

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OXIDAÇÃO PARCIAL DIRETA DE METANO A METANOL COM O USO
DE COMPLEXOS PIPERAZÍNICOS DE FERRO(III)**

Msc. Márcio Eduardo Berezuk

Maringá – PR – Brasil
Fevereiro de 2010

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OXIDAÇÃO PARCIAL DIRETA DE METANO A METANOL COM O USO
DE COMPLEXOS PIPERAZÍNICOS DE FERRO(III)**

Márcio Eduardo Berezuk
Msc. Engenharia Química, UEM, 2006

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Co-orientador: Prof. Dr. Cláudio Dariva

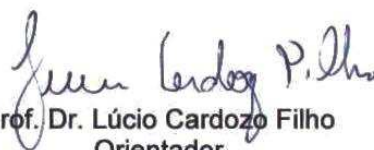
Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil
Fevereiro de 2010

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Márcio Eduardo Berezuk perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 25 de fevereiro de 2010.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Orientador



Prof. Dr. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Membro



Dr. Christian Gonçalves Alonso
Membro



Profª Drª Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Membro



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela maior demonstração de amor que poderia me dar: o dom da vida.

Aos meus pais e irmãos, pelo amor, pela força, compreensão, educação, formação pessoal e carinho vividos durante todos os anos de minha vida.

Ao amigo e professor Dr. Lúcio Cardozo Filho, pela orientação, confiança, oportunidade, conhecimento e amizade prestados durante vários anos de minha vida.

Ao amigo e professor Dr. Octávio Augusto Ceva Antunes “*in memoriam*”. Mesmo não estando mais entre nós, devo agradecer pela orientação, pela paciência, pela oportunidade e apoio prestado durante todo este período de amadurecimento profissional.

Ao amigo e professor Dr. Cláudio Dariva, pela amizade, orientação e contribuição para o desenvolvimento da Tese.

Ao amigo e professor Dr. Pedro Augusto Arroyo, pela amizade, apoio e conselhos que ajudaram na consecução deste trabalho.

À amiga e professora Dr^a. Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante, pela amizade e confiança prestada durante vários momentos de minha vida.

À amiga e professora Dr^a. Nakédia Maysa Freitas Carvalho, pela amizade, paciência e instrução durante todo o período laboratorial, caracterização dos catalisadores e escrita da tese.

Ao amigo e professor Dr. Adolfo Horn Jr., pela orientação e observação dos artigos submetidos e melhor entendimento perante as análises de caracterização dos catalisadores.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade dada em me formar e me especializar profissionalmente como engenheiro, mestre e doutor em engenharia química.

Aos demais professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, pelos ensinamentos ministrados em engenharia química para a minha vida pessoal e profissional.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelo uso dos laboratórios e pelas análises laboratoriais. Agradeço aos técnicos de laboratório deste instituto, pelos serviços prestados.

Ao ITP-UNIT, Laboratório de Catálise, Prof. Renan, Prof^a Silvia, Prof. André, funcionários e companheiros de trabalho, pela ajuda e compreensão pelo desenvolvimento da parte experimental da Tese.

Ao Núcleo de Catálise da COPPE, pelos serviços prestados referente às análises laboratoriais indispensáveis para o desenvolvimento do trabalho.

A Capes e ao CNPq, pelo provimento de bolsa de doutorado, pela aceitação deste projeto, pelo provimento de recursos financeiros que permitiram o sucesso deste trabalho.

A todos os meus amigos da linha de pesquisa do professor Lúcio Cardozo: Rogério, Grings, Daniel, Guilherme, Fernando, Camila, Helen, Celso, Willyan, Prof. Wladimir, Christian, Prof^a. Carla Rossi, enfim, agradeço a todos que pela união, amizade e companheirismo durante todo o período do doutorado me ajudaram a concluir esta etapa de minha vida.

Agradeço também a Sebastião Guerra, Fernando, Donizete, Lauro e Valmir, pela construção e montagem de diversos equipamentos laboratoriais, amizade e apoio para a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos pessoais; pela amizade e companheirismo. Todos vocês fazem parte de minha vida e do sucesso desta etapa profissional e pessoal.

Muito obrigado.

OXIDAÇÃO PARCIAL DIRETA DE METANO A METANOL COM O USO DE COMPLEXOS PIPERAZÍNICOS DE FERRO(III)

AUTOR: MÁRCIO EDUARDO BEREZUK

ORIENTADOR: LÚCIO CARDOZO FILHO

CO-ORIENTADOR: CLÁUDIO DARIVA

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 25 de fevereiro de 2010, 145 p.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados seis complexos mononucleados de Fe(III) derivados da piperazina tanto na sua forma livre quanto na forma encapsulada em zeólita Y pela metodologia do ligante flexível chamada de “*ship in a bottle*”. Também se testou a reprodutibilidade da metodologia sintetizando os complexos em triplicatas e também fazendo uma mistura mecânica entre zeólita FeY com ligantes. Diversas análises físico-químicas foram realizadas para determinar a estrutura química dos complexos formados e verificar o ambiente do átomo de ferro (IR-FT, RMN ^1H e ^{13}C , DRX, FRX, TGA/DTA, análise elementar de CHN, AAS, análise textural BET e isotermas de adsorção/dessorção, DRS-UV, espectrometria Mössbauer).

Testes experimentais da reação de oxidação parcial direta de metano a metanol foram realizados em várias condições de temperatura (100-450 °C) e pressão (1-40-70 bar), analisando duas composições diferentes de mistura reacional (9% metano; 1% oxigênio; 90% Hélio e 2,5% metano; 7,5% oxigênio; 90% Hélio), obtendo-se metanol como produto primário da reação, além dos produtos finais de oxidação de metano.

Em reações contendo uma mistura reacional rica em metano, sob as condições investigadas, apenas a zeólita FeY apresentou desempenho favorável à produção de metanol,

mas outros produtos oxigenados foram formados com boa seletividade, além dos produtos finais de oxidação.

No entanto, em reações contendo uma mistura reacional rica em oxigênio, sob as condições investigadas, houve favorecimento à formação de metanol tanto a baixa quanto a alta pressão. O aumento da pressão do sistema favoreceu o aumento da conversão como também o aumento da seletividade à formação do metanol, além de diminuir a barreira energética necessária para conversão do metano. Foi possível obter metanol a partir de 150 °C de temperatura a 40 bar de pressão do sistema com uso de catalisadores livres.

Simulações computacionais pelo método da minimização da energia livre de Gibbs indicaram as condições favoráveis para a formação de metanol, levando em consideração as duas misturas reacionais utilizadas nos testes, além das condições de temperatura e pressão. As simulações mostram que existe espaço para a melhoria dos valores de conversão e seletividade observados pelos testes experimentais, porém para atingir este objetivo, as reações devem ser conduzidas em rotas reacionais que estejam longe do equilíbrio termodinâmico da reação e, conseqüentemente, energeticamente deslocadas do mínimo de Gibbs.

DIRECT PARTIAL METHANE OXIDATION TO METHANOL WITH USE OF PYPERAZINIC IRON(III) COMPLEXES

AUTHOR: MÁRCIO EDUARDO BEREZUK

SUPERVISOR: LÚCIO CARDOZO FILHO

CO-SUPERVISOR: CLÁUDIO DARIVA

Doctor Thesis; Chemical Engineering Post-Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented in February 25th 2010. 145 p.

ABSTRACT

In this work it was synthesized six mononucleous Fe(III) piperazine-derived complexes, both in its free form and as encapsulated form in zeolite Y made by flexible ligand methodology called “ship in a bottle”. Also were tested the reproducibility of the methodology synthesizing complexes in triplicate and making a mechanical mixture of the zeolite FeY with ligands. Many physical-chemistry techniques were performed to determine the chemical structure of the complexes formed and to verify the iron atom environment (IR-FT, RMN ¹H e ¹³C, DRX, FRX, TGA/DTA, CHN elementary analysis, AAS, BET textural analysis e adsorption/desorption isotherms, DRS-UV, Mössbauer spectrometry).

Experimental testes of the reaction of direct partial oxidation of methane to methanol were performed under various conditions of temperature (100-450 °C) and pressure (1-40-70 bar), by analyzing two different compositions of the reaction mixture (9% methane; 1% oxygen; 90% Helium e 2,5% methane; 7,5% oxygen; 90% Helium), obtaining methanol as primary reaction product and the final products of methane oxidation.

Reactions containing a mixture rich in methane, under the conditions investigated, only the FeY zeolite presented favorable performance to product methanol, but other oxygenates were formed with great selectivity beyond the final oxidation products.

However, reactions containing a reaction mixture rich in oxygen, under the conditions investigated, were favored the methanol formation as low as the high reaction pressure. The increase pressure in the system favored the conversion increase, as well as the increase selectivity in the methanol formation, and also decreases the energy barrier required for methane conversion. Methanol was obtained from 150 °C temperature at 40 bar pressure system with the use of free catalysts.

Computer simulations by the method of the minimization of Gibbs free energy indicated favorable conditions for the methanol formation, taking into account the two reaction mixtures used in the tests, in addition to temperature and pressure. The simulations show that there is room for improving conversion rates and selectivity observed by experimental tests, but to reach this objective, the reactions should be conducted in reaction routes that are far from the thermodynamic equilibrium reaction and, consequently, energy displaced for the Gibbs minimum energy.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	GÁS NATURAL.....	4
2.1.1.	Ocorrência e Produção.....	5
2.1.2	Propriedades Físicas, Estruturais e sua Influência na Reatividade.....	6
2.1.3	Hidrato de Metano.....	7
2.1.4	O Metanol.....	8
2.1.5	O Formaldeído.....	10
2.1.6	As Tecnologias e os Processos com o Gás Metano.....	11
2.1.7	As Reformas: a Vapor e Seca.....	12
2.1.8	As Células de Combustível.....	14
2.1.9	A Oxidação Parcial de Metano a Metanol.....	17
2.1.9.1	<i>Reações sem o uso de catalisadores.....</i>	18
2.1.9.2	<i>Reações com o uso de catalisadores.....</i>	20
2.1.9.3	<i>Estudos teórico-computacionais e o uso de fluidos supercríticos.....</i>	22
2.2	CATALISADORES BIOMIMÉTICOS	24
2.3	A ENZIMA METANO MONOOXIGENASE	27
2.4	ENCAPSULAMENTO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS EM ZEOLITAS	30
2.5	ANÁLISE TERMODINÂMICA	32
2.6	O ESTADO DA ARTE.....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1	SÍNTESE DOS LIGANTES	36
3.1.1	Síntese do Ligante 1,4-bis(metilpropanoato)piperazina (BMPZ)	36
3.1.2	Síntese do Ligante 1,4-bis(propanoamida)piperazina (BPAPZ)	38
3.1.3	Síntese do Ligante 1,4-bis(propanoato)piperazina (BPPZ)	39
3.2	SÍNTESE DOS COMPLEXOS LIVRES	39
3.3	SÍNTESE DOS COMPLEXOS ENCAPSULADOS	41
3.4	SÍNTESE DOS COMPLEXOS ENCAPSULADOS PARA VERIFICAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO.....	42
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E COMPLEXOS SINTETIZADOS	43
3.5.1	Espectroscopia no Infravermelho	43
3.5.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	44
3.5.3	Difração de Raios X em Pó	44
3.5.4	Fluorescência de Raios X	45
3.5.5	Análises Termogravimétricas e Termodiferenciais	45
3.5.6	Análise Elementar de CHN	45
3.5.7	Espectrometria de Absorção Atômica	46
3.5.8	Isotermas de adsorção/dessorção e análise textural BET.....	46

3.5.9	Espectroscopia de Reflectância Difusa em Ultravioleta Visível (DRS-UV).....	46
3.5.10	Espectroscopia Mossbauer.....	47
3.5.11	Cromatografia Gasosa (CG)	47
3.5.11.1	<i>CG Varian.....</i>	47
3.5.11.2	<i>CG-MS Agilent.....</i>	48
3.6	CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA OS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DO METANO.....	50
3.6.1	Ensaio com composição rica em metano.....	50
3.6.2	Ensaio com composição rica em oxigênio.....	51
3.7	CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA OS ENSAIOS DE SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA.....	53
3.8	JUSTIFICATIVAS DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS EMPREGADAS.....	53
4	RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	55
4.1.1	Espectroscopia no Infravermelho	55
4.1.1.1	<i>Ligante 1,4-bis(metilpropanoato)piperazina (BMPZ)</i>	56
4.1.1.2	<i>Ligante 1,4-bis(propanoamida)piperazina (BPAPZ)</i>	58
4.1.1.3	<i>Ligante 1,4-bis(propanoato)piperazina (BPPZ)</i>	58
4.1.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H	59
4.1.2.1	<i>Ligante 1,4-bis(metilpropanoato)piperazina (BMPZ)</i>	59
4.1.2.2	<i>Ligante 1,4-bis(propanoamida)piperazina (BPAPZ)</i>	60
4.1.2.3	<i>Ligante 1,4-bis(propanoato)piperazina (BPPZ)</i>	61
4.1.3	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C	63
4.1.3.1	<i>Ligante 1,4-bis(metilpropanoato)piperazina (BMPZ)</i>	63
4.1.3.2	<i>Ligante 1,4-bis(propanoamida)piperazina (BPAPZ)</i>	64
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS LIVRES	65
4.2.1	Espectroscopia no Infravermelho	65
4.2.2	Cristalografia	73
4.2.3	Análise Elementar de CHN	76
4.2.4	Espectrofotometria de Absorção Atômica	77
4.2.5	Análises Termogravimétrica e Termodiferencial.....	78
4.2.6	Espectroscopia de Reflectância Difusa em Ultravioleta Visível (DRS-UV).....	80
4.2.7	Espectroscopia Mossbauer.....	82
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ENCAPSULADOS E ENCAPSULADOS SINTETIZADOS PARA REPRODUCIBILIDADE DO MÉTODO	84
4.3.1	Espectroscopia no Infravermelho	85
4.3.2	Difração de Raios X.....	90
4.3.3	Fluorescência de Raios X	92
4.3.4	Análises Termogravimétrica e Termodiferencial.....	93

4.3.5	Isotermas de adsorção/dessorção e análise textural BET.....	96
4.3.6	Espectroscopia de Reflectância Difusa em Ultravioleta Visível (DRS-UV).....	99
4.3.7	Espectroscopia Mossbauer.....	101
5	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DO METANO.....	104
5.1	ENSAIOS PRELIMINARES COM MISTURA RICA EM METANO.....	104
5.1.1	Resultados Experimentais.....	104
5.1.2	Análise termodinâmica.....	107
5.2	ENSAIOS PRELIMINARES COM MISTURA RICA EM OXIGÊNIO.....	111
5.2.1	Resultados Experimentais.....	112
5.2.1.1	<i>Com zeólitas e complexos encapsulados.....</i>	<i>112</i>
5.2.1.2	<i>Com complexos livres.....</i>	<i>120</i>
5.2.2	Análise termodinâmica.....	125
6	CONCLUSÕES	130
6.1	SUGESTÕES.....	131
6.2	ATIVIDADES CIENTÍFICAS.....	132
6.2.1	Publicações em revistas.....	132
6.2.2	Publicações e participações em congressos.....	132
	REFERÊNCIAS	134
	ANEXOS.....	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Localização na crosta terrestre das jazidas de hidratos de metano.....	8
Figura 2	Funcionamento de uma célula a combustível.....	15
Figura 3	Reações catalisadas por oxigenases e oxidases	25
Figura 4	Representação gráfica do sítio ativo da enzima citocromo P-450	26
Figura 5	Via metabólica das bactérias metanotróficas	28
Figura 6	Representação gráfica do sítio ativo da enzima Metano Monooxigenase	29
Figura 7	Estrutura do sítio ativo da enzima MMOH na forma oxidada e reduzida	29
Figura 8	Ciclo catalítico simplificado da MMOH	30
Figura 9	Estrutura da zeolita Y com complexo encapsulado na sua supercavidade	31
Figura 10	Rota de síntese do ligante BMPZ	37
Figura 11	Rota de síntese do ligante BPAPZ	38
Figura 12	Rota de síntese do ligante BPPZ	39
Figura 13	Esquema reacional de formação dos complexos de ferro	40
Figura 14	Módulo reacional e reator em U	48
Figura 15	Módulo reacional, reator tubular a altas pressões e cromatógrafo CG-MS	49
Figura 16	Fluxograma dos testes a altas pressões	51
Figura 17	Módulo completo do sistema de reação a alta pressão	52
Figura 18	Espectro no infravermelho do ligante BMPZ	56
Figura 19	Espectro no infravermelho do ligante BPAPZ	57
Figura 20	Espectro no infravermelho do ligante BPPZ	58
Figura 21	Espectro de RMN- ¹ H do ligante BMPZ em D ₂ O	60
Figura 22	Espectro de RMN- ¹ H do ligante BPAPZ em D ₂ O	61
Figura 23	Espectro de RMN- ¹ H do ligante BPPZ em D ₂ O	62
Figura 24	Espectro de RMN- ¹³ C do ligante BMPZ em D ₂ O	63
Figura 25	Espectro de RMN- ¹³ C do ligante BPAPZ em D ₂ O	64
Figura 26	Espectro no infravermelho do complexo [Fe(BMPZ) ₂ Cl ₂](Cl)	66
Figura 27	Espectro no infravermelho do complexo (NH ₄)[Fe(BPPZ)Cl ₂].....	67
Figura 28	Espectro no infravermelho do complexo [Fe(BPAPZ)Cl ₂](ClO ₄)	69
Figura 29	Espectro no infravermelho do complexo (NH ₄)[Fe(PZ)Cl ₄]	70
Figura 30	Espectro no infravermelho do reagente piperazina	70
Figura 31	Espectro no infravermelho do complexo [Fe(PZ) ₂ Cl ₂](ClO ₄)	71
Figura 32	Espectro no infravermelho do complexo [Fe(PZ) ₃](Cl ₃)	72
Figura 33	Estruturas cristalográficas do cloridrato do ligante BMPZ, propostas a partir dos dados de difração de raios X obtidos para os monocristais.....	75

Figura 34	Estruturas cristalográficas do perclorato do ligante BPAPZ, propostas a partir dos dados de difração de raios X obtidos para os monocristais.....	75
Figura 35	Prováveis estruturas para o complexo livres	78
Figura 36	Termogramas de TGA/DTA para os complexos livres 1-6.....	79
Figura 37	Espectros de DRS-UV os complexos livres.....	81
Figura 38	Espectros de Mossbauer para o complexo livre 2.....	83
Figura 39	Espectros no infravermelho das zeólitas NaY e FeY	85
Figura 40	Espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(BMPZ)Y.....	86
Figura 41	Espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(BPPZ)Y	87
Figura 42	Espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(BPAPZ)Y	88
Figura 43	Espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(PZ)Y	89
Figura 44	Espectros no infravermelho dos complexos encapsulados Fe(PZ) ₂ Y e Fe(PZ) ₃ Y	90
Figura 45	Análises de DRX das zeólitas de partida e dos complexos encapsulados	91
Figura 46	Curvas de DRX dos complexos encapsulados Encap 1 e Encap 4 (triplicatas) e as respectivas misturas mecânicas.....	92
Figura 47	Termogramas de TGA/DTA para as zeólitas NaY, FeY, e os complexos encapsulados 1-6	94
Figura 48	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ em 77 K para as zeólitas NaY, FeY e os complexos encapsulados	96
Figura 49	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ em 77 K para os complexos encapsulados Encap 1 e Encap 4, e suas respectivas misturas mecânicas	97
Figura 50	Espectros de DRS-UV para os complexos encapsulados e zeólitas NaY e FeY.....	100
Figura 51	Espectros de DRS-UV para as misturas ligante-zeólita	101
Figura 52	Espectros de Mossbauer para o complexo encapsulado Encap 2.....	103
Figura 53	Simulações de conversão de metano com dados experimentais: Conversão (%) em função da temperatura (°C)	107
Figura 54	Simulações de seletividade (%) aos produtos carbônicos em função da temperatura (°C)	108
Figura 55	Simulações da reação em função da temperatura (°C) para diferentes concentrações de alimentação	109
Figura 56	Simulações de conversão de metano e seletividade como função do número de moles de hidrogênio	110
Figura 57	Energia livre de Gibbs (cal/mol) como função do número de moles de metanol	111
Figura 58	Conversão de metano (%) e frações molares (%) dos produtos reacionais em função da temperatura de reação (°C) para os complexos encapsulados 1-6 e zeólitas NaY e FeY para pressão 1 bar..	114

Figura 59	Dados sobre conversão e frações molares em função da temperatura e da pressão de reação para a zeólita FeY	116
Figura 60	Dados sobre conversão, frações molares e seletividade em função da temperatura e da pressão para o complexo encapsulado Encap 3	118
Figura 61	Dados sobre conversão, frações molares e seletividade em função da temperatura e da pressão para o complexo encapsulado Encap 5	119
Figura 62	Conversão de metano (%) e frações molares (%) dos produtos reacionais em função da temperatura de reação (°C) para os complexos livres 1-6 e pressão 1 bar	121
Figura 63	Dados sobre conversão, frações molares e seletividade em função da temperatura e da pressão para o complexo Cat 1	124
Figura 64	Dados sobre conversão, frações molares e seletividade em função da temperatura e da pressão para o complexo Cat 2	125
Figura 65	Simulações de conversão de metano com dados experimentais: Conversão (%) em função da temperatura (°C)	126
Figura 66	Simulações com as frações molares de saída de reação (%) em função da temperatura (°C)	127
Figura 67	Simulações de conversão de metano e seletividade como função do número de moles de hidrogênio	128
Figura 68	Energia livre de Gibbs (cal/mol) como função do número de moles de metanol	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Composição típica de Gás Natural (% vol).....	6
Tabela 2	Produção de Gás Natural em 2008.....	6
Tabela 3	Propriedades físicas do metano.....	7
Tabela 4	Produção do metanol e o seu uso mundial e nos estados Unidos (em %)......	9
Tabela 5	Produção do formaldeído e o seu uso mundial e nos estados Unidos (em %)......	11
Tabela 6	Tipos de célula de combustível, vantagem, desvantagens e aplicações..	16
Tabela 7	Principais autores e as características de reação sem o uso de catalisadores.....	34
Tabela 8	Principais autores e as características de reação com o uso de catalisadores.....	35
Tabela 9	Classificação dos complexos livres de ferro sintetizados	40
Tabela 10	Quantidade utilizada para a síntese dos complexos livres de ferro	41
Tabela 11	Quantidades obtidas dos complexos encapsulados.....	42
Tabela 12	Nomenclatura dos complexos encapsulados aplicados aos testes de reprodutibilidade do método “ship in a bottle”.....	43
Tabela 13	Principais bandas do espectro no infravermelho do ligante BMPZ	56
Tabela 14	Principais bandas do espectro no infravermelho do ligante BPAPZ	57
Tabela 15	Principais bandas do espectro no infravermelho do ligante BPPZ	59
Tabela 16	Atribuições das bandas observadas no espectro de RMN- ¹ H do ligante BMPZ	60
Tabela 17	Atribuição das bandas observadas no espectro de RMN- ¹ H do ligante BPAPZ	61
Tabela 18	Atribuição das bandas observadas no espectro de RMN- ¹ H do ligante BPPZ	62
Tabela 19	Atribuição das bandas observadas no espectro de RMN- ¹³ C do ligante BMPZ	64
Tabela 20	Atribuição das bandas observadas no espectro de RMN- ¹³ C do ligante BPAPZ	65
Tabela 21	Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo [Fe(BMPZ) ₂ Cl ₂](Cl)	66
Tabela 22	Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo (NH ₄)[Fe(BPPZ)Cl ₂]	68
Tabela 23	Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo [Fe(BPAPZ)Cl ₂](ClO ₄)	69
Tabela 24	Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo (NH ₄)[Fe(PZ)Cl ₄]	71
Tabela 25	Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo [Fe(PZ) ₂ Cl ₂](ClO ₄)	72
Tabela 26	Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo	

	[Fe(PZ) ₃](Cl ₃)	72
Tabela 27	Parâmetros cristalográficos dos cristais obtidos a partir da análise de DRX	73
Tabela 28	Principais comprimentos de ligação (Å) dos monocristais obtidos por tratamento dos dados por DRX para análise	74
Tabela 29	Principais ângulos de ligação para os cristais obtidos por tratamento dos dados por DRX para análise	74
Tabela 30	Resultados da análise elementar de CHN	76
Tabela 31	Resultados do teor mássico de Ferro obtido por espectrometria de absorção atômica	77
Tabela 32	Análises de TGA/DTA dos complexos livres e características dos termogramas em geral	80
Tabela 33	Principais parâmetros da análise de Mössbauer.....	82
Tabela 34	Principais resultados da espectroscopia Mössbauer para os complexos livres.....	83
Tabela 35	Principais bandas do espectro de infravermelho do complexo encapsulado Fe(BMPZ)Y	86
Tabela 36	Principais bandas do espectro de infravermelho do complexo encapsulado Fe(BPAPZ)Y	88
Tabela 37	Principais bandas do espectro de infravermelho do complexo encapsulado Fe(PZ)Y	89
Tabela 38	Composição das zeólitas de partida e dos sistemas contendo os complexos encapsulados obtidos por fluorescência de raios X	93
Tabela 39	Análises de TGA/DTA das zeólitas de partida e dos complexos encapsulados e suas características	95
Tabela 40	Análises de área de superfície e volume dos poros (análise BET) para os complexos encapsulados e encapsulados para análise de reproducibilidade	98
Tabela 41	Principais resultados da espectroscopia Mossbauer para os complexos encapsulados e FeY.....	102
Tabela 42	Principais resultados da espectroscopia Mossbauer para os complexos encapsulados para os testes de reproducibilidade e misturas ligante-zeólita e zeólita FeY	103
Tabela 43	Conversão (%) de metano com a mistura rica em metano (9% molar de metano e 1% de oxigênio)	105
Tabela 44	Seletividade (%) dos produtos reacionais com a mistura rica em metano (9% molar de metano e 1% de oxigênio)	105
Tabela 45	Resultados de conversão de metano, frações molares e seletividade com as zeólitas NaY e FeY e uso de uma mistura rica em oxigênio	112
Tabela 46	de conversão de metano, frações molares e seletividade com os complexos encapsulados e uso de uma mistura rica em oxigênio para baixa pressão	113
Tabela 47	Resultados de conversão de metano, frações molares e seletividade com a zeólita FeY e uso de uma mistura rica em oxigênio em baixas e	

	altas pressões	116
Tabela 48	Resultados de conversão de metano, frações molares e seletividade com os complexos encapsulados e uso de uma mistura rica em oxigênio em baixas e altas pressões	117
Tabela 49	Resultados de conversão de metano, frações molares e seletividade com os complexos livres e uso de uma mistura rica em oxigênio para baixa pressão	120
Tabela 50	Resultados de conversão de metano, frações molares e seletividade com os complexos livres e uso de uma mistura rica em oxigênio para baixas e altas pressões	123
Tabela 51	Classificação dos complexos livres de ferro sintetizados.....	145
Tabela 52	Nomenclatura dos complexos encapsulados.....	145
Tabela 53	Nomenclatura dos complexos encapsulados aplicados aos testes de reprodutibilidade do método “ <i>ship in a bottle</i> ”	145

LISTA DE SÍMBOLOS

MMO	Enzima Metano Monooxigenase
Fe(III)	Cátion de ferro no estado de oxidação 3+
MMOH	Enzima Metano Monooxigenase Hidroxilase
BMPZ	1,4-bis(metilpropanoato)piperazina
BPAPZ	1,4-bis(propanoamida)piperazina
BPPZ	1,4-bis(propanoato de lítio)piperazina
PZ	Piperazina
%T	Transmitância (%)
$\bar{\nu}$	Frequência de ondas (cm^{-1})
δ	Deslocamento químico (ppm)
D ₂ O	Água deuterada
IR	Análise de espectrometria no infravermelho
RMN ¹ H e ¹³ C	Análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono
TGA	Análise termogravimétrica
DTA	Análise termodiferencial
DRX	Difração de raios X
CHN	Análise de carbono, hidrogênio e oxigênio
DRS-UV	Espectroscopia de reflectância difusa em ultravioleta visível
AAS	Análise de espectrometria de absorção atômica
FRX	Análise de fluorescência em raios X
Γ	Largura de linha
δ	Deslocamento isomérico
ΔE_Q	Deslocamento quadrupolar
A	Área relativa
TCLM	Transição de carga ligante-metal
NADH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
NADPH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A disponibilidade de acesso e o custo de mercado para os setores de energia e de matérias-primas sempre determinaram a base tecnológica, a expansão e o desenvolvimento da indústria química. A depreciação gradual das reservas de petróleo, como combustível não-renovável e o reconhecimento de significativas reservas de gás natural no planeta, na forma de jazidas naturais e na forma de hidratos e de clatratos de metano, aumentaram a importância do desenvolvimento de processos mais atraentes para o uso do gás natural (CRABTREE, 1995).

Entretanto, o uso do gás natural apresenta algumas dificuldades que podem inviabilizar economicamente o seu uso em maior escala, industrialmente. As maiores jazidas de gás natural estão localizadas em lugares remotos do planeta e estão, geralmente, em áreas pouco habitáveis e de natureza severa, incluindo depósitos no fundo dos oceanos. Além disso, o custo de transporte dos gases por tubulações a longa distância é muito alto, chegando a ser até 5 vezes mais caro, se comparado com os custos de transporte de líquidos por tubulação (FOULDS & GRAY, 1995). Estes desafios motivam a transformação do gás natural em compostos líquidos de fácil transporte, como a conversão de metano a metanol (LUNSFORD, 2000).

Uma rota reacional direta como a oxidação parcial de metano a metanol (ou outros produtos oxigenados) é uma alternativa lógica para substituir a tecnologia convencional, podendo reduzir etapas de reação e operações unitárias diversas, reduzindo custos de operação em plantas industriais (FOULDS & GRAY, 1995; CRABTREE, 1995).

Porém, um obstáculo bastante rigoroso para a síntese de metanol pela oxidação direta do metano está em se encontrar meios de quebrar e transformar ligações C-H em outras ligações, de modo seletivo e brando. Desta forma, o desenvolvimento de processos que ativam as ligações C-H de maneira satisfatória é um grande desafio no campo da catálise homogênea e heterogênea (HILL, 1989).

Os produtos da oxidação do metano possuem ligações C-H mais fracas do que o antecessor, proporcionando o decréscimo da seletividade com o aumento da conversão dos reagentes. Este fato dificulta a utilização da oxidação seletiva no âmbito industrial (LABINGER, 2004).

Assim, o desafio dos pesquisadores é descobrir novos catalisadores que possam manter a atividade oxidativa durante toda a reação química e que sejam, ao mesmo tempo, seletivos ao produto desejado, maximizando a sua produção.

Na busca de catalisadores mais estáveis e seletivos, inúmeros catalisadores e sistemas catalíticos já foram empregados para as reações oxidativas e, atualmente, o uso de catalisadores biomiméticos tem ganhado considerável espaço nas pesquisas em catálise, como os estudos contendo o citocromo P-450 e a enzima Metano Monooxigenase (MMO). Estes sistemas contêm átomos de ferro atuando em seus sítios ativos, sendo capazes de ativar o oxigênio, que forma espécies ativas capazes de oxigenar os mais diversos hidrocarbonetos (SCHLICHTING *et al.*, 2000; NORMAN *et al.*, 1990; BARTON *et al.*, 1995; KOJIMA *et al.*, 1993; SILVA *et al.*, 2008).

Vale a pena ressaltar que os catalisadores biomiméticos são caros e de difícil aplicação industrial. Uma alternativa mais apropriada ao seu uso seria imobilizar estes complexos dentro de uma matriz zeolítica, que permitiria usufruir de algumas características bastante interessantes de proteção do meio reacional (estabilidade contra desativação, seletividade de forma, facilidade de separação catalisador/produtos) que as zeólitas oferecem aos complexos ancorados dentro de suas cavidades (OLSEN *et al.*, 2005; LUNA, 2001). Um dos métodos empregados para este propósito é o método “*ship in a bottle*”, no qual a formação do complexo ocorre dentro das cavidades internas da zeólita empregada (SCHUSTER & HÖLDERICK, 2000).

Diante de todos estes desafios, o objetivo central deste trabalho consiste em propor e avaliar o desempenho de catalisadores de ferro (III) biomiméticos ao sistema metano monooxigenase como alternativa aos catalisadores químicos já apresentados na literatura para a reação de oxidação parcial direta de metano a metanol.

Dentro deste escopo, pode-se destacar algumas etapas do trabalho necessárias para cumprir o objetivo proposto.

Primeiramente, realizou-se a síntese de ligantes derivados da molécula piperazina: 1,4-bis(metilpropanoato)piperazina (BMPZ), 1,4-bis(propanoamida)piperazina (BPAPZ) e 1,4-bis(propanoato de lítio)piperazina (BPPZ); a síntese de complexos livres mononucleares de ferro (III) formados a partir dos ligantes e da piperazina, e a síntese de complexos encapsulados de ferro (III) pelo método “*ship in a bottle*” para formação dos complexos dentro das cavidades da zeólita Y.

Realizaram-se as caracterizações de todos os complexos livres e encapsulados sintetizados para a elucidação das estruturas químicas e entendimento de sua natureza química.

Foram realizados ensaios catalíticos em reator tubular contínuo a baixas pressões e altas pressões com controle de temperatura, pressão, vazão dos gases reagentes e concentração dos gases reagentes, para a reação de oxidação parcial direta de metano a metanol. Desta forma, analisaram-se os valores de conversões e seletividades para identificar as melhores condições operacionais para a produção de metanol.

Também foram realizadas análises termodinâmicas do sistema reacional para as condições de temperatura, pressão e concentração dos reagentes, no intuito de prever a formação dos produtos reacionais no equilíbrio termodinâmico.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GÁS NATURAL

O carvão mineral, o gás natural e o petróleo, além da ajuda da energia solar, durante o curso de milhões de anos, apresentaram-se como as maiores fontes de energia no planeta, mas nos tempos mais modernos, estas têm sido de grande uso na indústria de transformação química, como forma de matéria-prima diversa (WEISSERMEL & ARPE, 1997).

A depreciação gradual das reservas de petróleo, como combustível não-renovável e o reconhecimento de significativas reservas de gás natural no planeta, na forma de jazidas naturais e na forma de hidratos e clatratos de metano, fizeram aumentar a importância do desenvolvimento de processos mais atraentes para o uso do gás natural (CRABTREE, 1995).

Levando em consideração as taxas de consumo do ano de 1996, as reservas de petróleo têm vida útil estimada de 43 anos. Contando com os depósitos de rochas betuminosas, a vida útil está sendo estimada em até 100 anos, aproximadamente. Todavia, as reservas de metano apresentam-se menos escassas se comparadas com as reservas de petróleo, sendo estimadas numa faixa variável entre 200 a 2000 anos, levando em consideração, também, a produção de metano por bactérias metanogênicas (FERRY, 1997; MONASTERSKY, 1998).

A substituição do petróleo, como combustível fóssil, pelo gás natural também possui apelo ambiental, devido à influência que os gases de combustão (CO_2 , CO, NO_x , ...) possam ter no efeito de aquecimento global (efeito estufa). O aumento dos níveis de CO_2 na atmosfera passou de 280 ppm para 360 ppm, desde o período da revolução industrial até os dias de hoje (CRABTREE, 1995).

Se a resistência da população ao uso da energia nuclear continuar forte, o uso do gás natural passa a ser muito desejável como matriz energética e alvo de inúmeras pesquisas em desenvolvimento de novos produtos e processos.

Entretanto, o uso do gás natural apresenta algumas dificuldades que podem inviabilizar economicamente o seu uso em maior escala, industrialmente. As maiores jazidas de gás natural estão localizadas em lugares remotos do planeta, sendo estas, geralmente áreas

pouco habitáveis de natureza severa, incluindo depósitos no fundo dos oceanos. Além disso, o custo de transporte dos gases por tubulações a longa distância é muito alto, chegando a ser até 5 vezes mais caro se comparado com os custos de transporte de líquidos por tubulação (FOULDS & GRAY, 1995). Estes desafios motivam a transformação do gás natural em compostos líquidos de fácil transporte, como a conversão de metano a metanol (LUNSFORD, 2000).

2.1.1 Ocorrência e Produção

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves acompanhados por alguns compostos não carbônicos. Podem ser classificados como: gases associados e gases não-associados.

Os gases não-associados são encontrados em reservatórios secos, ou seja, isentos de óleos petrolíferos. Em contrapartida, os gases associados são encontrados em contato com o óleo cru e co-produzido com ele.

O gás metano (CH_4) é o componente químico mais abundante do gás natural, seguido do gás etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e outros hidrocarbonetos de maior massa molar (C2-C7). As razões de cada componente variam de jazida para jazida (MATAR & HATCH, 2001).

Também podem ser encontrados compostos ácidos fracos como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2), além de gases inertes como o nitrogênio (N_2), o argônio (Ar) e o hélio (He), para as reservas de gases associados de gás natural.

A produção de gás natural vem crescendo a uma taxa de aproximadamente 3% ao ano em todo o planeta e representa 24,1% da produção energética primária mundial (2008) (www.bp.com/statisticalreview, 2009).

Em 2008, 19,6% da produção de gás natural estavam concentradas na Rússia; 19,3 % nos Estados Unidos; 5,7% no Canadá; 3,8% no Irã; 3,2% na Noruega; 2,8% na Argélia. Os restantes 45,9% estavam distribuídos em todos os outros países produtores de gás natural (www.bp.com/statisticalreview, 2009).

As Tabelas 1 e 2 apresentam a composição volumétrica de gás natural em diferentes partes do globo terrestre e os maiores produtores:

Tabela 1 – Composição típica de Gás Natural (% vol)

Jazidas	metano	etano	propano	butano	CO ₂	N ₂
West Sole – EUA	94,1	3,2	0,6	0,2	0,5	1,2
Salt Lake – EUA	95,0	0,8	0,2	-	3,6	0,4
Argélia	87,7	8,6	2,3	0,9	-	0,4
Lacq – França	82,1	3,3	1,0	0,7	11,6	0,2
Eurofisk - Noruega	85,2	8,6	2,9	0,9	1,7	0,5

Fonte: CRABTREE, 1997.

Tabela 2 – Produção de Gás Natural em 2008.

Países	Produção (bilhões de m ³)	Total (%)	Países	Produção (bilhões de m ³)	Total (%)
Rússia	601,7	19,6	Indonésia	69,7	2,3
USA	582,2	19,3	Grã-Bretanha	69,6	2,3
Canadá	175,2	5,7	Holanda	67,5	2,2
Irã	116,3	3,8	Malásia	62,5	2,0
Noruega	99,2	3,2	Uzbequistão	62,2	2,0
Argélia	86,5	2,8	Egito	58,9	1,9
Arábia Saudita	78,1	2,5	México	54,9	1,8
Qatar	76,6	2,5	Emirados Árabes	50,2	1,6
China	76,1	2,5	Brasil	13,9	0,5

Fonte: BRITISH PETROLEUM, www.bp.com/statisticalreview, 2009.

O gás natural pode ser transportado por tubulação, como também pode ser liquefeito por um sistema utilizando compressão e refrigeração do metano, tecnologia conhecida como Gás Natural Liquefeito (GNL). Hoje, este sistema supre 4% de toda a energia mundial demandada.

2.1.2 Propriedades Físicas, Estruturais e sua Influência na Reatividade

O gás natural tem composição majoritária de gás metano. O metano é um hidrocarboneto que possui geometria tetraédrica com quatro ligações idênticas de C-H, o que representa um estado de hibridização sp³ do átomo de carbono.

Comparado com outros alcanos, o metano possui fortes ligações C-H, o que significa classificar-se como o último alcano na linha de reatividade, que envolve a facilidade de abstração do átomo de hidrogênio por um radical reagente. No mesmo sentido, o metano também possui um alto potencial de ionização, o que permite dizer que este elemento químico possui pouca atividade para reações com transferências de elétrons (CRABTREE, 1995).

A Tabela 3 mostra algumas propriedades físicas do metano:

Tabela 3 – Propriedades físicas do metano.

Propriedades	Valores
Massa molar (g/gmol)	16,043
Ponto de Fusão (°C)	-182,6
Ponto de ebulição (°C)	-161,6
Densidade relativa (CNTP)	0,5539
Temperatura crítica (°C)	-82,59
Pressão crítica (bar)	45,9
Primeiro potencial de ionização (eV)	13,16
AH _f (kcal/mol)	-17,889
Ligação C-H (Å)	1,1068(10)
Distância H-H (Å)	1,8118(70)

Fonte: PERRY & GREEN (1999).

2.1.3 Hidrato de Metano

O metano pode ser encontrado sob a forma de hidrato sendo constituído por moléculas de metano envolvido por moléculas de água na forma sólida. Isto só é possível com a combinação de temperatura abaixo de 25 °C e pressão acima de 50 bar, ou seja, estão localizados na forma de grandes depósitos no fundo do mar, próximos à costa continental e próximos aos pólos sul e norte do planeta (Sibéria) (MATAR & HATCH, 2001).

Os hidratos de metano, quando possíveis de obtenção, são considerados como o futuro da energia carbonácea e insumo petroquímico, pois suas reservas são estimadas em, pelo menos, o dobro de todos os outros depósitos de combustíveis fósseis no planeta (KVENVOLDEN, 1995).

A Figura 1 indica a localização das jazidas de hidrato de metano em toda a crosta terrestre (KVENVOLDEN, 1995).

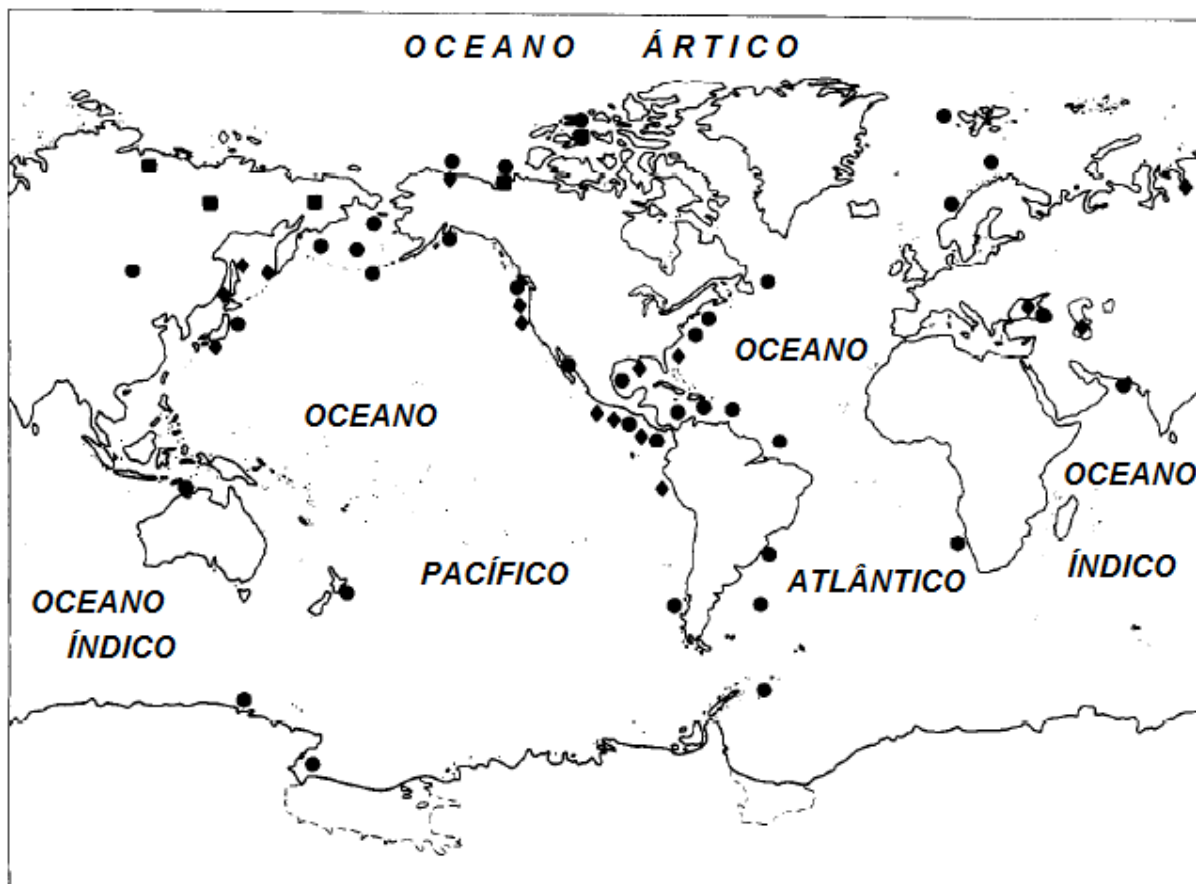


Figura 1 – Localização na crosta terrestre das jazidas de hidratos de metano.

A pesquisa com isótopos sugere que a maioria dos hidratos de metano no planeta foram produzidos pela ação de bactérias metanogênicas (CRABTREE, 1995).

Porém, um grave problema poderá existir com a presença dos hidratos de metano. O aquecimento global pode alterar as condições climáticas nas regiões árticas podendo derreter os hidratos, liberando assim o metano puro para a atmosfera, o que contribui para agravar ainda mais o aquecimento global, pois o próprio metano é agente ativo neste processo (CRABTREE, 1995; DAGANI, 1995).

2.1.4 O Metanol

O metanol ou álcool metílico (CH_3OH) é o primeiro membro da família dos álcoois alifáticos. O metanol é uma molécula extremamente polar, regido pelas forças de ligações de hidrogênio que o fazem obter alto ponto de ebulição ($65\text{ }^\circ\text{C}$) em comparação com outros elementos de pequena estrutura carbonácea, por exemplo, o próprio gás metano ($-162\text{ }^\circ\text{C}$). Também possui alto calor de vaporização e baixa volatilidade (MATAR & HATCH, 2001).

O metanol é uma das matérias-primas mais importantes da indústria química de síntese e transformação. No mundo inteiro, 90% são utilizados na indústria química e 10% para fontes de energia. Em 1996, a capacidade mundial de produção de metanol foi aproximadamente 30 milhões de toneladas por ano. O crescimento de 6% pela demanda de metanol ao ano tem impulsionado os planejamentos de produção no mundo todo (WEISSERMEL & ARPE, 1997).

A Tabela 4 mostra as percentagens do uso de metanol no mundo e nos Estados Unidos:

Tabela 4 – Produção do metanol e o seu uso mundial e nos estados Unidos (em %).

Produto	Mundial		Estados Unidos		
	1988	1994	1982	1988	1994
Formaldeído	39	38	30	27	24
Ácido acético	6	7	12	14	10
Haleto de metila	7	7	9	6	5
Éter metil terc-butílico	12	22	8	24	38
Tereftalato dimetílico	3	3	4	4	2
Metilaminas	4	4	4	3	3
Metacrilato de metila	3	3	4	4	3
Solventes	9	4	10	7	7
Outros	17	12	19	11	8
Uso total (em 10 ⁶ ton)	17,3	21,5	3,2	5,0	7,2

Fonte: WEISSERMEL & ARPE (1997).

O uso do metanol como combustível para a geração de energia já é uma realidade para carros e ônibus, com motores de combustão ou células de combustível (NOWELL, 2000).

O metanol é um dos mais seguros e ambientalmente corretos tipos de combustível existentes em uso. Desde 1960 é utilizado em carros de corrida da Fórmula Indy. (www.indycar.com). Possui maior dificuldade para ignição de combustão e queima a uma taxa menor (60%) do que a gasolina. Apesar da chama ser invisível, o uso de pigmentos junto ao combustível pode dar coloração ao fogo e este ser apagado facilmente adicionando-se água (NOWELL, 2000).

O metanol é encontrado naturalmente no meio ambiente, o que o torna um produto biodegradável em ambientes aeróbios e anaeróbios. Para o caso de possíveis desastres ambientais causados por derramamento de metanol combustível na natureza, os prejuízos ambientais são muito inferiores em comparação com outros combustíveis oleosos como a gasolina, óleo diesel, querosene, natfa, etc. (NOWELL, 2000).

A quantidade energética liberada pela combustão de metanol é maior e mais eficiente em comparação com outros combustíveis comerciais. A eficiência energética de combustão no valor de 17% para a gasolina e 26% para o metanol indica menor consumo de combustível. A queima de metanol também reduz drasticamente a quantidade de partículas atmosféricas de combustão, de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, contribuindo para amenizar a poluição nas cidades e diminuindo impactos ambientais como o aquecimento global, destruição da camada de ozônio, formação de chuvas ácidas, etc. (NOWELL, 2000).

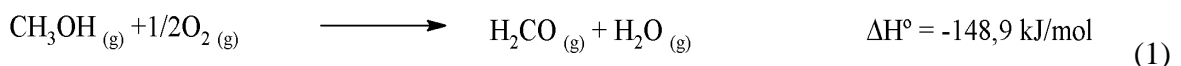
Segundo WETZSTEIN & AHOUISSOUSSI (1997), em sua pesquisa econômica sobre custos de vários combustíveis para ônibus, o óleo diesel ainda é o mais barato combustível, em média. Mas, o avanço da tecnologia, a escassez do petróleo com seus aumentos de preço e a necessidade e pressão exercidas pela sociedade por combustíveis alternativos menos poluidores são capazes de reverter este quadro e tornar o metanol e biocombustíveis (biodiesel) mais competitivos e necessários à humanidade em um futuro próximo.

Sendo matéria-prima para a formação de produtos químicos importantes, o metanol pode reagir com isobutenos e isoamilenos para formar o éter metil terc-butílico (MTBE) e o éter terc-amil (TAME), que são importantes aditivos na gasolina, aumentando sua octanagem e reduzindo a formação de monóxido de carbono (MATAR & HATCH, 2001).

O metanol também pode ser de insumo para a produção de éter dimetílico (DME). Este combustível pode substituir o gás butano, como gás de cozinha, e tem número de octanas compatível com o óleo diesel, podendo substituí-lo com grandes vantagens ambientais (ANTUNES, 2005; SOUSA-AGUIAR, 2005).

2.1.5 O Formaldeído

O formaldeído (CH₂O) também possui grande apelo como insumo para transformações na indústria química. A principal rota de produção de formaldeído é por meio da oxidação catalítica do metanol. O formaldeído pode ser aplicado diretamente em solução aquosa como agente de desinfecção e conservação. Além disso, é usado para a formação de resinas para manufatura de ureia, fenois, melanina e usado em indústrias de madeira, papel e celulose, têxtil, entre outras. A Equação 1 ilustra a reação de formação de formaldeído (MATAR & HATCH, 2001).



A Tabela 5 apresenta o uso de formaldeído na produção de outros compostos em todo o mundo.

Tabela 5 – Produção do formaldeído e o seu uso mundial e nos Estados Unidos (em %).

Produto	Mundial		Estados Unidos	
	1984	1989	1984	1995
Resinas para ureia	32	33	27	32
Resinas fenólicas	11	11	23	24
Resinas para melanina	4	4	4	4
Pentaeritriol	6	5	7	6
1,4-butanodiol	2	2	11	12
metilendipdiisocianato	2	3	4	6
Outros	43	42	24	16
Uso total (em 10 ⁶ ton)	3,3	3,9	0,71	1,0

Fonte: WEISSERMEL & ARPE (1997).

Para os processos de formação de formaldeído, catalisadores de prata ainda são aplicados em processos industriais mais antigos e operam a uma temperatura relativamente alta de 500 °C. Novos processos industriais fazem o uso de catalisadores de óxidos mistos de ferro-molibdênio, porém, óxidos de cobre ou cromo são aplicados como aditivos nas reações. Esta reação é exotérmica e ocorre à pressão ambiente com temperaturas em torno de 400-425 °C, ar em excesso é utilizado como oxidante e mantêm-se a razão metanol/ar muito baixa a fim de se evitar os limites de explosão (MATAR & HATCH, 2001; WEISSERMEL & ARPE, 1997).

A condensação aldólica do formaldeído abre uma rota para a produção de álcoois polihídricos como pentaeritriol, trimetilpropano e neopentilglicol (WEISSERMEL & ARPE, 1997).

2.1.6 As Tecnologias e os Processos com o Gás Metano

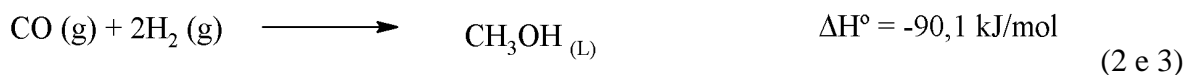
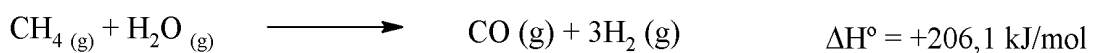
A primeira tecnologia utilizada para transformações de hidrocarbonetos na indústria petroquímica foram os processos de formação de gás de síntese (H₂ e CO), originalmente realizado pela gaseificação do coque do carvão mineral. Após a Segunda Guerra Mundial, outros combustíveis fósseis como o petróleo e o gás natural foram ganhando espaço na sua manufatura (WEISSERMEL & ARPE, 1997).

O gás de síntese (H_2 e CO) é matéria-prima para diversos produtos da indústria química, por exemplo: processos de formação de amônia, processamento de óleos minerais (craqueamento, hidrotreatamento), formação de metanol por reformas seca e a vapor, formação de hidrocarbonetos de cadeia maior (*Fisher-Tropsch*), produção de células a combustível, oxidação direta de metano a metanol e outros produtos oxigenados, hidrogenação de compostos insaturados, entre outros (ROSS, 2005; FRENI *et al.*, 2000; EG & G SERVICES, 2000; HUTCHINGS & TAYLOR, 1999).

