	1.539700000	9.051800000	11.023700000	0	0	0
Si	8.649600000	10.727600000	4.360400000	0	0	0
Si	6.047900000	18.383000000	2.873500000	0	0	0
Si	14.233800000	1.543100000	10.470400000	0	0	0
Si	4.112200000	8.436300000	9.539500000	0	0	0
Si	6.052400000	11.356900000	2.873100000	0	0	0
Si	1.555000000	3.407200000	2.540900000	0	0	0
Si	11.700500000	6.505800000	4.109900000	0	0	0
Si	11.699100000	3.401700000	4.098400000	0	0	0
Si	1.552300000	6.516800000	2.553500000	0	0	0
Si	3.724100000	2.489200000	4.473100000	0	0	0
Si	13.886800000	7.397500000	2.206700000	0	0	0
Si	13.875900000	2.506000000	2.184500000	0	0	0
Si	6.395700000	12.413400000	11.139300000	0	0	0
Si	3.720100000	7.427200000	4.474200000	0	0	0
Si	4.657100000	3.420700000	7.180700000	0	0	0
Si	14.802600000	6.519400000	12.842200000	0	0	0
Si	14.786000000	3.430000000	12.825500000	0	0	0
Si	5.528600000	13.338400000	0.530200000	0	0	0
Si	4.655800000	6.489700000	7.177300000	0	0	0
Si	7.803200000	3.427200000	7.025300000	0	0	0
Si	17.982900000	6.492600000	13.001800000	0	0	0
Si	17.964000000	3.387500000	13.011200000	0	0	0
Si	7.798200000	6.509900000	7.018100000	0	0	0
Si	8.743200000	2.358100000	4.249100000	0	0	0
Si	18.892900000	7.580100000	2.419600000	0	0	0
Si	18.891400000	2.338000000	2.442500000	0	0	0
Si	8.749500000	7.573800000	4.240000000	0	0	0
Si	6.199900000	3.423100000	2.714300000	0	0	0
Si	16.350800000	6.476800000	3.930200000	0	0	0
Si	16.340300000	3.424000000	3.935100000	0	0	0
Si	3.926300000	13.319500000	9.378400000	0	0	0
Si	6.194700000	6.503100000	2.709400000	0	0	0
O	20.226958492	18.394596149	2.760269443			
Si	2.371871425	16.419789227	0.354991521			
O	13.830621888	8.962002745	2.650331038			
O	13.791054515	0.950984542	2.647351232			
O	1.698603470	1.043763715	12.620529460			
O	2.651362928	1.684862994	10.203036407			
O	10.044125087	17.070173719	9.513724219			
O	8.690251242	14.880184535	8.732963977			
O	5.111079736	16.645539779	10.521322485			
O	3.971598203	16.461346363	0.117073760			
O	1.844367039	14.878648379	0.345648104			
O	4.060029092	14.850969822	8.864858132			
Si	1.559371444	0.807070593	11.020524763			
Si	3.988712768	16.388355100	9.379670827			
O	10.067952630	18.459133149	3.869359391			
O	0.093514377	1.314632196	10.561036266			
O	10.215846331	8.435708956	9.436146221			
O	20.225817589	11.334146794	2.800043920			

O	12.390933892	11.167375782	2.699820462
O	18.031210490	8.529892812	9.383993276
O	12.437854813	18.513269316	2.729530642
O	18.056314662	1.326896568	9.388360875
O	2.003990383	17.093052079	1.783498684
O	12.198135031	12.640855780	4.864670485
O	12.044981064	17.079893044	4.916178274
O	18.392464420	2.682300643	11.612541614
O	1.968691970	12.665085035	1.776736615
O	18.357144591	9.663084214	11.792430079
O	12.062172183	19.749474495	5.048655818
O	18.389174426	-0.046659828	11.650395331
O	16.719640591	9.099459073	7.150399693
O	13.705665830	19.174412548	0.505661368
O	15.066536451	11.291518525	2.661213613
O	15.367141723	8.628490976	9.358281027
O	15.105702402	18.489187731	2.620856020
O	4.240467787	17.350341144	8.095617731
O	16.177888802	10.058873055	4.746319362
O	14.273052883	20.085738577	11.444810928
O	7.776080147	12.497860469	7.972592116
O	18.660608290	10.929794782	0.725855730
O	11.860046242	8.817435717	7.404657824
O	17.646537257	11.547563170	3.118503793
O	12.790232544	8.350684668	9.860914751
O	17.664855323	18.202889607	3.159137652
O	18.693377035	9.157683883	2.728985248
O	18.726607976	0.765996071	2.800577133
O	11.735004512	19.116096945	9.361555938
O	1.633627012	10.643088864	10.657453232
O	15.884933110	12.726051761	4.673450862
O	14.539221752	7.235881872	11.415642322
O	15.880105254	17.012610300	4.642058966
O	20.269668897	12.786603323	10.530441807
O	7.661075130	13.225893494	10.536229364
O	16.175905917	14.886473307	6.146014456
O	14.111314565	13.259227528	6.585024326
O	14.065643679	16.446273283	6.494764005
O	3.960736487	13.281398385	0.126178056
O	11.972990679	14.845090272	6.315655489
O	1.646153731	12.493652078	12.525342344
O	2.461097881	13.068762763	10.010989691
Si	11.657059117	18.458141302	4.156450829
Si	18.805550668	1.313082642	10.832372998
Si	13.756032070	10.504527506	2.127467949
Si	16.727931659	9.282365869	8.762642735
Si	13.758211314	19.237068184	2.121862940
Si	14.614069130	18.948557932	12.532817166
Si	17.823107923	10.885248451	12.694240717
Si	18.800272702	10.730028192	2.332762680
Si	11.634203294	9.078914726	8.989786966