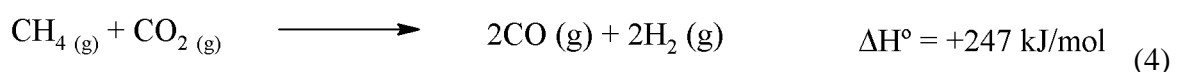
Transformar o gás natural em produtos líquidos de grande interesse industrial tem sido desafiador para as pesquisas científicas em todo o mundo (FOULDS & GRAY, 1995). O metanol, por ser líquido às condições ambientes e produto direto da oxidação do gás metano, surge como grande potência para consumo energético e de matéria-prima para a indústria de transformações químicas (FOULDS & GRAY, 1995; ANTUNES, 2005).

2.1.7 As Reformas: a Vapor e Seca

Convencionalmente, a conversão do gás natural a metanol envolve a produção de gás de síntese (H_2 e CO), como uma reação intermediária, denominada reforma a vapor. A etapa posterior é a síntese do metanol com o uso de catalisadores para acelerar a reação. A equação 2 e 3 apresenta as reações envolvidas e seus deltas de entalpia (FOULDS & GRAY, 1995; MATAR & HATCH, 2001).



Também é possível obter o gás de síntese por meio da reforma seca do metano, conforme ilustra a Equação 4 (EDWARDS & MAITRA, 1995).



A reforma seca produz uma relação de razão H_2/CO próxima à unidade, diferentemente da reforma a vapor de metano, na qual a relação H_2/CO está próxima a 1/3 do

valor. A combinação dos dois tipos de reforma do metano pode ajustar a razão de formação de H_2/CO para valores desejados nas subseqüentes transformações químicas (EDWARDS & MAITRA, 1995). Um exemplo disso é o uso da reforma seca de metano para suprir a demanda de H_2/CO nas reações de Fisher-Tropsch, dando preferência para maiores razões de H_2/CO , favorecendo a parte de metanação, suprimindo também o crescimento de longas cadeias carbônicas (VANNICE & BRADFORD, 1996).

No âmbito ambiental, a reação de reforma seca é capaz de combater os problemas de aquecimento global, pois o dióxido de carbono e o metano estariam sendo consumidos nesta reação (VANNICE & BRADFORD, 1996). Todavia, segundo ROSS (2005), mesmo este fato sendo verdadeiro e tendo eficiência perfeita da tecnologia catalítica aplicada, a contribuição global para diminuição dos índices de CO_2 na atmosfera seria mínima, a não ser por uma imensa demanda de gás de síntese, muito acima das necessidades atuais.

Processos antigos de reforma a vapor usavam catalisadores óxidos de zinco-cromo a altas pressões (220-420 atm) para produção de metanol. As empresas, como a ICI (Imperial Chemical Industries), operam a reação a 50 atm de pressão e 240 °C de temperatura usando catalisadores à base de cobre, em reatores de leito fixo. A reação é limitada pelo equilíbrio, e a conversão de saída do metano não ultrapassa 7% (MATAR & HATCH, 2001).

Outras indústrias utilizam catalisadores de níquel suportados em materiais refratários, como a alfa-alumina contendo uma variedade de promotores; potássio e íons alcalinos de cálcio, para diminuir a formação de coque nos poros dos catalisadores (ARMOR, 1999; FRENI *et al.*, 2000). Neste mesmo propósito, ASSAF & FONSECA (2005) prepararam catalisadores à base de níquel e utilizaram precursores de hidrotalcitas, compostos classificados como argilas aniônicas, preparados por diferentes métodos, com o intuito de combater a formação de coque, aumentando a vida útil do catalisador e mantendo sua atividade.

Atualmente, muitas pesquisas estão sendo focadas no uso de metais nobres e terras raras para tornarem mais ativos e eficientes os catalisadores de reforma (FRENI *et al.*, 2000).

KIKUSHI *et al.* (1974) *apud* FRENI *et al.* (2000) estudaram a reforma a vapor de metano e verificaram a reatividade de diversos metais nobres (5% em massa) em sílica (SiO_2). Concluíram que a seguinte ordem $Ru = Rh > Ni > Ir > Pd = Pt \gg Co = Fe$ representa o grau maior para menor na reatividade dos metais utilizados. Os metais Ru e Rh foram os mais ativos. Ru leva vantagens econômicas, pois possui custo comercial menor, mas ainda é muito mais caro do que o Ni empregado industrialmente.

Terras raras ceria-zircônia podem ser usadas como suporte para obtenção de catalisadores ativos às reações de reforma. KUSAKABE *et al.* (2004) sintetizaram uma mistura de catalisadores óxidos de zircônia com ceria e níquel com a intenção de promover alta atividade catalítica a baixas temperaturas, e estabilidade comparados com outros catalisadores. Os seus resultados foram promissores obtendo altas razões H_2/CO e boas conversões a temperaturas de 500-600 °C. Também verificaram que a troca de níquel por rutênio, platina e ródio aumentou a atividade dos catalisadores.

Para as reações em reforma seca, alguns autores estão pesquisando tipos de metais a serem empregados, tipos de suporte, reatores, aditivos, promotores.

RUCKENSTEIN & WANG (2001) estudaram a modificação de catalisadores de cobalto para diversas percentagens do metal em óxidos de magnésio, além de testarem uma grande faixa de temperaturas de calcinação. Os melhores resultados vieram de uma temperatura de calcinação entre 500 a 800 °C com a condição de cobalto entre 12 a 48 % em massa, resultando aproximadamente 95% de conversão de metano e CO_2 e aproximadamente 95% de rendimento equimolar de H_2 e CO , num reator de leito fixo, operando na faixa de 860-890 °C.

VANNICE & BRADFORD (1996) estudaram alguns tipos de suporte para catalisadores de níquel para utilização de reforma seca de metano (MgO , TiO_2 , SiO_2). Resultados mostram que a atividade dos catalisadores de níquel com TiO_2 foram mais ativos, em seguida SiO_2 e após MgO , mas apenas Ni/MgO foram estáveis ao longo de tempo de reação, indicando durabilidade, maior tempo de vida útil do catalisador. Segundo os autores, as diferenças de atividade podem ser causadas pela ativação das moléculas de carbono que assim, clivam as ligações C-H que necessitam de força eletrônica de doação na superfície dos sítios ativos, que neste caso, o TiO_2 teria leve vantagem.

2.1.8 As Células a Combustível

As células a combustível são, em princípio, baterias químicas que convertem a energia química dos combustíveis em energia elétrica. Um esquema que representa o funcionamento de uma célula a combustível, com os gases reagentes, produtos e a duração dos fluxos de condução dos íons pela célula é mostrado na Figura 2 (EG & G SERVICES, 2000).

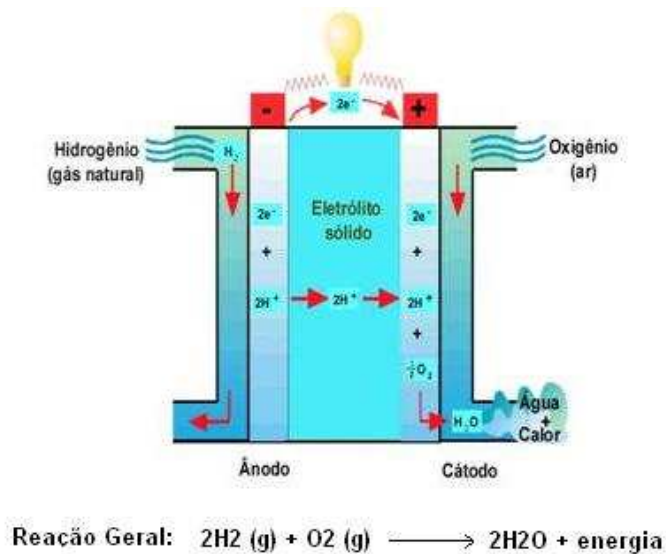


Figura 2 – Funcionamento de uma célula a combustível.

Em uma típica célula a combustível, o combustível H_2 gasoso é alimentado de forma contínua para a parte negativa chamada ânodo e o oxidante O_2/Ar é alimentado pela parte positiva chamada cátodo. As reações eletroquímicas acontecem nos eletrodos para produzir corrente elétrica. A célula a combustível, por seu funcionamento contínuo, pode atuar por longo período de tempo, desde que a alimentação não cesse (EG & G SERVICES, 2000).

Existe uma grande variedade de células a combustível em diferentes estágios de desenvolvimento. São classificadas de acordo com o combustível e o oxidante utilizados, eletrólitos envolvidos, temperatura de operação, etc. A classificação em relação aos eletrólitos é a mais empregada. A Tabela 6 relaciona tipos de célula a combustível com suas principais características de aplicação (www.electrocell.com.br).

As células a combustível possuem diversos usos no provimento de energia: veículos de transporte, geração de energia elétrica, aquecimento, equipamentos portáteis, entre outros.

Para veículos de transporte, as células a combustível são vistas como a tecnologia do futuro, pois são capazes de substituir os motores a combustão interna, por exemplo. A energia elétrica produzida pode ser acoplada a um alternador e assim movimentar o automóvel. As células a combustível oferecem várias vantagens, tal como a eficiência energética muito superior aos motores convencionais (de 40-55% de eficiência contra menos de 20% para motores a combustão) (BOOTH, 1993; EG & G SERVICES, 2000).

Tabela 6 – Tipos de célula a combustível, vantagem, desvantagens e aplicações.

Tipo*	Eletrólito	Temperatura (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
PEMFC	Polímero H_3O^+	20-120	Alta densidade de potência, operação flexível, mobilidade.	Custo da membrana e catalisador, Contaminação do catalisador com CO.	Veículos automotores, espaçonave, unidades estacionárias.
PAFC	H_3PO_3 (H_3O^+)	160-220	Maior desenvolvimento tecnológico, tolerância a CO.	Controle da porosidade do eletrodo, eficiência limitada pela corrosão.	Unidades estacionárias, geração de calor.
MCFC	Carbonatos fundidos (CO_3^{2-})	550-660	Tolerância a CO/ CO_2 , eletrodos à base de Ni.	Corrosão do cátodo, interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade / calor.
SOFC	ZrO_2 (zircônia) (O^{2-})	850-1000	Alta eficiência, (cinética favorável), a reforma do combustível pode ser feita na célula.	Problemas de materiais, expansão térmica.	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade/calor.

(*) PEMFC (Proton Exchange Membran Fuel Cell), PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) e SOFC (Solid Oxid Fuel Cell)

Mais que eficiência energética, equipamentos silenciosos, de fácil reposição e alimentação, as células a combustível são ambientalmente corretas. Não produzem compostos sulfurosos ou nitrogenados capazes de formar chuvas ácidas ou aumentar a fumaça e particulados. Formam como produtos a água e o dióxido de carbono (no caso de células a metanol), que não são produtos nocivos à saúde humana e podem oferecer ao planeta energia elétrica sustentável (COOK, 2002).

O uso do metanol como combustível é extremamente promissor com as células a combustível e estima-se que, a partir de 2010, a sua tecnologia estará comercialmente amadurecida e pronta para implantação. Seu uso visa abastecer o mercado de automóveis e equipamentos portáteis, como recarga de celulares (NOWELL, 2000). Metanol é produzido em larga escala industrial, líquido de fácil transporte e estocagem, menos inflamável que a gasolina, menos poluente e seu uso em células a combustível podem gerar apenas CO_2 e H_2O . Estas características são significativas para o planejamento dos sistemas de suprimento de combustíveis que poderão utilizar-se de toda a infra-estrutura já existente atualmente (SCOTT *et al.*, 1997).

As pesquisas com células a combustível utilizando metanol estão direcionadas a suprir problemas com eficiência energética de conversão catalítica do metanol em H_2O/CO_2 nas

células, como também aumentar a tecnologia dos polímeros condutores de prótons e sua otimização (CHEN *et al.*, 2005).

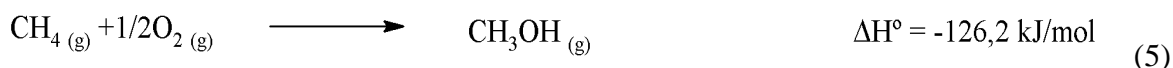
No âmbito computacional, novos modelos para otimização estão sendo pesquisados e desenvolvidos, com o intuito de decifrar as barreiras energéticas de conversão de metanol, na área catalítica e na difusão de metanol e oxigênio nos poros das membranas (BIEGLER *et al.*, 2005).

Empresas que trabalham com alta tecnologia, como a de celulares (Motorola), também estão pesquisando o uso de células a combustível de metanol para que os consumidores possam recarregar as baterias de seus celulares (MOTOROLA LABS, 2002).

2.1.9 A Oxidação Parcial de Metano a Metanol

Uma rota reacional direta como a oxidação parcial de metano a metanol (ou outros produtos oxigenados) é uma alternativa lógica para substituir a tecnologia convencional, podendo reduzir etapas de reação e operações unitárias diversas, reduzindo custos de operação em plantas industriais (FOULDS & GRAY, 1995; CRABTREE, 1995).

A Equação 5 mostra a reação de oxidação direta de metano a metanol e sua entalpia de reação.



A oxidação parcial de metano a metanol é usualmente acompanhada pela formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono e formaldeído. As quantidades relativas dessas reações exotérmicas são determinadas por diversos parâmetros de processo como a temperatura, pressão, composição de alimentação, velocidade espacial, razão área / volume do reator, características dos catalisadores quando empregados e sua habilidade em ativar a quebra das ligações C-H do metano (FOULDS & GRAY, 1995; OTSUKA & WANG, 2001; ANTHONY & CHUN, 1993a; RYTZ & BAIKER, 1991).

A conversão direta do metano em seus produtos oxigenados derivados tem sido um grande desafio devido à baixa reatividade do metano em quebrar as ligações C-H (LEE *et al.*, 2001). Além da necessidade da ativação do metano, os produtos oxigenados derivados da reação são mais reativos que o próprio precursor e suas subseqüentes transformações acabam por serem favorecidas (SOBOLEV *et al.*, 1995; SOKOLOVSKII *et al.*, 1998; OTSUKA & WANG, 2001).

Apesar de promissoras, as pesquisas e as novas tecnologias para obtenção de metanol pela oxidação parcial do metano, como rota direta, não são competitivas economicamente com os processos via produção de gás de síntese (OTSUKA & WANG, 2001). Avaliações tecnoeconômicas têm demonstrado que o processo direto é capaz de competir com o processo indireto se obtiver de 8-15% de conversão de metano, com seletividade superior a 70% de metanol (HE *et al.*, 2002). Segundo LANGE & TIJM (1996), considerando uma conversão de 5% de metano a uma seletividade de 80% para metanol, o processo direto seria inviável economicamente comparando com o processo convencional. Os autores levaram em consideração um preço estipulado de \$20,00 o barril de petróleo. Porém, atualmente, este preço está na faixa de \$90,00-\$100,00 o barril, aumentando a competitividade do processo de oxidação direta de metano a metanol, tornando-o viável economicamente (<http://br.advfn.com>).

Os valores de conversão de metano apresentam baixos índices de aproveitamento, mas não se pode esquecer dos limites de explosão entre a união de um combustível (CH_4) com um comburente (O_2/Ar). Segundo o sumário de flamabilidade do NFPA (National Fire Protection Association), os limites de explosão para o gás metano com a presença de ar atmosférico é 5% em volume de ar para limites mínimos e 15% em volume de ar para limites máximos, a pressão ambiente (NFPA 69, 1997).

CASHDOLLAR *et al.* (2000) investigaram a flamabilidade de gases combustíveis como o metano, propano e hidrogênio e seus resultados para o metano estão de acordo com a literatura, indicando limites mínimos e máximos de 4,9-15,9% em volume de ar. COOPER & WIEZEVICH (1929) *apud* ANTHONY & CHUN (1993a) investigaram limites de explosão de metano com oxigênio e verificaram que não ocorreu explosão com 14% em volume de oxigênio numa temperatura de 410 °C e pressões abaixo de 14 atm.

2.1.9.1 Reações sem o uso de catalisadores

Vários autores investigaram a oxidação parcial do metano a metanol e formaldeído sem o uso de catalisadores. Entre outros parâmetros, foram avaliados o tipo de reator empregado, temperaturas e pressões, diferentes concentrações de alimentação, tempos espaciais, com o intuito de maximizar a formação de metanol.

FOULDS *et al.* (1993) investigaram a reação de oxidação parcial do metano em um reator anular revestido de quartzo. Realizaram diversas reações avaliando diferentes condições de temperatura e pressão, concentração de oxigênio na alimentação e fluxo dos

gases reagentes. Os valores de conversão de metano variaram de 1,5-2,3% molar e seletividade a metanol entre 23-47% molar. O melhor rendimento observado para metanol ocorreu a uma temperatura de 440 °C, uma pressão de 30 bar e concentração de O₂ de 7,5% molar. Nestas condições observadas, conversões de metano de 6,5% e uma seletividade a metanol de 33% foram obtidas, gerando 2,3% molar de rendimento a metanol. Outras características foram observadas como, o aumento da pressão no sistema favorecendo um incremento na formação de metanol, mas a competição para formação de CO₂ também ocorreu. O aumento da percentagem de O₂ na alimentação resultou uma drástica redução da seletividade de metanol e um aumento de CO₂ e CO, mas também houve aumento da conversão de metano. Comportamento compatível ao conhecimento teórico, sendo o metanol composto menos estável do que o metano, e sua subsequente oxidação levando à formação de CO e CO₂.

WALSH *et al.* (1992) realizaram reações de oxidação de metano a metanol em diversas condições de operação. Mantiveram a temperatura em 465 °C e a pressão do sistema em 62 bar, variando a percentagem volumétrica de O₂ na alimentação do reator e obtiveram valores de seletividades ao metanol de 8-34% para uma alimentação de O₂ mínima de 3,8% volumétrica. Quanto mais aumentava a percentagem de O₂ na alimentação, mais se formaram o CO, o CO₂ e menos metanol. Realizando reações com temperaturas mais altas, em torno de 500 °C, não houve incremento nos valores de seletividade a metanol, mas houve a formação de compostos carbonáceos de maior peso molar (>C₂) e, praticamente, houve o desaparecimento do metanol. É possível que o metanol tenha servido de produto intermediário de reação e, a partir dele e de compostos radicalares instáveis, possam ter originado outros compostos maiores que C₂.

ANTHONY & CHUN (1993b) verificaram em suas reações que o aumento da percentagem de O₂ na alimentação e o aumento da temperatura fez decrescer a seletividade do metanol. A diminuição da pressão no sistema diminuiu a seletividade ao metanol e a presença de gases inertes à reação não alteraram a seletividade. Por fim, a mistura de metano e etano favoreceu a formação de etileno, diminuindo-se a temperatura de reação da mistura e, também, formando-se menos metanol.

Um dos melhores resultados observados pela literatura, sem dúvida, foram aqueles obtidos por GESSER *et al.* (1988). Os melhores valores de seletividade ao metanol foram de 77%, a uma concentração inicial de O₂ em 2,8% molar com fluxo volumétrico de 25 mL/min, a uma temperatura de 411 °C e 35 atm de pressão. Nestas condições, formaram-se o CO como co-produto e traços de CO₂ apenas. Conversões de até 13% de metano e rendimentos a

metanol de até 5,9% foram obtidos. Segundo FOULDS *et al.* (1995), os resultados de GESSER *et al.* (1988) não foram passíveis de repetição por outros pesquisadores. Além disso, ANTHONY & CHUN (1993b) afirmaram que existem erros grandes nos balanços de oxigênio, que não fecham corretamente seus cálculos.

RYTZ & BAIKER (1991) também realizaram reações de oxidação parcial de metano a metanol em um reator tubular revestido internamente por quartzo. Dependendo das condições de temperatura, de pressão, de tempo espacial e de concentração de O₂ na entrada do reator, a seletividade a metanol apresentou valores acima de 50% com conversão entre 3-4%. Os produtos obtidos foram: metanol, monóxido de carbono, água e traços de dióxido de carbono, formaldeído e etileno.

Nos trabalhos de TABATA *et al.* (2001) e TENG *et al.* (2000), junto ao metano e oxigênio, adicionaram-se pequenas percentagens de NO_x (x = 1,2) como iniciadores de reação, com a intenção de diminuir a energia de transição na abstração do átomo de hidrogênio da molécula de metano e a diminuição da temperatura de reação, que caiu em aproximadamente 100 °C, em média. A adição de uma pequena percentagem de metanol na alimentação do reator também foi responsável por diminuir a temperatura de reação, aumentando a conversão do metano e aumentando a seletividade ao metanol e formaldeído na saída do reator.

2.1.9.2 Reações com o uso de catalisadores

Uma grande quantidade de catalisadores foi testada ao longo de anos em reações de oxidação parcial de metano a metanol. São desde óxidos de metais diversos, zeólitas naturais ou sintéticas, sem ou com metais trocados, até sistemas mais complexos organometálicos que imitam a função de sítios ativos de enzimas que oxidam hidrocarbonetos a álcoois.

RATNASAMY & RAJA (1997) utilizaram complexos orgânicos chamados ftalocianinas com a inserção de átomos de ferro e cobre e os encapsularam em zeólitas tipo X e Y. Os melhores resultados de conversão de metano foram de 5% molar e a seletividade máxima de metanol foi de 52% molar, a uma temperatura de 273 K e pressão de 10 bar. Formaram-se ainda grande quantidade de formaldeído e pouca quantidade de ácido fórmico (HCOOH) e CO₂. Ainda neste trabalho, os pesquisadores verificaram diversas razões metano/oxidante, e à medida que a concentração de oxidante aumentava nos testes, a seletividade a metanol e formaldeído foi caindo, mas houve um incremento na seletividade

para o ácido fórmico e CO_2 . Provavelmente, o ácido fórmico e CO_2 são subprodutos de reação e advindos da oxidação de metanol e do formaldeído.

WANG *et al.* (2003) preparara catalisadores de fosfato de ferro (FePO_4) e o imobilizara em peneiras moleculares MCM-41 pelo método de impregnação, com diversas concentrações de ferro. Reagindo o metano com oxigênio, a uma temperatura de 550 °C observaram-se, apenas, a formação de formaldeído como produto desejável de reação, atingindo valores de seletividade máxima de 79% a formaldeído e conversões de metano de até 2%. Trocando o oxigênio por óxido nitroso (NO_2), como oxidante de reação, a temperatura de ativação caiu para a faixa de 400-450 °C e formaram-se além de formaldeído, o metanol, o éter dimetílico e outros compostos oxigenados. Os melhores valores de seletividade a metanol chegaram a 35%, formaldeído a 60% e a maior conversão de metano foi de 3%. Os autores também relataram uma grande diminuição da estabilidade dos catalisadores com o uso do NO_2 como oxidante, ao longo do tempo de reação. Também concluíram que houve a formação de depósitos de carbono nos poros dos catalisadores testados.

MICHALKIEWICZ (2004) também oxidou metano com oxigênio para obtenção de metanol, modificando por meio de troca iônica com átomos de Fe(III) em peneiras moleculares ZSM-5. Diversas razões Si/Fe foram obtidos em suas sínteses. A oxidação produziu metanol, formaldeído e dióxido de carbono. A uma temperatura de 630 °C, um tempo de contato de 2,5 segundos e a uma concentração inicial de oxigênio em torno de 15% volumétrico, as conversões foram de 11 a 31% para metano, gerando seletividade a metanol de 16 a 10%, a formaldeído de 25 a 17% e a CO_2 de 58 a 72%. Os mesmos ensaios experimentais foram realizados para uma temperatura de 350 °C e tempo de contato de 0,5 segundos, gerando resultados com baixa conversão de metano, na ordem de 0,1%, porém, valores de até 74% de seletividade a metanol. Novamente, percebe-se a dificuldade de maximizar a produção de metanol.

Em seu artigo de revisão bibliográfica, OTSUKA & WANG (2001) apresentaram pesquisas realizadas com diversos catalisadores sólidos (óxidos, peneiras moleculares, imobilizantes) com diversos metais ativos de transição. Em geral, percebe-se que reações de oxidação de metano a altas pressões foram benéficas para a produção de metanol. Seletividades a metanol de 30-40%, com conversões de metano em torno de 5-10% foram citadas em diversos trabalhos científicos. Porém, a baixas pressões, os resultados foram menos animadores, e em muitos casos, apenas houve a formação de formaldeído e traços de metanol.

ZHU *et al.* (2002), fazendo uso de diversos óxidos de metais e semi-metais ativos, foram capazes de oxidar metano com oxigênio obtendo metanol e formaldeído como produtos de reação. Seletividade de até 70% a metanol e formaldeído e conversões de até 10% foram observados para o metano em temperaturas que variaram de 380 a 530 °C e pressões de até 50 bar. Rendimentos máximos obtidos estão em torno de até 5% para formação de metanol e formaldeído.

BJERRUM *et al.* (2000) utilizaram catalisadores de sulfato de mercúrio, em baixas temperaturas (150-200 °C), a altas pressões (40-100 bar) e obtiveram 94 mmol/L de metanol a pressão de 50 bar e temperatura de 180 °C em reator batelada de volume igual a 50 mL.

ARENA & PARMALIANA (2003) estudaram reações de oxidação parcial do metano a metanol e oxigenados com catalisadores óxidos de ferro suportados em sílica. Além das reações, verificaram a cinética de reação, utilizando modelos teóricos e apresentando dados experimentais. Verificaram que a etapa limitante da reação esteve contida na ativação das ligações C-H do metano e a adição de O₂ aparentou ser uma etapa não-reativa. O ciclo redox dos catalisadores foi capaz de ativar o oxigênio molecular em sua forma reduzida.

2.1.9.3 Estudos teórico-computacionais e o uso de fluidos supercríticos

As pesquisas computacionais com simuladores de reações químicas na determinação de rotas e parâmetros cinéticos e catalíticos também são observadas por diversos centros de pesquisas no mundo todo. Da mesma forma, o uso de fluidos supercríticos, atuando como solventes reacionais possuem apelo ambiental e as características destes fluidos são benéficas ao aumento de transferência de massa entre as fases e o aumento da solubilidade dos elementos em reação. Reações envolvendo gases como o metano e o oxigênio em água supercrítica têm sido observadas por diversos pesquisadores (SAVAGE *et al.*, 2000).

BOZZELLI *et al.* (2003), em seus trabalhos computacionais e experimentais, desenvolveram minuciosa pesquisa cinética e de dados termodinâmicos com radicais intermediários de reação de oxidação metano/O₂, metanol e outros produtos reacionais. Realizaram simulações em plataforma Chemkin e testes reacionais em reator tubular sob diversas condições de temperatura e pressão (600-800 °C, 1-10 atm) além de variarem as concentrações iniciais estequiométricas dos reagentes. Os modelos descrevem muito bem as reações experimentais e predizem alguns comportamentos de formação dos produtos e subprodutos de reação. Seus modelos foram comparados com dados experimentais de outros autores e, de uma forma geral, foram compatíveis.

VERMA (2002) também realizou trabalho teórico-computacional para estudos cinéticos da reação de oxidação de metano a metanol. Apresentou tabelas com vasta lista de reações que participam na oxidação do metano a metanol e mostrou parâmetros cinéticos importantes. Utilizou pacote computacional chamado React (Windows) e fez variar parâmetros de reação como: temperatura, tempo de residência, razões de metano/oxigênio de alimentação e misturas como intermediários de reação. VERMA (2002) reportou que a contribuição da oxidação direta de metano a metanol é muito pequena, em torno de 1% do total, e a temperatura de 100 °C com a razão metano/oxigênio = 0,005/0,995 foram condições ótimas para maximizar a produção de metanol. Espécies intermediárias de reação e CO, CO₂ e H₂O não afetaram a seletividade de metanol nas simulações realizadas.

DEUTSCHMAM & SCHMIDT (1998) realizaram trabalho computacional simulando a formação de gás de síntese pela oxidação total de metano. Detalharam um modelo que simula o uso de catalisadores de rutênio e platina na oxidação e que levasse em consideração aspectos de interação cinética e de fenômenos de transporte. Foram feitas variações de temperatura (27-927 °C), de pressão, do tipo de catalisador, da velocidade de alimentação, do diâmetro dos poros e da razão metano / oxigênio. Diversas simulações foram realizadas e verificaram que o catalisador de rutênio converteu mais metano do que o de platina (97% vs 57%), e a seletividade a CO foi de 98% e 94% para o H₂, com catalisador de rutênio.

Outro trabalho com simulação foi realizado por ANTHONY & CHUN (1993c), que formularam mecanismos reacionais para radicais livres na oxidação homogênea de metano a metanol. Investigaram parâmetros como: temperatura, tempo de residência dos gases no reator e a concentração de oxigênio na alimentação. Os valores de seletividade a metanol decresceram de 55% para 34% com o aumento da temperatura, a 50 atm de pressão. O modelo permitiu também simular vários reatores tubulares em série, concedendo a opção de coletar produtos desejados de reação entre os reatores em série ou a opção de não realizar tal coleta. Coletando os produtos antes de entrar em cada reator foi capaz de gerar simulações com maiores seletividades a metanol, em torno de 70%, e conversões de até 13% a metano.

Em seu trabalho científico, SAVAGE *et al.* (2000) desenvolveram um modelo cinético detalhado para simular a oxidação de metano a metanol em água supercrítica. Observaram que a presença de metanol junto à alimentação de metano e oxigênio é capaz de acelerar a taxa de conversão de metano. De acordo com a razão molar metano/metanol a conversão chegou a ser 57% maior do que sem a presença de metanol, a uma temperatura de 540 °C e 273 atm de pressão. Testes experimentais também foram realizados, com o intuito de comprovar os valores computacionais, e foi possível obter uma conversão até 50% maior para

a mistura metano/metanol na alimentação do reator, nas mesmas condições simuladas. Porém, de uma forma geral, as conversões experimentais estão na ordem de 1% para o metano e rendimentos a metanol em 0,75%.

ARAI *et al.* (2004) realizaram reações de oxidação de metano a metanol utilizando água supercrítica como meio reacional. Mantendo-se constante a temperatura em 400 °C, uma razão de oxigênio/metano em 0,03 e variando-se apenas a pressão de reação de 200 até 350 bar, obtiveram conversões de oxidação do metano em até 2,25%, com rendimento máximo de 0,5% de metanol. Também houve a formação de formaldeído, CO, CO₂ e H₂ como produtos e subprodutos de reação. Segundo os autores, o formaldeído possui grande influência para o aumento da formação de metanol na reação, como se este fosse obtido a partir do formaldeído. O trabalho também apresentou uma cinética de reação que mostra a formação dos principais produtos formados.

O trabalho computacional e experimental de DAGAUT *et al.* (1996) apresentou extensa lista de caminhos reacionais e constantes cinéticas na modelagem para a oxidação de metano a metanol utilizando água supercrítica. O trabalho teve por objetivo validar a simulação com uso de dados experimentais e mostrá-los por meio de diversos gráficos confrontando o teórico com o experimental. Foram realizados diversos testes variando a temperatura, concentração dos reagentes e tempo de residência com os valores simulados estando muito próximos dos dados experimentais.

FOSTER & LEE (1996) realizaram reações de oxidação de metano a metanol também em água supercrítica. A pressão do sistema foi fixada em 250 bar e variou-se a temperatura de 400-450 °C. O melhores resultados de seletividade a metanol foram de 35% com uma conversão de até 3% de metano. Foram obtidos outros produtos ou subprodutos de oxidação além do metanol, como o CO, CO₂ e H₂. Os autores acreditam que a formação de hidrogênio possa ter sido causada pela presença da água como reação “*shift*” gás-água.

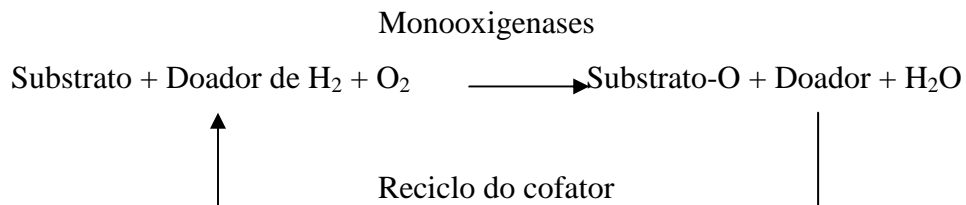
2.2 CATALISADORES BIOMIMÉTICOS

As reações bioquímicas são realizadas por microorganismos vivos que utilizam substâncias que catalisam as transformações químicas destes microorganismos. A estas substâncias dá-se o nome de enzimas.

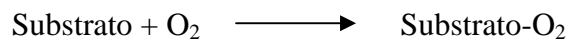
As enzimas que catalisam vários tipos de reações são classificadas de acordo com o produto obtido. Quando há inserção de átomo(s) de oxigênio ao substrato, as enzimas podem

ser denominadas de oxigenases (FABER, 2000) e, de acordo com a forma de transferência de oxigênio, estas se subdividem em: monooxigenases, dioxigenases e oxidases. As monooxigenases incorporam um átomo de oxigênio molecular ao substrato e o outro oxigênio é reduzido por um doador de prótons (NADH ou NADPH) na formação de água. As dioxigenases incorporam simultaneamente os dois átomos de oxigênio ao substrato para formar espécies peróxidas em reações de oxi-redução. As oxidases são capazes de catalisar a remoção de hidrogênio do substrato, por meio da transferência de dois ou quatro elétrons para o oxigênio molecular, o que resulta a formação de peróxido de hidrogênio e água (SILVA *et al.*, 2008). A Figura 3 apresenta o mecanismo de transferência de oxigênio pelas oxigenases e oxidases.

Oxigenases



Dioxigenases



Oxidases

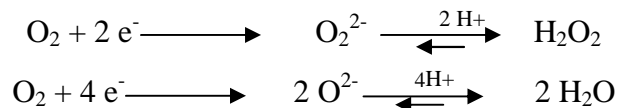


Figura 3 – Reações catalisadas por oxigenases e oxidases (SILVA *et al.*, 2008).

Um exemplo de enzima monooxigenase é a família de enzimas conhecidas como citocromo P-450. Estas enzimas ocorrem em microorganismos, em plantas, em peixes, em mamíferos, e são capazes de hidroxilar seletivamente hidrocarbonetos saturados. Estas enzimas estão envolvidas no metabolismo de drogas, bem como na biossíntese de esteróis e lipídios, e na degradação de xenobióticos (SCHLICHTING *et al.*, 2000). A Figura 4 mostra uma representação gráfica do sítio ativo do citocromo P-450.

Outro exemplo de uma enzima monooxigenase é a metano monooxigenase (MMO), conforme a Figura 6. Esta enzima interage com o dioxigênio e pode oxidar metano a metanol em condições ambientes de temperatura e pressão (NEWCOMB, 2007).

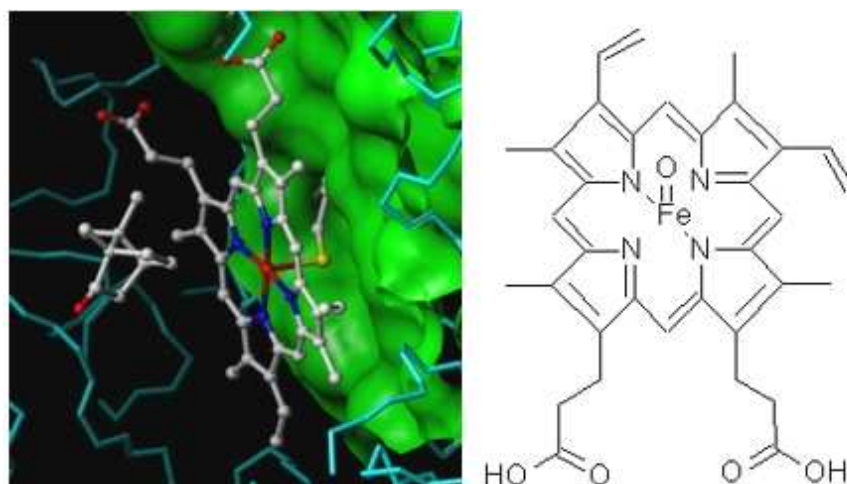


Figura 4 – Representação gráfica do sítio ativo da enzima citocromo P-450 (NEWCOMB, 2007).

As enzimas possuem diversas vantagens e desvantagens para uso no ramo da catálise industrial. As enzimas são catalisadores eficientes, com velocidades de reação aumentadas por fator de 10^8 - 10^{10} vezes, em comparação às reações não catalisadas. Também são biodegradáveis, atuam sob condições brandas de reação, catalisam inúmeros tipos de reações e são extremamente seletivas (FABER, 2000).

Em contrapartida, algumas desvantagens são consideradas cruciais para o universo de transformações industriais. As enzimas são extremamente sensíveis às condições de temperatura, de pressão e de pH. As variações das condições industriais são comuns e este fator pode interferir no rendimento enzimático, assim como na desativação total ou parcial da enzima. As enzimas são caras e, apesar de poderem ser recuperadas por operações unitárias, o custo acaba sendo fator limitante dentro dos processos industriais. As enzimas são seletivas aos substratos, o que indica que a presença de contaminantes pode interferir no rendimento enzimático e alguns fatores podem levar a alguma espécie de inibição (FABER, 2000).

Não se pode negar a eficiência que a catálise enzimática pode oferecer à indústria química e tampouco as dificuldades operacionais e econômicas que elas podem gerar. Neste sentido, a função desenvolvida pelas enzimas e a sua significância têm inspirado a construção de uma série de modelos biomiméticos que abre espaço para aplicações químicas, biológicas e farmacológicas (CARVALHO, 2004).

O intuito de sintetizar pequenas moléculas que possam realizar toda a catálise desenvolvida pelas enzimas e efetuar a mesma transformação química é algo desafiador e formidável. A mimetização de uma enzima pode ser conseguida pela reprodução da atividade

catalítica que a enzima desempenha. Sendo assim, construir um modelo funcional da mesma pela reprodução das propriedades estruturais ou funcionais propicia um melhor entendimento científico do sistema biológico, além de ganhar espaço para aplicações industriais (TSHUVA & LIPPARD, 2004).

A modelagem das metaloenzimas requer o trabalho em várias áreas, incluindo projeto dos ligantes, síntese de complexos, elucidação estrutural, caracterização espectroscópica e investigações de reatividade (CARVALHO, 2004).

Nas últimas décadas, a quantidade de informação sobre estes sistemas biológicos aumentou muito, tornando possível a construção de complexos moleculares de ferro que reproduzem tanto as propriedades estruturais como funcionais dos sítios ativos destas enzimas citadas. O primeiro composto modelo de uma enzima não-heme foi sintetizado em 1983 (ARMSTRONG & LIPPARD, 1983) e, desde então, um grande número de espécies vem sendo construído.

As metaloenzimas não-heme podem ser encontradas na forma mononuclear e binuclear em relação ao número de sítios ativos metálicos presente. As variedades possuidoras de um centro binuclear de ferro têm na grande maioria uma ponte μ -oxo, hidróxido ou carboxilato, que mantém os dois átomos do metal unidos (ROSENZWIG *et al.*, 1997).

Outra grande família é a das enzimas heme e tem como principais representantes a hemoglobina e o citocromo P-450. A classificação heme e não-heme se fazem de acordo com o ligante do metal. Nas enzimas heme o ligante é a porfirina.

2.3 A ENZIMA METANO MONOOXIGENASE

A enzima metano monooxigenase (MMO) é uma metaloenzima pertencente à classe das oxigenases que interage com o dióxigênio, sendo capaz de oxidar metano a metanol em condições ambientes. Esta enzima faz parte da família de enzimas não-heme que possuem um centro binuclear de ferro. Alguns outros exemplos de enzimas não-heme são a hemeritrina, o ribonucleotídeo reductase e as fosfatases ácidas púrpuras (DU BOIS *et al.*, 2000).

A MMO faz parte, junto com outras enzimas, da via metabólica que leva o metano a dióxido de carbono em bactérias metanotróficas. Estes microorganismos crescem em condições aeróbicas e utiliza o metano como fonte de carbono e energia (FOX *et al.*, 1989). As bactérias mais conhecidas que representam esta classe de microorganismos são a *Methylococcus capsulatus* e a *Methylosinus trichosporium*.

A Figura 5 mostra uma representação da via metabólica de bactérias metanotróficas (CARVALHO, 2004). A MMO catalisa a primeira etapa da via metabólica, que consiste na oxidação do metano a metanol. Isto ocorrido, nas etapas seguintes forma-se formaldeído, ácido fórmico e, por fim, o dióxido de carbono (MURREL *et al.*, 2000).

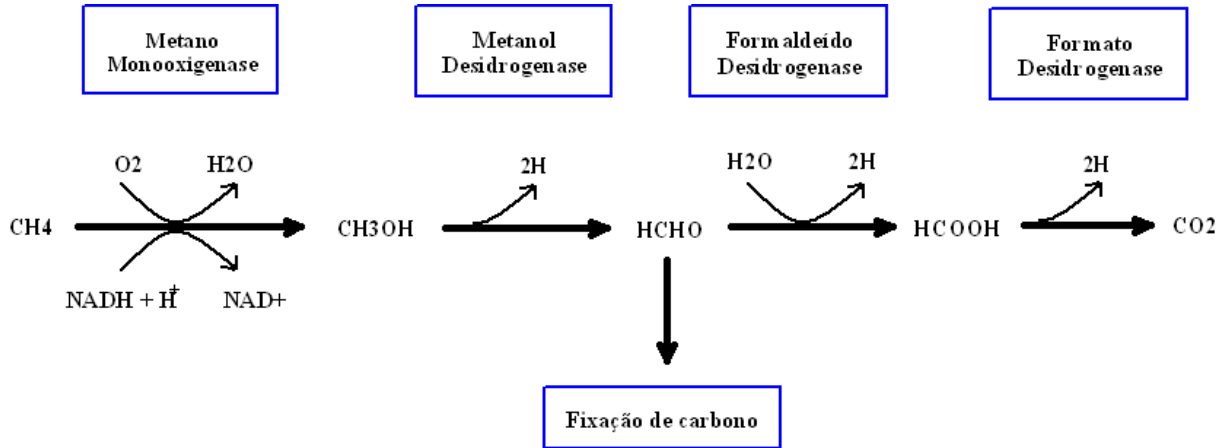


Figura 5 – Via metabólica das bactérias metanotróficas (CARVALHO, 2004).

A MMO oxida não só o metano, mas uma grande gama de hidrocarbonetos desde alcanos, alquenos, alquinos, sulfetos, alifáticos substituídos até compostos aromáticos, tornando-se, assim, uma enzima extremamente atrativa para processos de biotransformação e biorremediação (CARVALHO, 2004).

A estrutura da MMO é composta de três componentes: a hidroxilase (MMOH), a reductase (MMOR) e o componente B (MMOB) (WALLAR & LIPSCOMB, 1996; DU BOIS *et al.*, 2000).

Investigações das propriedades redox do centro binuclear de ferro na MMOH mostraram que é possível encontrar três combinações de estados de oxidação entre os átomos de ferro: Fe^{III}Fe^{III} (estado oxidado), Fe^{III}Fe^{II} (estado de valência mista) e Fe^{II}Fe^{II} (estado reduzido) (CARVALHO, 2004).

A Figura 6 mostra uma representação gráfica do sítio ativo da enzima MMO, na qual é possível observar o centro binuclear de ferro.

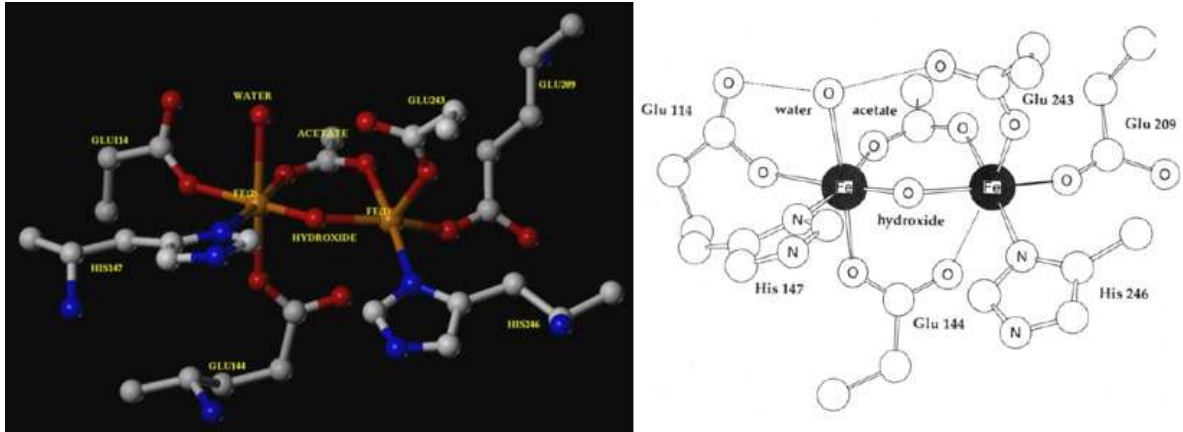


Figura 6 – Representação gráfica do sítio ativo da enzima Metano Monooxigenase (NEWCOMB, 2007).

Na forma nativa a enzima está oxidada. Cada átomo de ferro está hexacoordenado, tendo como ligantes terminais dois resíduos de histidina, coordenando-se por nitrogênio, quatro resíduos de ácido glutâmico, dois grupos hidróxidos e uma molécula de água coordenada pelo oxigênio. Os dois átomos de ferro estão ligados em ponte com o grupo carboxilato do glutamato e com os dois íons hidróxido (CARVALHO, 2004).

Um dos glutamatos sofre uma mudança de coordenação quando o cluster de ferro passa para a forma reduzida $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Este carboxilato passa de um ligante terminal, coordenado da forma monodentada, para se coordenar em ponte entre os dois átomos de ferro. Como consequência, uma das pontes hidróxido é perdida e a outra ganha um próton passando a ser uma ponte aquo (BAIK *et al.*, 2003).

Na Figura 7 está representada a esfera de coordenação dos átomos de ferro do sítio ativo da MMOH (DU BOIS *et al.*, 2000).

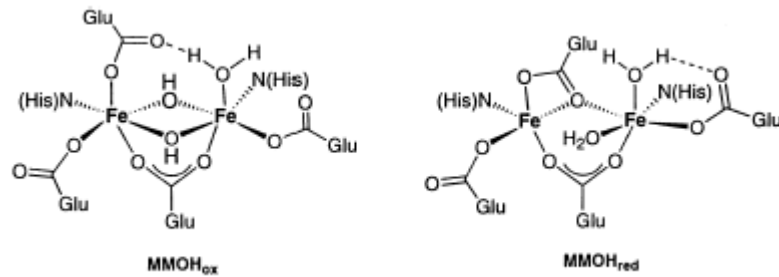


Figura 7 – Estrutura do sítio ativo da enzima MMOH na forma oxidada e reduzida (DU BOIS *et al.*, 2000).

O ciclo catalítico simplificado da MMOH está representado na Figura 8. A primeira etapa do mecanismo é a doação de dois elétrons e dois prótons pelo NADH à MMOH na forma oxidada. Isto gera a forma reduzida da enzima e uma molécula de água. Nesta forma, a enzima está apta a reagir com o oxigênio e gerar a espécie μ -peroxo de Fe(III) e, em seguida, se organiza na forma do intermediário μ -peroxo de ferro (IV), que é responsável pela transferência de um átomo de oxigênio para o metano, formando o metanol, e regenerando a espécie oxidada da MMOH, voltando ao estágio inicial do ciclo catalítico (CARVALHO, 2004).

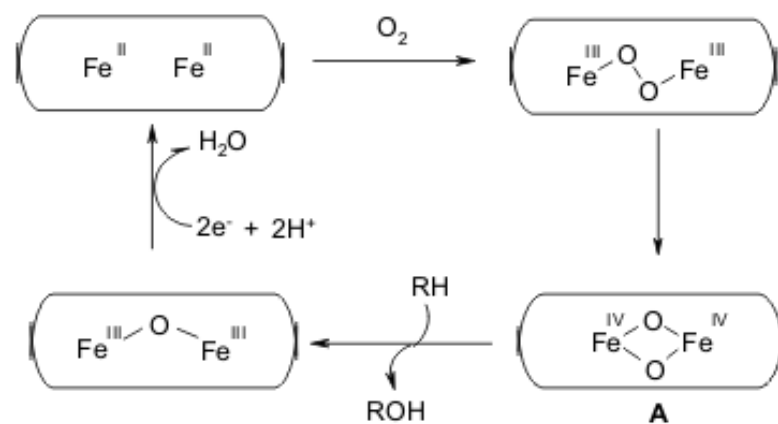


Figura 8 – Ciclo catalítico simplificado da MMOH.

2.4 ENCAPSULAMENTO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS EM ZEÓLITAS

A encapsulação de metais e compostos organometálicos nas cavidades internas de zeólitas e peneiras moleculares trazem muitas vantagens para a catálise homogênea, heterogênea ou enzimática (JACOB *et al.*, 1998).

Como vantagens, pode-se citar o controle sobre os reagentes e produtos por meio da seletividade de forma que a estrutura das zeólitas fornece ao catalisador, devido ao tamanho e caráter hidrofóbico ou hidrofílico que as cavidades onde se localizam os sítios ativos, apresentam. Também cita-se a estabilidade contra a desativação e lixiviação, a facilidade de separação do catalisador após seu uso e a mimetização das características funcionais de enzimas para reações oxidativas.

Basicamente, existem dois métodos de encapsulação de metais e complexos organometálicos em zeólitas: o método de síntese de zeólita e o método do ligante flexível ou “*ship in a bottle*”.

O primeiro método, o de síntese de zeólita, consiste em produzir a zeólita misturada aos complexos metálicos desejados. Estes complexos metálicos necessitam ser estáveis sob as condições de síntese da zeólita, como por exemplo, as elevadas temperaturas e alto pH do meio (JACOB *et al.*, 1998).

O segundo método é o “*ship in a bottle*” (ou barco na garrafa ou, ainda, método do ligante flexível). Consiste em encapsular um composto dentro de uma zeólita na qual a molécula deve se formar no interior da supercavidade a partir de precursores menos volumosos. Os precursores são introduzidos sequencialmente pelos canais, da mesma forma que as partes de um barco de brinquedo podem ser introduzidas pelo gargalo e montados no interior de uma garrafa (LUNA, 2001).

A encapsulação do tipo barco na garrafa tem sido feito preferencialmente com a zeólita Y, devido à supercavidade de 13 Å ser acessível por canais formados por anéis de doze membros cujo diâmetro é 7,4 Å. A Figura 9 mostra uma representação esquemática de um complexo ancorado na cavidade α de uma zeólita Y.

Deve-se ressaltar que o complexo formado dentro da cavidade zeolítica deve possuir uma dimensão maior do que a abertura dos poros para evitar que este se difunda pelos canais e migre para o meio reacional.

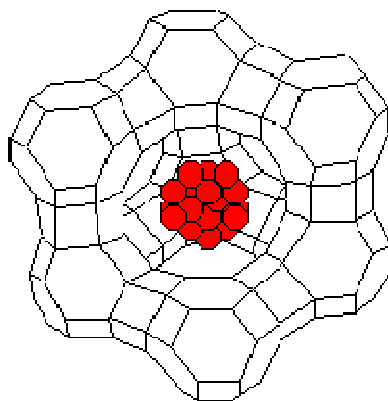


Figura 9 – Estrutura da zeólita Y com complexo encapsulado na sua supercavidade.

2.5 ANÁLISE TERMODINÂMICA

As reações de oxidação de alcanos, em geral, envolvem diversas e complexas reações primárias e secundárias que resultam na obtenção de diversos produtos diferentes de reação. As reações de oxidação de metano a metanol priorizam a formação de metanol, como produto principal, porém, as reações paralelas também são responsáveis pela formação de outros compostos, como por exemplo, o CO, CO₂, H₂O, formaldeído, ácido fórmico, entre outros. (FOULDS *et al.*, 1993; OTSUKA & WANG, 2001).

O rendimento na produção de metanol depende da ação de inúmeras variáveis de reação, como a temperatura, a pressão, o tempo de residência no reator, a concentração de alimentação dos reagentes e o uso de catalisadores. Todavia, uma análise termodinâmica preliminar é de fundamental importância para descobrir, entre outras informações do sistema, as condições de equilíbrio termodinâmico nas reações e, assim, o seu ótimo de reação. Desta forma, é possível prever, em condições ideais, a maximização na produção de metanol e a minimização na produção de produtos indesejáveis de reação (FERNANDO *et al.*, 2007).

É preciso notar que, uma análise termodinâmica não está considerando o caminho cinético de reação, ação promovida pelo uso e pelas características de cada catalisador. Entretanto, os resultados obtidos pela análise termodinâmica podem ser usados como ponto de referência para a comparação com resultados experimentais obtidos (FERNANDO *et al.*, 2007).

O cálculo de equilíbrio químico e de fases de sistemas multicomponentes e multifases são de fundamental importância na previsão da formação de fases e de suas composições em várias operações e processos na indústria química. Existem vários métodos apresentados na literatura, mas um dos mais estudados é a minimização da energia livre de Gibbs, que tem por princípio chave atingir um mínimo global de energia que representa as condições de equilíbrio de fases e químico (ROSSI *et al.*, 2009).

O cálculo de equilíbrio químico e de fases por meio da minimização da energia livre de Gibbs vem sendo utilizado desde a década de 80 (CASTILLO & GROSSMANN, 1981; MATHER, 1986; CASTIER *et al.*, 1989). A determinação do número e do tipo de fase em que está o equilíbrio é realizada no cálculo do mínimo global de energia livre de Gibbs, garantindo, assim, a estabilidade das fases.