Si	18.798678838	19.035436501	2.363285155
Si	16.197650892	11.389298874	3.822073852
Si	14.246613467	8.560272396	10.525206678
Si	16.193574769	18.363000778	3.815348690
Si	8.530359897	13.319307546	9.163512755
Si	15.678125279	13.345971906	6.153496829
Si	15.635461174	16.409490367	6.120944919
Si	12.510259859	13.309564781	6.311292410
Si	12.466041259	16.390244665	6.319053616
Si	2.362434773	13.338670543	0.359530370
Si	11.540190637	17.522271716	9.113859347
Si	1.437055678	12.230293270	10.936821709
O	1.780008797	19.077674021	10.644836241
O	1.648180028	17.250687220	12.524354635
O	2.547077260	16.626075570	10.062641813
Si	1.483844504	17.502095137	10.916021749
O	13.730253412	10.639739821	0.507879849
O	16.814671277	10.839617592	9.210498530
O	16.590180576	18.967246470	9.237942343
O	14.512284870	12.545662651	12.139125985
O	14.225968348	17.520932887	11.889809857
O	16.243069485	10.688789315	13.027471267
O	16.190865178	19.020117652	12.936014961
O	14.282388120	9.970704576	11.368753232
O	18.046180356	12.239975417	11.849418348
O	17.989986618	17.166341232	12.196616380
O	18.574455266	18.886150879	0.761307520
O	11.670595109	10.653683354	9.333800118
O	20.320724752	17.076988950	10.459856839
O	9.967630965	12.651788098	9.440749251
O	17.968233330	13.215430077	9.376414887
O	17.741502311	16.565192436	9.374089963
O	18.646499514	14.774278024	11.454405528
O	16.604155300	12.509985987	7.191993736
O	16.417972423	17.316067665	7.208410464
O	15.330340711	13.039083845	9.453414997
O	15.114762090	16.770395068	9.473890316
O	11.722308778	12.473395946	7.450146429
O	12.488456004	13.076812547	9.962497308
O	12.550023296	16.648300676	10.042271052
O	14.207081977	14.971255171	11.270937838
Si	14.701139301	10.948733105	12.594727439
Si	17.769249067	18.735237844	12.721187005
Si	18.744558507	13.236230639	10.797456670
Si	18.778388478	16.442308366	10.716566146
Si	16.652079692	12.413426850	8.818075181
Si	16.493084959	17.391943489	8.833101689
Si	11.482211769	12.237281684	9.049997443
Si	14.057750681	13.316216326	10.545110094
Si	14.042182864	16.511249472	10.652935892

CÓDIGO A.4. Estrutura dos arquivos de entrada do Quantum Espresso projfwc.x

```
&projwfc
outdir='./'
prefix='gFeFe_m6'
DeltaE=0.05
ngauss=-1, degauss=0.01
/
```

A.2 Jmol

O software Jmol foi utilizado para medir as distâncias atômicas entre os átomos e exportar as imagens utilizadas nos Capítulos 6 e 7. As informações das imagens foram fornecidas pelos arquivos de saída do Quantum ESPRESSO (.out). Um exemplo contendo todos os tipos de comandos utilizados para geração das imagens está disposto no Código A.5. Ajustes nesse script são necessários como o número de átomos nas estruturas ao longo do trabalho variam, como nos sítios com NH₃ adsorvido ou oxigênio removido.

CÓDIGO A.5. Comandos do console do Jmol para ilustração dos sítios M-(O)₂-M com 292 átomos.

```
load "" {2 2 2};
reset;
center {17.592 15.4446 13.2289};
zoom 424.12;
connect 2.4 5 delete;
background white;
unitcell off;
select atomno=258, atomno=264, atomno=267, atomno=270, atomno=271, atomno=274,
      atomno=277, atomno=279, atomno=280, atomno=281, atomno=282, atomno=283, atomno
      =1422, atomno >=284 and atomno <=292;
select not selected;
hide selected;
select atomno=221, atomno=256, atomno=257, atomno=259, atomno=260, atomno=261,
      atomno=262, atomno=263, atomno=266, atomno=268, atomno=269, atomno=272, atomno
      =273, atomno=275, atomno=276, atomno=278, atomno=280, atomno=281, atomno=282,
      atomno=284, atomno=285, atomno=286, atomno=288, atomno=557, atomno=547, atomno
      =783, atomno=1422, atomno=1419, atomno=1420, atomno=1421;
hide hidden and not selected;
spacefill 1;
connect 0 2.5 (selected) hbond;
select Si;
spacefill 20%;
select all;
hbond 15;
frame last;
write image 1200 1200 PNG 2 nome_arquivo.png
```

A.3 Carga de Bader

Para as análises das cargas foi utilizado o software do grupo de Henkelman (<http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>). Após baixar o software ele pode ser executado com o comando:

```
bader arquivo_com_cargas
```

Os arquivos de carga necessários são gerados pelo Quantum ESPRESSO pelo programa de pós processamento *pp.x* com arquivo de entrada descrito no Código A.6. É utilizado a valência total dos elétrons (*all-electron valence charge density*) obtido pelo *plot_num = 17*. O formato de saída *output_format = 6* faz com que o pós processamento gere um arquivo ".cube", apropriado para usar com o software de Bader.

CÓDIGO A.6. Estrutura dos arquivos de entrada do Quantum Espresso pp.x.

```
&inputpp
prefix = 'gFeFe_m6'
outdir = './',
filplot = 'tbader'
plot_num = 17
/
&plot
nfile=1
iflag=3
output_format=6
fileout='gFeFe_m6.cube'
/
```