Considerando constantes a temperatura e a pressão de um sistema, o equilíbrio pode ser representado por:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (6)$$

sendo que:

dG = Diferencial da Energia livre de Gibbs;

μ_i = Potencial químico do componente i ;

dn_i = Diferencial do número de moles do componente i .

A equação (7) pode ser escrita em:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (7)$$

A equação (8), após deduções termodinâmicas, é expressa pela seguinte fórmula:
(LWIN *et al.*, 2000)

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \Delta G_i^0 + RT \sum_{i=1}^k n_i \text{Ln} y_i + RT \sum_{i=1}^k n_i \text{Ln} P \quad (8)$$

em que:

ΔG_i^0 = Energia livre de Gibbs padrão de formação do componente i ;

R = Constante dos gases ideais;

T = Temperatura;

P = Pressão;

y_i = Fração molar do componente i .

Para baixas pressões e altas temperaturas, o sistema pode ser considerado gases ideais, simplificando as equações termodinâmicas e diminuindo esforços matemáticos e tempo de respostas em simuladores computacionais (LWIN *et al.*, 2000).

Os modelos de otimização utilizados foram a programação inteira e não-linear implementados no software GAMS[®] 2.5 (General Algebraic Modeling System), utilizando o pacote solver CONOPT (PNL, programação não-linear) conforme literatura (ROSSI *et al.*, 2009).

Foram considerados os possíveis produtos da oxidação de metano a metanol para as simulações realizadas: o metano, o oxigênio, o monóxido e dióxido de carbono, a água, o metanol, o formaldeído, o ácido fórmico, o dimetiléter, o hidrogênio e carbono sólido. Como dados de entrada do pacote computacional, pode-se citar: a pressão, a temperatura, o número de moles dos componentes, o número de átomos, os valores de energia livre de Gibbs padrão de formação, a capacidade calorífica dos componentes. Os dados termodinâmicos foram obtidos por REID *et al.* (2000).

2.6 O ESTADO DA ARTE

As Tabelas 7 e 8 apresentam um resumo das principais características observadas na literatura por alguns autores principais na oxidação parcial direta de metano a metanol. Este resumo simplifica o estado da arte neste tipo de reação química e dá um fechamento a este capítulo.

Tabela 7 – Principais autores e as características de reação sem o uso de catalisadores.

Autores	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Vazão (ml/min)	Concentração O ₂ (% mol)	Tempo de residência (s)	Conversão (%)	Seletividade (%)
Rytz & Baiker (1991)	425-500	20-50	120-1000	3-5-10	2-12	3-4	Até 50
Anthony & Chun (1993b)	350-465	20-50	-	2,3-4,35	2-17	Até 9	35-55
Gesser <i>et al.</i> (1988)	400-500	25-65	10-44	2,5-10	-	8-10	70-80
He <i>et al.</i> (2002)	410-500	10-50	120-350	10	-	Até 13	Até 60

Tabela 8 – Principais autores e as características de reação com o uso de catalisadores.

Autores	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Vazão (ml/min)	Concentração O ₂ (% mol)	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)
Alptekin <i>et al.</i> (1999)	600-650	-	-	10-50	FePO ₄ / SiO ₄	2-12	Até 60
Zhang <i>et al.</i> (2008)	410-500	50	120	10	Óxido Mo-V-Cr-Bi-P	Até 13	Até 50
Ratnasamy & Raja (1997)	0	1-7	-	67	CuCl ₁₆ Pc-NaY	3,9	Até 54
Otsuka & Wang (2001)	360-460	1-5	-	8-18	FePO ₄	0,5	Até 80

Com base nestes autores, é possível perceber características em comum sobre os resultados obtidos. A maioria dos autores citados apresentou resultados de reação a partir de 360-400 °C, atingindo temperaturas de até 650 °C, o que indica uma necessidade energética bastante acentuada para que as reações ocorram. Os estudos com o uso de catalisadores mostraram ter ótimos resultados de conversão e seletividade, mas não foram capazes de diminuir a temperatura de reação, porém diminuíram a pressão de operação. O trabalho desenvolvido por RATNASAMY & RAJA (1997) foi realizado a uma temperatura de 0 °C, porém o modelo reacional foi um reator batelada com o uso de O₂ juntamente com uma alíquota de hidroperóxido de tert-butila, como oxidantes da reação e o tempo de reação variou em até 25 horas de duração.

O trabalho realizado por GESSER *et al.* (1988) mostrou ser o de melhor rendimento de reação, obtendo as mais altas conversões com as mais altas seletividades ao metanol, porém, alguns autores tais como FOULDS *et al.* (1995), colocaram em dúvida os resultados de GESSER *et al.* (1988), afirmando que estes não foram passíveis de repetição por outros pesquisadores. Segundo ANTHONY & CHUN (1993b) existem erros nos balanços de oxigênio que não fecham corretamente seus cálculos.

Não foram localizados trabalhos contendo catalisadores biomiméticos utilizados nas reações de oxidação parcial direta de metano a metanol. O grupo de pesquisa tem estudado outras reações de oxidação de hidrocarbonetos, como o ciclohexano, e foram observados resultados promissores de conversão e seletividade a álcoois e cetonas usando catalisadores biomiméticos à enzima MMO e o citocromo P-450 (OLSEN *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2008; CARVALHO, 2004; BEREZUK, 2006).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes e solventes utilizados apresentam grau analítico e foram adquiridos dos seguintes fabricantes: Merck, Aldrich, Synth, Vetec e Acros. Estes reagentes foram usados sem tratamento prévio.

3.1 SÍNTESE DOS LIGANTES

Em relação à síntese dos ligantes, utilizou-se o método de adição de Michael (CABRAL *et al.*, 1989; SHAIK *et al.*, 2001). Neste método, adiciona-se uma amina secundária (piperazina) com um composto acrilato para formação de um ligante que detém a forma 1,4-amino-éster (faz-se uma adição de um nucleófilo, conhecido como doador de Michael, a um acceptor de Michael, que pode ser uma molécula com ligação dupla). Neste trabalho, a piperazina foi utilizada como doador de Michael e os derivados acrílicos, como o acrilato de metila e a acrilamida, como acceptor de Michael. Sendo assim, o ligante formado detém a forma 1,4-amino-éster e 1,4-amino-amida. A reação desenvolve-se à temperatura ambiente e pressão atmosférica, porém, catalisada pelo cloreto de ferro anidro. Segundo CABRAL *et al.* (1989), o rendimento para a formação dos produtos é alto e está na ordem de 90%. Os procedimentos para a síntese dos ligantes e dos complexos livres e encapsulados são descritos a seguir.

3.1.1 Síntese do Ligante 1,4-bis(metilpropanoato)piperazina (BMPZ)

O BMPZ foi obtido por meio da reação química mostrada na Figura 10. A reação foi catalisada por cloreto de ferro anidro (0,1 mol-equivalente grama). O diclorometano foi o solvente utilizado na reação (CABRAL *et al.*, 1989).

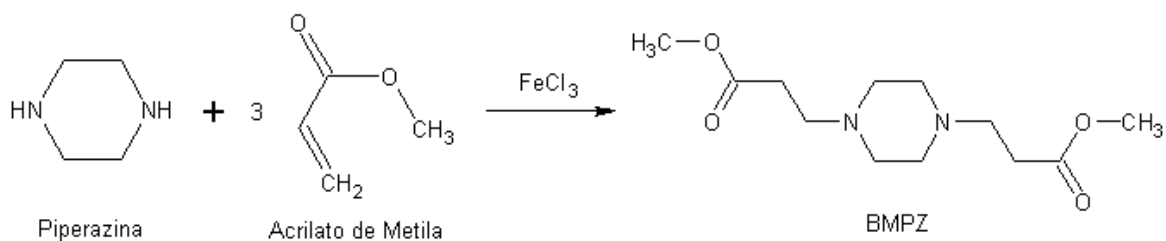


Figura 10 – Rota de síntese do ligante BMPZ.

Na obtenção do BMPZ, foram utilizadas as seguintes quantidades de reagentes:

Massa de piperazina = 2,5842 g (0,03 mol)

Massa de catalisador (FeCl_3) = 0,0811 g (0,003 mol)

Volume de acrilato de metila = 8 mL (0,09 mol)

Primeiramente, solubilizou-se o catalisador cloreto de ferro em diclorometano (380 mL) em um becker de 500 mL. O mesmo procedimento foi realizado com a piperazina. Em seguida, adicionou-se, então, o acrilato de metila (estequiometria em excesso). A solução obtida, aproximadamente 400 mL, foi colocada em um balão e submetida à agitação magnética constante. Segundo a literatura (CABRAL *et al.*, 1989), o tempo de reação deveria ser 42 horas, mas realizou-se a reação de interesse por um período superior a 72 horas com o intuito de conseguir melhores rendimentos. Durante este período, acompanhou-se a reação via cromatografia por camada delgada.

Vale a pena ressaltar que se utilizou uma relação 1:3 de piperazina:acrilato de metila, ou seja, com excesso de acrilato de metila na reação. O objetivo de utilizar este excesso foi reagir toda a piperazina adicionada, deslocando o equilíbrio de reação para formação dos produtos. O excesso de acrilato de metila é facilmente retirado devido a sua alta volatilidade. O meio reacional foi filtrado em sílica suportada em algodão, com o intuito de separar o catalisador usado.

Em seguida, coletou-se a solução obtida na filtração para posterior evaporação do solvente e do excesso de acrilato de metila que não reagiu. Utilizou-se para esta finalidade um evaporador rotatório com sucção a vácuo. O sólido obtido foi raspado do fundo do balão e levado a uma segunda evaporação (temperatura ambiente), com uso de sucção a vácuo mais potente, para eliminar os traços de solvente restantes. O rendimento obtido nesta reação foi de 96,4% (7,75 g)

3.1.2 Síntese do Ligante 1,4-bis(propanoamida)piperazina (BPAPZ)

A Figura 11 apresenta a reação química envolvida na síntese do ligante BPAPZ.

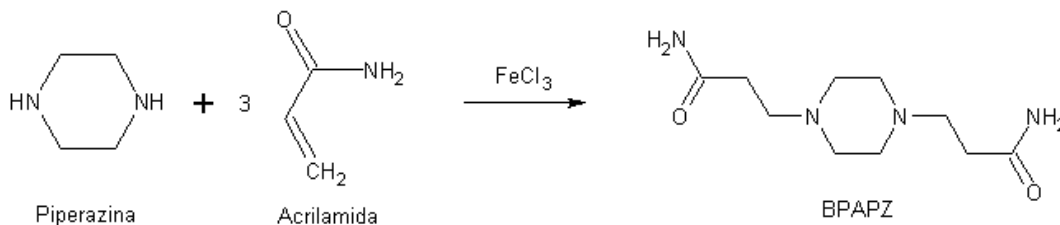


Figura 11 – Rota de síntese do ligante BPAPZ.

O procedimento de síntese empregado é análogo àquele utilizado para a síntese do ligante BMPZ. Na síntese foram utilizadas as seguintes quantidades de reagentes:

Massa de piperazina = 2,5842 g (0,03 mol)

Massa de catalisador (FeCl₃) = 0,0811 g (0,003 mol)

Massa de acrilamida = 6,3972 g (0,09 mol)

Desta forma, solubilizou-se o catalisador cloreto de ferro em diclorometano em um becker de 500 mL. Na sequência, foi realizado o mesmo procedimento com a piperazina e a acrilamida. A solução final, aproximadamente 450 mL, foi colocada em um balão e submetida à agitação magnética constante. Segundo a literatura (CABRAL *et al.*, 1989), o tempo de reação deveria ser de 42 horas, mas realizou-se a presente reação por um período de 48 horas. Durante este período, realizou-se o acompanhamento da reação via cromatografia em camada fina.

Ao final da reação realizou-se uma evaporação do solvente diclorometano em um evaporador rotatório. Como o produto desejado é insolúvel em metanol e os reagentes que sobraram são solúveis, realizou-se a solubilização dos compostos em metanol. Tendo feito isto, a solução obtida foi filtrada a vácuo e o sólido filtrado foi levado para secagem em estufa. Por fim, o sólido foi coletado e levado, novamente, ao sistema de vácuo, com o intuito de retirar possíveis traços de solvente restantes. O rendimento obtido nesta reação foi de 41,9% (3,76 g).

3.1.3 Síntese do Ligante 1,4-bis(propanoato de lítio)piperazina (BPPZ)

A Figura 12 apresenta a reação envolvida na síntese do ligante BPPZ.

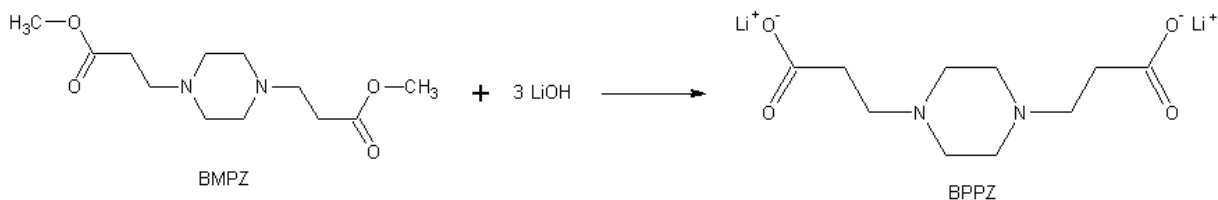


Figura 12 – Rota de síntese do ligante BPPZ.

Para a síntese do ligante BPPZ realizou-se uma hidrólise alcalina do ligante BMPZ em metanol, não sendo necessário o catalisador cloreto de ferro. Utilizou-se as seguintes quantidades de reagentes:

Massa de BMPZ = 3,12 g (0,0121 mol)

Massa de hidróxido de lítio = 0,8679 g (0,0363 mol)

Em um balão solubilizou-se os dois reagentes em 50 mL de metanol. A reação foi realizada sob agitação magnética constante, à temperatura ambiente e o acompanhamento da formação dos produtos foi realizado por cromatografia em camada fina. A reação foi finalizada com 13 dias de duração e observou-se o completo consumo do reagente limitante (BMPZ). Em seguida, levou-se o meio reacional ao evaporador rotativo para eliminação do solvente. Por fim, o sólido foi coletado e levado ao sistema de vácuo para retirar possíveis traços de solvente. O rendimento obtido nesta reação foi de 92% (3,67 g).

3.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS LIVRES

Os complexos livres foram sintetizados com o auxílio de metodologia previamente descrita na literatura (CARVALHO, 2004; BEREZUK, 2006). A partir dos ligantes BMPZ, BPAPZ e BPPZ, além da própria piperazina, foi possível sintetizar os complexos de Fe(III) com ótimos rendimentos. As reações de formação dos complexos de ferro seguiram o mesmo procedimento para todos os ligantes obtidos. A única diferença foi a adição de sais que estabilizam as cargas positivas ou negativas dos complexos durante as reações. Um esquema geral de síntese dos complexos livres é apresentado na Figura 13.

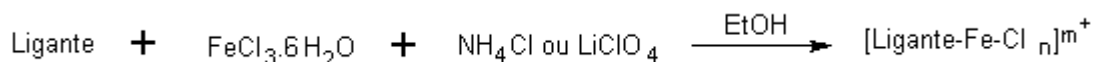


Figura 13 – Esquema reacional de formação dos complexos de ferro.

Desta forma, os ligantes e o cloreto de ferro hexahidratado foram solubilizados em 100 mL de etanol. Os sais de cloreto de amônio ou perclorato de lítio foram solubilizados em 10 mL de água destilada. Primeiramente, adicionou-se, aos poucos, o ligante solubilizado e o sal dissolvido, na solução de ferro, dando início à reação, sob agitação magnética constante à temperatura ambiente. O período de reação foi de 30 minutos e foi possível observar o escurecimento da solução para cores mais avermelhadas com o decorrer do tempo.

Não houve a formação de precipitados devido à sua solubilidade, na presença de certa quantidade de água no meio. Para eliminar a água da solução foi necessário adicionar etanol puro na solução reagida e evaporados os solventes (etanol + água) em um evaporador rotativo. Repetiu-se este procedimento de adição de etanol, várias vezes, até o surgimento do precipitado e sua permanência perante uma última adição de etanol. Esta separação é possível devido ao ponto de azeotropia que o etanol possui com a água, secando o meio reacional. Em seguida, filtrou-se a vácuo a solução e coletou-se o sólido filtrado. Deixou-se secar em estufa a uma temperatura branda de 50 °C, por uma noite, e quantificou-se a massa obtida.

Na Tabela 9 são apresentados os nomes dos complexos de ferro formados, suas abreviaturas, coloração e seus respectivos ligantes. As quantidades molares e mássicas dos reagentes utilizadas na síntese dos complexos podem ser observadas nas Tabelas 9 e 10:

Tabela 9 – Classificação dos complexos livres de ferro sintetizados.

	Complexo	Nome	Cor	Ligante
Cat1	[Fe(BMPZ) ₂ Cl ₂](Cl)	Cloreto de [(1,4-bis(dimetilpropanoato)piperazina)dicloro]	Laranja	BMPZ
Cat2	(NH ₄)[Fe(BPPZ)Cl ₂]	[(1,4-bis(propanoato)piperazina)dicloro]ferriato(III) de amônio	Rubro	BPPZ
Cat3	[Fe(BPAPZ)Cl ₂](ClO ₄)	Perclorato de [(1,4-bis(propanoamida)piperazina)dicloro]ferro(III)	Laranja	BPAPZ
Cat4	(NH ₄)[Fe(PZ)Cl ₄]	[(piperazina)tetracloro]ferriato(III) de amônio	Laranja	Piperazina 1:1
Cat5	[Fe(PZ) ₂ Cl ₂](ClO ₄)	Perclorato de [dicloro(dipiperazina)]ferro(III)	Rubro	Piperazina 2:1
Cat6	[Fe(PZ) ₃](Cl) ₃	Tricloreto de [tripiperazina]ferro(III)	Rubro	Piperazina 3:1

Tabela 10 – Quantidade utilizada para a síntese dos complexos livres de ferro.

Complexo	Rendimento (%)	Quantidade	Ligante	FeCl ₃ .6H ₂ O	NH ₄ Cl	LiClO ₄
Cat 1	84,1	Molar	10 mmol	12 mmol	12 mmol	-
		Mássica	2,58 g	3,24 g	0,64 g	-
Cat 2	90,0	Molar	10 mmol	12 mmol	12 mmol	-
		Mássica	2,42 g	3,24 g	0,64 g	-
Cat 3	87,6	Molar	10 mmol	12 mmol	-	12 mmol
		Mássica	2,28 g	3,24 g	-	1,28 g-
Cat 4	83,4	Molar	20 mmol	25 mmol	22 mmol	-
		Mássica	1,72 g	6,76 g	1,18 g	-
Cat 5	65,0	Molar	20 mmol	10 mmol	-	10 mmol
		Mássica	1,72 g	2,70 g	-	1,06 g
Cat 6	45,9	Molar	30 mmol	10 mmol	-	-
		Mássica	5,83 g	2,70 g	-	-

3.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS ENCAPSULADOS

A síntese dos complexos encapsulados se fez mediante metodologia descrita por Hu & Meyer (2002). O procedimento completo se resume em três etapas: a troca iônica da zeólita Y com solução de FeCl₃, a reação tipo “*ship in a bottle*” e a lavagem da zeólita em extrator Soxhlet.

Primeiramente, adicionou-se 200 mL de água deionizada a um béquer de 500 mL, solubilizando-se 7 g de cloreto de ferro hexahidratado. Adicionou-se, em seguida, 25 g de zeólita NaY, sob agitação magnética constante. A reação ocorreu durante 48 horas. Em seguida, filtrou-se a suspensão obtida a vácuo com papel de filtro quantitativo, lavando o sólido algumas vezes com água deionizada. O sólido foi seco em estufa a 300 °C, durante 2 horas.

Após a obtenção da zeólita FeY, realizou-se a síntese do complexo em suas cavidades porosas pelo método “*ship in a bottle*”. Para tal finalidade, misturou-se com cada ligante, 3 gramas de FeY em água deionizada, em suas respectivas proporções relativas ao número de moles de ferro reagidos anteriormente (troca iônica). A reação ocorreu durante 24 horas sob agitação magnética constante à temperatura ambiente. Após, filtrou-se novamente, lavou-se o sólido obtido com água deionizada e secou-se em estufa com aquecimento brando a 50 °C por 2 dias.

Logo após, procedeu-se a extração com Soxhlet dos complexos encapsulados com o propósito de remover o ligante e o sal que não complexaram ou o complexo que se formou fora da cavidade zeolítica. Fez-se a extração em refluxo com água deionizada, durante 48 horas. Em seguida, os complexos foram secados em estufa em temperatura branda de 50 °C por 3 horas.

Os complexos de ferro encapsulados foram analisados por espectroscopia no infravermelho, análises termogravimétricas e termodiferenciais, análise por fluorescência de raios X e difração de raios X.

A Tabela 11 apresenta informações a respeito da nomenclatura, quantidade e o rendimento obtido para todos os complexos encapsulados sintetizados.

Tabela 11 – Quantidades obtidas dos complexos encapsulados.

	Nomenclatura	Massa (g)			Rendimento (%)
		Ligantes de partida	Zeólita + Ligantes	Zeólita Final	
Encap 1	Fe(BMPZ)Y <i>Fe(1,4-bis(metilpropanoato)piperazina)Y</i>	0,80	3,80	2,30	60,5
Encap 2	Fe(BPPZ)Y <i>Fe(1,4-bis(propanoato)piperazina)Y</i>	0,75	3,75	2,70	72,0
Encap 3	Fe(BPAPZ)Y <i>Fe(1,4-bis(propanoamida)piperazina)Y</i>	0,71	3,71	2,10	56,6
Encap 4	Fe(PZ)Y <i>Fe(piperazina)Y</i>	0,60	3,60	1,70	47,2
Encap 5	Fe(PZ) ₂ Y <i>Fe(dipiperazina)Y</i>	1,21	4,21	2,00	47,5
Encap 6	Fe(PZ) ₃ Y <i>Fe(tripiperazina)Y</i>	1,81	4,81	1,90	39,5

Rendimento (%) = 100*(Zeólita Final) / (Zeólita + Ligantes)

3.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS ENCAPSULADOS PARA VERIFICAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO

Para verificar a reprodutibilidade do método de encapsulamento de ligantes foram escolhidos dois complexos encapsulados sintetizados em triplicatas. Os encapsulados denominados **Encap 1** [Fe(BMPZ)Y] e **Encap 4** [Fe(PZ)Y] foram analisados por diversas técnicas de caracterizações qualitativas e quantitativas e seus resultados foram comparados com uma mistura mecânica simples entre seus respectivos ligantes com a zeólita FeY, precursora de todos os complexos encapsulados estudados.

Para realizar a formação destas misturas físicas utilizou-se um pequeno recipiente de cerâmica denominado “cadinho”, e com a ajuda de um pistilo as misturas foram realizadas com as seguintes proporções: 3,0 g de zeólita FeY, 0,8 g do ligante BMPZ e 0,6 g do ligante piperazina. Amostras deste material foram também analisadas por diversas técnicas e os resultados comparados com os seus respectivos complexos encapsulados feitos pelo método “*ship in a bottle*”. A Tabela 12 apresenta a nomenclatura utilizada para os testes de reprodutibilidade.

Tabela 12 – Nomenclatura dos complexos encapsulados aplicados aos testes de reprodutibilidade do método “*ship in a bottle*”.

Encapsulados	Encapsulados reproduzidos	Designação
Encap 1 - Fe(BMPZ)Y	Encap 1-B ϕ	Mistura simples FeY + BMPZ
	Encap 1-B1	Encap 1 - Triplicatas
	Encap 1-B2	
	Encap 1-B3	
Encap 4 - Fe(PZ)Y	Encap 4-P ϕ	Mistura simples FeY + PZ
	Encap 4-P1	Encap 4 - Triplicatas
	Encap 4-P2	
	Encap 4-P3	

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E COMPLEXOS SINTETIZADOS

3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos para os ligantes, complexos livres e complexos encapsulados, utilizando-se um espectrofotômetro no infravermelho, com transformada de Fourier, marca Nicolet, modelo Magna-IR 760. Todas as amostras foram analisadas na região de 4000-400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e as análises foram realizadas no Laboratório de Análises do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Os resultados obtidos nas análises por espectroscopia no infravermelho permitiram identificar os grupos funcionais presentes nas moléculas e verificar se o processo de

encapsulamento aplicado aos complexos foi bem sucedido, tendo como comparação, dados existentes na literatura (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

3.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As análises foram realizadas para as amostras dos ligantes, utilizando-se um espectrofotômetro de ressonância magnética nuclear Bruker DRX-200, nas frequências de observação de 200 MHz para RMN- ^1H e de 50 MHz para RMN- ^{13}C . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química Orgânica da UFRJ. As amostras analisadas foram preparadas em tubos de quartzo com cerca de 40 mg de amostra solubilizadas anteriormente em 0,5 mL de água deuterada.

As análises de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foram capazes de fornecer informações acerca do número e do tipo de átomos de hidrogênio e carbono na molécula e seu ambiente químico. Estes resultados podem ser utilizados na determinação/identificação das estruturas sintetizadas, tomando-se como base dados da literatura (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

3.5.3 Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku Miniflex, em geometria θ - 2θ , usando uma radiação de Cu $K\alpha_1$ filtrada por um monocromador de monocristal de grafite. As análises foram realizadas no laboratório do Núcleo de Catálise da COPPE / UFRJ. Também realizou-se análises de difração de raios X dos cristais obtidos dos complexos sintetizados e utilizou-se um difratômetro de geometria Kappa-Bruker-Nonius/CCD câmera, tipo MoK com monocromador de grafite.

Com as análises de difração de raios X, pelo método do pó, é possível verificar qual o comportamento da estrutura zeolítica após o encapsulamento dos complexos em suas cavidades. Além disso, pode-se ter uma confirmação se os complexos conseguiram ser formados na supercavidade da zeólita ou na parte externa dos poros (Li *et al.*, 2003).

Utilizou-se o programa ORTEP for Windows (Johnson, <http://www.ornl.gov/sci/ortep/ortep.html>), para obter uma visualização gráfica das estruturas obtidas a partir dos dados de difração de raios X dos cristais, de alguns complexos sintetizados.

3.5.4 Fluorescência de Raios X

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Rigaku RiX 3100, com tubo de Rh e potência de 4 KW. As análises foram realizadas no laboratório do Núcleo de Catálise da COPPE / UFRJ.

Os resultados obtidos nas análises de fluorescência de raios X permitem determinar a quantidade de metal existente nos complexos encapsulados. São análises quantitativas e, desta forma, é possível obter uma orientação sobre a quantidade de complexo que se formou nos poros da zeólita.

3.5.5 Análises Termogravimétrica e Termodiferencial

As análises termogravimétrica e termodiferencial (TGA / DTA) foram realizadas junto ao Núcleo de Catálise da COPPE / UFRJ. Utilizou-se um analisador térmico Rigaku TAS 100, com acessório para termogravimetria TG-8110. Os gases usados foram N₂ e O₂ ultrapuros com vazões de 53 e 8 mL/min, respectivamente. A taxa de aquecimento foi de 10 K/min.

A termogravimetria é uma técnica que mede a mudança de massa da substância em questão como função da temperatura ou do tempo. Juntamente com a curva termodiferencial, que apresenta a variação do fluxo de calor fornecido à amostra em relação a um padrão, a termogravimetria pode indicar, além da perda de massa, eventos térmicos, mudanças de estado físico e, principalmente, mudanças da estrutura das amostras, como por exemplo, a degradação dos complexos presentes nas cavidades zeolíticas (WEST, 1988; NAKAGAKI *et al.*, 2000).

3.5.6 Análise Elementar de CHN

As análises de C, H e N dos complexos livres foram efetuadas no Laboratório de Análises do Departamento de Química Inorgânica da UFRJ, utilizando-se um analisador elementar Perkin-Elmer 2400 CHN, com uma microbalança Perkin-Elmer AD-4 Autobalance e cápsulas de estanho. As amostras utilizadas para a análise foram previamente recristalizadas. A análise de CHN é muito sensível e, para se obter melhores resultados quantitativos, exigem-se amostras purificadas.

As análises de CHN fazem a medição mássica dos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras. Os resultados saem em porcentagem mássica que podem ser comparados com a porcentagem mássica teórica dos complexos.

3.5.7 Espectrometria de Absorção Atômica

As análises de espectrometria de absorção atômica foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Varian Spectr AA – 10 Plus, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). As análises de absorção atômica também são análises importantes para a definição da estrutura química dos complexos, por tratarem-se de análises quantitativas. A espectrometria é capaz de fornecer valores de concentração mássica (mg/L) dos metais presentes nas amostras, no caso, o ferro.

Para realizá-la, houve a necessidade de se isolar o átomo de ferro numa solução ácida. Portanto, os complexos usados na análise devem ter tratamento prévio por um processo de abertura de amostra. Em suma, a abertura de amostra se faz por aquecer as amostras em banho ácido por um determinado período de tempo, com a finalidade de destruir o complexo e liberar, assim, os átomos de ferro para análise. Seguiu-se metodologia descrita em literatura (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998).

3.5.8 Isotermas de adsorção/dessorção e análise textural BET

Para obter as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (77 K) além dos dados de área superficial e volume dos poros das amostras com zeólitas utilizou-se um adsortômetro da marca Quanta Chrome modelo Nova-1200. As análises foram realizadas pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. A área específica e volume dos poros foram medidos pelo método T, para microporos.

3.5.9 Espectroscopia de Reflectância Difusa em Ultravioleta Visível (DRS-UV)

Para as análises de espectroscopia na região do UV-Visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G, no modo de reflectância difusa (DRS-UV). Utilizou-se um comprimento de onda na região entre 200 a 800 nanômetros. As análises de ultravioleta visível dos complexos livres e encapsulados foram efetuadas no Departamento de Química da UFSCar.

3.5.10 Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer empregado neste trabalho é composto de um transdutor de velocidade (marca Halder Elektronik GmbH - modelo MA 351), responsável pelo movimento da fonte radioativa na forma de uma onda triangular de velocidade, comandado por um controlador eletrônico com frequência e velocidade máxima ajustáveis (marca Halder Elektronik GmbH - modelo MR 351).

A radiação transmitida é medida por um detector do tipo contador proporcional (marca LND, INC - modelo 4511), alimentado por uma fonte de alta tensão (marca ORTEC - modelo 556). Encontra-se acoplado na saída do detector um pré-amplificador (marca WISSEL - modelo PEA-6), o qual gera um sinal proporcional à energia detectada. Este sinal é diferenciado e efetivamente amplificado por um módulo amplificador (marca CANBERRA - modelo 2024).

Na sequência, o sinal gerado pelo amplificador é selecionado por um analisador monocanal (marca EG&G ORTEC - modelo 550A), que faz uma discriminação na energia a ser utilizada. Os pulsos selecionados são enviados a um computador contendo uma placa de aquisição, isto é, um analisador multicanal, para armazenar os dados em até 2048 “canais” (marca EG&G ORTEC - modelo MCS 32).

Para a realização da espectroscopia Mössbauer, as amostras foram encapsuladas em pequenos recipientes de acrílico, com aproximadamente 22 mg/cm^2 , valor este calculado para otimizar a medida (LONG *et al.*, 1983). Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente, utilizando-se a energia de 14,4 keV do ^{57}Fe , emitida por uma fonte radioativa de $^{57}\text{Co/Rh}$. Cada medida foi realizada, em média, durante um dia.

Nas análises dos espectros Mössbauer foi utilizado o programa NORMOS, cujo tratamento numérico para ajuste emprega o critério dos mínimos quadrados (BRAND, 1994). As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

3.5.11 Cromatografia Gasosa (CG)

3.5.11.1 CG Varian

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas utilizando-se o cromatógrafo Varian CP-3800. Utilizou-se uma coluna capilar CP-Carbobond de 50 m x 0,53 μm de

espessura de filme. O gás de arraste foi o gás hidrogênio e os gases para a alimentação da chama do detector FID foram ar sintético e hidrogênio.

As condições de análise utilizadas foram: temperatura do detector em 280 °C, temperatura do injetor em 200 °C, a temperatura da coluna foi programada inicialmente em 150 °C, mantida por 2 minutos, elevada até 200 °C a uma taxa de 25 °C/min e mantida nesta condição por 1 minuto, o que gerou um tempo total de análise de 5 minutos. Com estas condições o tempo de retenção do metano foi de 1,12 minutos ao passo que o do metanol foi 1,93 minutos. Foi utilizada uma diluição de amostragem “*split*” na razão 1:5.

Para a injeção da amostra no sistema cromatográfico, após a saída do reator a mistura gasosa é direcionada para uma válvula automática de injeção Valco de 10 portas, contendo um volume para injeção “*looping*” de 0,25 microlitros. A Figura 14 apresenta vistas do módulo reacional e do reator diferencial em U.



Figura 14 – Módulo reacional e reator em U.

As análises de cromatografia em fase gasosa de alta resolução são capazes de fornecer resultados quantitativos e qualitativos sobre amostras gasosas das reações de oxidação do metano, permitindo a determinação da composição mássica dos produtos e reagentes. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) localizado na Universidade Tiradentes (UNIT), em Aracaju-SE.

3.5.11.2 CG-MS Agilent

Para os testes reacionais também utilizou-se o cromatógrafo Agilent 7890A acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5975C. Foram utilizados dois detectores em série (TCD

e FID). O gás de arraste foi o gás hélio e os gases para a alimentação da chama do detector FID foram ar sintético e hidrogênio. A coluna cromatográfica usada foi a Rt-QPlot da marca Restek, com 30 m x 0,32 μm de espessura de filme. A espectrometria de massas permitiu determinar todos os compostos reacionais por meio da biblioteca de massa NIST 05. A Figura 15 apresenta vistas do módulo reacional, cromatógrafo e o conjunto reator tubular a altas pressões.



Figura 15 – Módulo reacional, reator tubular a altas pressões e cromatógrafo CG-MS.

As condições de análise utilizadas foram: temperatura do detector em 220 °C, temperatura do injetor em 240 °C, a temperatura da coluna foi programada inicialmente em 60 °C, elevada até 160 °C a uma taxa de 10 °C/min e mantida nesta condição por 10 minutos, o que gerou um tempo total de análise de 20 minutos. Com estas condições o tempo de

retenção do metano foi de 6,3 minutos, gás carbônico foi de 6,7 minutos, água foi de 9,6 minutos e metanol foi 11,7 minutos. Foi utilizada uma diluição de amostragem “*split*” na razão 1:3,5.

Para a injeção da amostra no sistema cromatográfico, após a saída do reator a mistura gasosa é direcionada para uma válvula automática de injeção de 6 vias, contendo um volume para injeção “*looping*” de 1 mililitro.

3.6 CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA OS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DO METANO

Os ensaios experimentais foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa foram realizados experimentos de oxidação de metano em uma concentração rica em metano (9% metano, 1% oxigênio e balanço em hélio), em um reator diferencial em U, baixa pressão, com detecção dos produtos pelo cromatógrafo VARIAN. Estes testes foram realizados no Laboratório de Catálise (LCAT) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) da Universidade Tiradentes (UNIT) em Aracaju-SE.

A segunda etapa dos testes foi realizada no Laboratório de Tecnologia Supercrítica do Departamento de Engenharia Química (DEQ) na Universidade Estadual de Maringá (UEM) em Maringá-PR. Realizou-se experimentos de oxidação de metano com uma concentração rica em oxigênio (2,5% metano, 7,5% de oxigênio e balanço em hélio), em um reator tubular catalítico, em alta e baixa pressão e detecção dos produtos pelo cromatógrafo CG-MS da AGILENT.

3.6.1 Ensaios com composição rica em metano

Foram realizados testes preliminares para a reação de oxidação de metano a metanol à baixa pressão, em uma unidade experimental composta basicamente por um módulo reacional, onde se situa um reator diferencial tubular em U, por um cromatógrafo a gás acoplado em linha, para identificação dos gases de saída do reator, e por um microcomputador como interface gráfica para as análises de cromatografia gasosa.

A concentração dos gases de entrada foi de 9% molar de metano, 1% molar de oxigênio e balanço final em gás hélio, como gás inerte. Mistura preparada pela empresa White Martins S.A.

Para a realização dos ensaios catalíticos, a vazão de gás foi mantida constante em 20 mL/min. Os testes foram realizados em várias temperaturas, variadas de 50 em 50 °C. O procedimento consistia em estabilizar o sistema inicialmente a 50 °C, realizar várias réplicas (no mínimo 4) nesta temperatura. Na sequência, a temperatura foi incrementada para 100 °C e o procedimento de análise (injeção) foi repetido. Entre cada injeção, eram realizados brancos das corridas. As temperaturas foram incrementadas até o limite de 450 °C. Vale ressaltar que nestes testes preliminares, foram utilizados apenas os complexos encapsulados nas reações. Para cada teste executado, utilizou-se 400 mg de catalisador.

3.6.2 Ensaio com composição rica em oxigênio

Foram realizados testes de oxidação de metano a metanol com uma mistura reacional rica em oxigênio, tanto a baixa quanto a altas pressões de reação. A Figura 16 apresenta o fluxograma contendo a linha de reação como também os equipamentos utilizados para controle e análise.

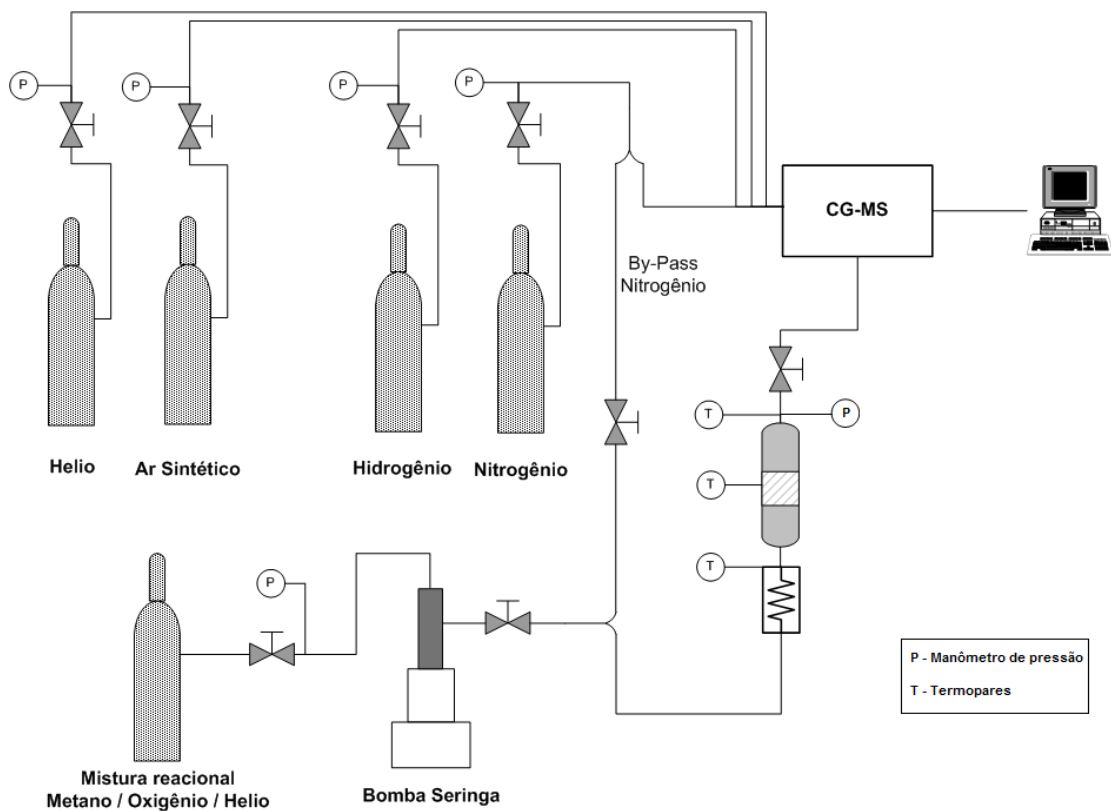


Figura 16 – Fluxograma dos testes a altas pressões.

A unidade experimental é composta por um cilindro contendo a mistura reacional, uma bomba tipo seringa ISCO modelo 500D, um módulo reacional contendo: forno com aquecimento por 6 placas cerâmicas com 5000 W de potência, sistema de controle de temperatura com 3 termopares, reator tubular catalítico de aço inox 316 (20 cm de comprimento x 1,2 cm de diâmetro) com acoplamento para sistema de pré-aquecimento dos gases. A linha de reação dispõe, também, de um conjunto de válvulas esfera e micrométrica (Autoclave Engineers), manômetros de pressão na saída do reator, sistema de aquecimento de tubulação em todo o percurso de saída do reator, cromatógrafo CG-MS Agilent, estabilizador de energia e microcomputador para obtenção dos dados. A Figura 17 apresenta foto do módulo completo.



Figura 17 – Módulo completo do sistema de reação à alta pressão.

A concentração dos gases de entrada foi de 2,5% molar de metano, 7,5% molar de oxigênio e balanço final em gás hélio, como gás inerte. Mistura preparada pela empresa White Martins S.A.

Para a realização dos ensaios catalíticos, a vazão de gás foi mantida constante em 20 mL/min para testes à baixa pressão, 30 mL/min para testes a 40 bar de pressão e

45 mL/min para testes com 70 bar de pressão. Os testes foram realizados de 100 até 450 °C de temperatura de acordo com o tipo de catalisador e para cada tomada de dados fez-se sua réplica. Para testes com zeólitas e complexos encapsulados utilizou-se 200 mg de catalisador e para os testes com os complexos livres foram utilizados 50 mg de catalisador.

3.7 CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA OS ENSAIOS DE SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

A análise termodinâmica do sistema reacional é muito importante para tentar prever o comportamento de conversão e seletividade das reações em questão. Desta forma, uma análise termodinâmica preliminar é de fundamental importância para descobrir, entre outras informações do sistema, as condições de equilíbrio termodinâmico nas reações e, assim, descobrir o seu ótimo de reação. Desta forma, é possível prever, em condições ideais, a maximização na produção de metanol e a minimização na produção de produtos indesejáveis de reação.

Foram realizadas algumas simulações para a reação de metano a metanol, nas quais algumas variáveis do sistema foram fixadas e outras variadas. Para cada conjunto de dados com uma determinada pressão de reação, fixaram-se a pressão e os prováveis produtos de reação: CO, CO₂, H₂O, metanol, formaldeído, ácido fórmico e dimetiléter. Foram variadas a temperatura de reação e as concentrações dos reagentes iniciais mantendo uma mistura rica em metano e, também, uma mistura rica em oxigênio, nas mesmas concentrações utilizadas nos testes experimentais.

A metodologia da análise termodinâmica empregada foi desenvolvida por Rossi *et al.* (2009). Os detalhes dos modelos termodinâmicos e procedimentos detalhados da otimização utilizadas podem ser encontrados no trabalho de Rossi *et al.* (2009) e suas rotinas desenvolvidas foram utilizadas para as simulações.

3.8 JUSTIFICATIVAS DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS EMPREGADAS

Com base na pesquisa literária sobre o estado da arte da reação de oxidação de metano a metanol, tentou-se aliar as temperaturas e as pressões de reação observadas pelos diversos autores com a capacidade operacional do sistema reacional construído para a realização deste

trabalho. Porém, como estão sendo utilizados catalisadores de Fe(III) contendo a presença de ligantes derivados da piperazina, tanto na forma livre quanto na forma encapsulado em zeólita Y, existe uma restrição de temperaturas que os catalisadores podem suportar. Desta forma, os testes foram realizados a partir de 100 °C de temperatura até chegar a 200 °C e 400°C para os catalisadores livres e encapsulados, respectivamente. Maiores temperaturas permitiriam maiores ganhos de conversão de metano, mas não seria possível assegurar a presença dos complexos em sua integridade química.

A vazão de 20 mL/min à pressão ambiente até 45 mL/min a 70 bar de pressão permitiram tempo de contato suficiente para a transformação do metano em seus produtos de reação. Testes identificaram que vazões mais baixas seriam difíceis de aplicabilidade mediante o aparato experimental, e vazões mais altas trariam um tempo de contato insuficiente para obtenção de resultados passíveis de detecção.

A quantidade de catalisador empregada por reação varia muito na literatura, pois depende de diversas características de cada sistema e do tipo de catalisador. A quantidade utilizada nos ensaios situa-se compatível com vários trabalhos publicados.

Sem possuir um fluxômetro de massa, equipamento capaz de calcular e permitir a mistura exata de gases de reação adquiriu-se, então, duas misturas de gases reagentes prontas para uso, uma mais rica em metano e outra mais rica em oxigênio, deixando o balanço gás inerte Hélio em 90%. Desta forma, foi possível verificar as diferenças de comportamento no uso das duas diferentes concentrações gasosas nas reações realizadas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões a respeito da caracterização dos ligantes, dos complexos livres e encapsulados, feitos por diversas técnicas físico-químicas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

A composição e estrutura dos ligantes BMPZ, BPAPZ e BPPZ foram analisadas por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C . Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho

4.1.1.1 Ligante 1,4-bis(metilpropanoato)piperazina (BMPZ)

O espectro no infravermelho do BMPZ (Figura 18) apresenta bandas características de C-H da parte cíclica da molécula em 3027 e 3014 cm^{-1} . A presença da banda atribuída à deformação axial do grupo C-N em 1194 cm^{-1} também reforça a presença da parte cíclica na molécula analisada. A parte alifática é caracterizada pelas bandas em 2965 cm^{-1} , 2873 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} e 2830 cm^{-1} , atribuídas aos grupos metila e metileno presente nas moléculas. O grupo éster é caracterizado pela vibração de deformação axial de C=O em 1739 cm^{-1} e pelas bandas de deformação axial de C-O em 1266 cm^{-1} e em 1049 cm^{-1} , devido aos grupos C-C(=O)-O e O-C-C, respectivamente. A posição das principais bandas do espectro foram analisadas e comparadas com os espectros no infravermelho apresentados em SILVERSTEIN *et al.* (1994). Na Tabela 13 são apresentadas as principais bandas do ligante e suas atribuições.

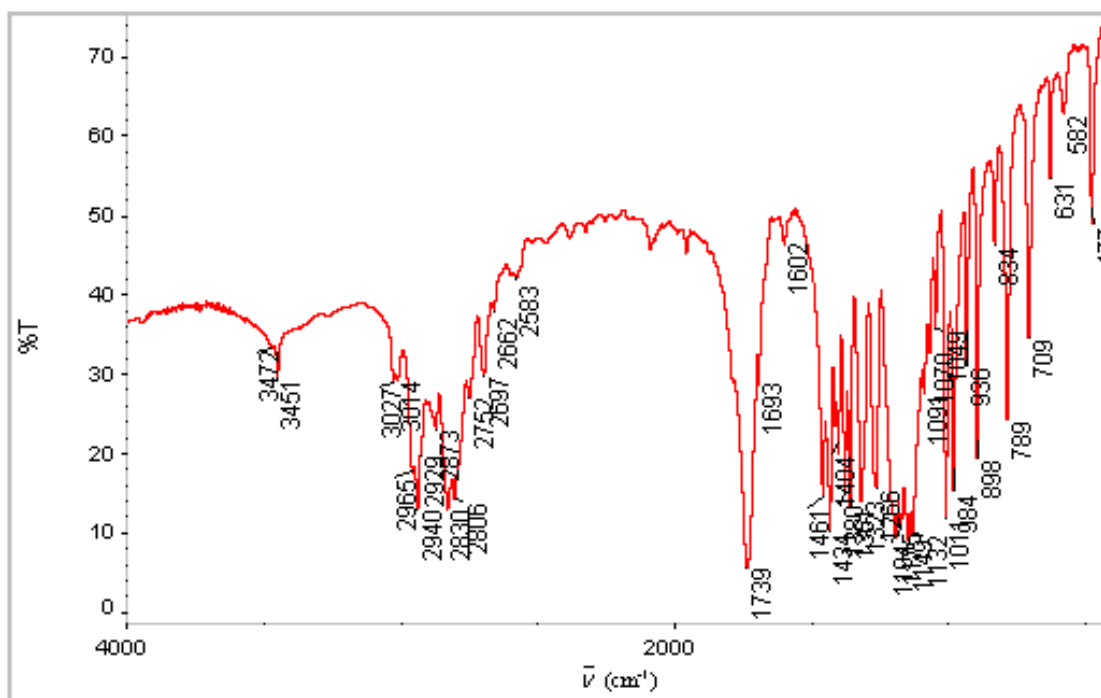


Figura 18 – Espectro no infravermelho do ligante BMPZ.

Tabela 13 – Principais bandas do espectro no infravermelho do ligante BMPZ.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3027; 3014	Deformação axial de C-H do cicloalcano
2965; 2873	Deformação axial de C-H do grupo CH ₃
2940; 2830	Deformação axial de C-H do grupo CH ₂
1739	Deformação axial do grupo C=O
1434; 1380; 1361	Deformação angular de C-H do cicloalcano e do alifático e deformação angular de C-C do cicloalcano
1266	Deformação axial de C-O do grupo C-C(=O)-O
1194	Deformação axial de C-N
1049	Deformação axial de C-O do grupo O-C-C

4.1.1.2 Ligante 1,4-bis(propanoamida)piperazina (BPAPZ)

O espectro no infravermelho do ligante BPAPZ (Figura 19) apresenta algumas diferenças em relação ao espectro no infravermelho do ligante BMPZ. É possível verificar que existe a presença de bandas atribuídas às deformações axiais assimétricas/simétricas de N-H de aminas primárias, em 3383 cm⁻¹ e 3207 cm⁻¹, além da banda atribuída à deformação angular, em 1617 cm⁻¹. As bandas relacionadas à parte cíclica do ligante também estão

presentes no espectro. Assim, é possível observar as bandas atribuídas às deformações axiais C-H, em 3089 cm^{-1} , e angular, em 1462 cm^{-1} . Para a parte alifática da molécula analisada, o espectro traz as bandas relativas à deformação axial de C-H do grupo metileno em 2941 cm^{-1} e 2825 cm^{-1} . Outra banda importante é a banda devida à deformação axial da carbonila C=O, que pode ser observada em 1644 cm^{-1} . As principais bandas do espectro no infravermelho para o ligante BPAPZ e suas atribuições são encontradas na Tabela 14.

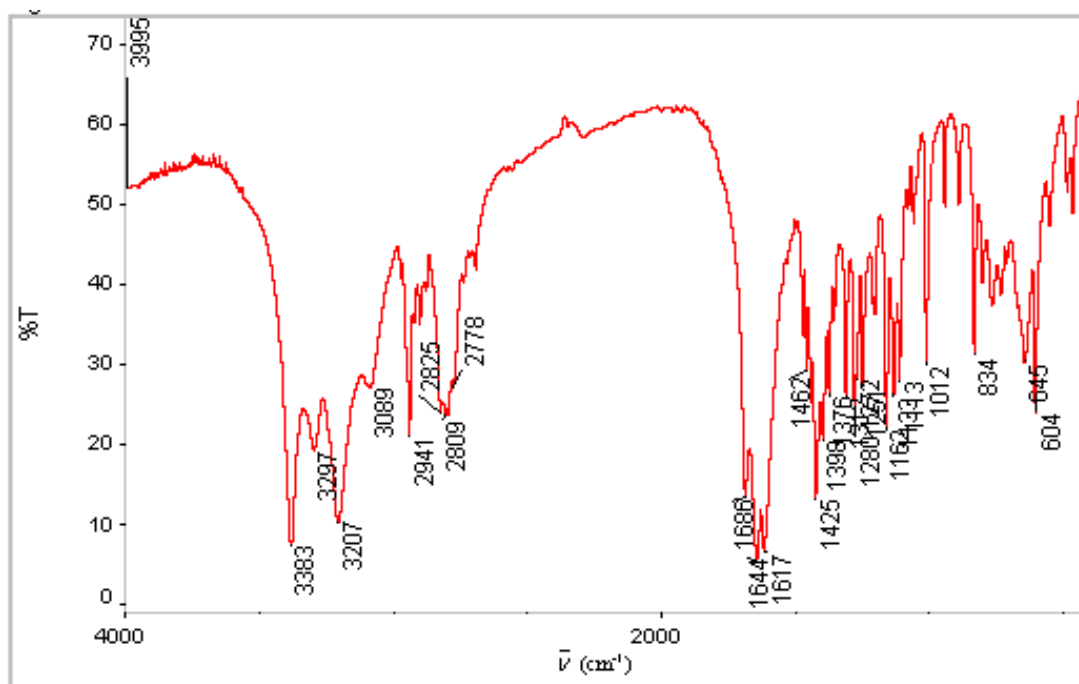


Figura 19 – Espectro no infravermelho do ligante BPAPZ.

Tabela 14 – Principais bandas do espectro no infravermelho do ligante BPAPZ.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Grupo Funcional
3383; 3207	Deformação axial de N-H de aminas primárias
3089	Deformação axial de C-H de cicloalcano
2941; 2825	Deformação axial de C-H do grupo CH_2
1644	Deformação axial do grupo C=O
1617	Deformação angular de N-H de aminas primárias
1462	Deformação angular de C-H do cicloalcano
1425	Deformação axial de C-N da parte alifática
1162	Deformação axial de C-N

4.1.1.3 Ligante 1,4-bis(propanoato de lítio)piperazina (BPPZ)

O espectro no infravermelho do ligante BPPZ (Figura 20) apresenta poucas diferenças em relação ao espectro no infravermelho do ligante BMPZ. Por exemplo, no espectro do ligante BPPZ não aparecem bandas relativas à deformação axial C-H de grupo metila. Isto é uma indicação que a reação de formação deste ligante foi bem sucedida e não se observou resquícios de reagentes não consumidos pela reação. Pode-se observar, também, bandas atribuídas à deformação axial C-H do grupo metileno em 2966 cm^{-1} e 2835 cm^{-1} , bandas atribuídas à deformação axial C-H dos cicloalcanos, em 2966 cm^{-1} , e bandas atribuídas à deformação angular C-H dos cicloalcanos em 1431 cm^{-1} . Observa-se bandas características das deformações axiais assimétrica e simétrica de carboxilatos em 1581 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} . Neste caso, a banda aparece em menor número de onda que no espectro no infravermelho do ligante BMPZ. Isto é devido à carga negativa do grupo, que ao ser deslocada pelas duas ligações C-O, diminui a força da ligação C=O, deslocando-a, assim, para menor número de onda (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). Pode-se perceber, também, a presença da banda relativa à deformação axial do grupo C-C(=O)-O em 1282 cm^{-1} . As principais bandas do espectro no infravermelho para o ligante BPPZ e suas atribuições são apresentadas na Tabela 15.

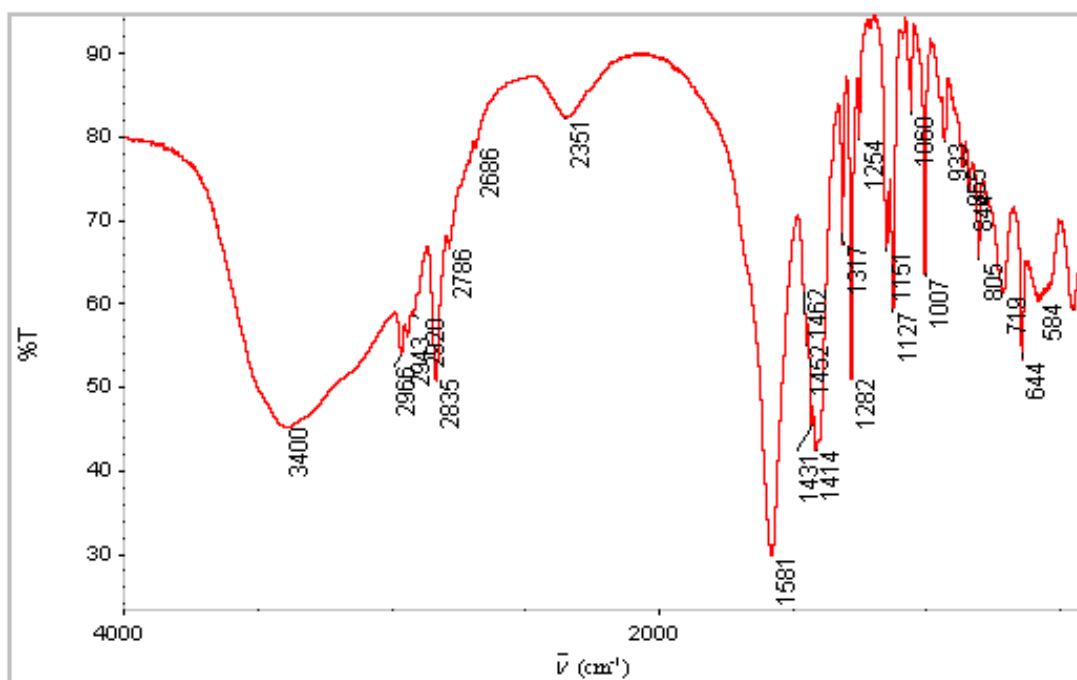


Figura 20 – Espectro no infravermelho do ligante BPPZ.

Tabela 15. Principais bandas do espectro no infravermelho do ligante BPPZ.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
2966	Deformação axial de C-H do cicloalcano
2943; 2835	Deformação axial de C-H do grupo CH ₂
1581; 1414	Deformação axial do grupo C=O assimétrica e simétrica
1431	Deformação angular de C-H do cicloalcano
1282	Deformação axial do grupo C-C(=O)-O
1151	Deformação axial de C-N
1127	Deformação axial do grupo C-C-O

De acordo com as bandas observadas no espectro no infravermelho, após comparação com os dados de literatura para os grupos funcionais e deformações presentes nas moléculas dos ligantes propostos, pode-se concluir, de forma qualitativa, que as estruturas pretendidas foram alcançadas por meio das rotas utilizadas.

4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

4.1.2.1 Ligante 1,4-bis(metilpropanoato)piperazina (BMPZ)

No espectro de RMN-¹H, mostrado na Figura 21, pode-se observar a presença de um singuleto em 3,39 ppm, que é atribuído ao grupamento metila (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). Esta banda é característica de hidrogênio nas posições H1 e H12, de acordo com a estrutura da molécula de BMPZ representada na Figura 21. Pode-se verificar, também, tripletos em 2,92 ppm e 2,55 ppm, atribuídos aos grupamentos metileno de cadeia alifática, que são relativos às posições H4, H9 e H3, H10, respectivamente. Verifica-se, ainda, multipletos entre 2,18 ppm e 2,44 ppm, atribuídos às posições H5, H6, H7 e H8. Em resumo, a posição e atribuição das bandas no espectro de RMN de ¹H são apresentadas na Tabela 16.

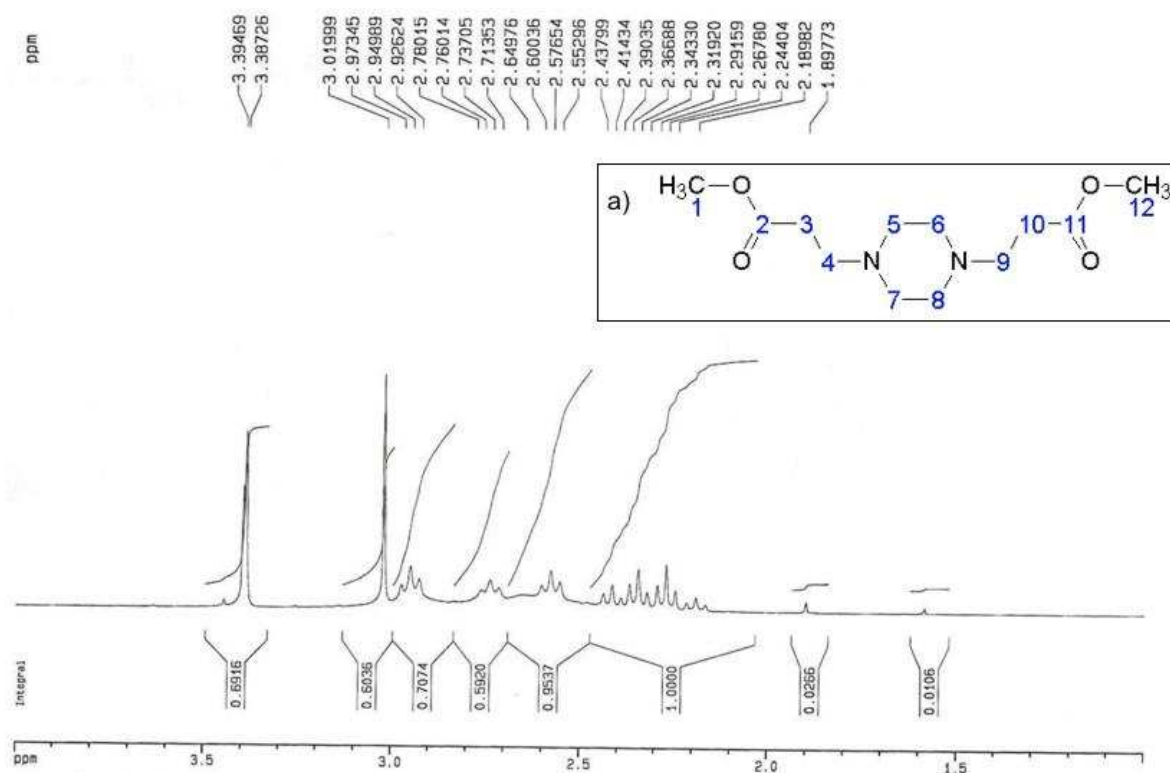


Figura 21 – Espectro de RMN-¹H do ligante BMPZ em D₂O. As posições dos diferentes ¹H na molécula do ligante estão representadas em a).

Tabela 16 – Atribuições das bandas observadas no espectro de RMN-¹H do ligante BMPZ.

δ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
2,18-2,44	Multiplete	H5, H6, H7, H8
2,55-2,60	Triplete	H3, H10
2,92-2,97	Triplete	H4, H9
3,39	Singuleto	H1, H12

4.1.2.2 Ligante 1,4-bis(propanoamida)piperazina (BPAPZ)

No espectro de RMN-¹H, mostrado na Figura 22, pode-se observar um tripleto em 2,7 ppm e um singuleto em 2,5 ppm, atribuídos à presença dos grupos metileno da cadeia alifática, relativos às posições H3, H8 e H2, H9, respectivamente. Verifica-se, ainda, um tripleto em 2,6 ppm, atribuídos às posições H4, H5, H6 e H7. As bandas do espectro de RMN e as suas atribuições são resumidas na Tabela 17.

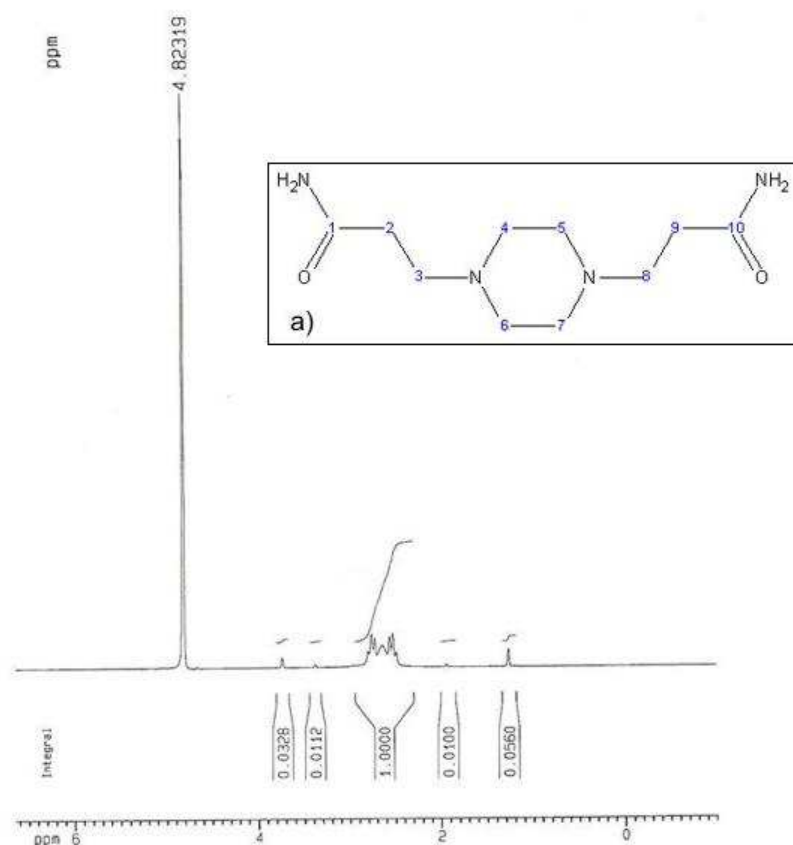


Figura 22 – Espectro de RMN- ^1H do ligante BPAPZ em D_2O . As posições dos diferentes ^1H na molécula do ligante estão representadas em a).

Tabela 17 – Atribuição das bandas observadas no espectro de RMN- ^1H do ligante BPAPZ.

δ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
2,5	Tripleto	H2, H9
2,6	Tripleto	H4, H5, H6, H7
2,7	Singuleto	H3, H8
4,8	Singuleto	D_2O

4.1.2.3 Ligante 1,4-bis(propanoato)piperazina (BPPZ)

O espectro de RMN- ^1H , mostrado na Figura 23, apresenta resultados muito parecidos ao do ligante BPAPZ. Pode-se observar um tripleto em 2,34 a 2,42 ppm e um outro tripleto em 2,61 a 2,69 ppm, atribuídos à presença dos grupos metileno da cadeia alifática, relativos às posições H2, H9 e H3, H8, respectivamente. Verifica-se, ainda, um singuleto em 2,5 ppm,

atribuídos às posições H4, H5, H6 e H7. As bandas no espectro de RMN e suas atribuições são apresentadas na Tabela 18.

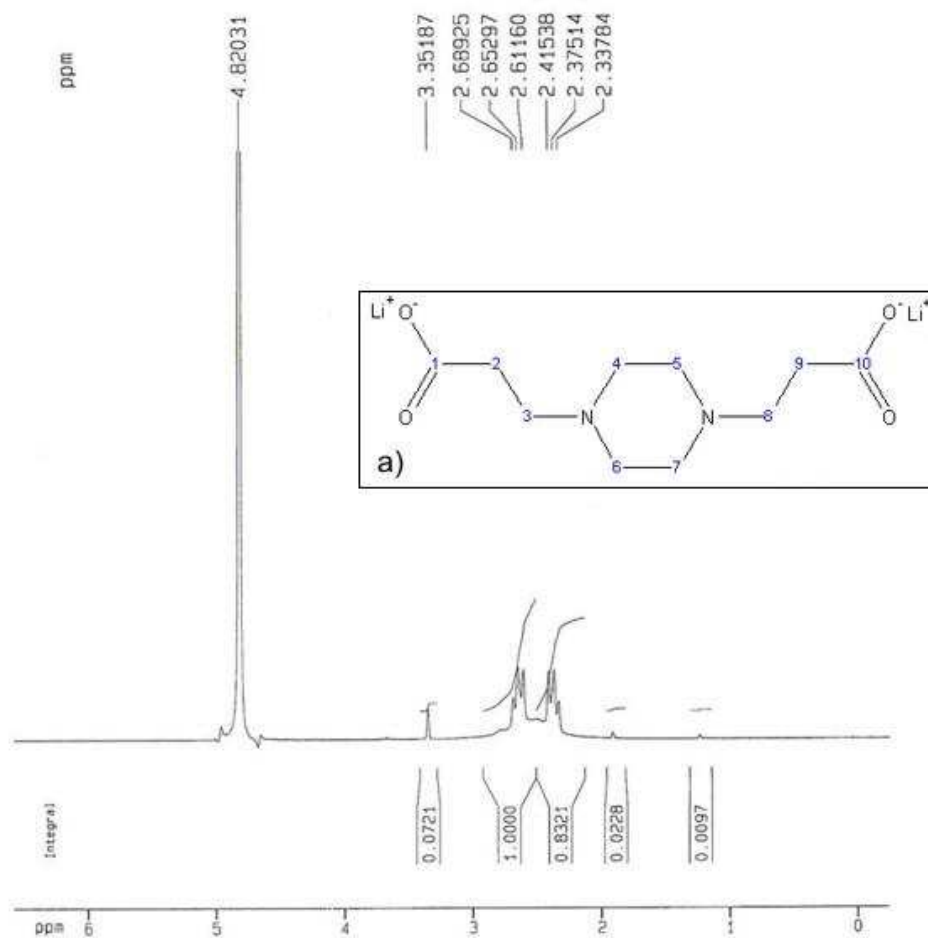


Figura 23 – Espectro de RMN- ^1H do ligante BPPZ em D_2O . As posições dos diferentes ^1H na molécula do ligante estão representadas em a).

Tabela 18 – Atribuição das bandas observadas no espectro de RMN- ^1H do ligante BPPZ.

δ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
2,34-2,42	Tripleto	H2, H9
2,5	Singuleto	H4, H5, H6, H7
2,61-2,69	Tripleto	H3, H8
4,82	Singuleto	D_2O

4.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Como complementação das outras técnicas empregadas, foram realizadas análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C . Foi possível comprovar a estrutura para os ligantes sintetizados a partir da comparação das bandas observadas no espectro de RMN com as bandas de padrões apresentados por Silverstein *et al.* (1994).

4.1.3.1 Ligante 1,4-bis(metilpropanoato)piperazina (BMPZ)

No espectro de RMN- ^{13}C do ligante BMPZ (Figura 24), observa-se claramente a presença de uma banda em 173 ppm, atribuída ao grupamento de éster. Observa-se também a presença de uma banda em 52 ppm, relativa ao grupo metila, além de bandas em 31 ppm e 53 ppm, atribuídas aos grupamentos metilenos da cadeia alifática. Por fim, observa-se, em 49 ppm, bandas atribuídas aos grupos metileno dentro da cadeia cíclica de carbonos. A Tabela 19 mostra uma síntese da posição e atribuição das bandas observadas no espectro de RMN ^{13}C . Cabe ressaltar que as diferentes posições para os átomos de carbono da molécula de ligante são as mesmas que aquelas representadas na Figura 21.

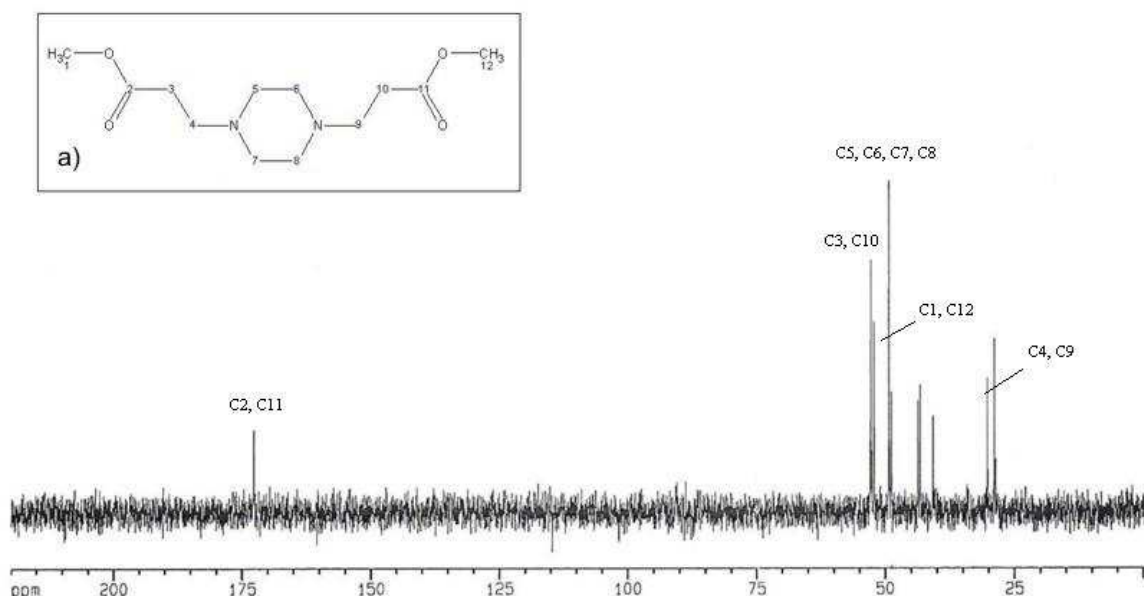


Figura 24 – Espectro de RMN- ^{13}C do ligante BMPZ em D_2O . As posições dos diferentes ^{13}C na molécula do ligante estão representadas em a).

Tabela 19 – Atribuição das bandas observadas no espectro de RMN-¹³C do ligante BMPZ.

δ (ppm)	Atribuição
31	C4, C9
49	C5, C6, C7, C8
52	C1, C12
53	C3, C10
173	C2, C11

4.1.3.2 Ligante 1,4-bis(propanoamida)piperazina (BPAPZ)

No espectro de RMN-¹³C do ligante BPAPZ (Figura 25), observa-se claramente a presença de uma banda em 177 ppm, atribuída a uma amida. Observa-se também a presença de bandas em 32 ppm e 54 ppm, atribuídas aos grupamentos metileno da cadeia alifática. Por fim, observa-se, em 52 ppm, bandas atribuídas aos grupos metileno dentro da cadeia cíclica de carbonos. A Tabela 20 mostra uma síntese da posição e atribuição das bandas observadas no espectro de RMN ¹³C. Também se ressalta que as diferentes posições para os átomos de carbono da molécula de ligante são as mesmas que aquelas representadas na Figura 22.

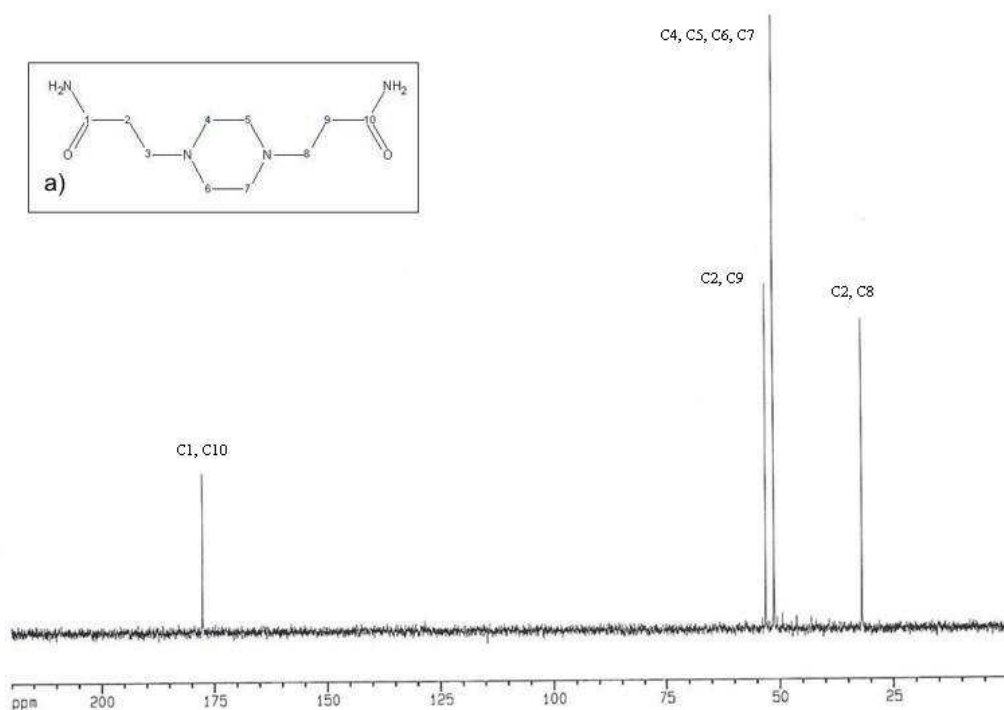


Figura 25 – Espectro de RMN-¹³C do ligante BPAPZ em D₂O. As posições dos diferentes ¹³C na molécula do ligante estão representadas em a).

Tabela 20 – Atribuição das bandas observadas no espectro de RMN-¹³C do ligante BPAPZ.

δ (ppm)	Atribuição
32	C3, C8
52	C4, C5, C6, C7
54	C2, C9
177	C1, C10

De acordo com as análises realizadas pode-se concluir, de forma qualitativa, que bons indícios foram obtidos para os ligantes propostos e sintetizados. Pelos espectros de hidrogênio e carbono pode-se verificar, também, a presença de poucas impurezas formadas pela síntese dos ligantes.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS LIVRES

Os complexos livres foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, análise elementar de CHN, espectrometria de absorção atômica e análises termogravimétrica e termodiferencial. Juntas, as análises permitiram elucidar as estruturas dos complexos formados.

4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho forneceu informações a respeito da parte orgânica dos complexos, ou seja, dos ligantes. A integridade dos ligantes após a complexação pode ser verificada pela presença das suas bandas características. Além disso, pode-se confirmar a coordenação ao centro metálico por meio das mudanças no número de onda das bandas dos ligantes, relativas aos grupos diretamente envolvidos na coordenação (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

O espectro no infravermelho do complexo [Fe(BMPZ)₂Cl₂](Cl), chamado **Cat 1**, é mostrado na Figura 26. Pode-se verificar, principalmente, as bandas que são características do ligante BMPZ, o que permite inferir que o ligante não se degradou ao se complexar com o átomo de ferro (III). Além disso, houve alguns deslocamentos das bandas do complexo, indicando que ocorreu a coordenação do ligante com o metal. Por exemplo, as posições das bandas relativas à deformação angular de ligação C-H de cicloalcano e da parte alifática, além da deformação angular C-C do cicloalcano, passaram de 1434 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹ e 1361 cm⁻¹ no

ligante, para 1462 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} no complexo, respectivamente. Houve mudanças nas posições das bandas relativas à de deformação axial do grupo C-N de 1194 cm^{-1} para 1212 cm^{-1} . Não ocorreu mudança significativa na posição da banda relativa ao C=O do grupo éster, o que pode indicar que este grupo não se coordenou ao átomo de ferro (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

Na Tabela 21 são mostradas as principais bandas observadas no espectro no infravermelho do complexo e suas atribuições.

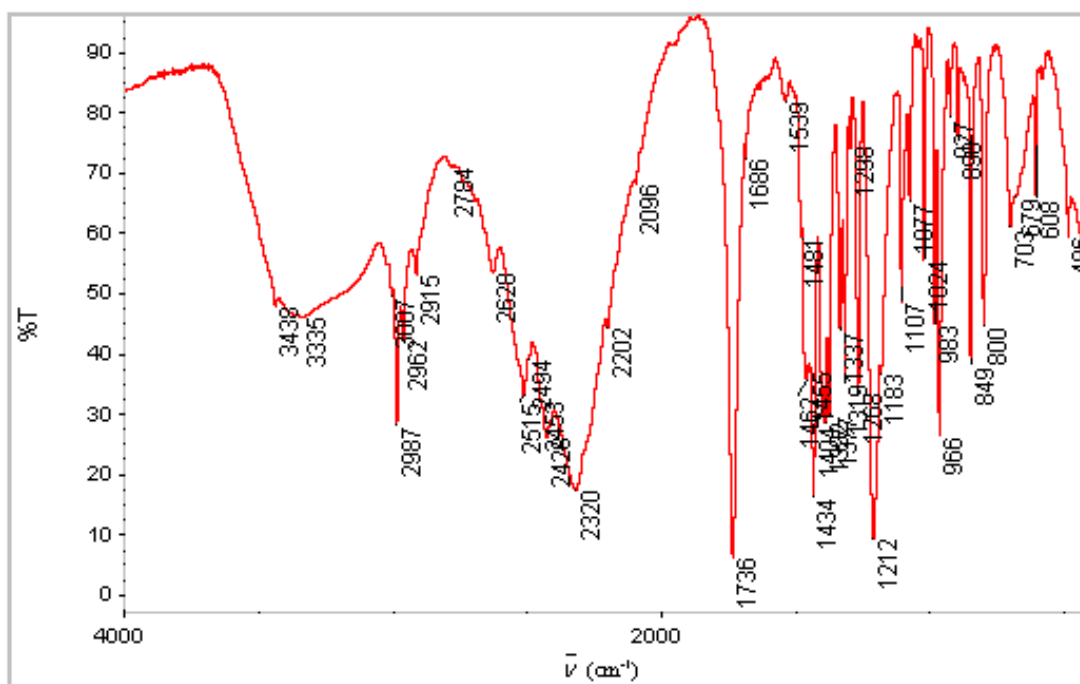


Figura 26 – Espectro no infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPZ})_2\text{Cl}_2](\text{Cl})$.

Tabela 21 – Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{BMPZ})_2\text{Cl}_2](\text{Cl})$.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3007	Deformação axial de C-H do cicloalcano
2987	Deformação axial de C-H do grupo CH ₃
2962	Deformação axial de C-H do grupo CH ₂
1736	Deformação axial do grupo C=O
1462; 1392; 1377	Deformação angular de C-H do cicloalcano e do alifático e deformação angular de C-C do cicloalcano
1212	Deformação axial de C-N

No espectro do complexo $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{BPPZ})\text{Cl}_2]$, denominado **Cat 2**, também verifica-se a presença das bandas relativas ao ligante, o que mantém a ideia de que após a complexação do ligante com o ferro, não houve mudanças significativas na sua estrutura (Figura 27). Vale destacar aqui pequenas diferenças de valores das bandas sobre a deformação axial assimétrica do grupamento carboxilato, que para o ligante estava em 1581 cm^{-1} e para o complexo passou a 1591 cm^{-1} .

A presença das bandas em 1590 cm^{-1} e 1327 cm^{-1} , atribuídas às deformações axiais simétricas e assimétricas do grupo carboxilato, permite supor uma coordenação de forma monodentada entre este grupo e o átomo de ferro. A coordenação de forma monodentada ocorre quando um átomo de oxigênio do grupo carboxilato está coordenado ao átomo de ferro. A diferença entre esses valores é de 263 cm^{-1} , o que indica a forma monodentada de coordenação (NAKAMOTO, 1997).

As principais bandas observadas no espectro no infravermelho do complexo **Cat 2** são mostradas na Tabela 22.

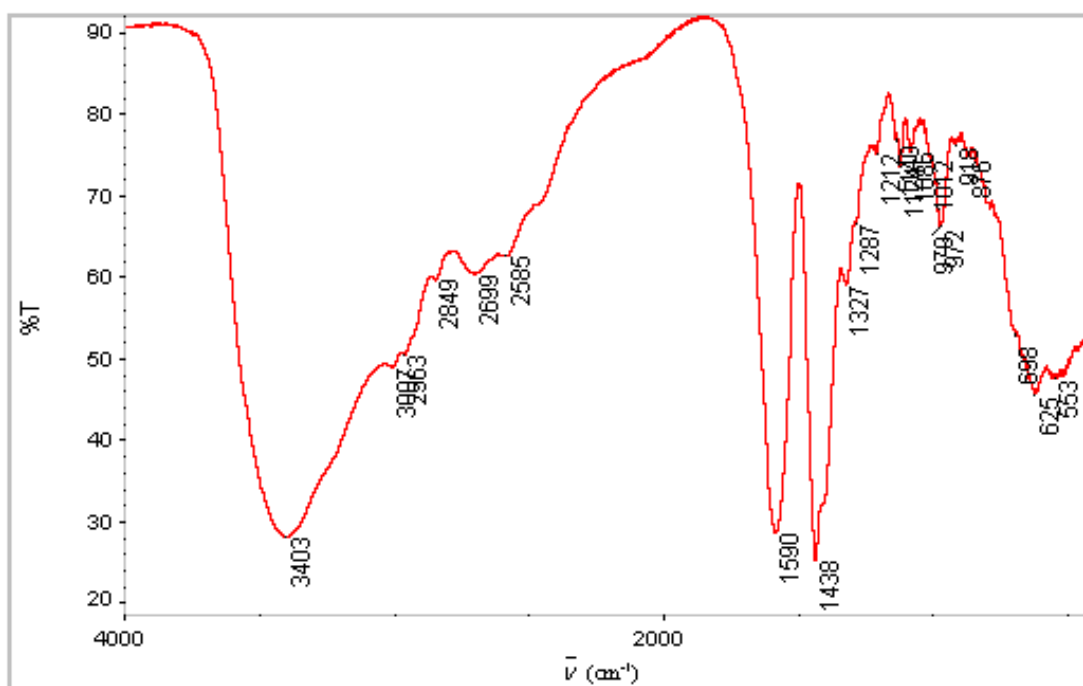


Figura 27 – Espectro de infravermelho do complexo $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{BPPZ})\text{Cl}_2]$.

Tabela 22 – Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{BPPZ})\text{Cl}_2]$.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Grupo Funcional
3007	Deformação axial de C-H do cicloalcano
2963	Deformação axial de C-H do grupo CH_2
1590	Deformação axial do grupo C=O assimétrica
1438	Deformação angular de C-H do cicloalcano
1287	Deformação axial do grupo C-C(=O)-O
1124	Deformação axial de C-N

Novamente, não se observa mudanças muito grandes nos valores das bandas características do ligante após complexação com o ferro, na síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{BPAPZ})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$, denominado **Cat 3** (Figura 28). Isto indica a estabilidade estrutural do ligante após a formação do complexo (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). Merecem destaque as bandas atribuídas à deformação axial do grupo C-N alifático e cíclico, que modificaram um pouco em relação ao ligante BPAPZ, passando de 1425 cm^{-1} e 1162 cm^{-1} para o ligante, a 1442 cm^{-1} e 1140 cm^{-1} para o complexo, respectivamente. Além disso, pode-se perceber a presença da banda que representa o íon perclorato em 1087 cm^{-1} . A banda relativa à deformação axial do grupo carbonila para o ligante estava em 1644 cm^{-1} e para o complexo passou a 1661 cm^{-1} . Esta mudança indica que houve coordenação do ferro ao oxigênio do grupamento amida (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). As principais bandas do espectro no infravermelho para o complexo **Cat 3** podem ser verificadas na Tabela 23.

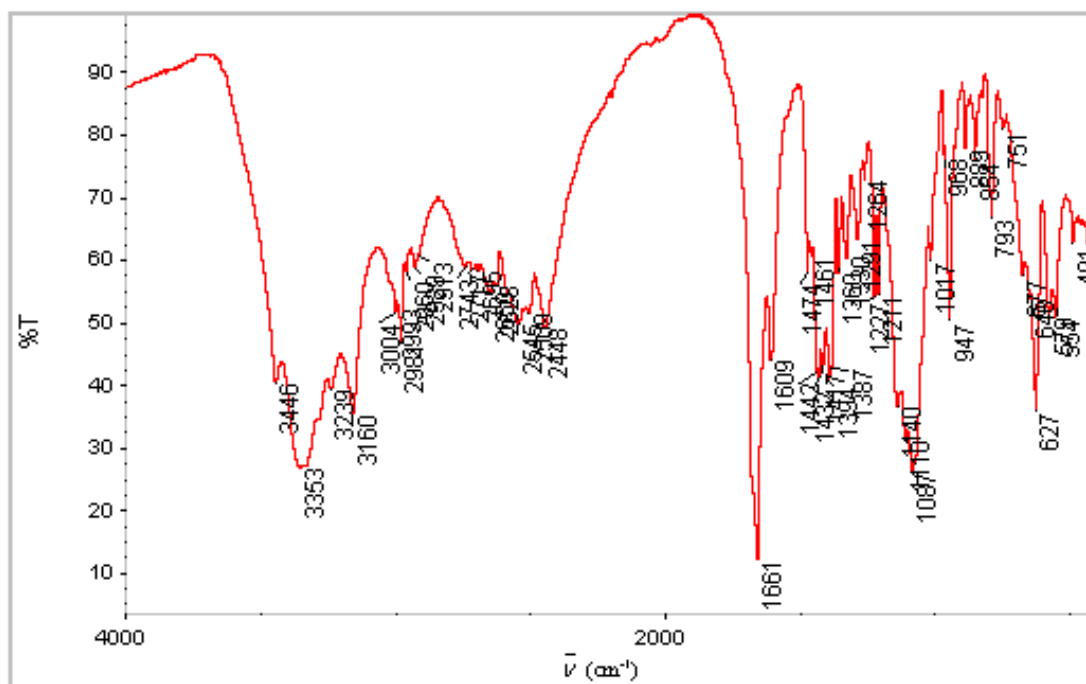


Figura 28 – Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{BPAPZ})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.

Tabela 23 – Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{BPAPZ})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Grupo Funcional
3353; 3160	Deformação axial de N-H de aminas primárias
3004	Deformação axial de C-H do cicloalcano
2960; 2929	Deformação axial de C-H do grupo CH_2
1661	Deformação axial do grupo C=O
1609	Deformação angular de N-H de aminas primárias
1474	Deformação angular de C-H do cicloalcano
1442	Deformação axial de C-N alifático
1140	Deformação axial de C-N
1087	Deformação angular do íon perclorato

O espectro no infravermelho do complexo $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{PZ})\text{Cl}_4]$, denominado **Cat 4**, é mostrado na Figura 29. Verifica-se bandas no infravermelho semelhantes às da piperazina, conforme pode ser observado na Figura 30. Analisando os espectros, pode-se observar a presença da banda em 1406 cm^{-1} relativa à deformação angular do íon amônio. Um resumo das principais bandas relativas ao complexo **Cat 4** é apresentado na Tabela 24.

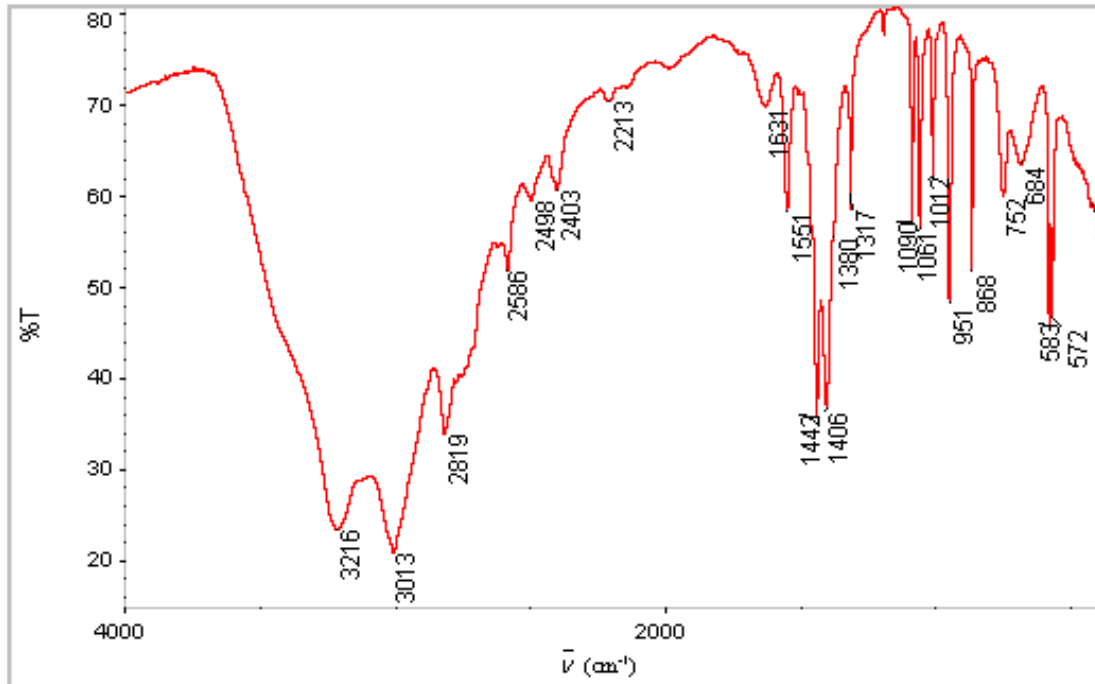


Figura 29 – Espectro no infravermelho do complexo $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{PZ})\text{Cl}_4]$.

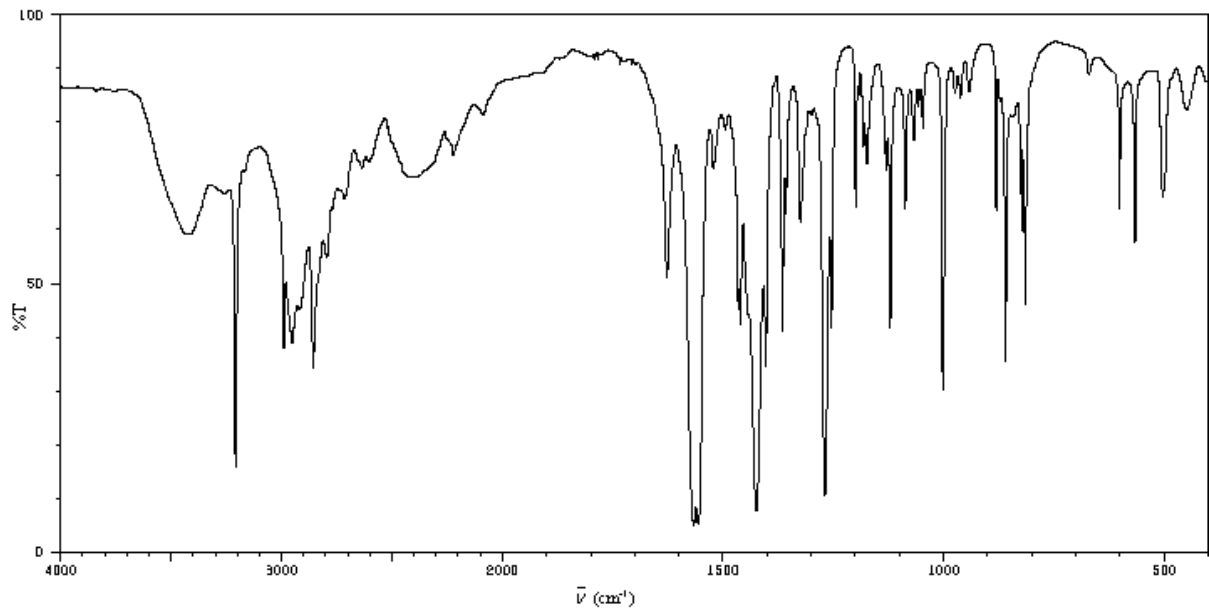


Figura 30 – Espectro no infravermelho do reagente piperazina (SDBS, http://www.aist.go.jp/RIODB/SDSB/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng).

Tabela 24 – Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo $(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{PZ})\text{Cl}_4]$.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Grupo Funcional
3013	Deformação axial de C-H do cicloalcano
2819	Deformação axial de C-H do grupo CH_2
1442	Deformação angular de C-H do cicloalcano
1406	Deformação angular do íon amônio
1090	Deformação axial de C-N

O complexo $[\text{Fe}(\text{PZ})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$, denominado **Cat 5**, também apresenta um espectro muito semelhante ao espectro da piperazina, já apresentado na Figura 31. Isto significa que a complexação da piperazina com o átomo de ferro não ocasionou qualquer degradação à estrutura do ligante. Vale destacar a presença de uma banda forte em 1088 cm^{-1} , que é devido à presença do íon perclorato na estrutura (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). As demais bandas características do complexo podem ser observadas na Tabela 25.

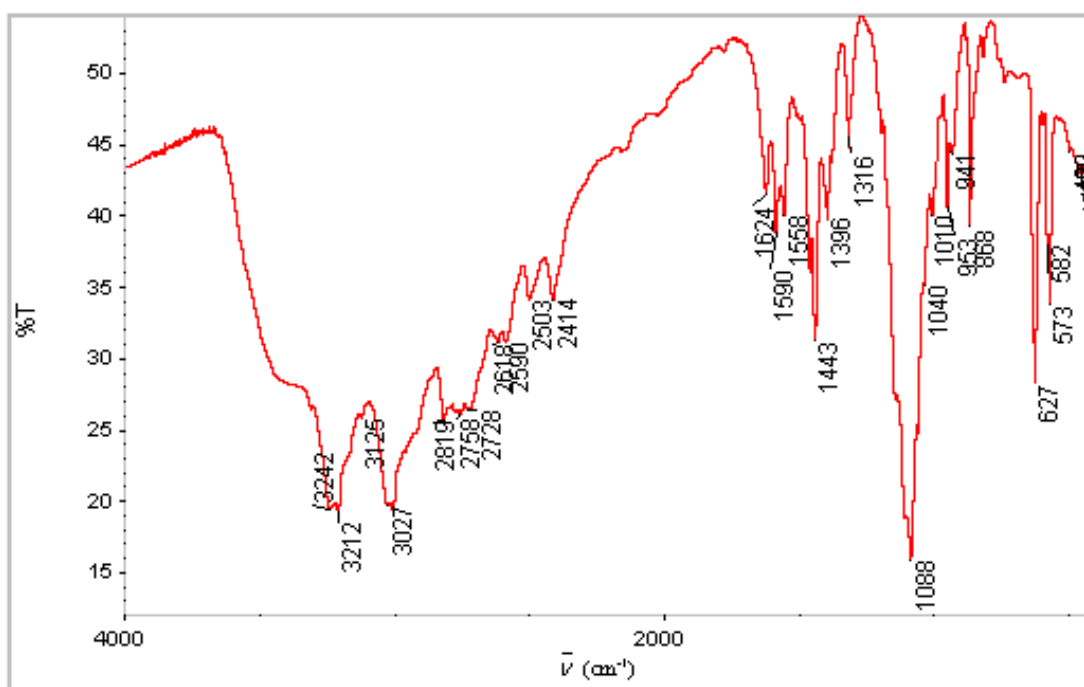
**Figura 31** – Espectro no infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{PZ})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.

Tabela 25 – Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{PZ})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Grupo Funcional
3027	Deformação axial de C-H do cicloalcano
2819; 2758	Deformação axial de C-H do grupo CH_2
1443	Deformação angular de C-H do cicloalcano
1088	Deformação angular do íon perclorato

Por fim, o complexo $[\text{Fe}(\text{PZ})_3](\text{Cl}_3)$, denominado **Cat 6**, também apresentou bandas muito parecidas com as bandas do espectro no infravermelho da piperazina (Figura 32). A Tabela 26 apresenta as principais bandas observadas no espectro no infravermelho para o complexo **Cat 6**.

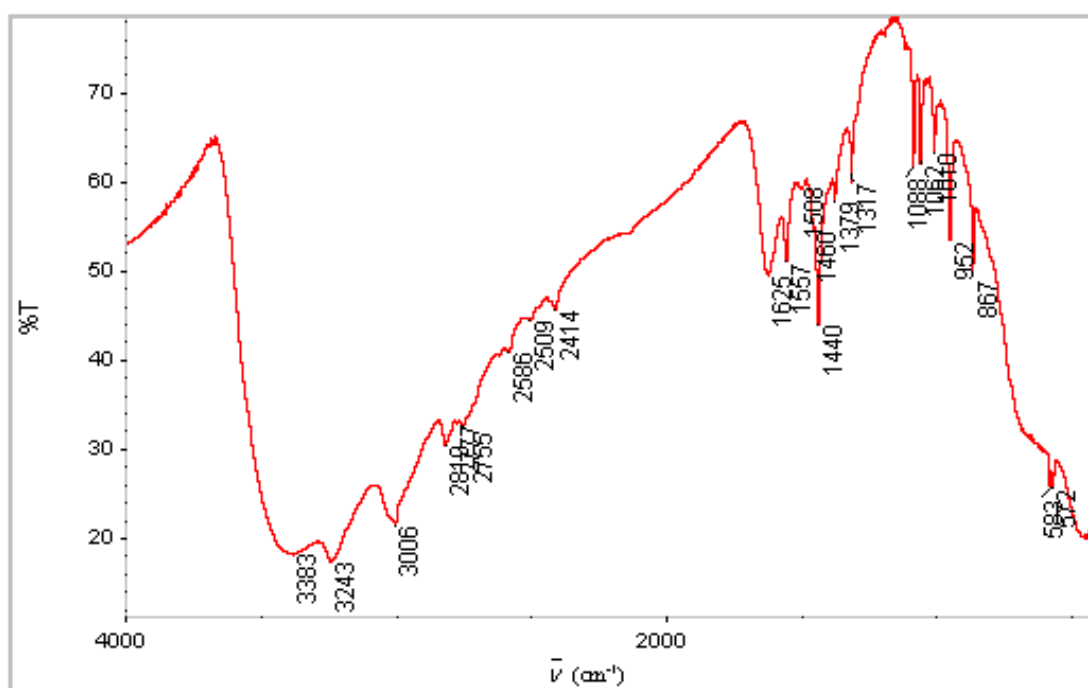


Figura 32 – Espectro no infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{PZ})_3](\text{Cl}_3)$.

Tabela 26 – Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{PZ})_3](\text{Cl}_3)$.

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Grupo Funcional
3006	Deformação axial de C-H do cicloalcano
2819; 2777	Deformação axial de C-H do grupo CH_2
1440	Deformação angular de C-H do cicloalcano
1088	Deformação axial do grupo C-N

4.2.2 Cristalografia

Foi possível obter monocristais adequados para a análise por difração de Raios X apenas para os complexos **Cat 1**, $[\text{Fe}(\text{BMPZ})_2\text{Cl}_2](\text{Cl})$, e **Cat 3**, $[\text{Fe}(\text{BPAPZ})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$. Para obtê-los, exigiu-se recristalizar os complexos em uma mistura de metanol e éter etílico, da qual coletou-se pequenos cristais na cor dourada a alaranjada. A solução ficou em repouso e após alguns dias ocorreu a formação dos cristais.

Com os resultados obtidos, foi possível representar as estruturas analisadas, utilizando-se os diagramas em ORTEP, conforme apresentadas nas Figuras 33 e 34. Os parâmetros cristalográficos, comprimentos e ângulos de ligação obtidos a partir dos dados de DRX estão mostrados nas Tabelas 27, 28 e 29, respectivamente.

Tabela 27 – Parâmetros cristalográficos dos cristais obtidos a partir da análise de DRX.

Parâmetros	Ligante BMPZ	Ligante BPAPZ
Fórmula empírica	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$
Massa Molar	331,23 g/gmol	429,22 g/gmol
Temperatura	293 K	293 K
Comprimento de onda	0,71073 Å	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P(-1)	Monoclínico, P21/C
Parâmetros de cela	a = 6,7748(2) Å $\alpha = 105,84^\circ$	a = 9,1079(2) Å $\alpha = 90,00^\circ$
	b = 6,9555(2) Å $\beta = 99,90^\circ$	b = 10,0718(3) Å $\beta = 114,27^\circ$
	c = 9,3988(3) Å $\gamma = 103,65^\circ$	c = 10,2186(3) Å $\gamma = 90,00^\circ$
Volume de cela	400,59(2) Å ³	854,55(4) Å ³
Z, Densidade calculada	1; 1,373 mg/m ³	2; 1,668 mg/m ³
Coefficiente de absorção	0,419 mm ⁻¹	0,442 mm ⁻¹
F(000)	176	448
Dimensões do cristal	0,62 x 0,12 x 0,1 mm ³	0,5 x 0,5 x 0,05 mm ³
Intervalo de θ na coleta	3,19 até 27,59°	3,98 até 27,48°
Intervalo de hkl na coleta de dados	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13
Reflexões coletadas / únicas	9258 / 1824 [R(int) = 0,0296]	12301 / 1957 [R(int) = 0,0375]
Método de refinamento	Mínimos quadrados / Matriz completa em F ²	Mínimos quadrados / Matriz completa em F ²
Dados / restrições / parâmetros	1824 / 0 / 140	1957 / 0 / 163
GOF	1,108	1,117
Índice final R	R ₁ = 0,0341 wR ₂ = 0,0871	R ₁ = 0,0317 wR ₂ = 0,0852
Índice R (todos os dados)	R ₁ = 0,0397 wR ₂ = 0,0909	R ₁ = 0,0429 wR ₂ = 0,0912
Picos máx. e mín.	0,467 e -0,550 Å ⁻³	0,380 e -0,492 Å ⁻³

Tabela 28 – Principais comprimentos de ligação (Å) dos monocristais obtidos por tratamento dos dados por DRX para análise.

Ligações	Ligante BMPZ*	Ligações	Ligante BPAPZ*
O(1)-C(1)	1,4515[18]	O(1)-C(1)	1,241[2]
O(1)-C(2)	1,3363[18]	N(1)-C(1)	1,325[2]
O(2)-C(2)	1,2047[18]	N(2)-C(4)	1,501[2]
N(1)-C(4)	1,4987[18]	N(2)-C(5)	1,497[2]
N(1)-C(6)	1,4951[18]	C(1)-C(2)	1,512[2]
C(2)-C(3)	1,504[2]	Cl(1)-O(11)	1,4427[13]

* valores em colchetes representam a margem de erro associado.

Tabela 29 – Principais ângulos de ligação para os cristais obtidos por tratamento dos dados por DRX para análise.

Ângulos	Ligante BMPZ*	Ângulos	Ligante BPAPZ*
C(2)-O(1)-C(1)	116,10[12]	O(1)-C(1)-N(1)	122,31[17]
C(6)-N(1)-C(5)	109,44[11]	O(1)-C(1)-C(2)	121,47[15]
C(6)-N(1)-C(4)	111,62[11]	N(1)-C(1)-C(2)	116,20[15]
C(5)-N(1)-C(4)	113,27[11]	C(3)-N(2)-C(4)	112,98[13]
O(2)-C(2)-O(1)	124,23[13]	C(5)-N(2)-C(3)	110,39[13]
O(2)-C(2)-C(3)	125,40[14]	C(5)-N(2)-C(4)	109,84[13]
N(1)-C(6)-C(5)	110,60[11]	C(1)-C(2)-C(3)	110,72[14]
C(2)-C(3)-C(4)	112,52[12]	O(11)-Cl(1)-O(12)	108,85[8]

* valores em colchetes representam a margem de erro associado.

Pode-se observar algumas características interessantes das moléculas pelos valores obtidos dos comprimentos e dos ângulos formados pelas ligações. No ligante BMPZ a ligação $N_{PZ}-C_{PZ}$ é de 1,4951[18] Å e no ligante BPAPZ esta ligação é de 1,497[2] Å. O ângulo $C_{PZ}-N_{PZ}-C'_{PZ}$ no ligante BMPZ é de 109,44°[11] e de 109,84°[13] para o ligante BPAPZ. Esta parte das estruturas dos ligantes é muito similar.

Comparando a parte alifática, pode-se observar algumas diferenças nos comprimentos e ângulos de ligação. A ligação C=O da carbonila no ligante BMPZ é de 1,2047[18] Å, enquanto no ligante BPAPZ ela é de 1,241[2] Å. No primeiro caso, a ligação C=O da carbonila é menor, indicando que a ligação C=O é mais forte. O ângulo formado pelos átomos de carbono e pelo átomo de oxigênio do ligante BMPZ que é 116,10°[12], representa um valor menor que o ângulo formado entre os átomos de nitrogênio, oxigênio e carbono do ligante BPAPZ, que é 122,31°[17].

Outra característica que deve ser levada em consideração é a presença de uma quarta ligação simples referente ao átomo de nitrogênio localizado no anel. Esta quarta ligação é

feita com um átomo de hidrogênio e isto significa que estes átomos de nitrogênio estão protonados. A geração desta carga positiva faz atrair tanto os íons cloreto, quanto os percloratos, justificando o fato da presença muito próxima destes íons a estes átomos de nitrogênio (ANTUNES *et al.*, 2007).

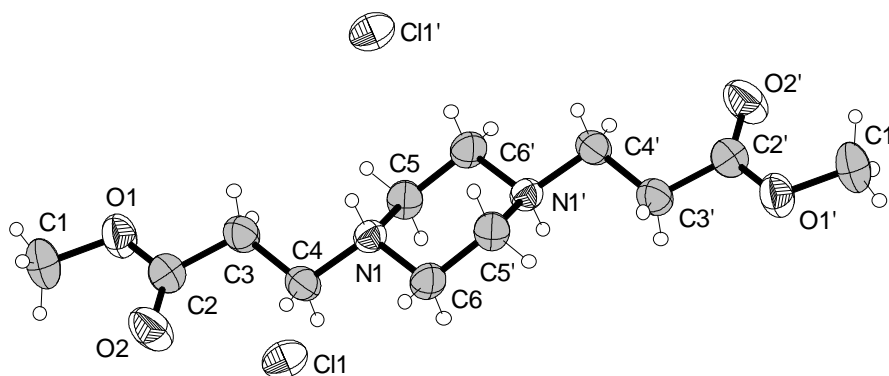


Figura 33 – Estruturas cristalográficas do cloridrato do ligante BMPZ, propostas a partir dos dados de difração de raios X obtidos para os monocristais.

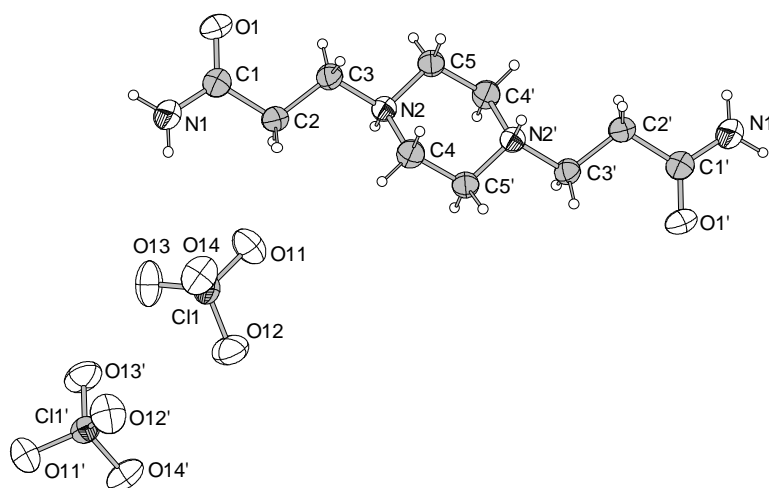


Figura 34 – Estruturas cristalográficas do perclorato do ligante BPAPZ, propostas a partir dos dados de difração de raios X obtida para os monocristais.

De acordo com os resultados, pode-se perceber claramente que os cristais obtidos não contêm o átomo de ferro e, sendo assim, a estrutura dos complexos não foi mantida após recristalização. Foram obtidos apenas os sais dos ligantes BMPZ e BPAPZ, mais precisamente, cloridrato e perclorato destes ligantes.

Duas hipóteses podem ser consideradas. A primeira hipótese seria relativa a um desprendimento do átomo de ferro dos complexos, devido a todo o procedimento de aquecimento, refluxo e resfriamento para a realização da recristalização, obtendo-se cristais dos ligantes com impurezas dos outros elementos do complexo, como ferro e cloro. O procedimento exigiu temperaturas que chegaram a 85 °C, devido à baixa solubilidade que os complexos tiveram em diversos tipos de solventes orgânicos testados previamente. O metanol foi o solvente escolhido por ter sido observado o melhor resultado de dissolução dos complexos. Após o resfriamento da solução adicionou-se éter etílico para favorecer a cristalização, uma vez que o complexo é insolúvel neste solvente.

A segunda hipótese seria a possibilidade do complexo não ter sido formado na reação do ligante com o sal. No entanto, análises de espectrometria de absorção atômica indicaram a presença de ferro em concentrações razoáveis nas amostras em pó destes complexos. Além disso, a análise elementar de CHN foi feita com os monocristais, e os resultados obtidos estão de acordo com a estrutura proposta para os complexos, ou seja, com o metal (ANTUNES *et al.*, 2007).

4.2.3 Análise Elementar de CHN

Na Tabela 30 estão apresentados os valores de CHN para todos os complexos livres sintetizados.

Tabela 30 - Resultados da análise elementar de CHN.

Complexos	C (%)		H (%)		N (%)	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.
Cat 1	42,25	42,48	7,06	6,54	6,64	8,26
Cat 2	23,17	32,20	5,20	5,40	5,16	11,26
Cat 3	25,57	25,42	4,86	4,69	10,97	11,86
Cat 4	18,32	16,02	7,31	4,03	14,19	14,02
Cat 5	22,17	22,32	6,38	4,68	11,89	13,02
Cat 6	33,04	33,32	5,10	6,06	20,66	19,43

Pode-se observar que os valores teóricos das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão de acordo com os resultados obtidos pela análise de CHN para a maioria dos complexos estudados. Apenas o complexo **Cat 2** apresenta maiores desvios dos resultados dos valores teóricos, indicando que a estrutura proposta não está em pleno acordo com os

resultados por CHN. A estrutura química do complexo **Cat 2** necessita ser refeita ou outras análises serão necessárias para elucidar a estrutura corretamente.

4.2.4 Espectrometria de Absorção Atômica

A Tabela 31 mostra os teores de ferro obtidos nas análises de absorção atômica.

Tabela 31 - Resultados do teor mássico de Ferro obtido por espectrometria de absorção atômica.

Complexos	Quantidade mássica de ferro (%)	
	Experimental	Teórico
Cat 1 [Fe(BMPZ) ₂ Cl ₂](Cl)	8,30	8,23
Cat 2 (NH ₄)[Fe(BPPZ)Cl ₂]	15,17	14,97
Cat 3 [Fe(BPAPZ)Cl ₂](ClO ₄)	10,11	12,29
Cat 4 (NH ₄)[Fe(PZ)Cl ₄]	14,37	18,63
Cat 5 [Fe(PZ) ₂ Cl ₂](ClO ₄)	18,86	16,90
Cat 6 [Fe(PZ) ₃](Cl) ₃	14,49	15,57

Pela análise de absorção atômica, percebe-se que todos os complexos analisados apresentam teores de ferro bem próximos do teórico. Comparando-se os resultados de CHN e de absorção atômica foi possível chegar às estruturas químicas para os complexos sintetizados conforme a Figura 35.

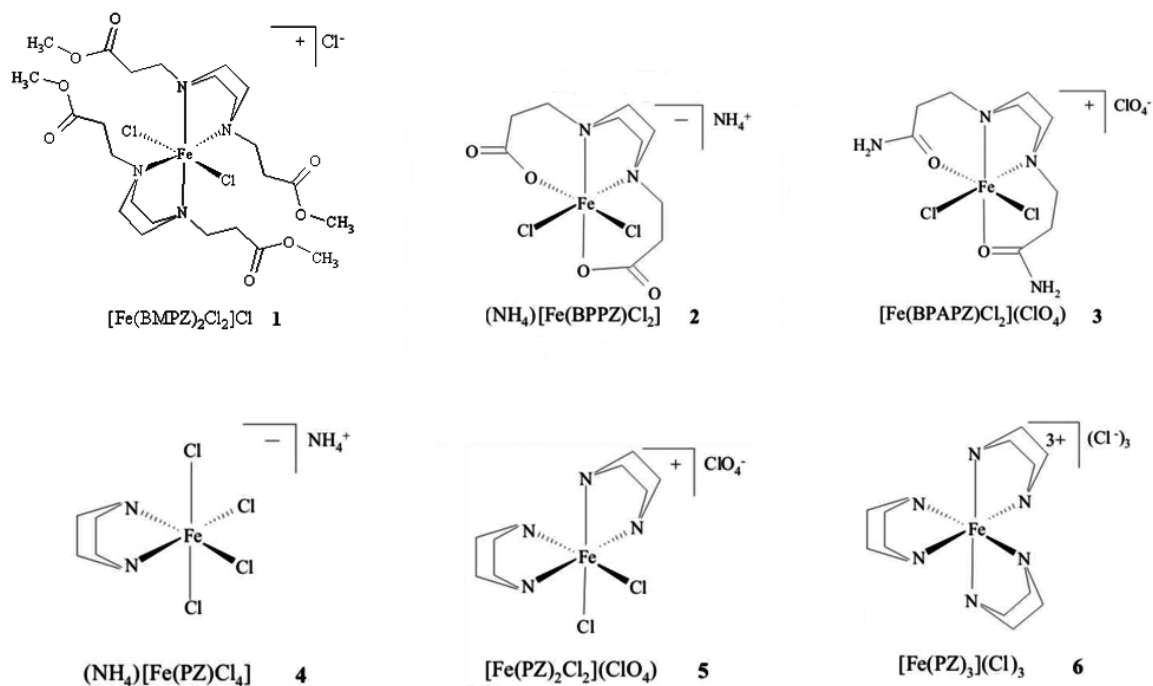


Figura 35 – Prováveis estruturas para os complexos livres.

4.2.5 Análises Termogravimétrica e Termodiferencial

Todos os complexos livres foram analisados por TGA/DTA e os resultados de perdas mássicas, como também as possíveis características das amostras estão apresentados na Tabela 32. A Figura 36 apresenta os termogramas obtidos. Os termogramas mostram que a primeira perda de massa observada corresponde à perda de água adsorvida fisicamente na estrutura externa ao complexo. Estas perdas estão localizadas em temperaturas entre 25 a 100 °C.

As perdas por degradação do complexo situam-se entre uma ampla faixa de temperatura e dependem da estrutura de cada complexo. A faixa de degradação situa-se entre 200-300 °C, aproximadamente. Picos de perda de massa situam-se entre 200-550 °C.

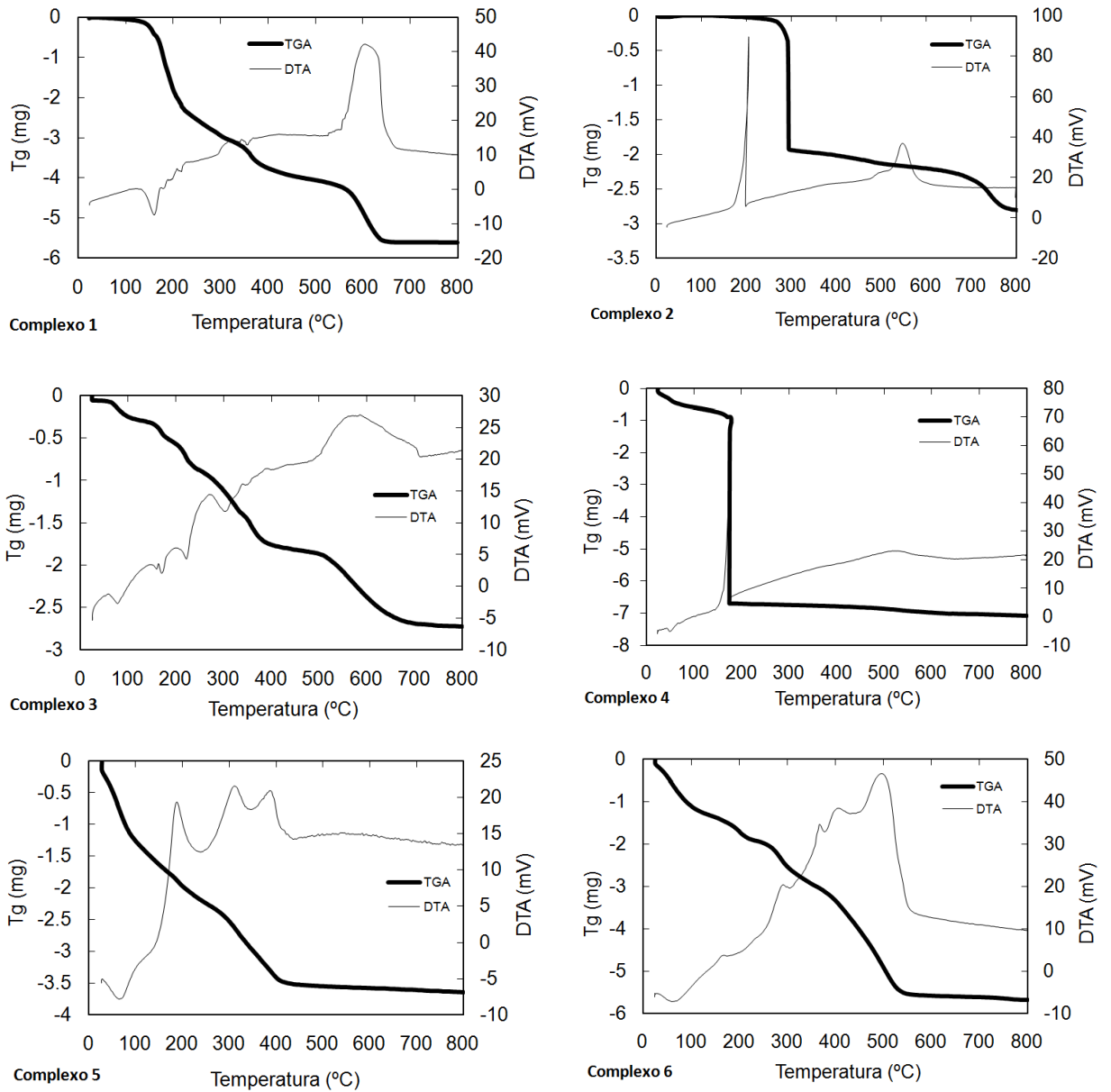


Figura 36 – Termogramas de TGA/DTA para os complexos livres 1-6.

Tabela 32 – Análises de TGA/DTA dos complexos livres e características dos termogramas em geral.

Complexo	Massa total perdida (mg)	Massa Parcial (mg)	Massa Parcial (%)	Temperatura (°C)	Designação
Cat 1	6,51	0	0	-	Perda de água
		3,71	56,9	343,6	Degradação do complexo
		5,73	88,0	604,8	Pico de perda de massa
		6,50	99,9	675,1	Perda total de massa
Cat 2	3,14	0	0	-	Perda de água
		2,09	66,4	205,3	Degradação do complexo
		2,80	89,3	546,9	Pico de perda de massa
		3,09	98,5	652,5	Perda total de massa
Cat 3	3,38	0,18	5,43	77,9	Perda de água
		1,41	41,7	302,7	Degradação do complexo
		2,38	70,4	584,2	Pico de perda de massa
		3,35	99,0	712,0	Perda total de massa
Cat 4	6,99	0,36	5,1	50,6	Perda de água
		1,03	14,8	178,3	Degradação do complexo
		6,61	94,6	178,4	Pico de perda de massa
		6,80	97,3	523,3	Perda total de massa
Cat 5	9,18	1,92	20,9	65,7	Perda de água
		4,71	51,3	188,6	Degradação do complexo
		6,61	72,0	311,1	Pico de perda de massa
		8,98	97,8	552,1	Perda total de massa
Cat 6	7,63	0,76	10,0	60,5	Perda de água
		3,47	45,5	305,6	Degradação do complexo
		6,48	85,0	495,4	Pico de perda de massa
		7,47	97,9	566,0	Perda total de massa

4.2.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa em Ultravioleta Visível (DRS-UV)

Todos os complexos livres foram analisados por DRS-UV com o intuito de verificar a natureza química do átomo de ferro central dos complexos sintetizados. A Figura 37 apresenta os espectros obtidos.

Observando o DRS-UV dos complexos livres, pode-se perceber que não existem bandas de intensidade abaixo de 300 nm, não observando assim a presença de átomos de Fe³⁺ na forma tetraédrica de coordenação (KUMAR *et al.*, 2004; BORDIGA *et al.*, 1996). Em contrapartida, pode-se observar, em aproximadamente, 360 nm, uma banda de alta intensidade em todos complexos. Segundo WANG *et al.* (2008), esta banda é característica de átomos de Fe³⁺ na forma octaédrica de coordenação.

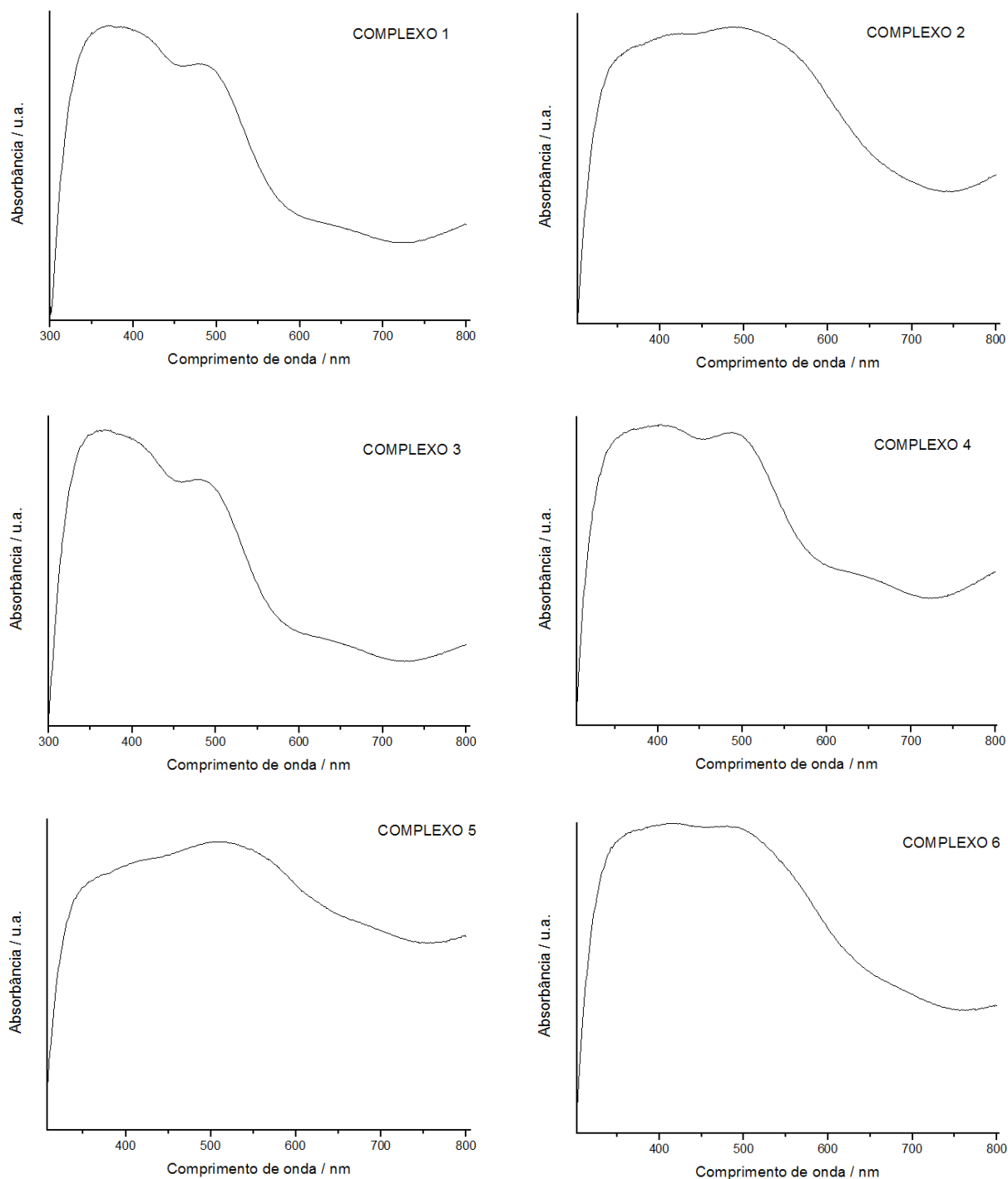


Figura 37 – Espectros de DRS-UV para os complexos livres.

Não foi possível identificar bandas correspondentes às transições d-d, pois, estas são extremamente pequenas e sensíveis de identificação. Estariam correspondentes entre $30000-17000\text{ cm}^{-1}$ ou na faixa dos 600 nm (BORDIGA *et al.*, 1996).

Pode-se observar também, para os complexos livres, a presença de uma banda próxima a 500 nm de alta intensidade, indicando a complexação dos ligantes carbônicos ao átomo de

ferro. Esta banda é atribuída à transição de carga metal-ligante (LI *et al.*, 2003). Segundo WANG *et al.* (2008), reforçando essa explicação, esta mesma banda de 500 nm representa a transição de carga do Ferro-ligante, na ocasião Fe^{3+} .

4.2.7 Espectroscopia Mossbaüer

O efeito Mossbaüer representa o retorno da absorção e emissão de raios gamma (γ) por um núcleo atômico específico de estudo em um sólido. Este efeito mostra informações a respeito do meio atômico em torno do núcleo em estudo. As interações entre o núcleo atômico e os seus elétrons dependem fortemente dos estados eletrônicos, químicos e magnéticos de um átomo. Estas informações de interações são obtidas pelos parâmetros chamados hiperfinos, que podem ser determinados experimentalmente pelas posições de linha em um espectro de Mossbaüer (McCAMMON, 1995).

A Tabela 33 apresenta uma breve descrição sobre os principais parâmetros da análise de Mossbaüer (McCAMMON, 1995).

Tabela 33 – Principais parâmetros da análise de Mossbaüer.

Nome	Unidade	Descrição
Largura de Linha (Γ)	mm/s	É a distância média entre os maiores picos centrais. Esta distância pode variar com a ação do equipamento, a radiação e o tipo de amostra. Efeitos de vizinhança molecular também podem ser observados.
Deslocamento Isomérico (δ)	mm/s	Ocasionado pelas diferenças de energia entre a radiação e o núcleo absorvido. Representa as diferenças do estado de valência, informações de spin e a coordenação dos átomos absorvidos.
Deslocamento Quadrupolar (ΔE_Q)	mm/s	Deslocamento entre os níveis de energia causados pelo momento quadrupolar do núcleo e o gradiente do campo elétrico do núcleo e vizinhanças. Representam informações sobre os estados de valência e de spin dos átomos absorvidos, como também informações a respeito da coordenação e grau de distorção do sítio cristalográfico.
Área Relativa (A)	(%)	Área relativa entre as áreas do sub-espectro com a área total. Cada sítio de absorção, normalmente contribui com um sub-espectro (por exemplo, um dubleto quadrupolar) no qual sua área é aproximadamente contabilizada em relação ao total.

Fonte: McCAMMON, 1995.

A Figura 38 mostra o espectro de Mossbaüer para o complexo livre 2, como exemplo de ilustração para os complexos livres.

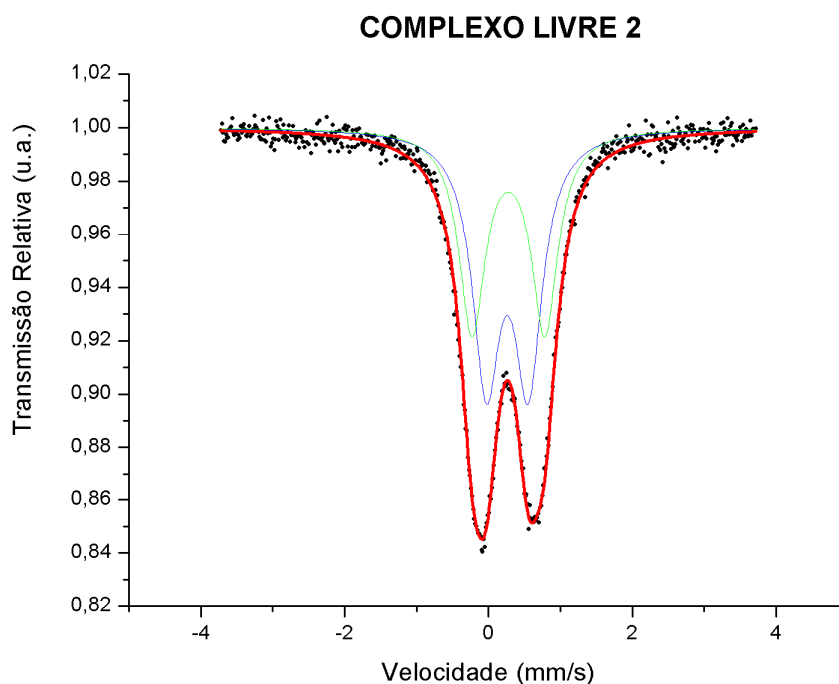


Figura 38 – Espectro de Mossbäuer para o complexo livre 2.

A Tabela 34 apresenta um resumo dos resultados observados para a análise de espectroscopia Mossbäuer em relação aos complexos livres.

Tabela 34 – Principais resultados da espectroscopia Mossbäuer para os complexos livres.

	Complexo	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	A (%)
Cat 1	[Fe(BMPZ) ₂ Cl ₂](Cl)	0,30	0,37	0,52	57,8
		0,32	0,38	0,91	42,2
Cat 2	(NH ₄)[Fe(BPPZ)Cl ₂]	0,46	0,37	0,58	56,0
		0,45	0,38	1,01	44,0
Cat 3	[Fe(BPAPZ)Cl ₂](ClO ₄)	0,33	0,37	0,52	62,8
		0,33	0,38	0,93	37,2
Cat 4	(NH ₄)[Fe(PZ)Cl ₄]	0,42	0,37	0,53	67,1
		0,35	0,38	0,97	32,9
Cat 5	[Fe(PZ) ₂ Cl ₂](ClO ₄)	0,48	0,35	0,56	70,1
		0,46	0,35	1,01	29,9
Cat 6	[Fe(PZ) ₃](Cl) ₃	0,50	0,34	0,54	69,5
		0,41	0,35	1,01	30,5

FERNANDEZ-ARMAS *et al.* (2007), sintetizaram e caracterizaram catalisadores organometálicos com estrutura de fosfatos e piperazina ligados a átomos de ferro (II) e (III).

Identificaram 2 dubletos de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na forma octaédrica de coordenação. O Fe^{2+} apresentou $\delta = 1,205$ e $\Delta E_Q = 1,717$, o Fe^{3+} apresentou $\delta = 0,425$ e $\Delta E_Q = 0,635$.

ZIMA & LII (1998) também sintetizaram complexos de Fe^{3+} de fosfatos com piperazina, como ligante. Localizaram 2 dubletos com $\Gamma = 0,36$; $\delta = 0,41$; $\Delta E_Q = 0,40$ mm/s para átomos de Fe^{3+} de alto spin.

PANG *et al.* (2004) sintetizaram complexos de ferro (II) com fosfatos-oxalatos de piperazina e localizaram um dubleto com $\delta = 1,21$; $\Gamma = 0,18$; $\Delta E_Q = 2,74$ mm/s, significando a presença de Fe^{2+} de alto spin octaédrico.

Observando pelos resultados de Deslocamento Isomérico (δ) da tabela 35, pode-se perceber poucas diferenças entre os complexos analisados. Valores observados estão entre $\delta = 0,35$ - $0,38$ mm/s. Isto significa a presença de átomos de Fe^{3+} de alto spin, coordenados na forma octaédrica apenas.

Pelos valores de Deslocamento Quadrupolar (ΔE_Q), observa-se a presença de duas vizinhanças distintas para todas as amostras analisadas para o átomo de Fe^{3+} . Pode-se observar também, que estes valores não diferem muito entre os complexos, indicando certa simetria entre os resultados numéricos, e mostrando diferenças estruturais pequenas entre eles. Uma hipótese plausível é a coordenação de átomos de água que estaria substituindo em parte, átomos de cloro na coordenação com o átomo de ferro.

Valores de Área Relativa (A) mostram mesmo comportamento observado para o deslocamento quadrupolar.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ENCAPSULADOS E ENCAPSULADOS SINTETIZADOS PARA REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO

Os complexos encapsulados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, por difração de raios X, por fluorescência de raios X, por análises termogravimétrica e termodiferencial, por reflectância difusa em ultravioleta visível, por isothermas de adsorção/dessorção e análise textural BET, e por espectrometria Mössbauer. Juntas, as análises permitiram verificar a formação dos complexos na cavidade zeolítica e quantificar o teor de metal trocado na zeólita Y.

A caracterização dos complexos encapsulados sintetizados para comparação da reprodutibilidade do método “*ship in a bottle*” foi realizada por difração de raios X,

fluorescência de raios X, espectroscopia de reflectância difusa em ultravioleta visível, isotermas de adsorção/dessorção e análise textural BET, e espectrometria Mössbauer.

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 39 apresenta os espectros no infravermelho para as zeólitas NaY e FeY. Os espectros são praticamente idênticos e as fortes bandas apresentadas provêm da estrutura química da zeólita Y, como por exemplo, pode-se identificar a banda larga de vibração O-H hidratado em 3462 cm^{-1} e vibrações da rede zeolítica como o estiramento assimétrico observado em 1140 cm^{-1} e em 1020 cm^{-1} . Pode-se observar, também, a frequência característica dos anéis hexagonais da zeólita Y, em 792 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , e a frequência relativa às vibrações Si-O/Al-O, em 576 cm^{-1} e 454 cm^{-1} , que representam as características principais da estrutura da zeólita Y (PACE *et al.*, 2000). A comparação dos espectros no infravermelho das zeólitas NaY e FeY permite verificar que a troca iônica com o átomo de ferro não provocou danos à estrutura zeolítica.

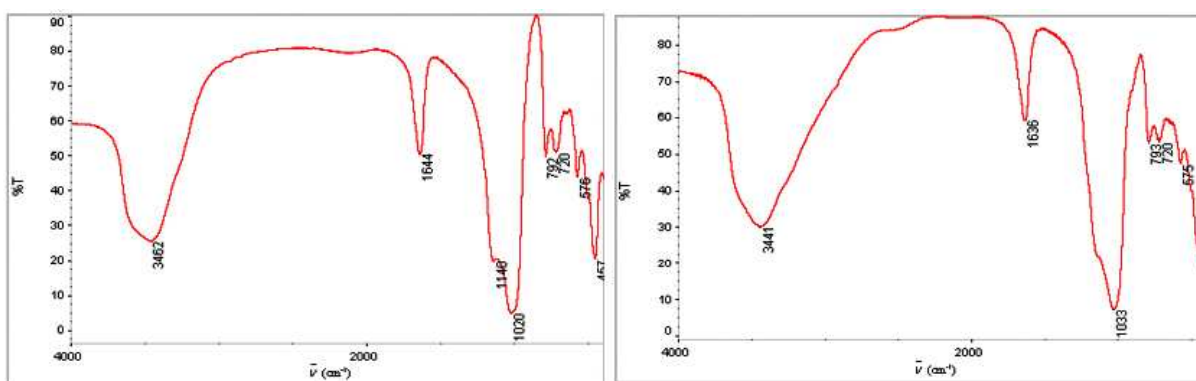


Figura 39 – Espectros no infravermelho das zeólitas NaY e FeY.

O espectro do complexo encapsulado Fe(BMPZ)Y, denominado **Encap 1**, é mostrado na Figura 40, sendo possível identificar muitas bandas referentes ao ligante do complexo, o BMPZ. Isto significa que ocorreu complexação com o ferro dentro da cavidade zeolítica e que o ligante não sofreu mudanças em sua estrutura. A intensidade destas bandas indica uma grande quantidade do complexo formado dentro da zeólita, já que, geralmente, as bandas relativas à estrutura zeolítica são muito mais intensas do que as do complexo presente nas cavidades zeolíticas (VARKEY *et al.*, 1998). Na Tabela 35 são apresentadas as principais bandas do espectro no infravermelho para o complexo encapsulado **Encap 1**.

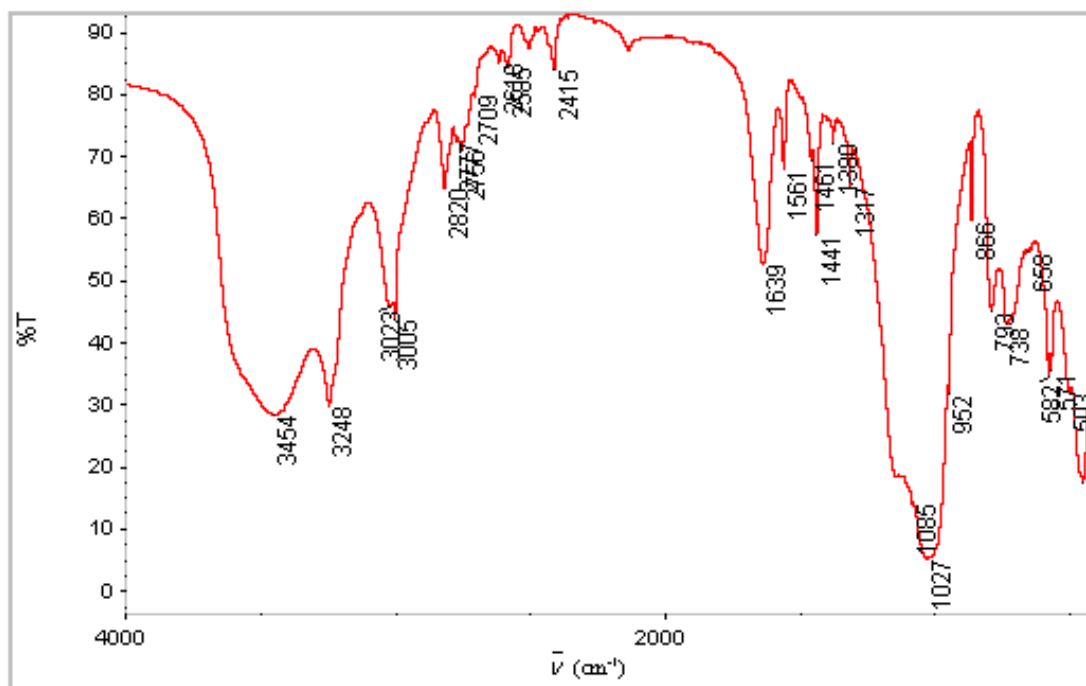


Figura 40 – Espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(BMPZ)Y.

Tabela 35 – Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(BMPZ)Y.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3023	Deformação axial de C-H do ciclo
3005	Deformação axial de C-H do grupo CH ₃
2820	Deformação axial de C-H do grupo CH ₂
1461	Deformação angular de C-H do ciclo
1441	Deformação axial do grupo C-N
1027	Deformação axial do grupo Si-O

O espectro do complexo encapsulado Fe(BPPZ)Y, denominado **Encap 2**, difere muito pouco da zeólita FeY (Figura 41). Isto indica que a concentração do complexo formado na cavidade zeolítica foi muito baixa. De fato, pode-se verificar pequenas bandas atribuídas ao ligante BPPZ, tais como a banda em 1464 cm⁻¹ devida à deformação angular de C-H do ciclo e a banda em 1401 cm⁻¹ devida à deformação axial do grupo C-N.

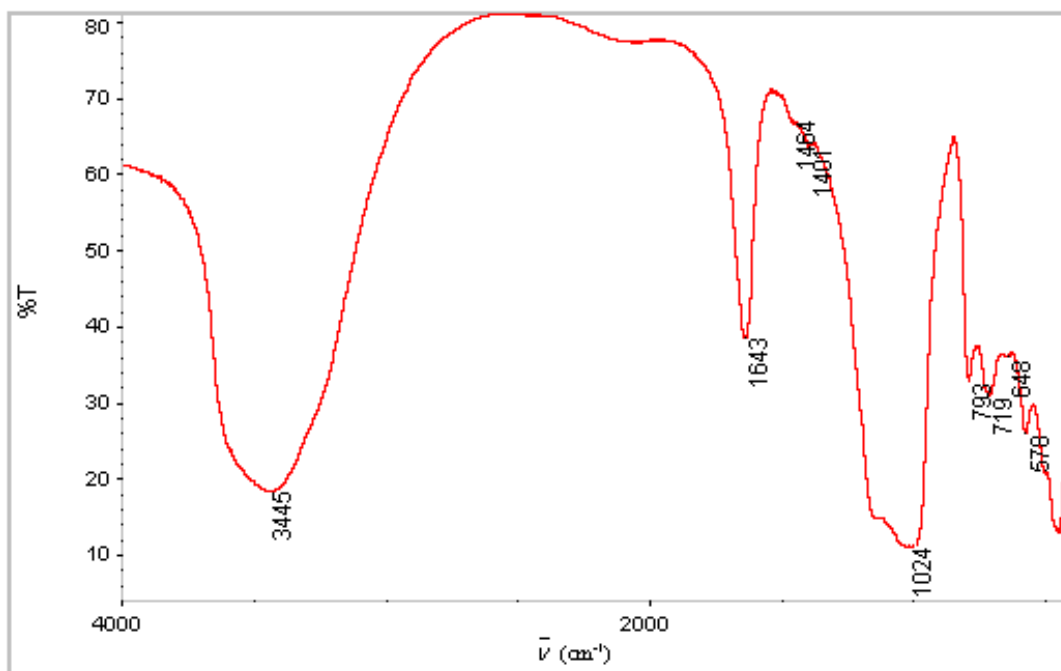


Figura 41 – Espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(BPPZ)Y.

O complexo encapsulado Fe(BPAPZ)Y, denominado **Encap 3**, também forneceu um espectro no infravermelho em que é possível identificar muitas bandas referentes ao ligante do complexo, o BPAPZ, conforme discutido anteriormente (Figura 42). Dessa forma, percebe-se a boa integridade do ligante após a complexação com o metal dentro da cavidade zeolítica. A intensidade das bandas indica que este está presente em uma maior concentração. Na Tabela 36 encontram-se as principais bandas do espectro no infravermelho para o complexo encapsulado **Encap 3**.

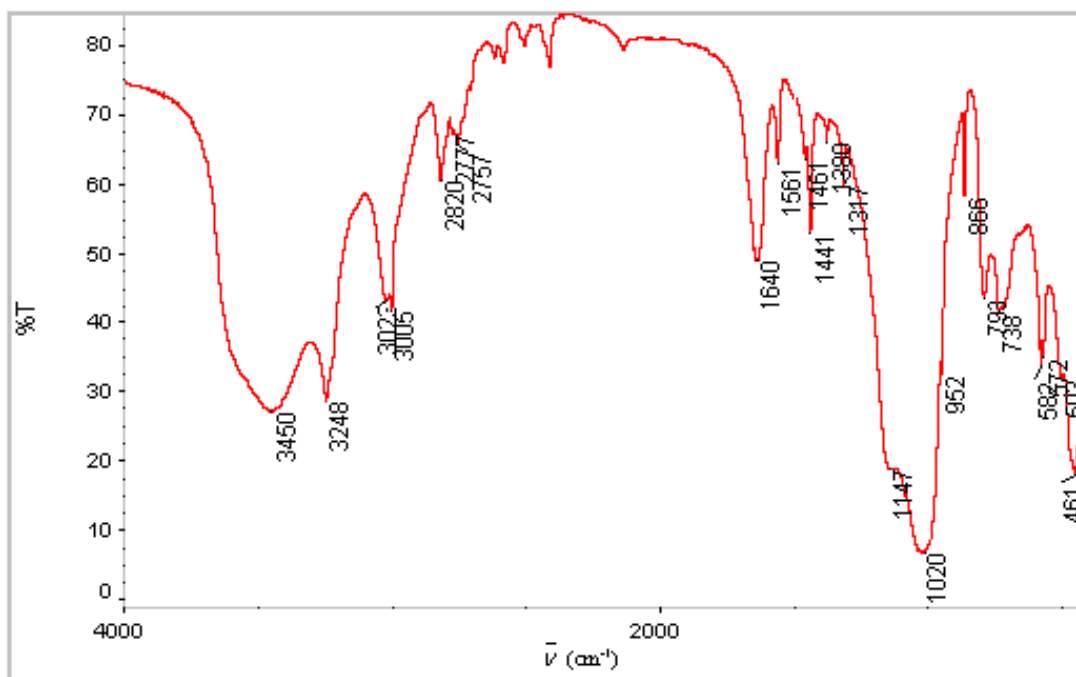


Figura 42 – Espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(BPAPZ)Y.

Tabela 36 – Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(BPAPZ)Y.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3023	Deformação axial de C-H do ciclo
2820	Deformação axial de C-H do grupo CH ₂
1461	Deformação angular de C-H do ciclo
1441	Deformação axial do grupo C-N
1020	Deformação axial do grupo Si-O

No mesmo sentido, o complexo encapsulado Fe(PZ)Y, denominado **Encap 4**, também forneceu um espectro em que é possível identificar bandas características da piperazina (Figura 43). Dessa forma, houve a preservação da integridade do ligante após a complexação com o metal dentro da cavidade zeolítica. A intensidade das bandas indica uma concentração significativa do complexo dentro da zeólita. Na Tabela 37, encontram-se as principais bandas do espectro apresentado.

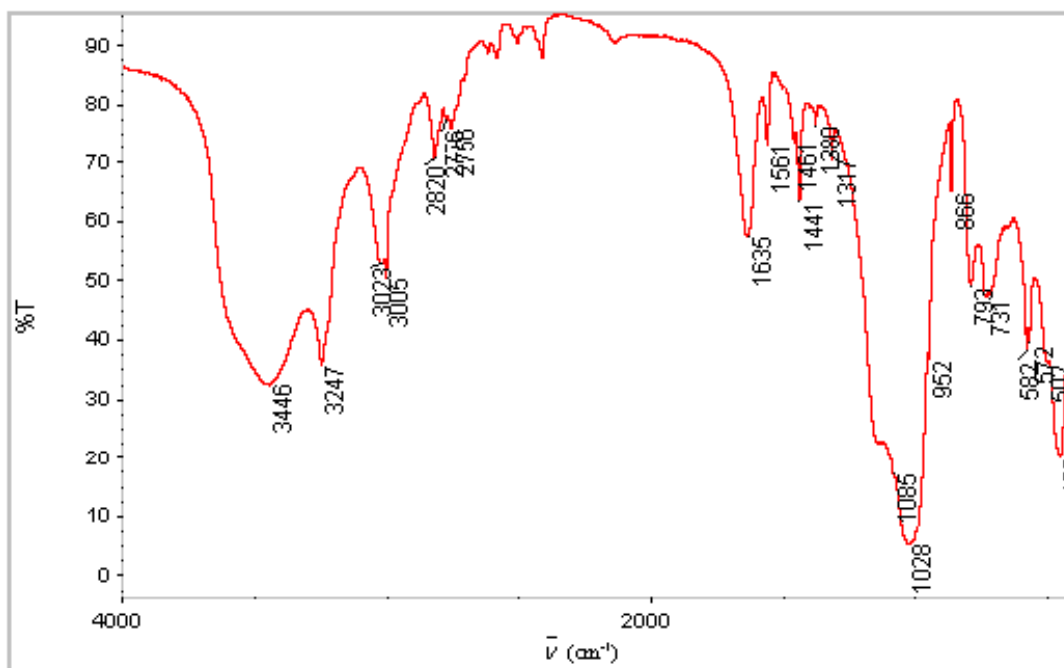


Figura 43 – Espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(PZ)Y.

Tabela 37 – Principais bandas do espectro no infravermelho do complexo encapsulado Fe(PZ)Y.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3023	Deformação axial de C-H do ciclo
1461	Deformação angular C-H do ciclo
1441	Deformação axial do grupo C-N
1028	Deformação axial do grupo Si-O

Para finalizar, a partir dos espectros no infravermelho também foi possível identificar as bandas características do ligante piperazina para os complexos encapsulados Fe(PZ)₂Y e Fe(PZ)₃Y, denominados **Encap 5** e **Encap 6**, respectivamente. As intensidades das bandas dos complexos nos espectros foram menores, o que indica uma menor concentração dos complexos no interior das cavidades zeolíticas, em comparação a outros complexos encapsulados já descritos. Vale destacar as bandas relativas à deformação angular de C-H do ciclo em 1467 cm⁻¹ e 1464 cm⁻¹, e a banda relativa à deformação axial do grupo C-N em 1403 cm⁻¹ e 1402 cm⁻¹. Os espectros no infravermelho para os complexos encapsulados **Encap 5** e **Encap 6** são mostrados na Figura 44.

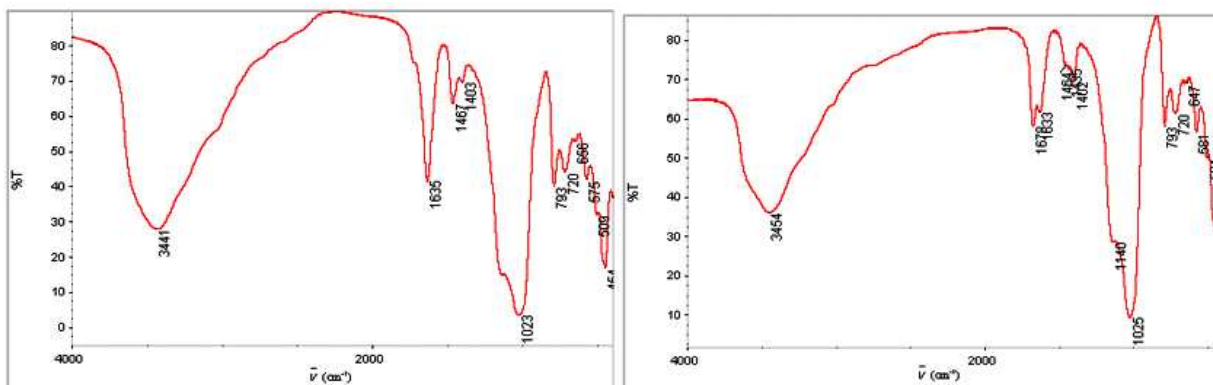


Figura 44 – Espectros no infravermelho dos complexos encapsulados $\text{Fe}(\text{PZ})_2\text{Y}$ e $\text{Fe}(\text{PZ})_3\text{Y}$.

4.3.2 Difração de Raios X

Os difratogramas para a zeólita de partida e complexos encapsulados são mostrados na Figura 45, e como se pode observar, a estrutura faujasita da zeólita Y praticamente não se modificou com o processo de troca iônica e encapsulamento dos complexos pelo método “*ship in a bottle*” e pela extração em Soxhlet. Portanto, a cristalinidade não foi alterada significativamente.

Segundo LI *et al.* (2003), pequenas alterações de intensidade ocorrem para os picos nas defleções 220 e 311, que correspondem a 10 e 12° nos difratogramas, respectivamente. Estas alterações podem confirmar a formação de um complexo de metal de transição na supercavidade da zeólita. A zeólita NaY possui intensidade relativa dos picos em $I_{220} > I_{311}$ e, segundo o critério proposto por LI *et al.* (2003), após a coordenação do complexo metálico possui intensidades dos picos em $I_{220} < I_{311}$. Desta forma, analisando os difratogramas, pode-se perceber que os complexos encapsulados **Encap 1**, **Encap 4**, **Encap 5** e **Encap 6** parecem satisfazer esta condição, podendo estar formados dentro da supercavidade da zeólita Y. No entanto, conforme os critérios de LI *et al.* (2003), os complexos encapsulados **Encap 2** e **Encap 3** demonstram não estar localizados na supercavidade. Por outro lado, os espectros no infravermelho mostram claramente as bandas com deslocamento dos ligantes responsáveis pela formação dos complexos. Se o critério proposto por LI *et al.* (2003) for válido de fato, então, uma hipótese que poderia ser levada em consideração, para justificar a relação $I_{220} < I_{311}$ é que os complexos estariam ancorados na superfície externa das partículas de zeólita Y.

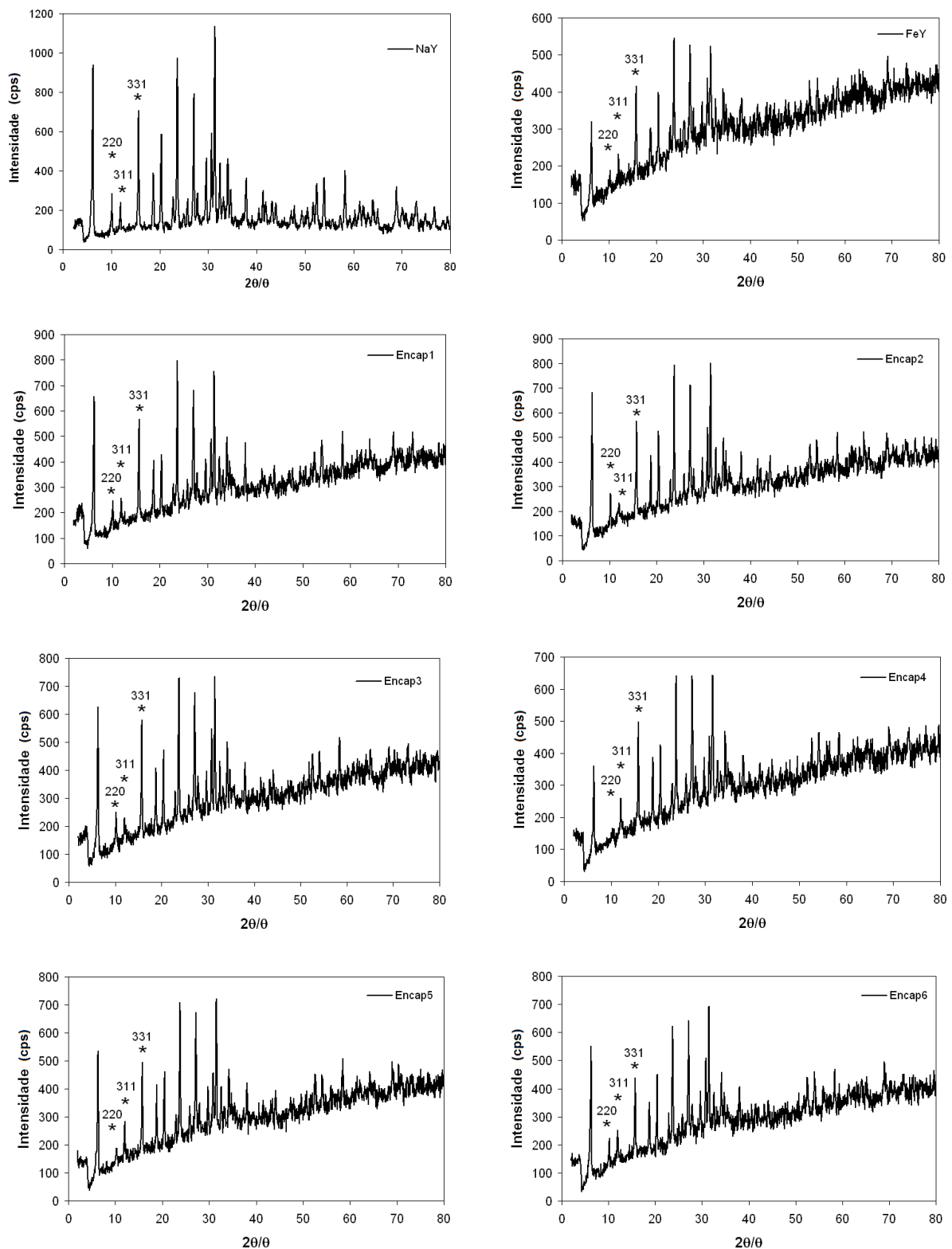


Figura 45 – Curvas de DRX das zeólitas de partida e dos complexos encapsulados.

A Figura 46 apresenta os difratogramas para as amostras em triplicata dos complexos encapsulados **Encap 1** (B1-B2-B3) e **Encap 4** (P1-P2-P3) e as suas comparações com as misturas mecânicas entre a zeólita FeY com os ligantes BMPZ e PZ. Observando as curvas

das amostras em triplicatas, os difratogramas são praticamente idênticos aos originais dos complexos encapsulados **Encap 1** e **Encap 4**, o que confirma a reprodutibilidade dos procedimentos de síntese destes encapsulados e também a formação dos complexos dentro dos poros das cavidades zeolíticas (LI *et al.*, 2003; QUAYLE & LUNSFORD, 1982). Os difratogramas das amostras de misturas mecânicas entre FeY e os ligantes BMPZ (**Encap 1-B ϕ**) e PZ (**Encap 4-P ϕ**) apresentam leves diferenças nas amplitudes de deflexão 2 2 0 e 3 1 1, entretanto, estes difratogramas possuem maior similaridade com o difratograma correspondente à zeólita FeY (Figura 45) do que com os difratogramas dos complexos encapsulados, mostrando que a mistura mecânica de ligantes com FeY não é capaz de modificar a estrutura da zeólita ou indicar a formação de complexos encapsulados (LI *et al.*, 2008).

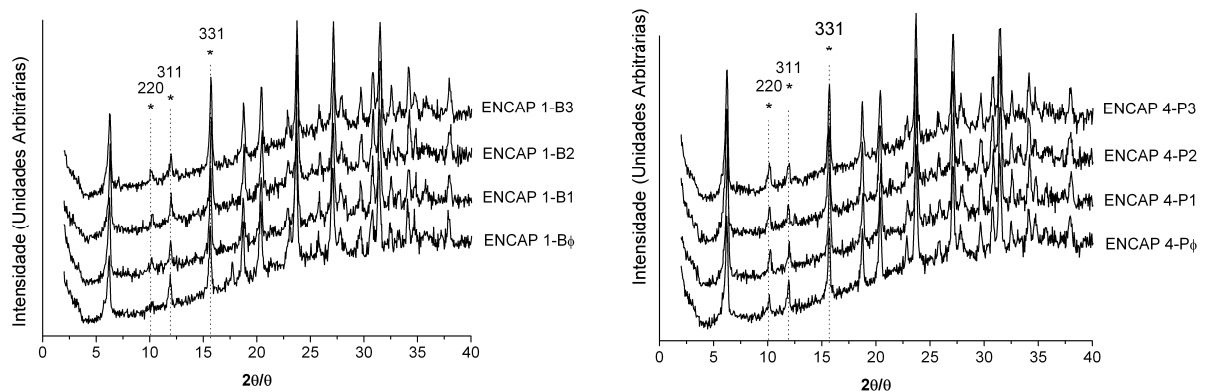


Figura 46 – Curvas de DRX dos complexos encapsulados **Encap 1** e **Encap 4** (triplicatas) e as respectivas misturas mecânicas.

4.3.3 Fluorescência de Raios X

A quantidade de metal existente nos complexos encapsulados foi determinada pela análise de fluorescência em raios X e os resultados encontram-se na Tabela 38.

Pode-se perceber, a partir dos resultados obtidos, que houve a troca iônica na zeólita, pois se verifica uma diminuição do teor de sódio proporcional ao teor de ferro incorporado.

O complexo encapsulado **Encap 4** (Fe(PZ)Y) apresentou uma maior quantidade de formação de complexo nos poros da zeólita, na ordem de 7% de encapsulamento. Entretanto, o complexo encapsulado **Encap 6** (Fe(PZ)₃Y) apresentou os menores valores, estando abaixo de 1% de teor de complexo encapsulado. Os outros complexos obtiveram valores

intermediários de teor de encapsulamento: 3,7; 3,4, 2,5 e 2,5% em massa, para os encapsulados **Encap 3**, **Encap 2**, **Encap 5** e **Encap 1**, respectivamente.

Tabela 38 – Composição das zeólitas de partida e dos sistemas contendo os complexos encapsulados obtidos por fluorescência de raios X.

Complexos encapsulados	Percentagem mássica (%)					Percentagem de complexo formado (%)*
	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	
NaY	15,04	0,06	20,57	64,32	-	-
FeY	4,73	12,43	18,78	63,43	0,64	-
Encap 1	4,18	12,73	18,60	64,39	0,11	2,5
Encap 2	4,22	12,86	18,59	64,23	0,10	3,4
Encap 3	4,09	12,89	18,77	64,15	0,10	3,7
Encap 4	3,96	13,31	19,48	63,10	0,15	7,1
Encap 5	4,43	12,74	18,96	63,75	0,13	2,5
Encap 6	4,57	12,54	18,84	63,88	0,16	0,9
Encap 1-Bφ	3,87	12,34	20,21	62,93	0,65	0,3
Encap 1-B1	3,22	12,6	20,98	63,03	0,17	2,4
Encap 1-B2	3,15	12,65	21,28	62,75	0,17	2,8
Encap 1-B3	3,11	12,64	20,91	63,13	0,21	2,7
Encap 4-Pφ	4,07	12,25	20,31	62,94	0,43	-
Encap 4-P1	3,54	13,22	20,14	62,91	0,19	6,9
Encap 4-P2	3,54	13,15	20,27	62,87	0,17	6,5
Encap 4-P3	3,56	13,17	20,38	62,71	0,18	6,6

* determinado por $100 * (\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ dos encapsulados} - \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ do FeY}) / \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ dos encapsulados}$.

A reprodutibilidade da metodologia de encapsulamento de ligantes para dentro de poros de zeólitas “*ship in a bottle*” foi testada pelo uso dos complexos encapsulados **Encap 1** (B1 to B3) e **Encap 4** (P1 to P3) e comparados com uma simples mistura mecânica ligante-zeólita (Bφ, Pφ). De acordo com a Tabela 38 e Figura 46, observou-se que a metodologia empregada apresenta alta reprodutibilidade de encapsulamento de ligantes. No entanto, o processo de contato mecânico entre a zeólita FeY com os ligantes puros não demonstraram serem eficientes na formação dos complexos encapsulados, em comparação ao “*ship in a bottle*”.

4.3.4 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

Também realizou-se as análises termogravimétrica e termodiferencial para as zeólitas NaY, FeY e para os complexos encapsulados. Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 39. A Figura 47 apresenta os termogramas correspondentes.

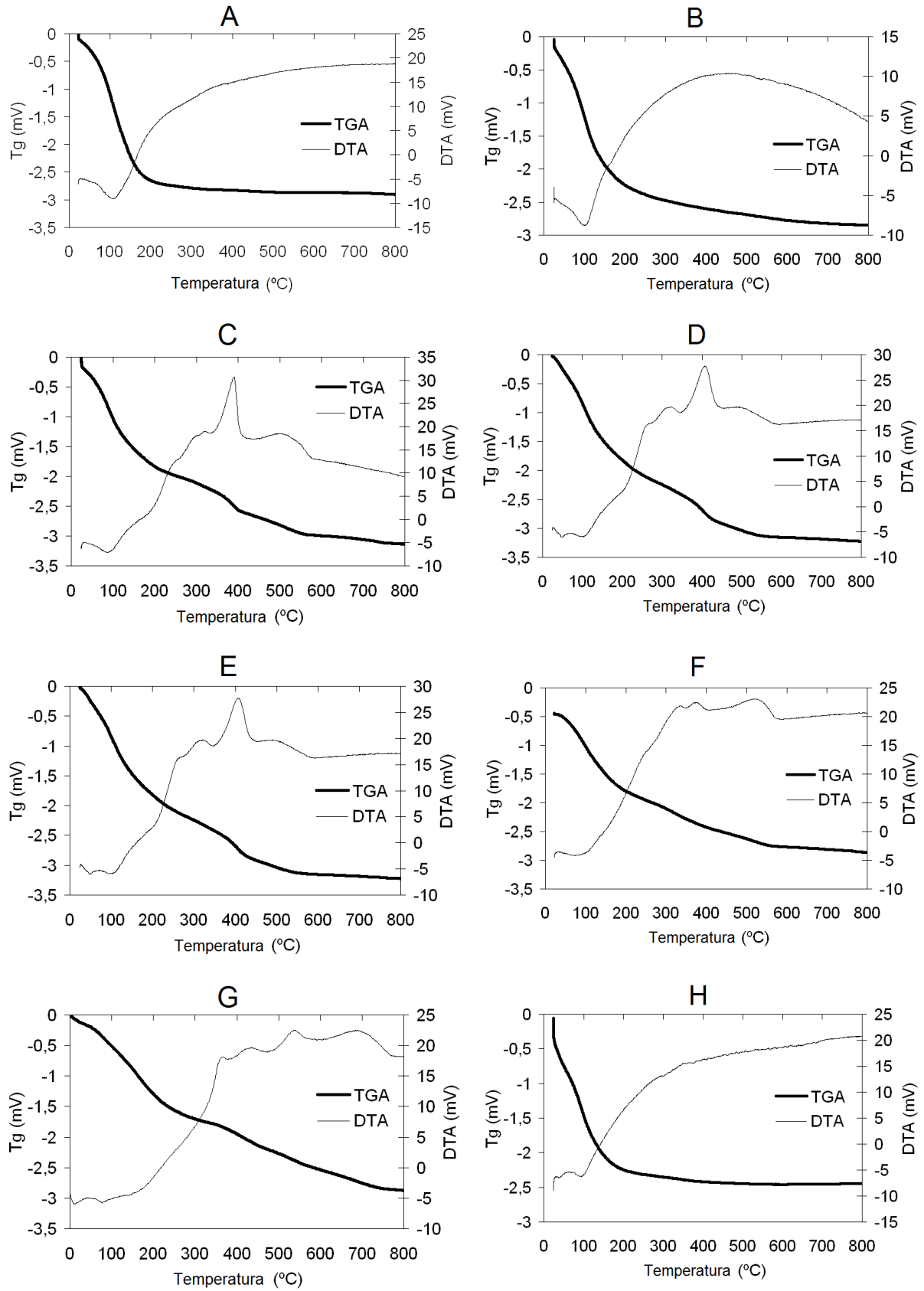


Figura 47 – Termogramas de TGA/DTA para as zeólitas NaY, FeY e os complexos encapsulados 1-6. (A) NaY, (B) FeY, (C-H) encapsulados 1-6.

Tabela 39 – Análises de TGA/DTA das zeólitas de partida e dos complexos encapsulados e suas características.

Complexo	Massa total (mg)	Massa Parcial		Temperatura (°C)	Designação
		(mg)	(%)		
NaY	11,26	4,95	43,9	107,6	Perda de água
FeY	11,71	5,03	43,0	101,5	Perda de água
Encap 1	10,78	2,70	25,0	86,0	Perda de água
		8,57	79,5	390,3	Pico de perda do complexo
		10,23	94,9	569,9	Perda total do complexo
Encap 2	11,53	3,01	26,1	101,1	Perda de água
		9,63	83,5	406,9	Pico de perda do complexo
		11,13	96,6	592,3	Perda total do complexo
Encap 3	11,53	2,93	25,4	99,7	Perda de água
		9,60	83,2	405,3	Pico de perda do complexo
		11,12	96,4	585,5	Perda total do complexo
Encap 4	9,02	1,27	14,0	78,9	Perda de água
		7,15	79,3	376,2	Pico de perda do complexo
		8,64	95,8	583,5	Perda total do complexo
Encap 5	8,98	2,34	26,1	82,3	Perda de água
		7,92	88,2	503,6	Pico de perda do complexo
		8,77	97,7	770,2	Perda total do complexo
Encap 6	7,95	4,27	53,7	93,2	Perda de água

Observando os termogramas da Figura 47 e as informações da Tabela 39, a primeira região de perda de massa corresponde pela presença de moléculas de água adsorvidas fisicamente na superfície dos poros da zeólita (BARROS *et al.*, 2008; ARAVINDHAN *et al.*, 2006). A perda de água aparece em temperaturas entre 25-100 °C (SALAVATI-NIASARI, 2009).

As análises de TGA/DTA para os complexos encapsulados **Encap 1**, **Encap 2** e **Encap 3** apresentam comportamentos similares entre si. A perda de água ocorreu em temperaturas de até 100 °C, a degradação dos ligantes pode ser observada em uma faixa de temperaturas que correspondem entre 300 a 500 °C, com picos de degradação próximos a 400 °C (AHMED & MOSTAFA, 2009; FATHIMA *et al.*, 2008). Comportamento similar pode ser observado nos trabalhos de QUAYLE & LUNSFORD (1982), no qual complexos pirimídicos de Fe(III) encapsulados em zeólita Y apresentaram dessorção intrazeolítica de moléculas de água a uma temperatura de 150 °C, seguido de uma gradual decomposição do complexo em uma faixa de temperatura entre 400 a 700 °C.

Os complexos encapsulados **Encap 4** e **Encap 5** apresentaram comportamentos similares entre si, no qual picos de degradação dos ligantes foram observados em

temperaturas ligeiramente mais elevadas, em torno de 400 a 500 °C (AHMED & MOSTAFA, 2009). O complexo encapsulado **Encap 6** apresentou uma curva com comportamento muito próximo à curva da zeólita FeY, concordando com os resultados da análise de fluorescência em raios X (Tabela 38), no qual uma baixa quantidade de formação de complexo foi obtido nos poros da zeólita.

4.3.5 Isotermas de adsorção/dessorção e análise textural BET

As Figuras 48 e 49 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (77 K) para as zeólitas empregadas e os complexos encapsulados.

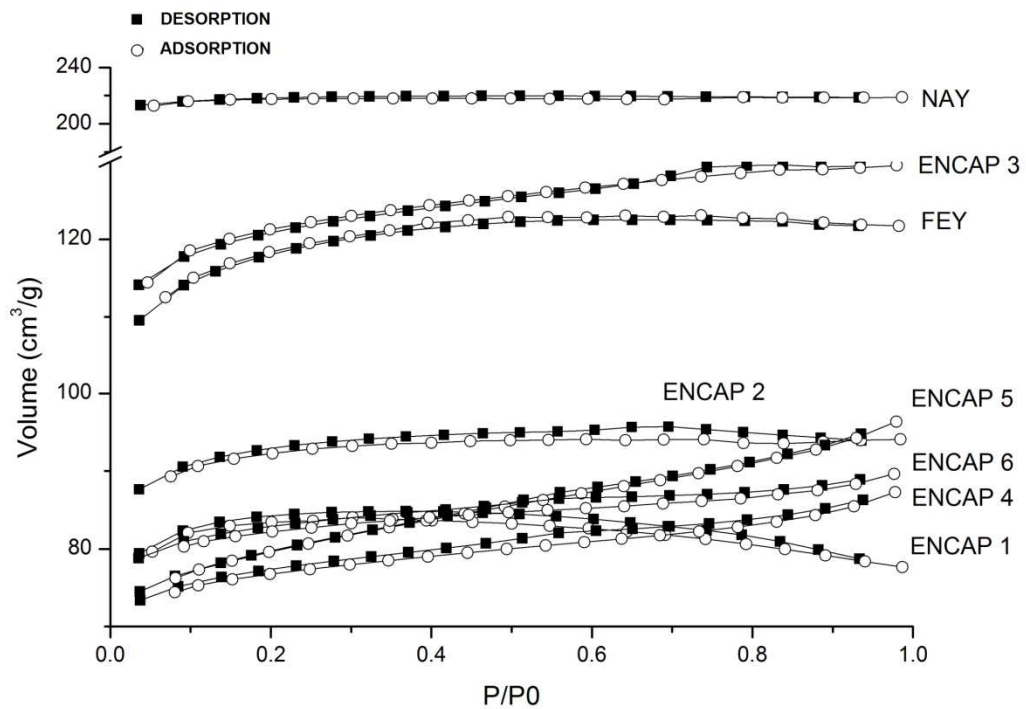


Figura 48 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ em 77 K para as zeólitas NaY, FeY e os complexos encapsulados.

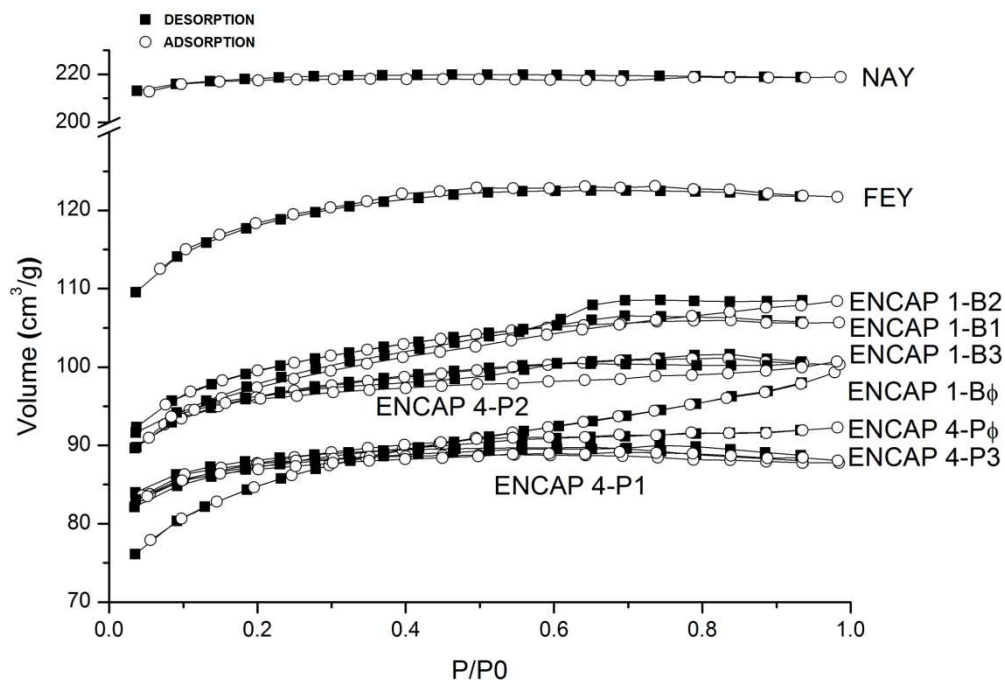


Figura 49 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 em 77 K para os complexos encapsulados Encap 1 e Encap 4, e suas respectivas misturas mecânicas.

Segundo as isothermas (Figuras 48 e 49), todos os complexos analisados possuem comportamento similar. Pode-se observar uma curva típica de material microporoso caracterizado por uma inclinação muito leve da isoterma, apresentando um formato de platô (XU *et al.*, 2005; BRUNAUER *et al.*, 1938). Também se observa baixo grau de histerese das curvas entre o processo de adsorção e a dessorção do nitrogênio. Estes comportamentos estão de acordo com as análises de difração de raios X, que não mostraram mudanças significativas na cristalinidade estrutural da zeólita (GREGG & SING, 1982; SCHUSTER & HÖLDERICK, 2000).

A Tabela 40 apresenta dados da área específica e volume dos poros (análise BET) das amostras das zeólita e complexos encapsulados. Os dados confirmam uma considerável diminuição da área específica e do volume dos poros da zeólita FeY em relação à sua precursora, a zeólita NaY e, conseqüentemente, os complexos encapsulados **Encap 1**, **Encap 4**, **Encap 5** e **Encap 6** em relação à zeólita FeY. Tal comportamento indica que houve a etapa de troca iônica entre íons de sódio por íons de ferro como também a formação dos complexos dentro das cavidades da zeólita (FATHIMA *et al.*, 2008; GREGG & SING, 1982; SALAVATI-NIASARI, 2007).

Os complexos encapsulados **Encap 2** e **Encap 3** mostram um comportamento diferente dos demais complexos. Os valores de volume dos poros não decresceram, indicando que a

formação dos complexos ocorreu fora dos poros da zeólita. Este fato também pode ser observado pelas análises de difração de raios X (Figura 45).

Tabela 40 – Análises de área de superfície e volume dos poros (análise BET) para os complexos encapsulados e encapsulados para análise de reprodutibilidade.

Zeólitas	Área de Microporos (m²/g)	Volume de Microporos (cm³/g)
NaY	657	0,334
FeY	385	0,178
Encap 1	257	0,130
Encap 2	251	0,168
Encap 3	311	0,183
Encap 4	234	0,114
Encap 5	237	0,116
Encap 6	232	0,124
Encap 1 - Bφ	262	0,124
Encap 1 - B1	259	0,152
Encap 1 - B2	249	0,146
Encap 1 - B3	250	0,147
Encap 4 - Pφ	264	0,134
Encap 4 - P1	239	0,135
Encap 4 - P2	245	0,146
Encap 4 - P3	237	0,134

Comportamentos similares podem ser observados para os complexos encapsulados (B1-B2-B3; P1-P2-P3) e as suas respectivas misturas mecânicas entre FeY e ligantes (Bφ-Pφ) (Tabela 40). As amostras com os ligantes, mecanicamente misturados com a zeólita FeY, tiveram diminuição nos valores de área superficial em relação à zeólita FeY. Este comportamento indica que os ligantes estão presentes na parte externa da superfície da zeólita. Tal observação também pode ser vista nas análises de difração de raios X, no qual os difratogramas das misturas ligante-zeólita são muito similares com os da própria zeólita FeY pura (Figuras 46 e 47). Por outro lado, os complexos encapsulados apresentaram uma diminuição mais pronunciada da área específica se comparados com as misturas ligantes-zeólita, indicando que a complexação ocorreu dentro das cavidades zeolíticas (confirmado pelas análises de difração de raios X, Figura 46). O processo de reprodutibilidade do método de encapsulamento também pode ser confirmado de acordo com as mínimas diferenças observadas pela análise BET (Tabela 40), indicando que o método “*ship in a bottle*” tem sido eficiente para produção de amostras (AHMED & MOSTAFA, 2009).

4.3.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa em Ultravioleta Visível (DRS-UV)

Todos os complexos encapsulados, zeólitas NaY e FeY, e os complexos encapsulados para estudos da reprodutibilidade da metodologia empregada foram analisados por DRS-UV para investigação da natureza química do átomo de ferro central e da complexação dos ligantes dos complexos sintetizados. As Figuras 50 e 51 apresentam os espectros realizados.

Analisando o DRS-UV de zeólita FeY, pode-se observar que não existem bandas de intensidade abaixo de 300 nm, não detectando assim a presença de átomos de Fe(III) na forma tetraédrica de coordenação (KUMAR *et al.*, 2004; BORDIGA *et al.*, 1996). Em contrapartida, pode-se observar, em aproximadamente, 360 nm, uma banda de alta intensidade em todos complexos encapsulados, inclusive o FeY. Segundo Wang *et al.* (2008), esta banda é característica de átomos de Fe(III) na forma octaédrica de coordenação com a presença de pequenos clusters oligoméricos de Fe_xO_y . Em aproximadamente 470 nm surge uma banda pouco definida de Fe(III) na forma octaédrica de coordenação, com clusters mais largos de Fe_2O_3 (KUMAR *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2008).

Os espectras correspondentes à zeólita FeY e as misturas ligante-zeólita (Figura 50 e 51) são similares entre si, mostrando a presença de átomos de Fe(III) na forma octaédrica de coordenação, em 360 nm de absorvância. Estes resultados mostram que as misturas mecânicas não foram capazes de modificar a relação dos átomos de Fe(III) e o seu ambiente zeolítico dentro da zeólita FeY.

Não foi possível identificar bandas correspondentes às transições d-d, pois, estas são extremamente pequenas e sensíveis de identificação. Estariam correspondentes entre 30000-17000 cm^{-1} ou na faixa dos 600 nm (BORDIGA *et al.*, 1996).

Para os complexos encapsulados, observa-se a presença de uma banda próxima a 500 nm, indicando a complexação dos ligantes carbônicos ao átomo de ferro. Esta banda é atribuída à transição de carga ligante-metal oxo-Fe(III) (TCLM) (LI *et al.*, 2003; KUMAR *et al.*, 2004). Segundo Wang *et al.* (2008), reforçando a essa explicação, esta mesma banda de 500 nm representa a transição de carga do Ferro-ligante, na ocasião Fe(III).

Observando todos os espectros encapsulados, não existem outras diferenças significativas entre os espectras dos complexos encapsulados.

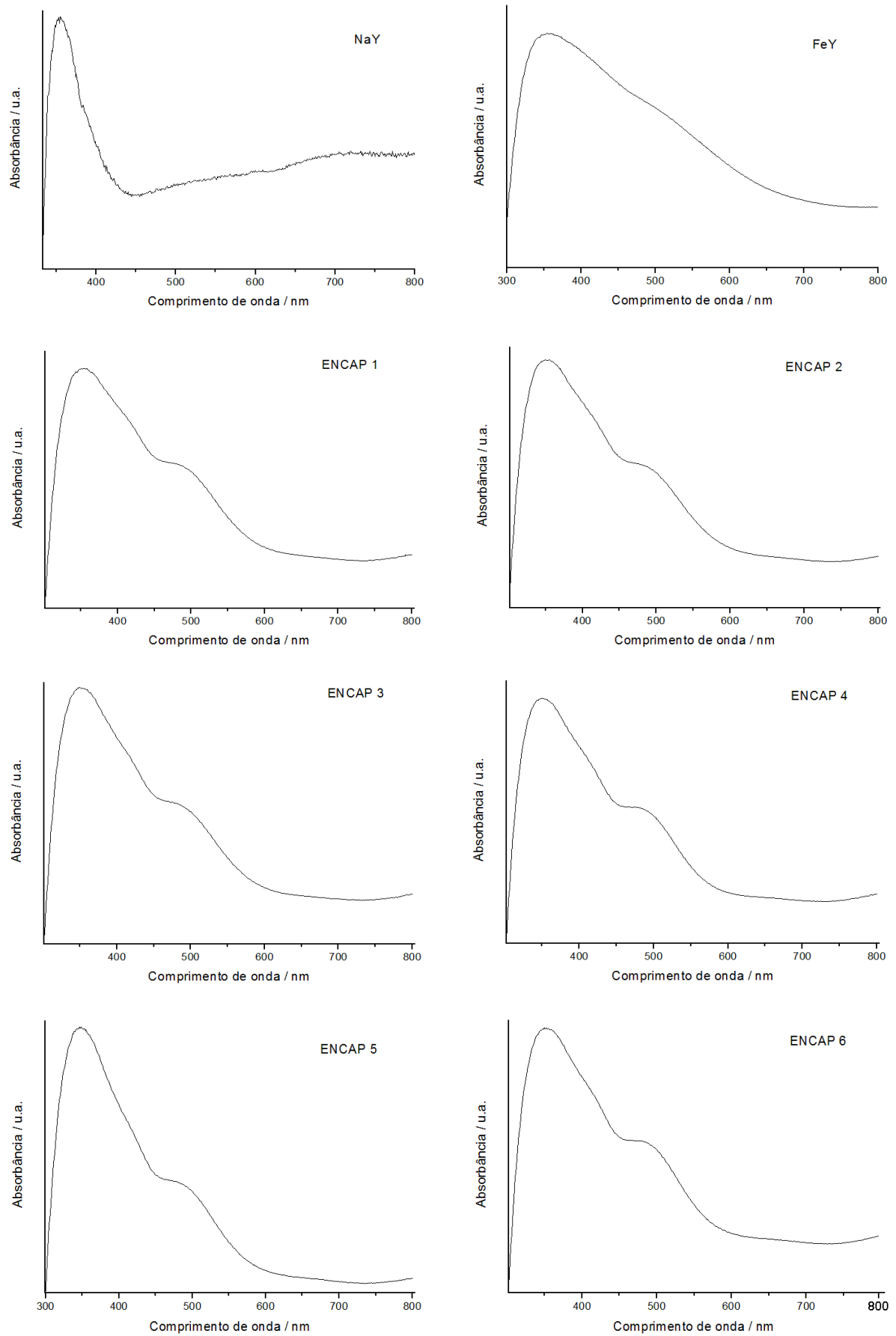


Figura 50 – Espectros de DRS-UV para os complexos encapsulados e zeólitas NaY e FeY.

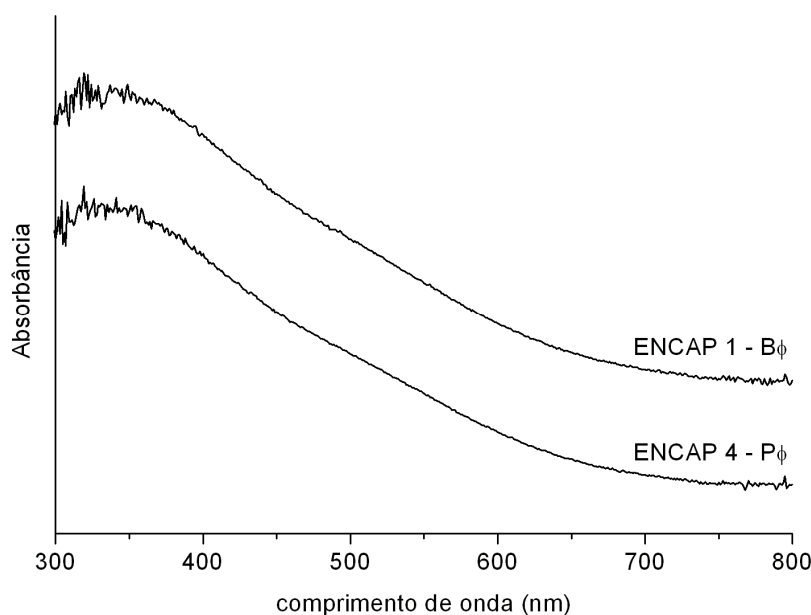


Figura 51 – Espectros de DRS-UV para as misturas ligante-zeólita.

4.3.7 Espectroscopia Mossbaüer

As Tabelas 41 e 42 apresentam os principais resultados das análises de espectrometria Mössbauer para os complexos encapsulados, para as amostras destinadas aos testes de reprodutibilidade e também para as misturas ligante-zeólita.

A Tabela 41 apresenta as análises de Mössbauer da zeólita FeY. Os dados mostram a presença de duas espécies de átomos de ferro. O deslocamento isométrico (δ) de ambas as espécies apresentam resultados muito próximos e confirmam a presença de átomos de Fe(III) de alto spin, coordenados apenas na forma octaédrica. As principais diferenças são relatadas com os resultados do deslocamento quadrupolar (ΔE_Q) e largura de linha (Γ). Juntos, estes dados mostram que o átomo de ferro central com $\delta = 0,36 \text{ mm s}^{-1}$ apresenta alta simetria quando comparada com os núcleos de ferro com $\delta = 0,35 \text{ mm s}^{-1}$. Juntamente com os resultados obtidos pelas análises de DRS-UV, estas diferenças podem ter sido causadas pela presença de pequenos clusters oligoméricos de Fe_2O_3 , além de clusters mais largos, que foram formados durante a etapa de troca iônica da zeólita NaY para FeY (WEISS *et al.*, 2002; FERNANDEZ-ARMAS *et al.*, 2007).

As análises de Mössbauer para os complexos encapsulados ($\delta = 0.34\text{-}0.38 \text{ mm.s}^{-1}$) também revelam a presença de átomos de Fe(III) de alto spin com geometria octaédrica, o que está de acordo com as observações feitas com a análise de DRS-UV (MIALANE *et al.*, 1997).

Comparando os resultados da largura de linha (Γ) e do deslocamento quadrupolar (ΔE_Q), constata-se diferenças significativas nos valores observados para a zeólita FeY e os complexos. As mudanças em seus parâmetros mostram que o ambiente de coordenação vizinhos ao centro de Fe(III) modificou após a inserção dos ligantes na etapa de formação dos complexos. Entretanto, ainda é possível observar a presença de duas vizinhanças diferentes aos átomos de ferro nos complexos encapsulados (ZIMA & LII, 1998). Juntamente com os resultados obtidos pelas análises de DRS-UV, estas diferenças podem ter sido causadas pela presença de pequenos clusters oligoméricos de Fe_2O_3 além de clusters mais largos, que foram formados durante a etapa de troca iônica da zeólita NaY para FeY. As diferenças de deslocamento quadrupolar entre as amostras dos complexos encapsulados reforçam a ideia das diferenças de quantidade de complexos formados durante a etapa de inserção dos ligantes (WEI *et al.*, 2007; MIALANE *et al.*, 1997).

Tabela 41 – Principais resultados da espectroscopia Mossbauer para os complexos encapsulados e FeY.

Complexo	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	A (%)
Zeólita FeY	0,35	0,36	0,66	37,9
	0,65	0,35	1,04	62,1
Encapsulado 1	0,30	0,37	0,52	57,8
	0,32	0,38	0,91	42,2
Encapsulado 2	0,46	0,37	0,58	56,0
	0,45	0,38	1,01	44,0
Encapsulado 3	0,33	0,37	0,52	62,8
	0,33	0,38	0,93	37,2
Encapsulado 4	0,42	0,37	0,53	67,1
	0,35	0,38	0,97	32,9
Encapsulado 5	0,48	0,35	0,56	70,1
	0,46	0,35	1,01	29,9
Encapsulado 6	0,50	0,34	0,54	69,5
	0,41	0,35	1,01	30,5

Na Tabela 42, observa-se que as misturas ligante-zeólita (B ϕ -P ϕ) e os complexos encapsulados **Encap 1** e **Encap 4** destinados para os testes de reprodutibilidade (B1 to B3, P1 to P3) apresentam características muito similares e sem maiores detalhes aos observados a partir da Tabela 41, para todos os complexos encapsulados. As amostras de ligante-zeólita mostram pequenas diferenças na largura de linha, quando comparadas com as outras amostras. No entanto, esta diferença não é significativa para caracterizar a formação de novas espécies. Um exemplo de um espectro de Mössbauer é apresentado na Figura 52.

Tabela 42 – Principais resultados da espectroscopia Mossbauer para os complexos encapsulados para os testes de reprodutibilidade e misturas ligante-zeólita e zeólita FeY.

Complexos	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	A (%)
FeY	0,61	0,34	1,07	61,6
	0,33	0,36	0,67	38,4
Encap 1-B ϕ	0,58	0,34	1,08	64,2
	0,32	0,36	0,67	35,8
Encap 1-B1	0,61	0,34	1,06	62,3
	0,33	0,36	0,68	37,7
Encap 1-B2	0,58	0,34	1,04	63,6
	0,32	0,37	0,67	36,4
Encap 1-B3	0,57	0,34	1,04	64,0
	0,31	0,36	0,66	36,0
Encap 4-P ϕ	0,58	0,34	1,09	59,6
	0,33	0,36	0,68	40,4
Encap 4-P1	0,57	0,34	1,08	56,9
	0,34	0,36	0,68	43,1
Encap 4-P2	0,56	0,34	1,03	65,4
	0,31	0,36	0,66	34,6
Encap 4-P3	0,58	0,34	1,08	59,2
	0,34	0,36	0,67	40,8

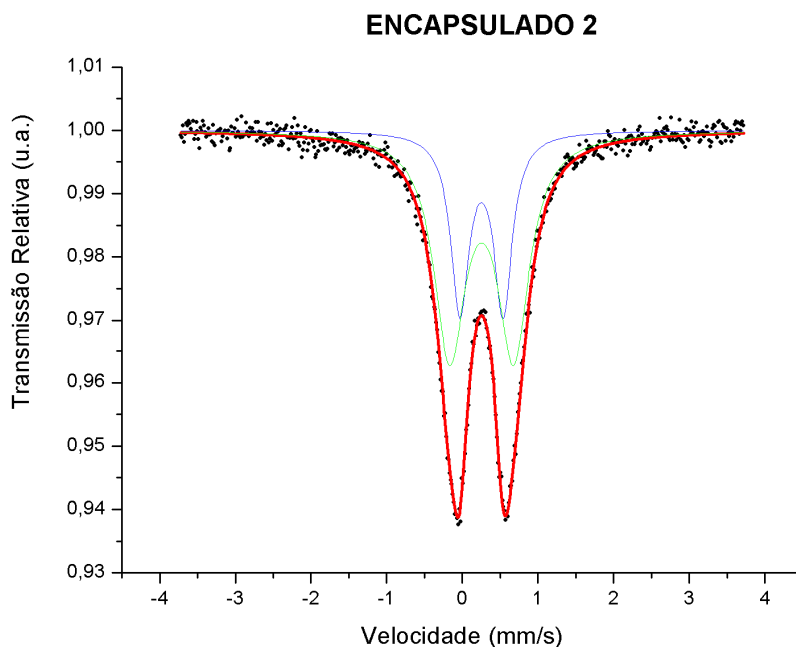


Figura 52 – Espectros de Mossbauer para o complexo encapsulado Encap 2.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DO METANO

5.1 ENSAIOS PRELIMINARES COM MISTURA RICA EM METANO

Foram realizados alguns ensaios preliminares para a reação parcial direta de oxidação de metano a metanol, utilizando apenas os complexos encapsulados em zeólita Y com uma mistura reacional rica em metano. As condições de reação e de análise cromatográfica foram previamente descritas nas seções 3.4.10 e 3.5.

A falta de um detector por condutividade térmica (TCD) acoplado ao cromatógrafo VARIAN e a ação de uma segunda coluna cromatográfica para identificação de gases não permitiram que fosse possível fechar balanço de carbono (CO e CO₂), de oxigênio (O₂, H₂O) e hidrogênio para as reações realizadas. Para os cálculos de conversão de metano foi possível obter valores aproximados. Para isso, compararam-se as análises cromatográficas dos reagentes puros que passaram por um “by pass” com as análises cromatográficas dos gases de saída do reator. Nos cálculos de seletividade levou-se em consideração a detecção de metanol e de possíveis outros produtos oxigenados observados nos cromatogramas.

5.1.1 Resultados Experimentais

Todos os complexos encapsulados foram capazes de oxidar metano (Tabela 43) em altas temperaturas, mas apenas a zeólita FeY foi capaz de produzir metanol em todas as condições experimentais investigadas, como apresentado na Tabela 44. Todos os complexos encapsulados formaram outros produtos oxigenados não identificados com valores expressivos de seletividade. Em temperaturas abaixo de 300 °C, apenas os gases CO/CO₂ foram formados. Foram realizados testes sem catalisador (branco de reação) até 400 °C de temperatura e não foi observado conversão do metano.

Tabela 43 – Conversão (%) de metano com a mistura rica em metano (9% molar de metano e 1% de oxigênio) e pressão de 1 bar.

Complexos*	Temperaturas (°C)						
	50	150	250	300	350	450	500
NaY	-	-	-	-	1,76	1,39	2,74
FeY	-	1,13	0,49	0,53	0,30	0,44	0,59
Encap 1	0,02	0,03	0,30	0,38	0,21	0,79	-
Encap 2	0,80	0,60	0,19	0,17	0,30	0,88	-
Encap 3	0,72	1,21	0,90	0,59	0,28	0,68	-
Encap 4	0,41	0,19	0,45	0,17	0,24	0,59	-
Encap 5	0,88	0,87	0,67	0,92	0,71	0,60	-
Encap 6	0,73	0,72	0,67	1,05	0,06	0,79	-

* CONVERSÃO = (Média das áreas de metano “by pass” – Média das áreas da reação)*100 / Média das áreas de metano “by pass”

Tabela 44 – Seletividade (%) dos produtos reacionais com a mistura rica em metano (9% molar de metano e 1% de oxigênio).

Complexos	Temperatura (°C)	Seletividade* (%)		
		Metanol	Outros Oxigenados	CO + CO ₂
NaY	350	-	-	100
	450	-	-	100
FeY	350	-	-	100
	450	6,7	-	93,3
Encap 1	300	-	-	100
	350	-	24,4	75,6
	450	-	30,0	70,0
Encap 2	300	-	16,4	83,6
	350	-	11,2	88,82
	450	-	22,8	77,2
Encap 3	300	-	-	100
	350	-	-	100
	450	-	3,3	96,7
Encap 4	300	-	-	100
	350	-	43,5	56,5
	450	-	48,7	51,3
Encap 5	300	-	12,9	87,1
	350	-	54,9	45,1
	450	-	56,4	43,6
Encap 6	300	-	19,5	80,5
	350	-	37,8	62,2
	450	-	51,9	48,1

*SELETIVIDADE = (Média das áreas para cada produto / Média das áreas do metano reagido)*100.

O complexo encapsulado 3 apresentou o maior valor de conversão entre todos os testes realizados, registrando aproximadamente 1,2% de conversão, mas este valor foi obtido em temperaturas baixas de reação (150-300 °C). Porém, a seletividade observada para os possíveis outros produtos oxigenados foi baixa, atingindo apenas 3% a uma temperatura de 450 °C (Tabela 44). Os complexos encapsulados **Encap 1** e **Encap 2** mostraram um comportamento diferente: apenas em altas temperaturas a atividade foi melhor do que a observada com o uso da FeY. A seletividade para os outros oxigenados chegaram até aproximadamente 30%. Os complexos encapsulados **Encap 4**, **Encap 5** e **Encap 6**, mostraram serem os encapsulados mais seletivos e capazes de formar outros produtos oxigenados com valores que chegam a 56%, nas melhores condições observadas.

O aumento da seletividade aos produtos oxigenados pôde ser promovida pela formação Ferro-Ligante localizada nas cavidades internas da matriz zeolítica, observada pela caracterização dos complexos, e também pela contribuição da cinética de reação favorável pelo aumento da temperatura de reação. De acordo com as análises de TGA/DTA, a temperatura de 450 °C está situada em uma região limítrofe de temperaturas que possam assegurar a integridade da estrutura dos ligantes contra a sua degradação (Figura 47).

Muitos estudos similares utilizando catalisadores de ferro com sílica-gel, zeólitas e peneiras moleculares aplicadas à reação de oxidação parcial do metano foram publicadas previamente na literatura (OTSUKA & WANG, 2001; ZHANG *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2006; FAJARDO *et al.* 2008; BAFAS *et al.*, 2001; McCORMICK *et al.*, 2002). Zhang *et al.* (2005), utilizando ferro como catalisador introduzido dentro da matriz de uma peneira molecular MCM-41, observaram que a conversão de metano variou entre 0,5% até 6,4% com a seletividade voltada para a formação de formaldeído, variando entre 3,8% até 16,7%, em suas melhores condições observadas. Porém, não foi observada a formação de metanol como produto de reação e não foram divulgadas informações relevantes a respeito da formação de CO + CO₂.

Wang *et al.* (2006) também observaram atividade catalítica utilizando catalisadores de ferro introduzidos dentro da matriz de uma peneira molecular SBA-15 e valores de conversão apresentados variaram de 0,5-3,5%. O formaldeído foi o produto oxigenado obtido e sua seletividade esteve próxima a 20%. McCormick *et al.* (2002) apresentaram um alto valor de seletividade para a formação de formaldeído na oxidação parcial do metano, usando sílica com tratamento ácido. As melhores condições observadas mostraram a formação de formaldeído com até 90% de seletividade, porém não houve a detecção de metanol como produto de reação.

5.1.2 Análise termodinâmica

A Figura 53 mostra os resultados de simulação termodinâmica referente à conversão de metano, juntamente com os dados experimentais para a zeólita FeY e os encapsulados 1-5-6, utilizando as mesmas condições de concentração dos gases reacionais (9% metano; 1% oxigênio e balanço em hélio). Observa-se que, a partir dos resultados simulados da Figura 53, um aumento da concentração de O₂ na mistura reacional proporciona maiores valores de conversão, variando de 1,5 a 12,2% de conversão, na faixa de temperatura estudada. Os níveis de conversão também aumentam com o aumento da temperatura de reação indicando que, no equilíbrio termodinâmico, é possível obter maiores conversões do metano utilizando catalisadores ativos capazes de promover a reação de oxidação em altas temperaturas (ROSSI *et al.*, 2009). Os dados teóricos sugerem que existe espaço para melhorias nos valores de conversão de metano sob as mesmas condições experimentais realizadas em laboratório, já que não foi possível alcançar o valor máximo de conversão obtido via análises de equilíbrio termodinâmico de reação (ROSSI *et al.*, 2009). É possível ressaltar que a presença do gás inerte na mistura reacional favorece ganhos de conversão de metano.

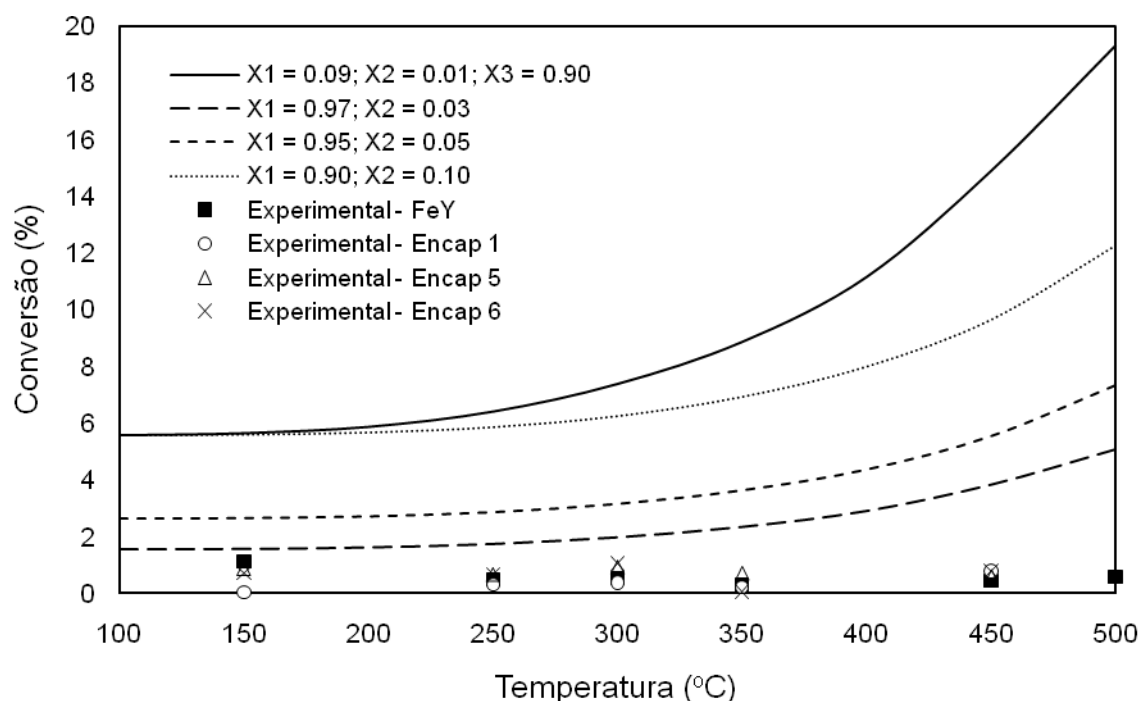


Figura 53 – Simulações de conversão de metano com dados experimentais: Conversão (%) em função da temperatura (°C). X₁ = fração de metano, X₂ = fração de oxigênio, X₃ = fração do balanço em hélio.

A Figura 54 apresenta a seletividade de dois produtos carbônicos que aparecem nos cálculos de simulação: monóxido e dióxido de carbono. O aumento na formação de CO a partir de 300 °C até 500 °C atingiu valores de 89% de seletividade representada pelas curvas de simulações realizadas na Figura 54. O aumento na fração molar de oxigênio na mistura reacional favorece a formação de CO₂ em relação ao CO observado nas mesmas condições de temperatura.

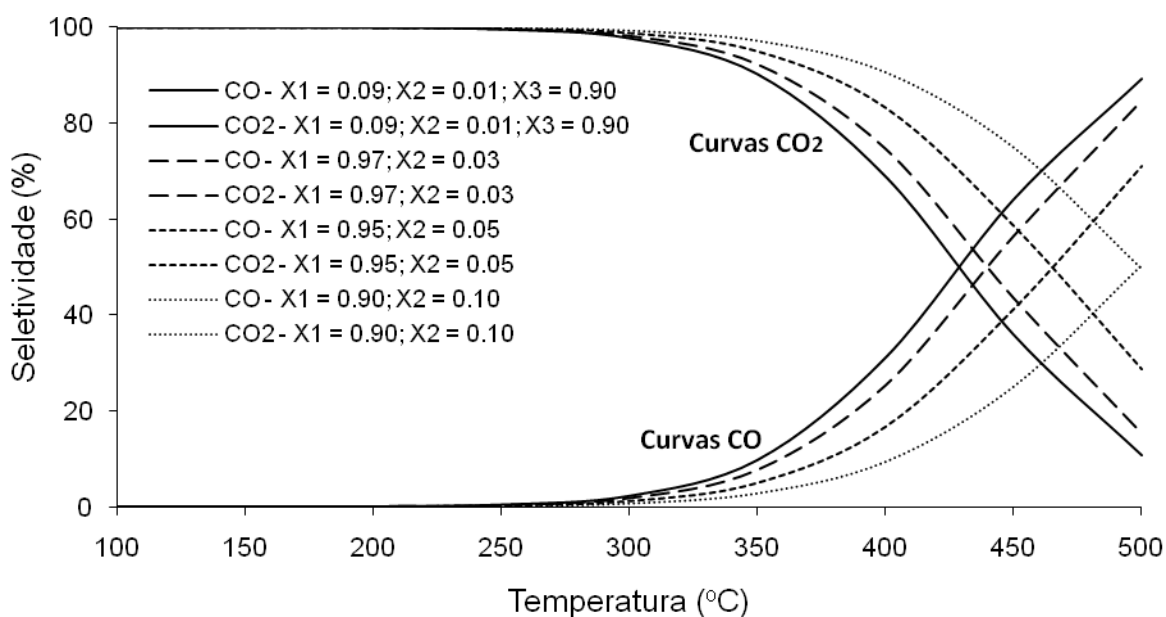


Figura 54 – Simulações de seletividade (%) aos produtos carbônicos em função da temperatura (°C). X₁ = fração de metano, X₂ = fração de oxigênio, X₃ = fração do balanço em hélio.

As simulações da reação em estudo apresentaram a formação de apenas quatro produtos de reação: monóxido e dióxido de carbono, água e hidrogênio. Na Figura 55, as linhas contínuas representam a seletividade para a mesma concentração de reagentes utilizadas nos ensaios experimentais e as linhas tracejadas representam três diferentes concentrações de metano com oxigênio. Observa-se que o aumento da temperatura aumenta a seletividade para a formação de CO e H₂, ao mesmo tempo em que faz decrescer a seletividade para a formação de água e CO₂. Um aumento da concentração de oxigênio na mistura reacional favorece a formação de CO₂ e água, comparado com os outros componentes em uma mesma temperatura.

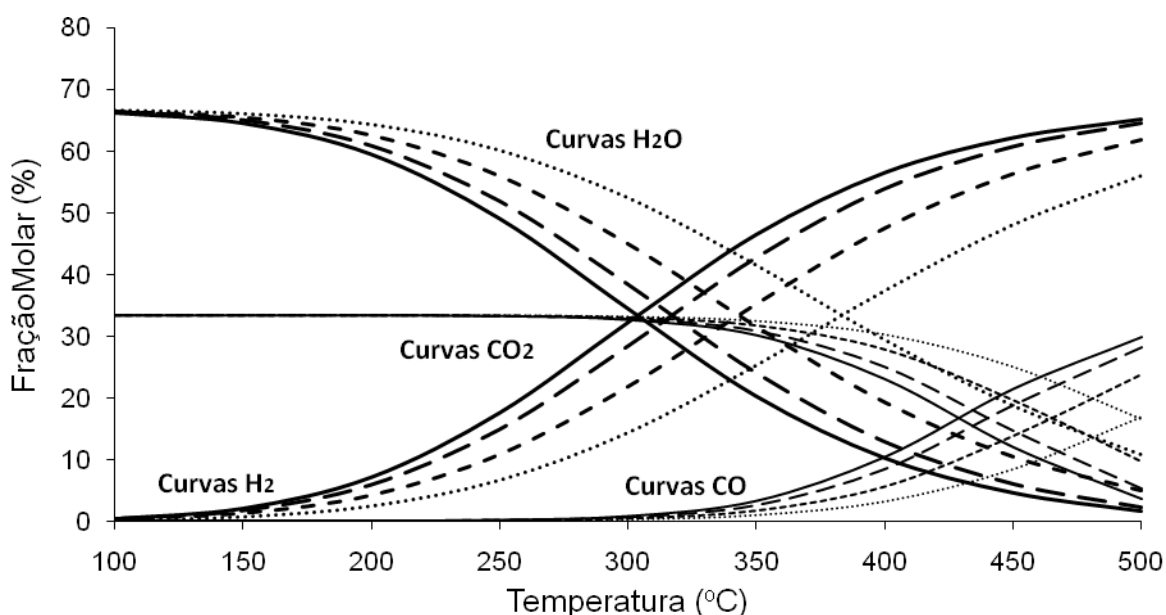


Figura 55 – Simulações termodinâmicas do sistema reacional em função da temperatura (°C) para diferentes concentrações de alimentação. Linha contínua, X_1 (metano) = 0.09; X_2 (oxigênio) = 0.01; X_3 (hélio) = 0.90; Linha tracejada, $X_1 = 0.97$; $X_2 = 0.03$; Linha tracejada curta, $X_1 = 0.95$; $X_2 = 0.05$; Linha pontilhada, $X_1 = 0.90$; $X_2 = 0.10$.

A metodologia de minimização da energia livre de Gibbs, apresentada nas simulações, mostrou apenas os produtos finais de reação de oxidação. Para determinar a formação de produtos intermediários de oxidação, como o metanol e o ácido fórmico (LIU *et al.*, 1996; ALPTEKIN *et al.*, 1999; McCORMICK *et al.*, 2002; BAFAS *et al.*, 2001), é necessário realizar cálculos de equilíbrio termodinâmico com restrição na energia livre de Gibbs total do sistema reacional e, neste sentido, pode-se observar a trajetória de formação destes outros produtos de reação e calcular a conversão do metano e a seletividade aos produtos formados (ROSSI *et al.*, 2009; McCORMICK *et al.*, 2002; HELD & DRYER, 1999; HE *et al.*, 2002; BOZZELLI *et al.*, 2003).

Para determinar a formação destes produtos intermediários de reação nas simulações, fixou-se a formação da água em 0,1 mol e fez-se variar a concentração do hidrogênio entre 0 até 5 moles. Alguns autores detectaram baixas concentrações de água nos produtos formados em suas reações de oxidação do metano (HE *et al.*, 2002; FOULDS & GRAY, 1995; LU *et al.*, 1996).

A Figura 56 apresenta os resultados de simulação para a seletividade em termos dos produtos de reação como funções do número de moles de formação de hidrogênio em três temperaturas distintas: 200, 350 e 500 °C. Nestas simulações, observa-se que a baixa

formação de hidrogênio na corrente de saída do reator maximiza a formação de metanol e ácido fórmico como os principais produtos carbônicos de reação. O aumento na produção de hidrogênio desloca o equilíbrio nas curvas de metanol para menores valores e favorece a formação de ácido fórmico que se estende a um máximo de produção até próximo de 1 mol de formação de hidrogênio. Este comportamento sugere que o metanol surge como produto primário de reação e o ácido fórmico como produto secundário de reação (HELD & DRYER, 1999; BOZZELLI *et al.*, 2003).

Em uma região acima de 1,8 moles de hidrogênio formado, as curvas de metanol e de ácido fórmico tendem a desaparecer ao mesmo tempo em que um máximo na formação de CO_2 ocorre (Figura 56). Essa condição indica o total consumo de oxigênio na mistura e o contínuo aumento na formação de hidrogênio faz aumentar também a formação de CO , porém, percebe-se uma diminuição da presença de CO_2 nos produtos de saída da reação (DEUTSCHMANN *et al.*, 1998).

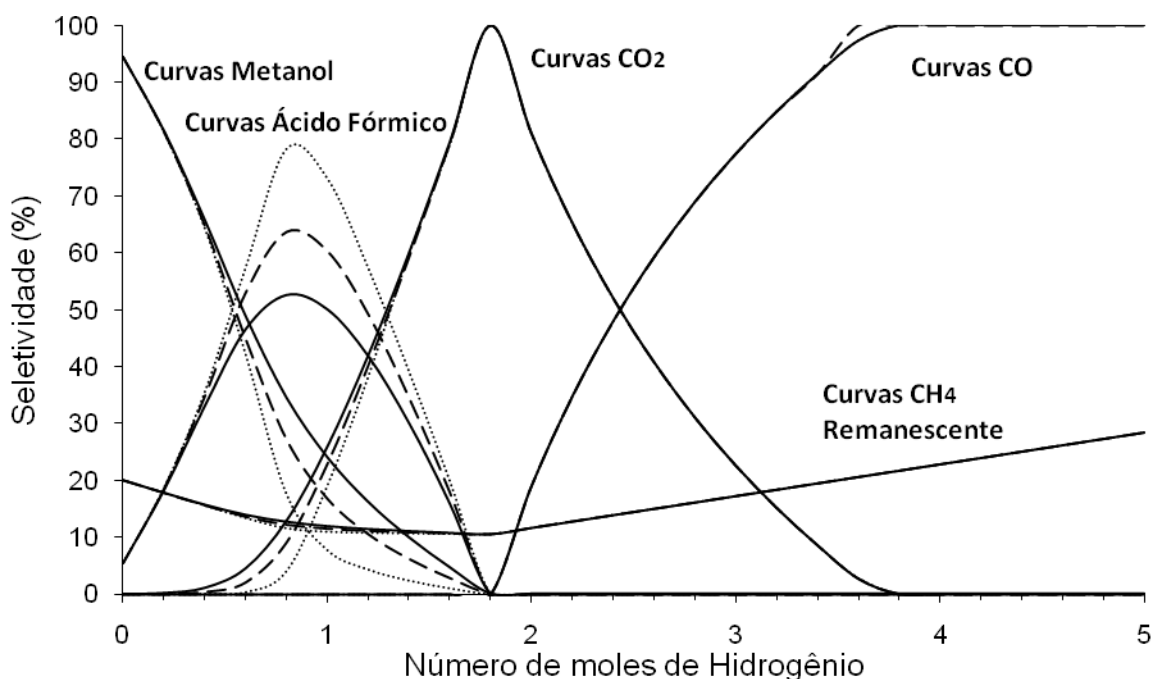


Figura 56 – Simulações de conversão de metano e seletividade como função do número de moles de hidrogênio. Linhas pontilhadas: $T = 200\text{ °C}$; Linhas tracejadas: $T = 350\text{ °C}$; Linhas contínuas: $T = 500\text{ °C}$.

A Figura 57 apresenta uma relação entre a energia livre de Gibbs total da reação com a formação de metanol, mantendo a concentração rica em metano (9:1 com 90% hélio) e

variando temperatura e pressão. Segundo o princípio da minimização da energia de Gibbs, pode-se observar que maiores valores da energia livre de Gibbs total correspondem a uma formação de metanol na faixa de 2,0-2,4 moles. A produção de metanol nestas condições significa sair de uma região de não-equilíbrio termodinâmico, pois energeticamente esta condição não é favorecida no equilíbrio. Pela Figura 57, observa-se que os mínimos de Gibbs estão situados na abstenção da formação de metanol e, curiosamente, também em uma grande formação de metanol (em 5 moles de formação). A abstenção da formação de metanol, por estequiometria de reação, representa a formação dos compostos finais de oxidação observados pelas simulações (Figura 56) e pelos ensaios experimentais. Porém, outra região de mínimo de Gibbs no sentido de uma maior formação de metanol também pode ser observada. Desta forma, existe a possibilidade de obter maiores rendimentos na formação de metanol, pelo menos, em um equilíbrio termodinâmico. Na Figura 56 também observa-se esta possibilidade em uma região de baixa formação de hidrogênio. Estas informações adquiridas poderão ser úteis no desenvolvimento de novos catalisadores para tentar obter rotas alternativas de formação de metanol indicada pela metodologia proposta por ROSSI *et al.* (2009).

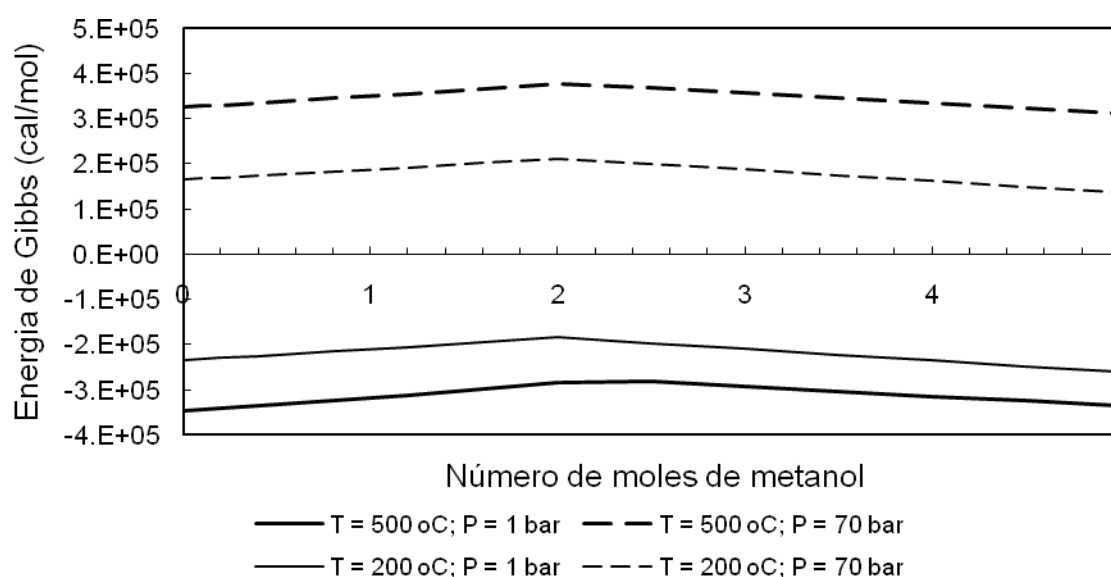


Figura 57 – Energia livre de Gibbs (cal/mol) como função do número de moles de metanol.

5.2 ENSAIOS PRELIMINARES COM MISTURA RICA EM OXIGÊNIO

Foram realizados testes preliminares para a reação parcial direta de oxidação de metano a metanol, utilizando os complexos encapsulados em zeólita Y e os complexos livres

com o uso de uma mistura reacional rica em oxigênio (2,5% metano; 7,5% oxigênio e balanço em hélio). As condições de reação e de análise cromatográfica foram previamente descritas na seção 3.5.1.

Para detecção dos produtos reacionais foi utilizado um cromatógrafo com espectrômetro de massas (CG-MS) da marca AGILENT. Com a falta de uma segunda coluna cromatográfica não foi possível separar alguns elementos de saída de reação (O₂, H₂ e CO).

5.2.1 Resultados experimentais

5.2.1.1 Com zeólitas e complexos encapsulados

A Tabela 45 apresenta um resumo dos valores obtidos com o uso das zeólitas FeY e NaY. Foram realizados testes reacionais variando a temperatura e pressão, mantendo-se constantes a vazão e a mistura reacional rica em oxigênio. As zeólitas FeY e NaY mostraram ser muito ativas na oxidação de metano mas não foram capazes de formar metanol como produto desejado. A zeólita NaY foi capaz de produzir apenas CO₂ e H₂O, favorecendo uma oxidação total dos gases reagentes e chegando a aproximadamente 18% de conversão de metano com 450 °C de temperatura e 1 bar de pressão. A zeólita FeY também apresentou comportamento análogo e altos valores de conversão foram obtidos, chegando a quase 30% com 450 °C de temperatura e 70 bar de pressão, mas apenas foi possível observar a formação de CO₂ e H₂O.

Tabela 45 – Resultados de conversão de metano, frações molares e seletividade com as zeólitas NaY e FeY e uso de uma mistura rica em oxigênio.

Catalisador	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%) Metano	Fração Molar (%)				Seletividade (%)	
				Metano	CO ₂	H ₂ O	Metanol	CO ₂	Metanol
NaY	1	300	3.74	96.42	3.40	0.18	-	-	-
		400	10.40	90.43	9.09	0.48	-	-	-
		450	18.26	85.33	13.41	1.26	-	-	-
FeY	1	150	0.00	99.96	0.00	0.04	-	-	-
		200	0.03	99.89	0.03	0.08	-	-	-
		250	0.08	99.93	0.03	0.04	-	-	-
		300	0.34	99.77	0.14	0.09	-	-	-
		350	0.99	99.57	0.41	0.02	-	-	-
		400	3.62	98.38	1.51	0.11	-	-	-
		450	13.70	94.24	5.36	0.40	-	-	-

A Tabela 46 também apresenta os resultados reacionais de oxidação de metano, levando em consideração o uso dos complexos encapsulados 1-6. Pode-se perceber que o único complexo capaz de formar metanol à baixa pressão foi o encapsulado 5 que, a 400 °C de temperatura, apresentou uma conversão de metano em 9,5% e seletividade para metanol com 0,1%, aproximadamente. Os outros encapsulados não formaram metanol nas mesmas condições de reação, porém, mostraram-se bastante reativos na oxidação total de metano (CO₂ e H₂O), gerando conversões relativamente altas, com mais de 21% para o encapsulado 6 e valores intermediários na faixa de 9-10% para os outros encapsulados. Apenas o encapsulado 3 apresentou modestos resultados em relação à conversão de metano, mostrando ser menos reativo que os demais, gerando seus maiores valores a 400 °C; a conversão esteve na faixa de 1,8%.

Tabela 46 – Resultados de conversão de metano, frações molares e seletividade com os complexos encapsulados e uso de uma mistura rica em oxigênio para baixa pressão.

Catalisador	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%) Metano	Fração Molar (%)			Seletividade (%)		
				Metano	CO ₂	H ₂ O	Metanol	CO ₂	Metanol
Encap 1	1	100	0,00	99,87	0,00	0,13	-	-	-
		150	0,06	99,80	0,06	0,14	-	-	-
		200	1,01	98,66	0,91	0,43	-	-	-
		300	5,25	94,90	5,00	0,10	-	-	-
		400	9,22	90,69	9,05	0,26	-	-	-
Encap 2	1	100	0,00	99,90	0,00	0,10	-	-	-
		150	0,02	99,85	0,02	0,13	-	-	-
		200	0,38	99,24	0,33	0,43	-	-	-
		300	3,31	96,56	2,97	0,48	-	-	-
		400	12,23	88,19	11,79	0,02	-	-	-
Encap 3	1	100	0,00	99,93	0,00	0,07	-	-	-
		150	0,00	99,93	0,00	0,07	-	-	-
		200	0,03	99,94	0,03	0,03	-	-	-
		300	0,31	99,62	0,28	0,10	-	-	-
		400	1,81	98,21	1,69	0,10	-	-	-
Encap 4	1	100	0,00	99,78	0,00	0,22	-	-	-
		150	0,02	99,75	0,01	0,24	-	-	-
		200	0,12	99,75	0,11	0,14	-	-	-
		300	2,71	96,30	2,49	1,21	-	-	-
		400	17,40	80,71	18,70	0,58	-	-	-
Encap 5	1	100	0,00	99,79	0,00	0,21	-	-	-
		150	0,00	99,73	0,01	0,27	-	-	-
		200	0,21	99,63	0,19	0,18	-	-	-
		300	5,60	94,33	5,26	0,40	-	-	-
		400	9,52	90,40	9,09	0,50	0,01	99,89	0,11
Encap 6	1	100	0,02	99,61	0,01	0,38	-	-	-
		150	0,06	99,61	0,06	0,33	-	-	-
		200	0,59	99,13	0,54	0,33	-	-	-
		300	5,38	93,06	4,89	2,06	-	-	-
		400	21,16	76,41	22,75	0,84	-	-	-

A Figura 58 apresenta os gráficos formados pelos resultados da Tabelas 45 e 46.

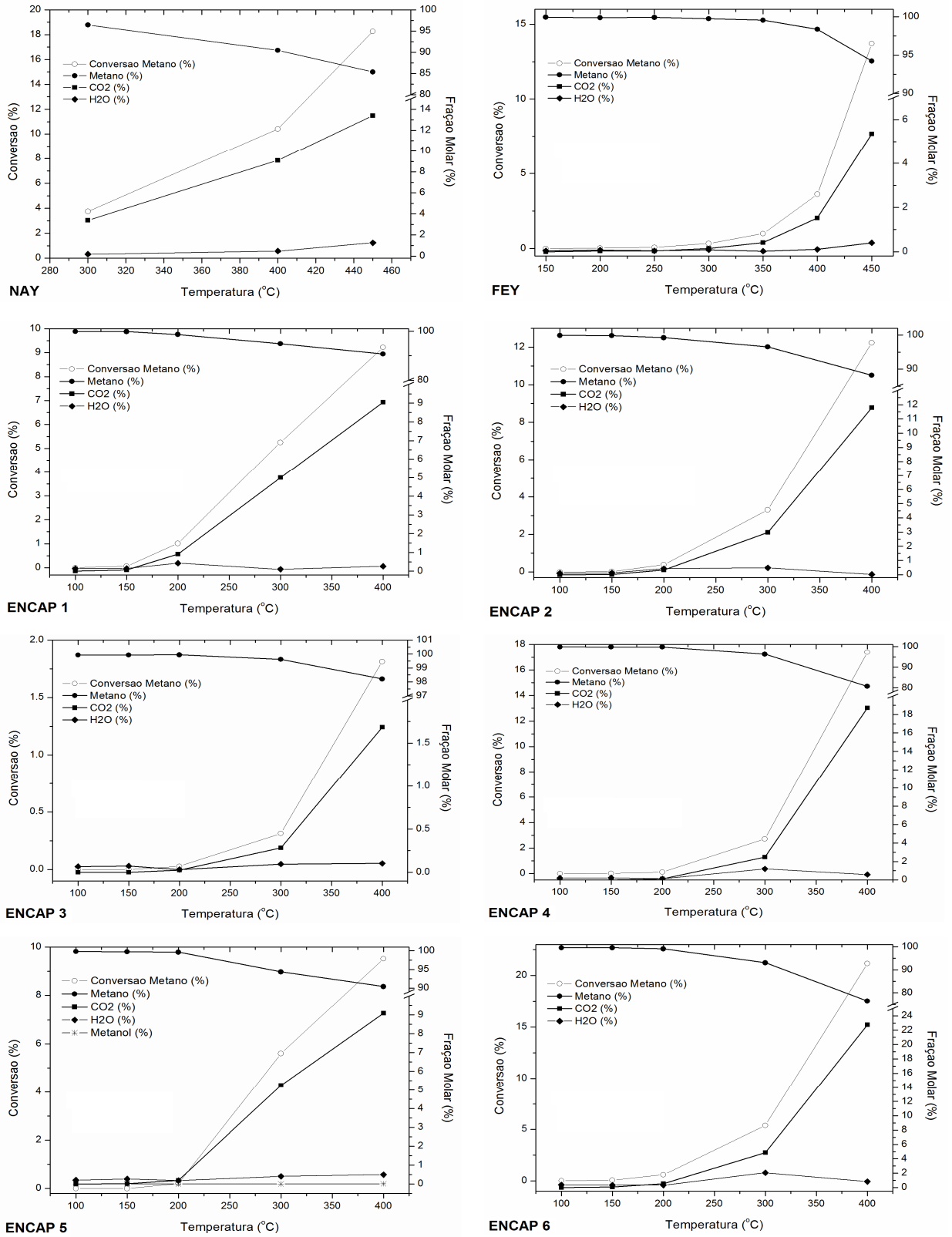


Figura 58 – Conversão de metano (%) e frações molares (%) dos produtos reacionais em função da temperatura de reação (°C) para os complexos encapsulados 1-6 e zeólitas NaY e FeY para pressão 1 bar.

Pode-se perceber um comportamento típico da conversão de metano apresentado pela literatura (ZHANG *et al.*, 2008; CHUN & ANTHONY, 1993a; ALPTEKIN *et al.*, 1999, RATNASAMY & RAJA, 1997). Observa-se claramente que a zeólita FeY apresenta um deslocamento de sua curva de conversão a partir de 300 °C de temperatura e apenas a 450 °C atinge valores de conversão acima de 10%. Os complexos encapsulados 1-6 demonstram ter um comportamento de conversão análogo à zeólita FeY, porém, o aumento da curva de conversão inicia-se a uma temperatura bem mais baixa, a partir de 200 °C. No mesmo sentido, pode-se observar que foi possível obter altos valores de conversão de metano, em torno de 10% até além de 20%, a uma temperatura de 400 °C, temperatura esta 50 °C inferior se comparado a zeólita FeY.

Estas características demonstram a maior capacidade de oxidação a menores temperaturas que os complexos encapsulados têm em relação à sua zeólita precursora. Isto significa uma diminuição da energia de ativação da reação. Este é um dos objetivos que se destina o projeto de catalisadores que tentam imitar a ação de enzimas capazes de oxidar hidrocarbonetos em condições mais amenas de operação industrial (NORMAN *et al.*, 1990; BARTON *et al.*, 1995; KOJIMA *et al.*, 1993; SILVA *et al.*, 2008)

Os resultados obtidos à baixa pressão apresentam dois complexos encapsulados com comportamento bem distinto um do outro. O encapsulado **Encap 3** desenvolveu as menores respostas de oxidação, não formando metanol com produto desejado e o encapsulado **Encap 5**, além de obter valores de oxidação no nível dos demais catalisadores, foi o único complexo que foi capaz de formar metanol. Desta forma, para seguir os testes de oxidação a altas pressões, escolheu-se os encapsulados **Encap 3** e **Encap 5**, além da zeólita FeY para verificar os efeitos do aumento da pressão na reação com a presença destes complexos.

A Tabela 47 apresenta os resultados de conversão de metano, juntamente com dados de frações molares de seus produtos de reação, com a variação da temperatura e da pressão do sistema, fazendo uso da zeólita FeY. Nota-se que, mesmo aumentando-se a pressão do sistema até 70 bar, não houve a formação de metanol para a zeólita FeY. O aumento da pressão do sistema fez aumentar sensivelmente os valores de conversão de metano, chegando a quase 30% de conversão com 70 bar e 450 °C.

Tabela 47 – Resultados de conversão de metano, frações molares e seletividade com a zeólita FeY e uso de uma mistura rica em oxigênio em baixas e altas pressões.

Catalisador	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%) Metano	Fração Molar (%)				Seletividade (%)	
				Metano	CO ₂	H ₂ O	Metanol	CO ₂	Metanol
FeY	1	150	0,00	99,96	0,00	0,04	-	-	-
		200	0,03	99,89	0,03	0,08	-	-	-
		250	0,08	99,93	0,03	0,04	-	-	-
		300	0,34	99,77	0,14	0,09	-	-	-
		350	0,99	99,57	0,41	0,02	-	-	-
		400	3,62	98,38	1,51	0,11	-	-	-
		450	13,70	94,24	5,36	0,40	-	-	-
	40	200	0,55	99,42	0,45	0,13	-	-	-
		300	0,53	99,26	0,48	0,26	-	-	-
		350	1,80	98,15	1,61	0,24	-	-	-
		400	8,98	92,80	7,03	0,17	-	-	-
		450	23,63	83,34	16,46	0,21	-	-	-
	70	200	0,22	99,71	0,19	0,10	-	-	-
		300	1,44	98,55	1,32	0,13	-	-	-
		350	1,59	98,52	1,38	0,10	-	-	-
		400	9,86	91,73	8,15	0,12	-	-	-
450		29,62	80,18	19,68	0,14	-	-	-	

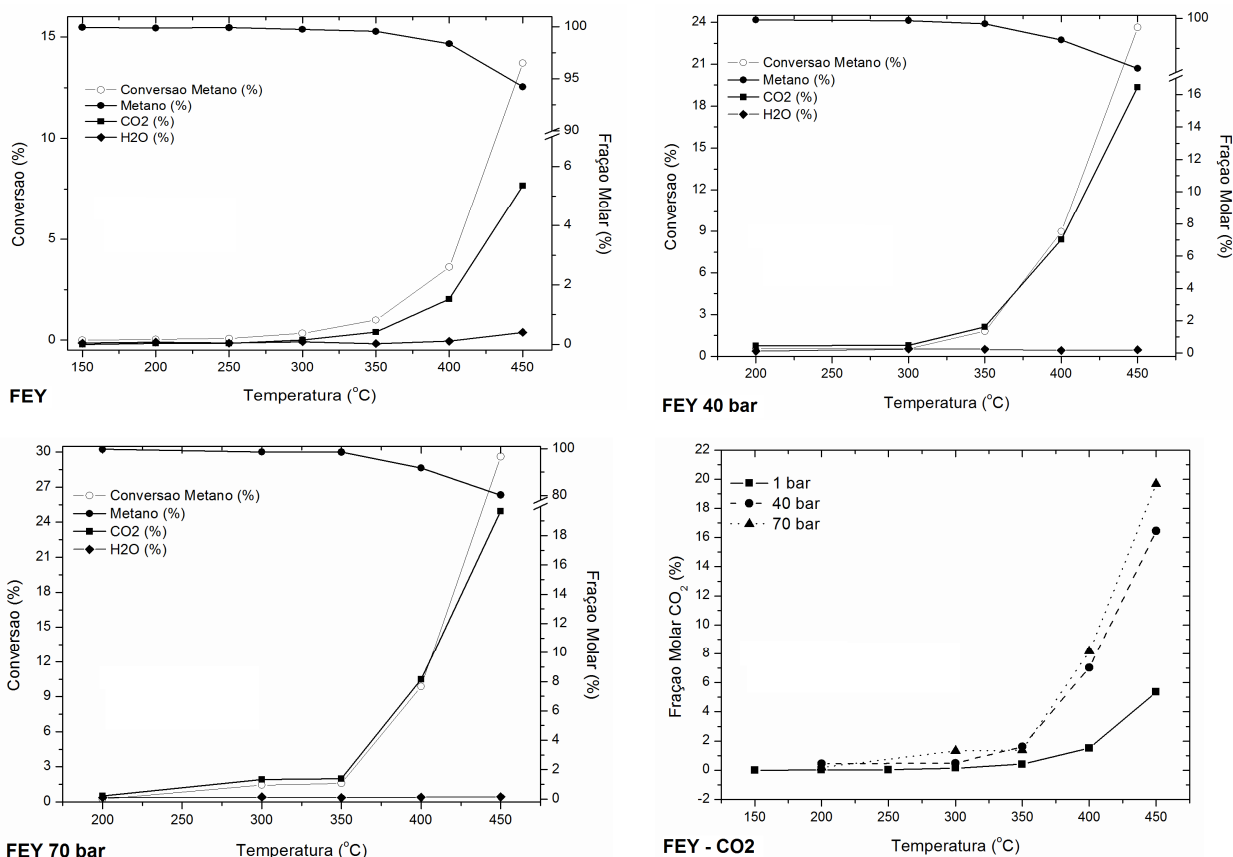


Figura 59 – Dados sobre conversão e frações molares em função da temperatura e da pressão de reação para a zeólita FeY.

O aumento da conversão de metano está sustentado pelo aumento da formação de CO₂, como pode se observar pela Figura 59. Estes dados mostram que a reação tem-se direcionado para uma reação de oxidação total do metano, sem a formação de metanol, e o aumento da pressão do sistema favorece o aumento da formação do monóxido de carbono. A formação de água também foi detectada, porém, situa-se a baixos valores de fração molar, que variam entre 0,1-0,4 % e o aumento da pressão não significou um aumento de sua formação.

A Tabela 48 também apresenta resultados de oxidação em altas pressões, porém, fazendo uso dos encapsulados **Encap 3** e **Encap 5**, escolhidos anteriormente para esta análise. De maneira geral, o aumento da pressão no sistema favorece a formação de metanol e, também, favorece o aumento dos valores de conversão da reação (RYTZ & BAIKER, 1991; GESSER *et al.*, 1988; TABATA *et al.*, 2001; HE *et al.*, 2002).

Tabela 48 – Resultados de conversão de metano, de frações molares e de seletividade com os complexos encapsulados e uso de uma mistura rica em oxigênio em baixas e altas pressões.

Catalisador	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%) Metano	Fração Molar (%)				Seletividade (%)	
				Metano	CO ₂	H ₂ O	Metanol	CO ₂	Metanol
Encap 3	1	100	0,00	99,93	0,00	0,07	-	-	-
		150	0,00	99,93	0,00	0,07	-	-	-
		200	0,03	99,94	0,03	0,03	-	-	-
		300	0,31	99,62	0,28	0,10	-	-	-
		400	1,81	98,21	1,69	0,10	-	-	-
	40	200	0,24	99,60	0,21	0,19	-	-	-
		300	0,77	99,10	0,69	0,19	0,02	96,54	3,46
		350	4,27	96,08	3,70	0,20	0,02	99,45	0,55
		400	14,75	88,61	11,22	0,15	0,02	99,79	0,21
	70	200	0,10	99,78	0,10	0,12	-	-	-
		300	1,18	98,81	1,06	0,11	0,03	97,69	2,31
		350	4,38	96,09	3,79	0,10	0,02	99,42	0,58
		400	17,19	86,89	12,97	0,11	0,02	99,83	0,17
	Encap 5	1	100	0,00	99,79	0,00	0,21	-	-
150			0,00	99,73	0,01	0,27	-	-	-
200			0,21	99,63	0,19	0,18	-	-	-
300			5,60	94,33	5,26	0,40	-	-	-
400			9,52	90,40	9,09	0,50	0,01	99,89	0,11
40		200	0,55	99,33	0,43	0,24	0,00	-	-
		300	1,05	98,78	0,97	0,18	0,07	93,00	7,00
		350	3,61	96,61	3,12	0,23	0,04	98,60	1,40
		400	10,30	91,28	8,43	0,22	0,07	99,22	0,78
70		200	0,17	99,63	0,16	0,21	0,00	-	-
		300	0,75	99,16	0,68	0,13	0,03	96,22	3,78
		350	3,58	96,62	3,16	0,14	0,07	97,85	2,15
		400	17,81	86,29	13,50	0,16	0,04	99,67	0,33

O encapsulado **Encap 3**, a partir de 40 bar de pressão e 300 °C de temperatura foi capaz de produzir metanol, algo que não foi alcançado nas reações à baixa pressão. Os valores

de conversão de metano atingiram seu ápice a 400 °C e 70 bar de pressão, fornecendo valores próximos a 17%. A Figura 60 apresenta gráficos que ajudam a visualizar os produtos de reação. Percebe-se novamente que a maior quantidade de produto formado foi o dióxido de carbono, sendo que, a partir de 200 °C tem-se acentuado a sua formação. Não houve incremento na formação de água, inclusive houve uma leve diminuição dos seus valores de fração molar dos produtos de saída do reator; a sua variação se deu entre 0,03-0,2%.

Novamente pela Figura 60, observando o gráfico de seletividade, percebe-se que maiores valores de seletividade ao metanol encontram-se a 300 °C de temperatura e, apesar da maior conversão de metano ocorrida a 70 bar de pressão, pode-se observar que o maior valor de seletividade se deu 40 bar de pressão do sistema estando próximos de 3,5%. À medida que se aumenta a conversão de metano com o aumento da temperatura de reação, a seletividade ao metanol tende a diminuir. Este comportamento é comum aos processos de oxidação de hidrocarbonetos, no qual o próprio produto de oxidação tende a ser re-oxidado por existir menor barreira energética na quebra das suas ligações C-H e O-H (LABINGER, 2004, McCORMICK *et al.*, 2002).

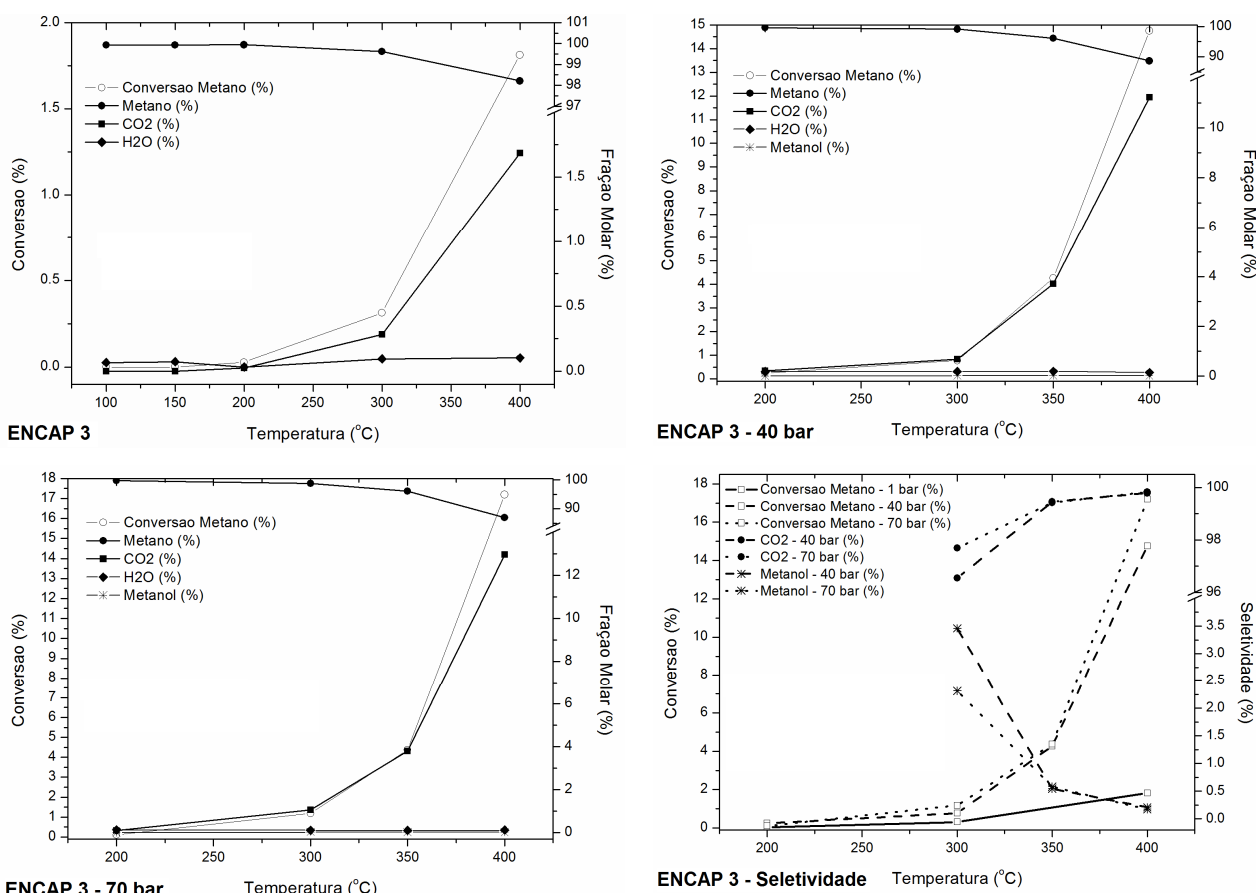


Figura 60 – Dados sobre conversão, frações molares e seletividade em função da temperatura e da pressão para o complexo encapsulado Encap 3.

O encapsulado **Encap 5** foi o único complexo estudado que possibilitou a produção de metanol em todas as pressões analisadas. Pela Tabela 48, observa-se que o aumento da pressão no sistema também aumenta a conversão de metano que atinge seus maiores valores a 400 °C e 70 bar de pressão. Estes valores próximos a 18% de conversão de metano, é quase o dobro de conversão se comparado com a mesma reação a pressão ambiente. Novamente pode-se observar que a reação de oxidação tende a aumentar a partir de 300 °C. Nesta temperatura, a altas pressões, ocorre também a formação de metanol, algo que ocorre apenas a 400 °C a pressão ambiente. Este fato indica claramente que houve um deslocamento na oxidação de metano de 100 °C à medida que se condicionou a reação com 40 e 70 bar de pressão, além de maximizar a formação de metanol. Isto representa economia energética de reação e uma condição mais branda para sua operação (FOULDS & GRAY, 1995, TABATA *et al.*, 2001; LIU *et al.*, 1996).

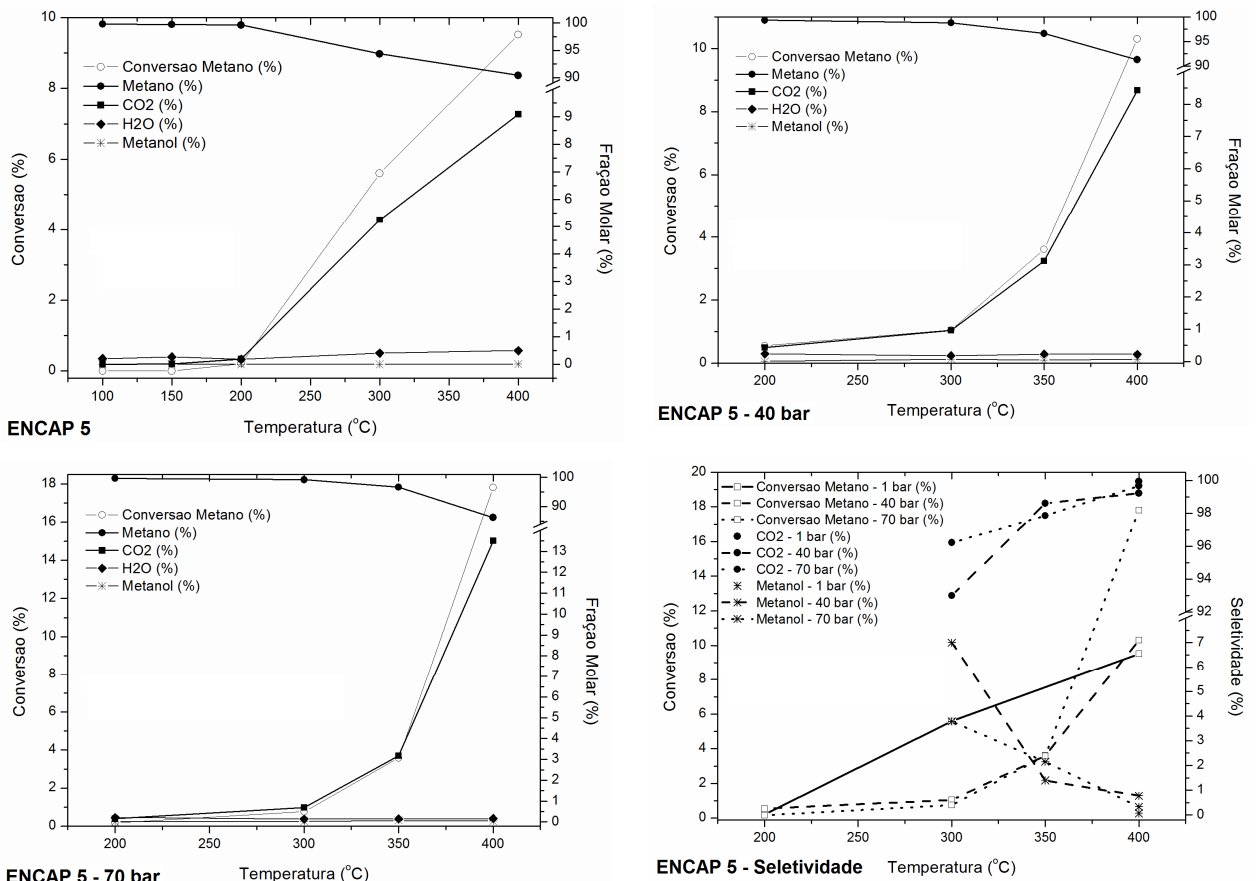


Figura 61 – Dados experimentais de conversão, de frações molares e de seletividade em função da temperatura e da pressão para o complexo encapsulado Encap 5.

A Figura 61 evidencia os resultados apresentados pela Tabela 48. Pode-se perceber que pelos gráficos de frações molares, o CO₂ continua sendo o produto de reação de maior quantidade molar analisada, mas o aumento da pressão favoreceu a formação de metanol em patamares sensivelmente maiores que a reação realizada a pressão ambiente (0,07% de fração molar da corrente de saída do reator contra 0,01%). Este aumento é ocasionado pelo sensível aumento da seletividade de metanol na reação que salta de 0,11% da reação a pressão ambiente para até 7% para pressão de 40 bar. A reação realizada a 70 bar trouxe ganhos de seletividade ao metanol em torno de 3,8%, valor inferior ao observado a 40 bar.

5.2.1.2 Com complexos livres

A Tabela 49 apresenta os resultados reacionais de oxidação de metano, levando em consideração o uso dos complexos livres 1-6. As reações com estes complexos foram realizadas até a temperatura de 200 °C, considerada temperatura limítrofe de degradação dos complexos.

Tabela 49 – Resultados de conversão de metano, frações molares e seletividade com os complexos livres e uso de uma mistura rica em oxigênio para baixa pressão.

Catalisador	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%) Metano	Fração Molar (%)				Seletividade (%)	
				Metano	CO ₂	H ₂ O	Metanol	CO ₂	Metanol
Cat 1	1	100	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	-	-
		150	0,08	99,74	0,07	0,18	0,01	86,03	13,97
		200	0,32	99,58	0,30	0,07	0,05	86,48	13,52
Cat 2	1	100	0,02	99,84	0,02	0,14	-	-	-
		150	0,92	99,17	0,83	0,00	-	-	-
		200	4,39	95,10	4,07	0,83	-	-	-
Cat 3	1	100	0,00	99,94	0,00	0,06	0,00	-	-
		150	0,22	99,65	0,20	0,15	0,00	-	-
		200	0,62	99,11	0,56	0,32	0,01	97,27	2,73
Cat 4	1	100	0,01	99,95	0,01	0,03	0,00	-	-
		150	0,02	99,87	0,02	0,11	0,002	83,11	16,89
		200	0,98	98,17	0,87	0,95	0,01	97,77	2,23
Cat 5	1	100	0,05	99,90	0,05	0,05	0,00	-	-
		150	0,10	99,54	0,09	0,37	0,00	-	-
		200	3,22	96,31	3,00	0,68	0,01	99,41	0,59
Cat 6	1	100	0,05	99,90	0,05	0,06	0,00	-	-
		150	0,14	99,75	0,13	0,12	0,00	-	-
		200	1,06	98,75	0,96	0,28	0,01	98,91	1,09

Os resultados mostram que apenas o complexo Cat 2 não foi capaz de promover a formação de metanol nas reações realizadas à baixa pressão. Apesar disso, o complexo mostrou-se ativo em oxidar metano e os maiores resultados de conversão foram promovidos

pela ação deste catalisador, chegando a valores maiores que 4% de conversão a 200 °C. Da mesma forma que os complexos encapsulados, à medida que houve o aumento da temperatura, houve também um aumento na formação de CO₂ e, na maioria dos casos, acompanhou-se com o aumento da formação de H₂O. A Figura 62 mostra gráficos de conversão e frações molares dos produtos de saída do reator em função da temperatura de reação para a pressão ambiente.

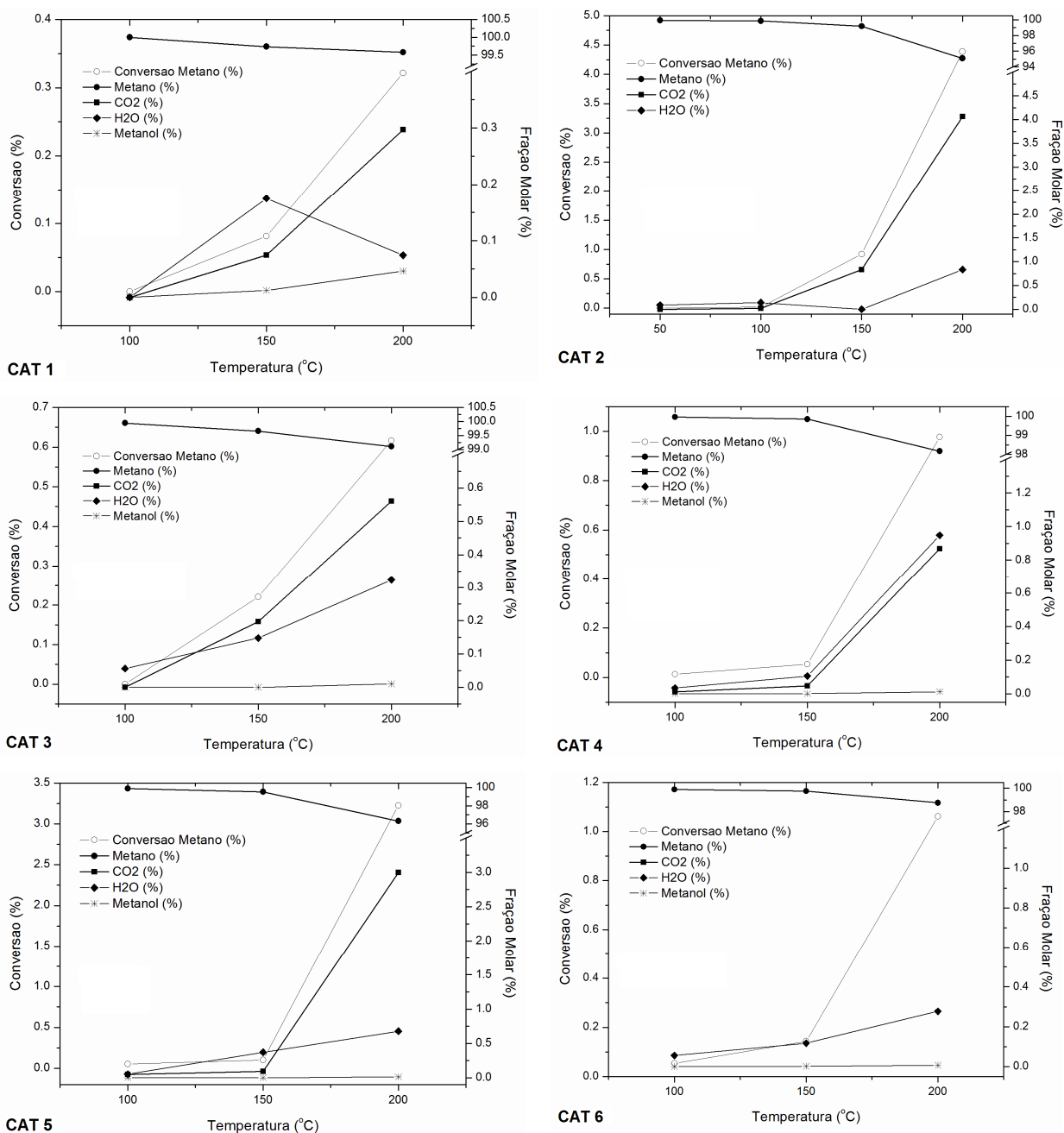


Figura 62 – Conversão de metano (%) e frações molares (%) dos produtos reacionais em função da temperatura de reação (°C) para os complexos livres 1-6 e pressão 1 bar.

Os complexos 1-6, excluindo o complexo **Cat 2**, formaram metanol nas condições analisadas obtendo valores de quase 17% de seletividade ao metanol em suas melhores condições. O catalisador **Cat 1** apresentou resultados mais favoráveis na formação de metanol. Em baixas conversões de metano, na faixa de 0,3%, mostrou ser seletivo ao metanol na ordem de 14%. Os melhores valores de seletividade foram obtidos a 150 °C de reação, sendo esta temperatura a mais baixa analisada para a formação de metanol em todos os complexos livres e encapsulados testados. Estes resultados experimentais associados aos resultados das caracterizações reforçam a tese de que os complexos livres e encapsulados apresentam projeto favorável para obtenção de catalisadores biomiméticos na oxidação de metano e formação de metanol em condições mais brandas de reação.

Pela Figura 62 observa-se que todos os complexos possuem comportamentos análogos de oxidação, sendo possível verificar que a partir de 100 °C ocorre a conversão de metano e subsequente formação de CO₂, H₂O e metanol.

Novamente, foram escolhidos os complexos livres de maior e de menor capacidade para a formação de metanol utilizado à baixa pressão, para realizar os testes à alta pressão. Definiu-se que o melhor complexo analisado na formação de metanol foi o **Cat 1** e o pior complexo foi o **Cat 2**, sendo este, o único que não foi capaz de formar metanol nas condições estudadas.

Pela Tabela 50 pode-se perceber que o efeito de maiores pressões no sistema reacional favorece bastante na formação de metanol, mas os complexos analisados tiveram comportamentos distintos.

Para o **Cat 1**, o aumento da pressão no sistema favoreceu o aumento da conversão de metano e os resultados obtidos ficaram na ordem de 0,9% de conversão a 70 bar e 200 °C de temperatura. A partir de 100 °C de temperatura pode-se verificar o início dos valores de conversão, indicando que é possível obter produtos de reação a partir desta temperatura. Esta informação fica evidente com o aumento da pressão do sistema para 40 e 70 bar, conforme a Tabela 50.

Tabela 50 – Resultados de conversão de metano, de frações molares e de seletividade com os complexos livres e uso de uma mistura rica em oxigênio para baixas e altas pressões.

Catalisador	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%) Metano	Fração Molar (%)			Seletividade (%)		
				Metano	CO ₂	H ₂ O	Metanol	CO ₂	Metanol
Cat 1	1	100	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	-	-
		150	0,08	99,74	0,07	0,18	0,01	86,03	13,97
		200	0,32	99,58	0,30	0,07	0,05	86,48	13,52
	40	100	0,06	99,76	0,05	0,19	0,00	-	-
		150	0,92	98,71	0,83	0,20	0,26	76,04	23,96
		200	0,49	99,13	0,43	0,22	0,22	66,79	33,21
	70	100	0,03	99,84	0,03	0,13	0,00	-	-
		150	0,19	99,58	0,17	0,15	0,11	60,67	39,33
		200	0,88	98,69	0,78	0,15	0,38	67,16	32,84
Cat 2	1	100	0,02	99,84	0,02	0,14	-	-	-
		150	0,92	99,17	0,83	0,00	-	-	-
		200	4,39	95,10	4,07	0,83	-	-	-
	40	100	0,00	99,81	0,00	0,19	0,00	-	-
		150	0,55	99,39	0,44	0,16	0,01	98,09	1,91
		200	4,13	96,01	3,77	0,19	0,03	99,15	0,85
	70	100	0,00	99,81	0,00	0,19	0,00	-	-
		150	0,69	99,31	0,57	0,12	0,00	-	-
		200	2,38	97,66	2,20	0,11	0,03	98,56	1,44

Ainda pela Tabela 50 e pela Figura 63 verifica-se o comportamento da reação segundo sua seletividade ao metanol. Percebe-se que o efeito da pressão do sistema favorece o aumento da seletividade ao metanol. Este aumento é gradual à medida que se aumenta a pressão: para 1 bar de pressão, obteve-se aproximadamente 14% de seletividade ao metanol, para 40 bar melhores resultados geraram 33% de seletividade e a 70 bar obteve-se até 39% de seletividade. Observando os gráficos de frações molares da Figura 63, o comportamento de aumento na produção de CO₂ com o aumento da temperatura não foram modificados, independentemente da pressão de reação. Isto mostra que existe uma forte tendência na oxidação total do metano mesmo em condições de altas pressões. Porém, a H₂O não apresenta mesmo comportamento, pois seus valores não tendem a se alterar com o aumento da pressão e, em alguns casos, nem com o aumento da temperatura.

O gráfico de seletividade da Figura 63 mostra claramente que, para menores valores de conversão, obtêm-se maiores valores de seletividade ao metanol. Este comportamento demonstra que o metanol apresenta-se como produto primário de reação e, à medida que se aumenta a conversão de metano, mais metanol é formado. Porém, o próprio metanol tende a ser oxidado para formar CO₂, como produto final de oxidação (HELD & DRYER, 1999; BOZZELLI *et al.*, 2003; ALPTEKIN *et al.*, 1999).

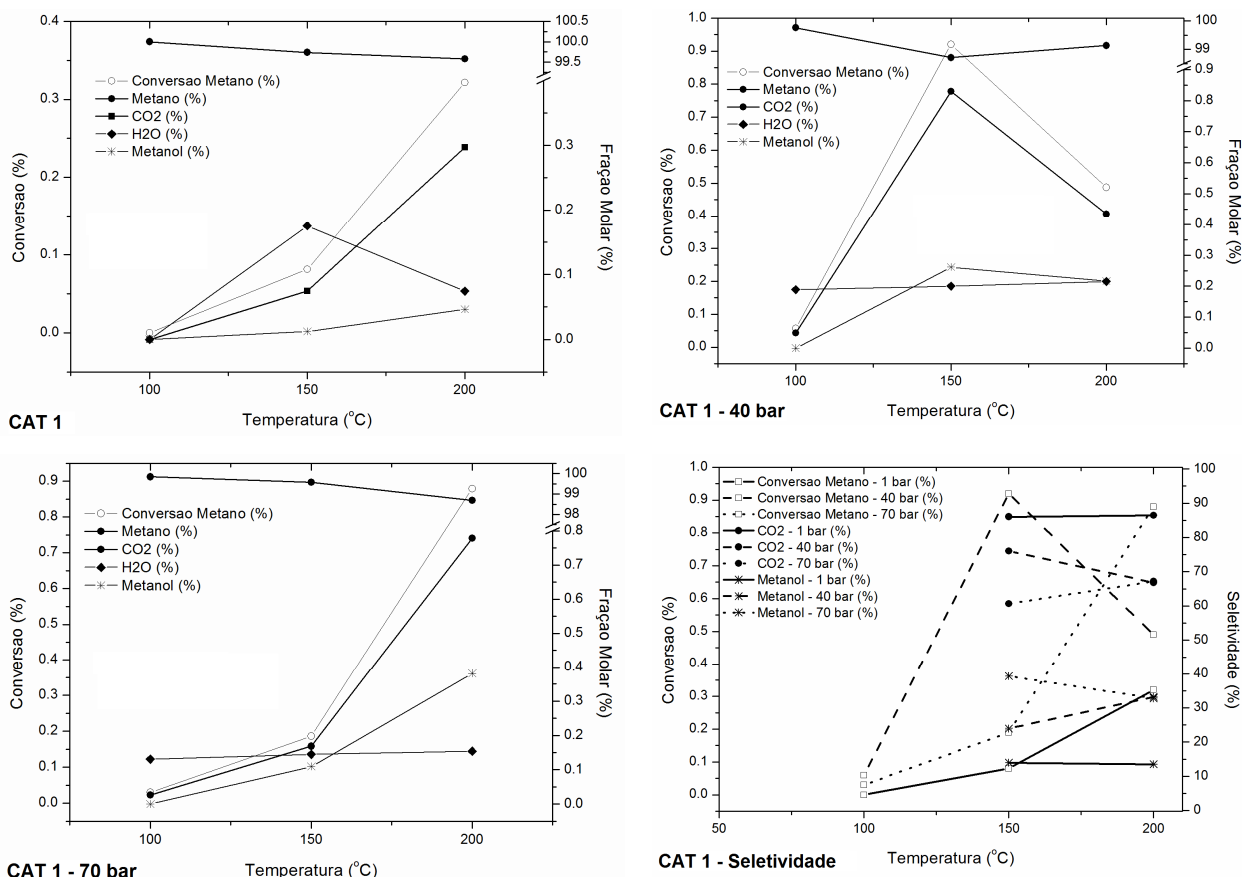


Figura 63 – Dados sobre conversão, frações molares e seletividade em função da temperatura e da pressão para o complexo Cat 1.

A Tabela 50 e Figura 64 mostram os resultados de conversão e de seletividades da reação de oxidação de metano para o complexo **Cat 2** em várias temperaturas e pressões. Observa-se que o aumento da pressão de reação não significa obter maiores valores de conversão de metano. À baixa pressão obteve-se 4,4% de conversão de metano e a 70 bar de pressão o valor caiu para 2,4%. Porém, o aumento da pressão favorece a formação de metanol, assim como ocorrido ao **Cat 1**. Os melhores valores de seletividade ao metanol chegaram a quase 2%, a 40 bar de pressão. Estes valores são bem inferiores se comparado com os resultados obtidos com o **Cat 1**. Pelo gráfico de seletividade da Figura 64, novamente observa-se que o aumento da conversão do sistema tende a diminuir a seletividade ao metanol, comportamento idêntico ao **Cat 1** e devidamente mencionado.

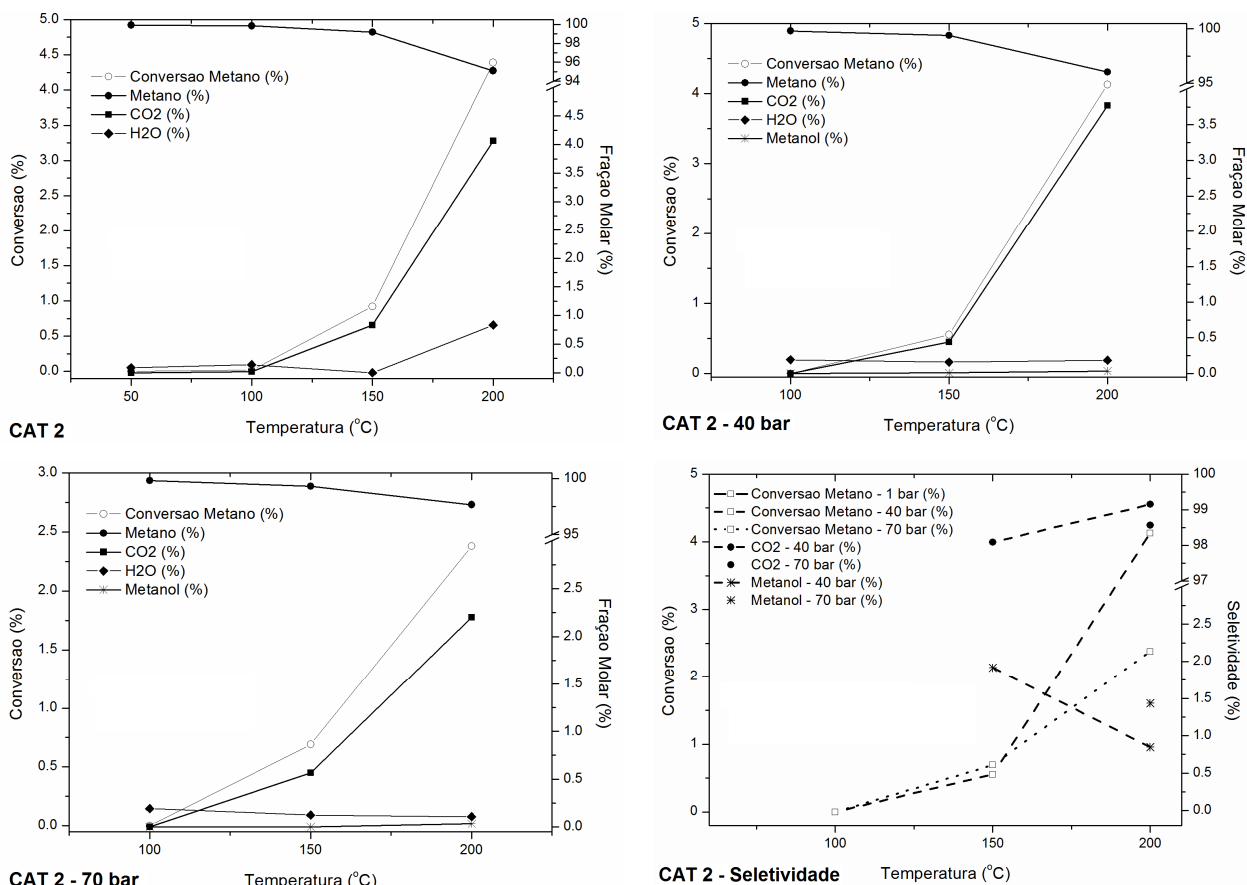


Figura 64 – Dados sobre conversão, frações molares e seletividade em função da temperatura e da pressão para o complexo Cat 2.

5.2.2 Análise termodinâmica

Seguindo a metodologia da minimização da energia livre de Gibbs total apresentada nas seções 2.8 e 3.6, foram realizadas algumas simulações da reação de oxidação de metano nas mesmas condições de temperatura, pressão e concentração dos gases reacionais realizados nos experimentos.

A Figura 65 apresenta os resultados da simulação referente à conversão de metano juntamente com os dados experimentais para a zeólita FeY e os encapsulados 3 e 5, utilizando as mesmas condições de concentração dos gases reacionais (2,5% metano; 7,5% oxigênio e balanço em hélio). Pode-se perceber que independentemente da temperatura ou pressão de reação, o resultado da simulação é sempre o mesmo, indicando conversão total de metano na reação. Em uma concentração rica em oxigênio, a metodologia da minimização da energia livre de Gibbs mostra que a formação dos compostos mais simples e finais de oxidação de

hidrocarbonetos em geral é favorecida. Estes resultados não mostram a formação de metanol e outros produtos de oxidação do gás metano por se tratarem de compostos intermediários de reação. Segundo a análise termodinâmica do sistema reacional e a dinâmica da metodologia aplicada, houve nos cálculos finais apenas a formação dos componentes mais simples: CO_2 e H_2O (ROSSI *et al.*, 2009; McCORMICK *et al.*, 2002; HELD & DRYER, 1999; HE *et al.*, 2002; BOZZELLI *et al.*, 2003). Também observa-se que os valores experimentais de conversão de metano estão em patamares bem inferiores aos obtidos pela simulação, indicando que existe espaço para melhorias nos valores de conversão e novos catalisadores podem ser desenvolvidos para alcançarem maiores valores de conversão.

A Figura 66 apresenta a distribuição dos produtos de saída do reator nas simulações realizadas, e pode-se perceber que, no equilíbrio termodinâmico, a tendência de formar CO_2 e H_2O é evidente e forma-se o dobro de H_2O em relação ao CO_2 .

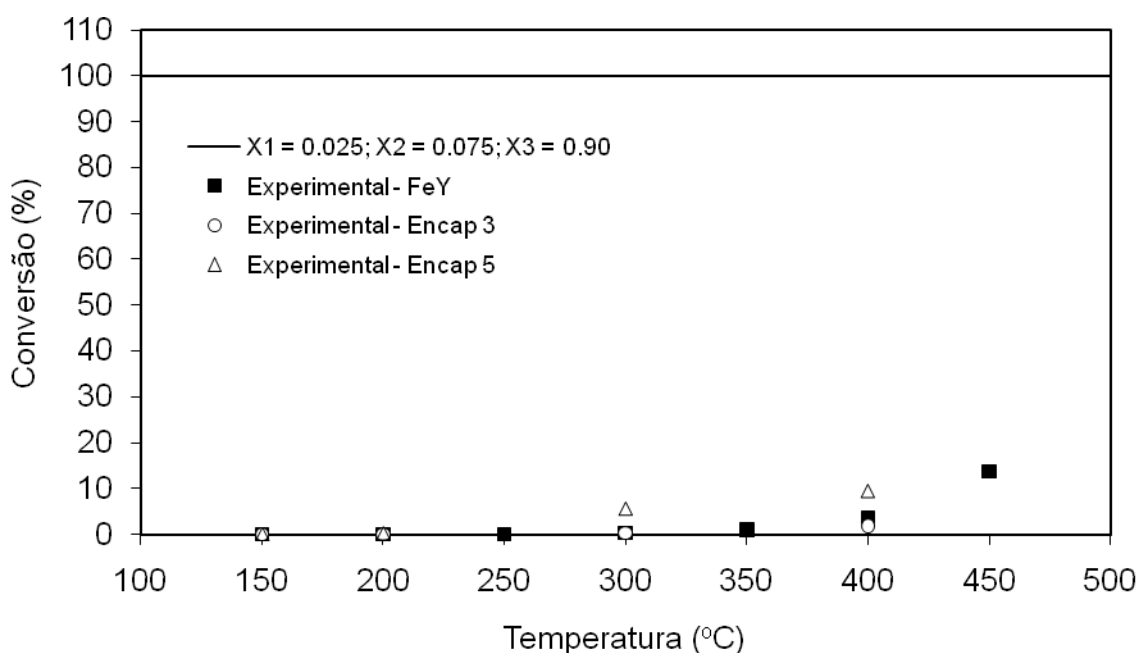


Figura 65 – Simulações de conversão de metano com dados experimentais: Conversão (%) em função da temperatura (°C). X_1 = fração de metano, X_2 = fração de oxigênio, X_3 = fração do balanço em hélio.

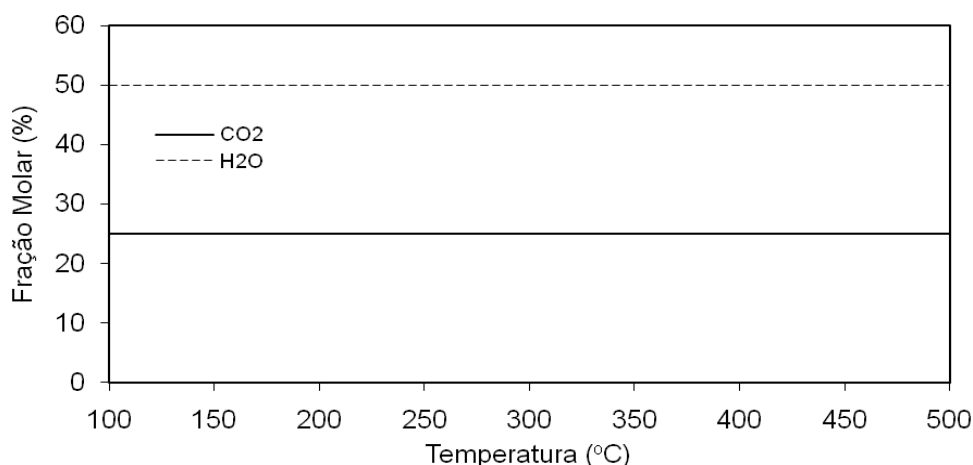


Figura 66 – Simulações com as frações molares de saída de reação (%) em função da temperatura (°C).

Seguindo a mesma metodologia apresentada na seção 5.1.2, foi necessário deslocar o equilíbrio termodinâmico do sistema reacional via restrição do mecanismo de minimização de Gibbs, com o intuito de observar a trajetória de formação dos produtos intermediários de reação, tais como o metanol e o ácido fórmico.

A Figura 67 apresenta os dados de simulação para a seletividade em termos dos produtos de reação como funções do número de moles de formação de hidrogênio em três temperaturas distintas: 200, 350 e 500 °C. Nestas simulações, observa-se que não há distinção de valores das curvas. Assim, o efeito da temperatura ou pressão não altera os resultados vistos que, pelo equilíbrio termodinâmico, em uma concentração rica em oxigênio, as reações tendem a um mesmo comportamento.

A variação do número de moles de hidrogênio na saída de reação mostra a formação de metanol, ácido fórmico e CO₂, mostrando comportamentos diferentes de produção. Observa-se que a baixa formação de hidrogênio na corrente de saída do reator maximiza a formação de metanol e ácido fórmico como os principais produtos carbônicos de reação. O aumento na produção de hidrogênio desloca o equilíbrio nas curvas de metanol para menores valores e favorece a formação de ácido fórmico, que se estende a um máximo de produção quando o gráfico se aproxima de 2,4 mol de formação de hidrogênio. Este comportamento sugere que o metanol surge como produto primário de reação e o ácido fórmico como produto secundário de reação, conforme já verificado experimentalmente (HELD & DRYER, 1999; BOZZELLI *et al.*, 2003). Acima de 2,4 moles de hidrogênio formado, as curvas de metanol e

de ácido fórmico desaparecem ao mesmo tempo em que um máximo na formação de CO_2 ocorre.

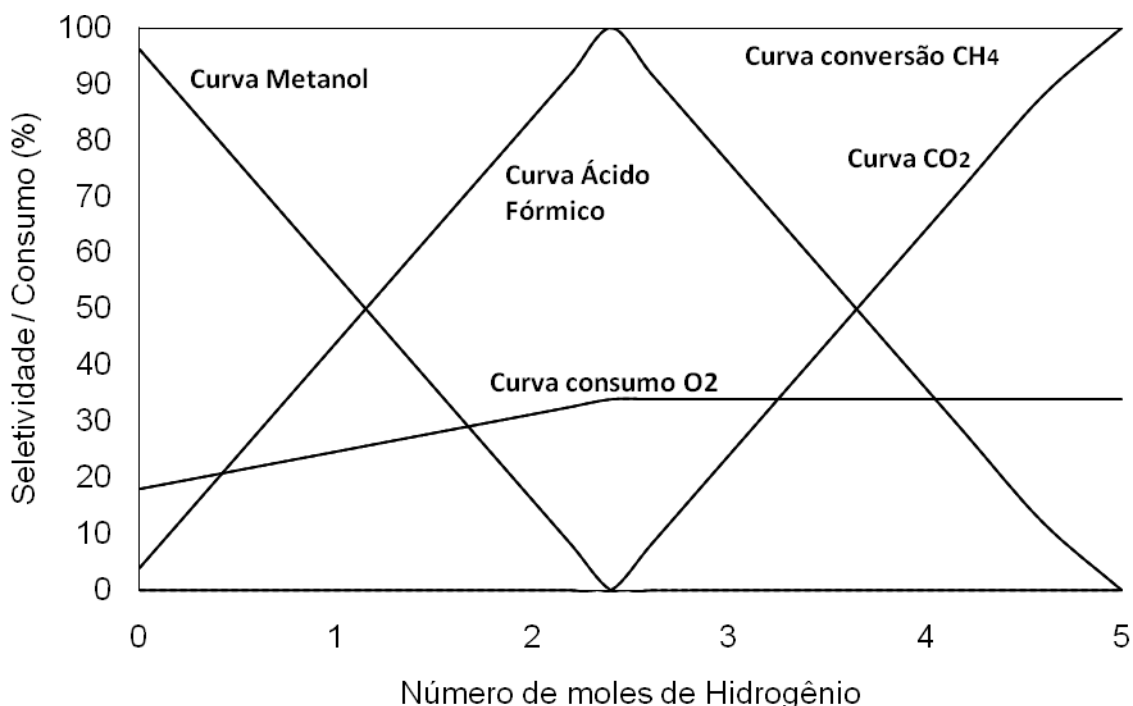


Figura 67 – Simulações de conversão de metano e seletividade como função do número de moles de hidrogênio. Linhas pontilhadas: $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; Linhas tracejadas: $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$; Linhas contínuas: $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 68 apresenta uma relação entre a energia livre de Gibbs da reação com a formação de metanol, mantendo a concentração rica em oxigênio e variando temperatura e pressão. Segundo a metodologia, observa-se claramente que a condição de não formação de metanol representa o valor mínimo de Gibbs, resultado coerente com as simulações as quais, no equilíbrio termodinâmico, foi possível a formação de compostos finais de oxidação (ROSSI *et al.*, 2009). O deslocamento da região de não-equilíbrio termodinâmico apresenta sempre valores crescentes da energia de Gibbs. Este fato presume-se que a formação de metanol só será possível quando esta não se encontrar no equilíbrio, nas condições estudadas. Portanto, rotas catalíticas que maximizem a produção de metanol devem necessariamente evitar a região de equilíbrio termodinâmico.

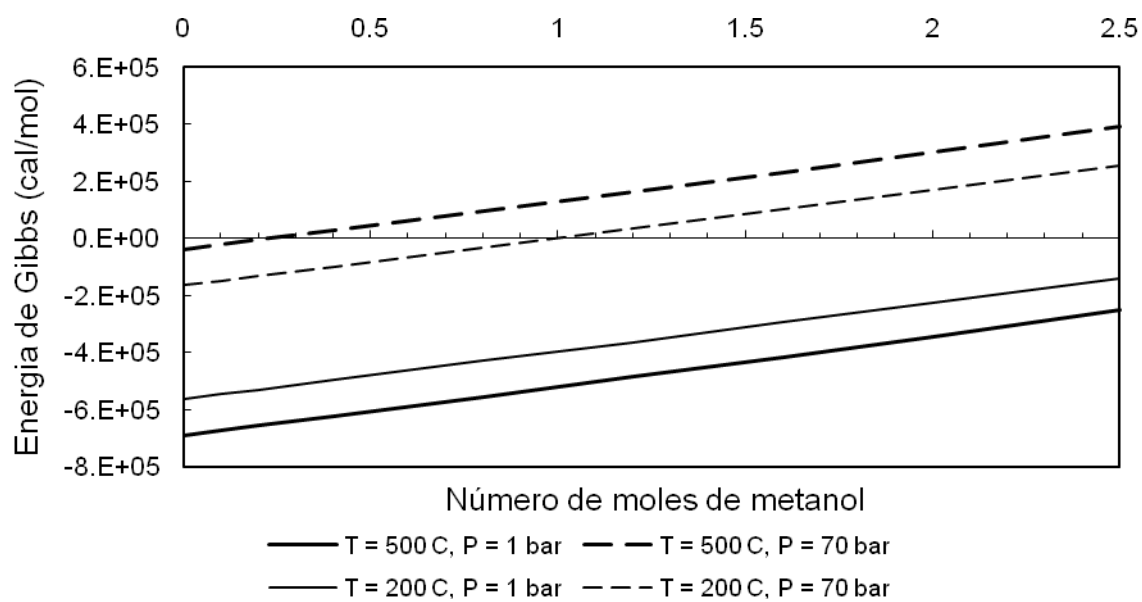


Figura 68 – Energia livre de Gibbs (cal/mol) como função do número de moles de metanol.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Todos os ligantes, complexos livres e encapsulados foram caracterizados por diversas técnicas, o que auxiliou a identificar as características das moléculas químicas presentes e formular suas estruturas.

Todos os complexos livres apresentaram caracterizações favoráveis na elucidação de suas estruturas. Apenas o complexo Cat 2 apresentou resultados de CHN que desfavoreceram a proposta de estrutura original, porém, pela análise de absorção atômica, o teor de ferro se encaixa à proposta e com o auxílio de outras análises foi possível observar que a estrutura real de síntese está próxima à proposta para este complexo.

Todos os complexos encapsulados formados pelo método “*ship in a bottle*” apresentaram a formação proposta, porém pelas análises de DRX, os complexos Encap 2 e Encap 3 demonstram não estar localizados na supercavidade da zeólita empregada. Análises de DRS-UV e Mössbauer mostram a natureza do Fe(III) na forma octaédrica de coordenação, com alto spin e mostram a formação do complexo com duas vizinhanças (ligantes coordenados e “*clusters*” de óxido de ferro). As análises de fluorescência de raios X e outras análises evidenciam a reprodutibilidade do método de encapsulamento utilizado, mostrando homogeneidade na formação das triplicatas de Encap 1 e Encap 4, além de mostrarem que uma mistura mecânica simples entre ligantes e zeólita FeY não são capazes de formar os complexos esperados.

Foram realizados diversos ensaios experimentais da reação de oxidação parcial direta de metano a metanol em várias condições de temperatura e pressão, analisando duas composições diferentes de mistura reacional e utilizando diferentes tipos de catalisadores de ferro (III) na forma livre e na forma encapsulado em zeólita tipo Y, obtendo-se metanol como produto primário da reação, além dos produtos finais de oxidação de metano.

Para reações com uma mistura reacional rica em metano, nas condições investigadas, apenas a zeólita FeY apresentou condições favoráveis à produção de metanol, mas outros produtos oxigenados foram formados com boa seletividade, além dos produtos finais de oxidação.

No entanto, reações contendo uma mistura reacional rica em oxigênio, nas condições investigadas, favoreceram a formação de metanol tanto à baixa quanto à alta pressão de reação. O aumento da pressão do sistema favoreceu o aumento da conversão como também o aumento da seletividade na formação do metanol, além de diminuir a barreira energética necessária para conversão do metano observado pela diminuição da temperatura de reação proporcionada pelo aumento da pressão e o uso dos catalisadores de ferro (III) encapsulados e livres. Foi possível obter metanol a partir de 150 °C de temperatura a 40 bar de pressão do sistema com uso de catalisadores livres.

As simulações computacionais pelo método da minimização da energia livre de Gibbs mostraram as condições mais favoráveis para a formação de metanol, levando em consideração as duas misturas reacionais utilizadas nos testes, além das condições de temperatura e pressão. As simulações mostram que existe espaço para a melhoria dos valores de conversão e seletividade observados pelos ensaios experimentais, porém, para atingir este objetivo, as reações devem ser conduzidas em rotas reacionais que estejam longe do equilíbrio termodinâmico da reação e, conseqüentemente, energeticamente deslocadas do mínimo de Gibbs.

A realização dos ensaios experimentais só foi possível de se concretizar devido ao aparato construído para as reações. O processo de construção do reator, sistemas de controle de temperatura e pressão, sistema elétrico-eletrônico, a compra do Cromatógrafo CG-MS, conectar a linha de reação com tubulações, uniões e válvulas, sincronizar a reação com a amostragem automática e análise dos cromatogramas requisitou grande parte dos esforços, tempo e dinheiro deste doutoramento e tornou-se um objetivo implícito cumprido.

6.1 SUGESTÕES

As sugestões de trabalhos futuros indicam um estudo mais aprofundado dos melhores catalisadores empregados, no sentido de se ter mais variáveis de temperatura, pressão e concentração dos gases. Adicionar uma quarta variável denominada tempo de contato, modificando a vazão dos gases reagentes dentro do reator proporcionando variados tempos de residência. Desta forma, estudos cinéticos e construção de curvas cinéticas, equações cinéticas e simulações cinéticas poderão ser realizadas futuramente.

Estudos de estabilidade dos catalisadores e re-uso de catalisadores poderão ser pesquisados no intuito de conhecer sua durabilidade e eficiência ao longo do tempo de reação. O êxito nestas análises pode trazer o uso destes catalisadores para fora da escala laboratorial e

colocá-los à disposição em reações com escala piloto industrial. Em um caminho futuro, estudos de transferência de calor e de massa “*pellets*”, resistência mecânica, inibidores e promotores de reação, uso de inertes entre outros, poderão ser realizados.

6.2 ATIVIDADES CIENTÍFICAS

6.2.1 Publicações em revistas

ANTUNES, O. A. C.; BORDINHÃO, J.; CARVALHO, N. M. F.; WARDELL, J. L.; ARROYO, P. A.; BEREZUK, M. E.; CARDOZO-FILHO, L.; TIEKINK, E. R. T. Persistence of layer motifs in the crystal structures of [1,4-bis-(2-methoxy-2-carbonylethyl)piperazinium (2+)] chloride and [1,4-bis-(2-amidoethyl)piperazinium (2+)] perchlorate, **Journal of Chemical Crystallography**, vol. 37, p. 291-298, 2007.

BEREZUK, M. E.; ARROYO, P. A.; PAESANO Jr., A.; CARVALHO, N. M. F.; HORN Jr., A.; CARDOZO-FILHO, L. Synthesis and characterization of Fe(III)-piperazine-derived complexes encapsulated in zeolite Y, **Materials Science and Engineering C**, 2009. (submetido)

BEREZUK, M. E.; ROSSI, C. C. R.; CARVALHO, N. M. F.; DARIVA, C.; HORN Jr., A.; CARDOZO-FILHO, L. Theoretical and empirical studies on the catalytic partial oxidation of methane promoted by FeY and Fe(piperazine)Y complexes (Y = Y-zeolite), **Applied Catalysis**, 2009. (submetido)

ROSSI, C. C. R.; BEREZUK, M. E.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibrium using necessary conditions and convexity analysis, **Computers and Chemical Engineering**, 2009. (submetido)

6.2.2 Publicações e participações em congressos

BEREZUK, M. E.; CARVALHO, N. M. F.; ARROYO, P. A.; CARDOZO-FILHO, L.; ANTUNES, O. A. C. Oxidação Seletiva do cicloexano catalisada por complexos de Ferro(III) livres e encapsulados em zeólita Y. **13 ° Congresso Brasileiro de Catálise**, Foz do Iguaçu, 2005.

BEREZUK, M. E.; OLSEN, M. H. N.; CARDOZO-FILHO, L.; ARROYO, P. A.; CARVALHO, N. M. F.; ANTUNES, O. A. C. Oxidação seletiva do cicloexano catalisada por complexos de ferro(III) livres em meio supercrítico. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Santos, 2006.

BEREZUK, M. E.; CARVALHO, N. M. F.; ARROYO, P. A.; CARDOZO-FILHO, L.; ANTUNES, O. A. C. A Síntese de complexos homogêneos e heterogêneos de Fe(III) e a

oxidação do cicloexano. **XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise**, Gramado, 2006.

BEREZUK, M. E.; CARDOZO-FILHO, L.; CARVALHO, N. M. F.; ANTUNES, O. A. C. Synthesis of iron(III) complexes and the application of cyclohexane oxidation in supercritical fluids. **PROSCIBA - I Conferência Iberoamericana de Fluidos Supercríticos**, Foz do Iguaçu, 2007.

BEREZUK, M. E.; CARDOZO-FILHO, L.; ARROYO, P. A.; PAESANO Jr., A.; CARVALHO, N. M. F. Synthesis and characterization of homogeneous and heterogeneous Fe(III) complexes biomimetic to MMO enzyme. **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Recife, 2008.

REFERÊNCIAS

AHMED, A. H.; MOSTAFA, A. G. Synthesis and identification of zeolite-encapsulated iron(II), iron(III)-hydrazone complexes, **Materials Science and Engineering C**, vol. 29, p. 877-883, 2009.

ALPTEKIN, G. O.; HERRING, A. M.; WILLIAMSON, D. L.; OHLO, T. R.; McCORMICK, R. L. Methane partial oxidation by unsupported and silica supported iron phosphate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 181, p. 104-112, 1999.

ANTHONY, R. G.; CHUN, J. W. Catalytic oxidations of methane to methanol, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 32, p. 259-263, 1993a.

ANTHONY, R. G.; CHUN, J. W. Partial oxidation of methane, methanol, and mixtures of methane and methanol, methane and ethane, and methane, carbon dioxide, and carbon monoxide, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 32, p. 788-795, 1993b.

ANTHONY, R. G.; CHUN, J. W. Free-radical kinetic model for homogeneous oxidation of methane to methanol, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 32, p. 796-799, 1993c.

ANTUNES, O. A. C. Interfaces com a Indústria, **Química Nova**, vol. 28, suplemento S64-S75, 2005.

ANTUNES, O. A. C.; BORDINHÃO, J.; CARVALHO, N. M. F.; WARDELL, J. L.; ARROYO, P. A.; BEREZUK, M. E.; CARDOZO-FILHO, L.; TIEKINK, E. R. T. Persistence of layer motifs in the crystal structures of [1,4-bis-(2-methoxy-2-carbonylethyl)piperazinium (2+)] chloride and [1,4-bis-(2-amidoethyl)piperazinium (2+)] perchlorate, **Journal of Chemical Crystallography**, vol. 37, p. 291-298, 2007.

ARAI, K.; SATO, T.; WATANABE, M.; SMITH Jr., R. L. Analysis of the density effect on partial oxidation of methane in supercritical water, **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 28, p. 69-77, 2004.

ARAVINDHAN, R.; FATHIMA, N. N.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: A potential catalyst, **Journal of Hazardous Materials B**, vol. 138, p. 152-159, 2006.

ARENA, F.; PARMALIANA, A. Scientific basis for processes and catalyst design in the selective oxidation of methane to formaldehyde, **Accounts of Chemical Research**, vol. 36, n° 12, p. 867-875, 2003.

ARMOR, J. N. The multiple roles of catalysis in the production of H₂, **Applied Catalysis A: General**, vol. 176, p. 159-176, 1999.

ARMSTRONG, W.; LIPPARD, S. (μ -oxo)bis(μ -acetato)bis(tri-1-pyrazolylborato)diiron(III), [(HBpz3)FeO(CH₃CH₂)₂Fe(HBpz3)]: Model for binuclear iron center of hemerithrin, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 105, p. 4837-4838, 1983.

ASSAF, E. M.; FONSECA, A. Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors, **Journal of Power Sources**, vol. 142, p. 154-159, 2005.

BAFAS, I. C.; CONSTANTINOU, I. E.; VAYENAS, C. G. Partial oxidation of methane to formaldehyde with 50% yield in a continuous recycle reactor separator (CRRS), **Chemical Engineering Journal**, vol. 82, p. 109-115, 2001.

BAIK, M. H.; NEWCOMB, M.; FRIESNIER, R. A.; LIPPARD, S. J. Mechanistic studies on the hydroxylation of methane by methane monooxygenase, **Chemical Reviews**, vol. 103, p. 2385-2419, 2003.

BARROS, V. P.; FARIA, A. L.; McLEOD, T. C. O.; MORAES, L. A. B.; ASSIS, M. D. Ironporphyrin immobilized onto montmorillonite as a biomimetic model for azo dye oxidation, **International Biodeterioration & Biodegradation**, vol. 61, p. 337-344, 2008.

BARTON, D. H. R.; BECK, A. H.; TAYLOR, D. K. The functionalization of saturated hydrocarbons. Part 31. The $\text{Fe}(\text{PA})_3$ - and $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ - catalyzed oxidations of saturated hydrocarbons by hydrogen peroxide: a comparative mechanistic study, **Tetrahedron**, vol. 51, p. 5245-5254, 1995

BEREZUK, M. E. **Síntese de Complexos Piperazínicos de Ferro(III). Aplicação na Oxidação do Cicloexano**, 2006, 88 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

BIEGLER, L. T.; XU, C.; FOLLMAN, P. M.; JHON, M. S. Numerical simulation and optimization of direct methanol fuel cells, **Computers and Chemical Engineering**, vol. 29, p. 1849-1860, 2005.

BJERRUM, N. J.; GANG, X.; BIRCH, H.; ZHU, Y.; HJULER, A. Direct oxidation of methane to methanol by mercuric sulfate catalyst, **Journal of Catalysis**, vol. 196, p. 287-292, 2000.

BOOTH, D. Understanding fuel cells, **Home Power**, vol. 35, p. 37-40, 1993.

BORDIGA, S.; BUZZONI, R.; GEOBALDO, F.; LAMBERTI, C.; GIAMELLO, E.; ZECCHINA, A.; TOZZOLA, G.; VLAIC, G. Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods, **Journal of Catalysis**, v. 158, p. 486-501, 1996.

BOZZELLI, J. W.; ING, W. C.; SHENG, C. Y. Development of a detailed high-pressure reaction model for methane/methanol mixtures under pyrolytic and oxidative conditions and comparison with experimental data, **Fuel Processing Technology**, vol. 83, p. 111-145, 2003.

BRAND, R. A. **Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package**, Laboratorium für Angewandte Physik - Universität Duisburg, 1994.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 60 (2), p. 309-319, 1938.

CABRAL, J.; LASZLO, P.; MAHÉ, L.; MONTAUFIER, M. T.; RANDRIAMAHEFA, S. L. Catalysis of the specific Michael addition: the example of acrylate acceptors, **Tetrahedron Letters**, vol. 30, nº 30, p. 3969-3972, 1989.

CARVALHO, N. M. F. **Síntese de Complexos de Ferro(III) Análogos a Metano Monooxigenase e sua Aplicação na Oxidação do Cicloexano**, 2004, 117 p., Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

CASHDOLLAR, K. L.; ZLOCHOWER, I. A.; GREEM, G. M.; THOMAS, R. A.; HERTZBERG, M. Flammability of methane, propane and hydrogen gases, **Journal of Loss Prevention in the Processes Industry**, vol. 13, p. 327-340, 2000.

CASTIER, M.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems, **Chemical Engineering Science**, vol. 2, 1989.

CASTILLO, J. & GROSSMANN, I. E. Computation of phase and chemical equilibria, **Computers & chemical Engineering**, vol. 5, 1981.

CHEN, C. Y.; YANG, P.; LEE, Y. S.; LIN, K. F. fabrication of electrocatalyst layer for direct methanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, vol. 141, p. 24-29, 2005.

COOK, B. Introduction of fuel cells and hydrogen technology, **Engineering Science and Educational Journal**, p. 205-216, 2002.

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

DAGANI, R. Gas hydrates eyed as future energy source, **Chemical and Engineering News**, p. 39, 6 de março, 1995.

DAGAUT, P.; CATHONNET, M.; BOETTNER, J. C. Chemical Kinetic modeling of the supercritical-water oxidation of methanol, **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 8, p. 33-42, 1996.

DEUTSCHAMANN, O.; BEHRENDT, F.; WARNATZ, J. Formal treatment of catalytic combustion and catalytic conversion of methane, **Catalysis Today**, vol. 46, p. 155-163, 1998.

DEUTSCHMANN, O.; SCHMIDT, L. D. Modeling the partial oxidation of methane in a short-contact-time reactor, **American Institute of Chemical Engineers Journal**, vol. 44, nº 11, p. 2465-2477, 1998.

DU BOIS, J.; MIZOGUCHI, T.; LIPPARD, S. Understanding the dioxygen reaction chemistry of diiron proteins through synthetic modeling studies, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 200-202, p. 443-485, 2000.

EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, **Fuel Processing Technology**, vol. 42, p. 269-289, 1995.

EG&G Services Parson Inc, **Fuel cell Handbook**, ed. 5, Science Application International Corporation, 2000.

FABER, K. **Biotransformation in Organic Chemistry**, 4. ed, Berlin: Ed. Springer-Verlag, 2000.

FAJARDO, C. A. G.; NIZNANSKY, D.; N'GUYEN, Y.; COURSON, C.; ROGER, A-C. Methane selective oxidation to formaldehyde with Fe-catalysts supported on silica or incorporated into the support, **Catalysis Communications**, vol. 9, p. 864–869, 2008.

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

FERNANDEZ-ARMAS, S.; MESA, J. L.; PIZARRO, J. L.; ARRIORTUA, M. I.; ROJO, T. A new organically templated monodimensional mixed valence (Fe^{II}/Fe^{III}) phosphite: (C₄H₁₂N₂)[Fe^{II}Fe^{III}(HPO₃)₂F₃]: Solvothermal synthesis, crystal structure, spectroscopic and magnetic properties, **Materials Research Bulletin**, vol. 42, p. 544-552, 2007.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; HARYANTO, A. A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin, **Energy & Fuels**, vol. 21, p. 2306-2310, 2007.

FERRY, J. G. Methane: small molecule, big impact, **Science**, vol. 278, n° 5342, p. 1413-1414, 1997.

FOSTER, N. R.; LEE, J. H. Direct partial oxidation of methane to methanol in supercritical water, **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 9, p. 99-105, 1996.

FOULDS, G. A.; GRAY, B. F. Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde, **Fuel Processing Technology**, vol. 42, p. 129-150, 1995.

FOULDS, G. A.; GRAY, B. F.; MILLER, S. A.; WALKER, G. S. Homogeneous gas-phase oxidation of methane using oxygen as oxidant in an annular reactor, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 32, p. 780-787, 1993.

FOX, B. G., FROLAND, W. A.; DEGE, J. E.; LIPSCOMB, J. D. Methane monooxygenase from *Methylosinus trichosporium* OB3b: Purification and properties of a three-component system with high specific activity from a type II methanotroph, **Journal of Biological Chemistry**, vol. 264, n° 17, p. 10023-10033, 1989.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, **Journal of Power Sources**, vol. 87, p. 28-38, 2000.

GESSER, H. D.; YARLAGADDA, P. S.; MORTON, L. A.; HUNTER, N. R. Direct conversion of methane to methanol in a flow reactor, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 27, p. 252-256, 1988.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**, 2 ed., Academic Press, New York, 1982.

HE, D.; ZHANG, Q.; LI, J.; XU, B.; LIANG, Y.; ZHU, Q. Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane, **Applied Catalysts A: General**, vol. 224, p. 201-207, 2002.

HELD, T. J.; DRYER, F. L. A Comprehensive Mechanism for Methanol Oxidation, **International Journal of Chemical Kinetics**, vol. 30, p. 805-830, 1999.

HILL, C. **Activation and Functionalization of Alkanes**, Ed. John Wiley and Sons, 1989.

<http://br.advfn.com>, acessado dia 02/10/2007.

HU, X.; MEYER, K. Identification of iron cyclam complexes encapsulated inside zeolita Y, **Inorganica Chimica Acta**, vol. 337, p. 53-58, 2002.

HUTCHINGS, G. J.; TAYLOR, S. H. Designing oxidation catalysts, **Catalyst Today**, vol. 49, p. 105-113, 1999.

JACOB, C. R.; VARKEY S. P.; RATNASAMY, P. Zeolite-encapsulated copper (X₂-Salen) complexes, **Applied Catalysis**, vol. 168, p. 353-364, 1998.

JOHNSON, C. K. ORTEP - **Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations**, Disponível em: <<http://www.ornl.gov/sci/ortep/ortep.html>>, Acesso em: 27 jan., 2006.

KOJIMA, T.; LEISING, R.A.; YAN, S.; QUE Jr., L. Alkane functionalization at nonheme iron centers. Stoichiometric transfer of metal-bound ligands to alkane, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 115, p. 11328-11335, 1993.

KUMAR, M. S.; SCHWIDDER, M.; GRUNERT, W.; BRUCKNER, A. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach, **Journal of Catalysis**, v. 227, p. 384-397, 2004.

KUSAKABE, K.; SOTOWA, K. I.; EDA, T.; IWAMOTO, Y. Methane steam reforming over Ce-ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature, **Fuel Processing Technology**, vol. 86, p. 319-326, 2004.

KVENVOLDEN, K. A. A review of geochemistry of methane in natural gas hydrate, **Organic Geochemistry**, vol. 23, p. 997-1008, 1995.

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

LANGE, J. P.; TIJM, P. J. A. Process for converting methane to liquid fuels: Economic screening through energy management, **Chemical Engineering Science**, vol. 51, n° 10, p. 2379-2387, 1996.

LEE, J. S.; PARK, E. D.; HWANG, Y. S. Direct conversion of methane into oxygenates by H₂O₂ generated in situ from dihydrogen and dioxygen, **Catalysts Communications**, vol. 2, p. 187-190, 2001.

LI, G.; CHEN, L.; BAO, J.; LI, T.; MEI, F. A recoverable catalyst Co(salen) in zeolite Y for the synthesis of methyl N-phenylcarbamate by oxidative carbonylation of aniline, **Applied Catalysis A: General**, vol. 346, p. 134-139, 2008.

LI, R.; FAN, B.; FAN, W.; Fe-containing T as host for the preparations of a ship-in-a-bottle catalyst, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 201, p. 137-144, 2003.

LIU, Q.; ROGUT, J.; CHEN, B.; FALCONER, J.L.; NOBLE, R.D. Improved methanol yield from methane oxidation in a non-sothermal reactor, **Fuel**, vol. 75, p. 1748-1754, 1996.

LONG, G. J.; CRANSHAW, T. E.; LONGWORTH, G. The Ideal Mössbauer Effect Absorber Thicknesses, **Mössbauer Effect Reference and Data Journal**, vol. 6, issue 2, p. 42-49, 1983.

LU, G.; SHEN, S.; WANG, R. Direct oxidation of methane to methanol at atmospheric pressure in CMR and RSCMR, **Catalysis Today**, vol. 30, p. 41-48, 1996.

LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise, **Química Nova**, vol. 24, n° 6, p. 885-892, 2001.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, **Catalyst Today**, vol. 63, p. 165-174, 2000,

LWIN, Y.; DAUD, W. R. W.; MOHAMAD, A. B.; YAAKOB, Z. Hydrogen production from steam-methanol reforming: Thermodynamic analysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 25, p. 47-53, 2000.

MATAR, S.; HATCH, L. F. **Chemistry of Petrochemical Processes**, 2 ed., Gulf Professional Publishing, 2001.

MATHER, A. E. Phase equilibria and chemical reaction, **Fluid Phase Equilibria**, vol. 30, 1986.

McCAMMON, C. **Mineral Physics and Crystallography, A Handbook of Physical Constants**, American Geophysical Union, p. 332-347, 1995.

McCORMICK, R. L.; AL-SAHALI, M. B.; ALPTEKIN, G. O. Partial oxidation of methane, methanol, formaldehyde, and carbon monoxide over silica: global reaction kinetics, **Applied Catalysis A: General**, vol. 226, p. 129-138, 2002.

MIALANE, P.; ANXOLABEHEVE-MALLART, E.; BLONDIN, G.; NIVOROJKINE, A.; GUILHEM, J.; TCHERTANOVA, L.; CESARIO, M.; RAVI, N.; BOMINAAR, E.; GIRERD, J. J.; MÜNCK, E. Structure and electronic properties of (*N,N'*-bis (4-methyl-6-tert-butyl-2-methyl-phenolato)- *N,N'*-bismethyl-1,2-diaminoethane Fe^{III} (DBSQ). Spectroelectrochemical study of the red-ox properties. Relevance to intradiol catechol dioxygenases, **Inorganic Chimica Acta**, vol. 263, p. 367-378, 1997.

MICHALKIEWICZ, B. Partial oxidation of methane to formaldehyde and methanol using molecular oxygen over Fe-ZSM-5, **Applied Catalysts A: General**, vol. 227, p. 147-153, 2004.

MONASTERSKY, R. Can methane hydrates fuel the 21st century? **Science News**, vol. 154, n° 20, p. 312, 1998.

MOTOROLA LABS, **Fact sheet: Fuel Cell Technology**, 2002.

MURREL, J. C.; McDONALD, I. R.; GILBERT, B. Regulation of expression of methane monooxygenases by copper ions, **Trends in Microbiology**, vol. 8, p. 221-225, 2000.

NAKAGAKI, S.; XAVIER, C. R.; WOSNIAK, A. J.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P.; DENICOLÓ, I.; KUBOTA, L.T. Synthesis and characterization of zeolite-encapsulated metalloporphyrins, **Colloids and Surface A**, vol. 168, p. 261-276, 2000.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B**, 5 ed. New York: Ed. John Wiley and Sons, 1997.

NEWCOMB, M. The University of Illinois at Chigago, Departament of Chemistry, <http://www.chem.uic.edu/WWW/FACULTY/Newcomb/FACULTY.HTM>, Acesso em: 10 de out, 2007.

NFPA 69. **Standard on Explosion on Preventions Systems**, 1997.

NORMAN, R.E.; YAN, S.; QUE Jr., L.; BACKES, G.; LING, J.; SANDRES-LOEHR, J.; ZHANG, J.H.; O'CONNOR, C.J. (p-Oxo)(p-carboxylato)diiron(III) Complexes with distinct iron sites. Consequences of the inequivalence and its relevance to dinuclear iron-oxo proteins, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 112, p. 1554-1562, 1990.

NOWELL, G. P. **The Promise of Methanol Fuel Cell Vehicles**, American Methanol Institute, 2000.

OLSEN, M. H. N.; SALOMÃO, G. C.; DRAGO, V.; FERNANDES, C.; HORN Jr., A.; CARDOZO FILHO, L.; ANTUNES, O. A. C. Oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide catalyzed by iron tetraphenylporphyrin, **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 34, p. 119-124, 2005.

OTSUKA, K.; WANG, Y. Direct convert of methane into oxygenates, **Applied Catalysts A: General**, vol. 222, p. 145-161, 2001.

PACE, G. G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**, Caracas: Ed. Edit, 2000.

PANG, W. Q.; MENG, H.; LI, G. H.; XING, Y.; YANG, Y. L.; CUI, Y. J.; LIU, L.; DING, H. Hydrothermal synthesis and characterization of a new 3D iron phosphatooxalate Templated by organo-amine, **Polihedron**, v. 23, p. 2357-2362, 2004.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineering Handbook**, ed. 7, Ed. McGraw Hill, 1999.

QUAYLE, W. H.; LUNSFORD, J. H. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(III) in zeolite Y: characterization and reduction on exposure to water, **Inorganic Chemistry**, vol. 21, p. 97-103, 1982.

RATNASAMY, P.; RAJA, R. Direct conversion of methane to methanol, **Applied Catalysts A: General**, vol. 158, p. L7-L15, 1997.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E.; **The Properties of Gases & Liquids**, 4 ed., Ed. McGraw-Hill Book Company, New York, 2000.

ROSENZWEIG, A. C.; NORDLUND, P.; TAKAHARA, P. M.; FREDERICK, C. A.; LIPPARD, S. J. Crystal structure of methane monooxygenase hydroxylase from *Methylococcus capsulatus* (Bath): Implication for substrate gating and component interactions, **Proteins-Structure Function and Genetics**, vol. 29, p. 141-152, 1997.

ROSS, J. R. H. Natural gas reforming and CO₂ mitigation, **Catalyst Today**, vol. 100, p. 151-158, 2005.

ROSSI, C.C.R.S.; ALONSO, C.G.; ANTUNES, O.A.C.; GUIRARDELLO, R.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 34, p. 323-332, 2009.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. CO₂ reforming of CH₄ over Co/MgO solid solution catalysts – effect of calcinations temperature and Co loading, **Applied Catalysts A: General**, vol. 209, p. 207-215, 2001.

RYTZ, D. W.; BAIKER, A. Partial oxidation of methane to methanol in a flow reactor at elevated pressure, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 30, p. 2287-2292, 1991.

SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis, characterization and catalytic epoxidation of styrene using molecular oxygen over “neat” and host-guest nanocomposite, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 278, p. 22-28, 2007.

SALAVATI-NIASARI, M. Template synthesis and characterization of hexaaza macrocycles containing pyridine iron(II) complex nanoparticles dispersed within nanoreactors of zeolite-Y, **Inorganic Chemistry Communications**, vol. 12, p. 359-363, 2009.

SAVAGE, P. E.; ROVIRA, J.; STYLSKI, N.; MARTINO, C. J. Oxidation kinetics of methane/methanol mixtures in supercritical water, **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 17, p. 155-170, 2000.

SCHLICHTING, I, BERENDZER, J.; CHU, K.; STOCK, A, M.; MAVES, S, A.; BENSON, D, E.; SWEET, R, M.; RINGE, D.; PETSKO, G, A.; SLIGAR, S, G, The catalytic pathway of cytochrome P450cam at atomic resolution, **Science**, vol 287, p, 1615-1622, 2000,

SCHUSTER, C.; HÖLDERICK, W. Modification of faujasites to generate novel hosts for “*ship in a bottle*” complexes, **Catalysis Today**, vol. 60, p. 193-207, 2000.

SCOTT, K.; TAAMA, W.; CRUIKSHANK, J. Performance and modeling of direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell, **Journal of Power Sources**, vol. 65, p. 159-171, 1997.

SDBS - Spectral Database for Organic Compounds, Disponível em: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng>, Acesso em: 27 jan. 2006.

SHAIK, N.; DESHPANDE, V. H.; BEDEKAR, A. V. Clay catalyzed chemoselective Michael type addition of aliphatic amines to α,β -ethylenic compounds, **Tetrahedron**, vol. 57, p. 9045-9048, 2001.

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

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan, 1994.

SOBOLEV, V. I.; DUBKOV, K. A.; PANNA, O. V.; PANOV, G. I. Selective oxidation of methane to methanol on a FeZSM-5 surface, *Catalyst Today*, vol. 44, p. 251-252, 1995.

SOKOLOVSKII, V. D.; COVILLE, N. J.; PARMALIANA, A.; ESKENDIROV, I.; MAKOA, M. Methane partial oxidation. Challenge and perspective, *Catalyst Today*, vol. 42, p. 191-195, 1998.

SOUZA-AGUIAR, E. F.; APPEL, L. G.; MOTA, C. Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future, *Catalysis Today*, v. 101, p. 3-7, 2005.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20^a ed., American Public Health Association, American Waterworks Association, Water Environment Federation, Sessão 3030E, 1998.

TABATA, K.; TAKEMOTO, T.; TENG, Y.; NAKAYAMA, A.; SUZUKI, E. The effects of reaction on the production of methanol through the selective oxidation of methane in CH₄-O₂-NO_x (x = 1 or 2), *Applied Catalysts A: General*, vol. 205, p. 51-59, 2001.

TENG, Y.; YAMAGUCHI, Y.; TAKEMOTO, T.; DAI, L.; TABATA, K.; SUZUKI, E. Enhancement effects of methanol on the reactivity for methane partial oxidation in the gas phase reaction of CH₄-O₂-NO₂, *Chemical Communications*, p. 371-372, 2000.

TSHUVA, E. Y.; LIPPARD, S. Synthetic models for non-heme carboxylate-bridged diiron metalloproteins: Strategies and tactics, *Chemical Reviews*, vol. 104, p. 987-1012, 2004.

VANNICE, M. A.; BRADFORD, M. C. F. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I: Catalysts characterization and activity, *Applied Catalysts A: General*, vol. 142, p. 73-96, 1996.

VARKEY, S. P.; RATNASAMY, C.; RATNASAMY, P. Zeolite-encapsulated manganese(III)salen complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 135, p. 295-306, 1998.

VERNA, S. S. To study the direct transformation of methane into methanol in the lower temperature range, *Energy Conversion and Management*, vol. 43, p. 1999-2008, 2002.

WALLAR, B. J.; LIPSCOMB, J. D. Dioxygen activation by enzymes containing binuclear non-heme iron clusters, *Chemical Reviews*, vol. 96, p. 2625-2657, 1996.

WALSH, D. E.; MARTENAK, D. J.; HAN, S.; PALERMO, R. E. Direct oxidative methane conversion at elevated pressure and moderated temperatures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 31, p. 1259-1262, 1992.

WANG, X.; LONG, J.; YAN, G.; ZHANG, G.; FU, X.; BASSET, J. M.; LEFEBVRE, F. Construction of highly dispersed mononuclear iron-oxo species in the supercages of Y zeolite

by use of surface organometallic chemistry, **Microporous e Mesoporous Materials**, vol. 108, p. 258-265, 2008.

WANG, Y.; WANG, W.; YANG, L.; WANG, X.; ZHANG, Q.; Iron containing heterogeneous catalysts for partial oxidation of methane and epoxidation of propylene, **Catalysis Today**, vol. 117, p. 156-162, 2006.

WANG, Y.; WANG, X.; TANG, Q.; GUO, Q.; ZHANG, Q.; WAN, H. MCM-41-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to oxygenates with oxygen and nitrous oxide, **Journal of Catalysis**, vol. 217, p. 457-467, 2003.

WEI, H. H.; WANG, C. H.; LU, J. W.; TAKEDA, M. Functional model for intradiol-cleaving catechol 1,2-dioxygenase: Synthesis, structure, spectra, and catalytic activity of iron(III) complexes with substituted salicylaldimine ligands, **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, p. 2944-2952, 2007.

WEISS, R.; FISHER, J. BULACH, V.; SACHUNEMANN, V.; GERDAN, M. TRAUTWEIN, A. X.; SHELNUTT, J. A.; GROS, C. P.; TABARD, A.; GUILARD, R. Structure and mixed spin state of the chloroiron(III) complex of 2,3,7,8,12,13,17,18-octaphenyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, Fe(dpp)Cl, **Inorganica Chimica Acta**, v. 337, p. 223-232, 2002.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H. J. **Industrial Organic Chemistry**, 3 ed., Ed. VCH, 1997.

WEST, A. **Solid State Chemistry and its Applications**, Ed. John Wiley and Sons, 1988.

WETZSTEIN, M. E.; AHOUISSOUSSI, N. B. C. A comparatively cost analysis of biodiesel, compressed gas natural, methanol and diesel for transit bus systems, **Resource and Energy Economics**, vol. 20, p. 1-15, 1997.

www.bp.com/statisticalreview, acessado dia 25/10/2009.

www.electrocell.com.br/oqueeacc_pt.htm, acessado dia 10/10/2007.

www.indycar.com, acessado dia 10/10/2007.

XU, X.; WANG, J.; LONG, Y. Nano-tin dioxide/NaY zeolite composite material: Preparation, morphology, adsorption and hydrogen sensitivity, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 83, p. 60-66, 2005.

ZHANG, Q.; HE, D.; ZHU, J. Direct partial oxidation of methane to methanol: Reaction zones and role of catalyst location, **Journal of Natural Gas Chemistry**, vol. 17, p. 24-28, 2008.

ZHANG, Q.; YANG, W.; WANG, X.; WANG, Y.; SHISHIDO, T.; TAKEHIRA, K.; Coordination structures of vanadium and iron in MCM-41 and the catalytic properties in partial oxidation of methane, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 77, p. 223-234, 2005.

ZHU, Q.; ZHANG, Q.; HE, D.; HAN, Z.; ZHANG, X. Controlled partial oxidation of methane to methanol/formaldehyde over Mo-V-Cr-Bi-Si oxide catalysts, **Fuel**, vol. 81, p. 1599-1603, 2002.

ZIMA V.; LIH, K. W. Synthesis and Characterization of $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2[\text{Fe}_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, a New Iron Phosphate Templated by Piperazine, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 139, p. 326-331, 1998.

ANEXOS

Tabela 51 – Classificação dos complexos livres de ferro sintetizados.

Complexo	Nomenclatura
1 [Fe(BMPZ) ₂ Cl ₂](Cl)	Cloreto de [(1,4-bis(dimetilpropanoato)piperazina)dicloro]
2 (NH ₄)[Fe(BPPZ)Cl ₂]	[(1,4-bis(propanoato)piperazina)dicloro]ferriato(III) de amônio
3 [Fe(BPAPZ)Cl ₂](ClO ₄)	Perclorato de [(1,4-bis(propanoamida)piperazina)dicloro]ferro(III)
4 (NH ₄)[Fe(PZ)Cl ₄]	[(piperazina)tetracloro]ferriato(III) de amônio
5 [Fe(PZ) ₂ Cl ₂](ClO ₄)	Perclorato de [dicloro(dipiperazina)]ferro(III)
6 [Fe(PZ) ₃](Cl) ₃	Tricloreto de [tripiperazina]ferro(III)

Tabela 52 – Nomenclatura dos complexos encapsulados.

Encapsulado	Nomenclatura
Encap 1 - Fe(BMPZ)Y	<i>Fe(1,4-bis(metilpropanoato)piperazina)Y</i>
Encap 2 - Fe(BPPZ)Y	<i>Fe(1,4-bis(propanoata)piperazina)Y</i>
Encap 3 - Fe(BPAPZ)Y	<i>Fe(1,4-bis(propanoamida)piperazina)Y</i>
Encap 4 - Fe(PZ)Y	<i>Fe(piperazina)Y</i>
Encap 5 - Fe(PZ) ₂ Y	<i>Fe(dipiperazina)Y</i>
Encap 6 - Fe(PZ) ₃ Y	<i>Fe(tripiperazina)Y</i>

Tabela 53 – Nomenclatura dos complexos encapsulados aplicados aos testes de reprodutibilidade do método “*ship in a bottle*”.

Encapsulados	Encapsulados reproduzidos	Designação
Encap 1 - Fe(BMPZ)Y	Encap 1-B ϕ	Mistura simples FeY + BMPZ
	Encap 1-B1	Encap 1 - Triplicatas
	Encap 1-B2	
	Encap 1-B3	
Encap 4 - Fe(PZ)Y	Encap 4-P ϕ	Mistura simples FeY + PZ
	Encap 4-P1	Encap 4 - Triplicatas
	Encap 4-P2	
	Encap 4-P3	

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

B492o Berezuk, Márcio Eduardo
Oxidação parcial direta de metano a metanol com o uso de complexos piperazínicos de ferro(III) / Márcio Eduardo Berezuk. -- Maringá, 2010.
144 f. : il. color.

Orientador : Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, área de concentração: Desenvolvimento de Processos, 2010.

1. Catalizador - Ferro. 2. Metano - Oxidação. 3. Metanol. I. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos. II. Título.

CDD 21.ed. 541.395