



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC – UFABC**  
**Centro de Ciências Naturais e Humanas – CCNH**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia / Química – PPG-CTQ**  
**Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural**  
**e Biocombustíveis – PRH/ANP N°49**

**SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REDES  
METAL-ORGÂNICAS (MOFs) MODIFICADAS COM FERRO PARA APLICAÇÃO  
NA OXIDAÇÃO SELETIVA DE ALCANOS**

**Discente:** Wandson Lukas do Nascimento Amorim

**Orientador:** Prof. Dr. Dalmo Mandelli

**SANTO ANDRÉ - SP**

**2022**

WANDSON LUKAS DO NASCIMENTO AMORIM

**SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM REDES METAL-ORGÂNICAS (MOFs) MODIFICADAS COM FERRO PARA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO SELETIVA DE ALCANOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia na área de Química (PPG-CTQ) da Universidade Federal do ABC (UFABC) entregue como requisito final para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia na área de Química.

**Área de concentração:** Físico-Química e Química Orgânica.

**Orientador:** Prof. Dr. Dalmo Mandelli.

SANTO ANDRÉ – SP

2022

**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC**

Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

do Nascimento Amorim, Wandson Lukas  
SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM  
REDES METAL-ORGÂNICAS (MOFs) MODIFICADAS COM FERRO PARA  
APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO SELETIVA DE ALCANOS / Wandson Lukas do  
Nascimento Amorim. — 2022.

105 fls. : il.

Orientador: Dalmo Mandelli

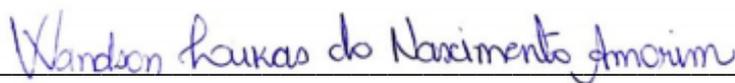
Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia/Química, Santo André, 2022.

1. Redes Metal-Orgânicas. 2. Catálise Heterogênea. 3. Oxidação de Alcanos.  
4. Cicloexano. I. Mandelli, Dalmo. II. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Tecnologia/Química, 2022. III. Título.

**DECLARAÇÃO DE ATENDIMENTO ÀS OBSERVAÇÕES DA BANCA  
EXAMINADORA**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) orientador(a).

**Santo André - SP, 11 de fevereiro de 2023.**



---

**Autor:** Wandson Lukas do Nascimento Amorim



---

**Orientador:** Prof. Dr. Dalmo Mandelli



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**Fundação Universidade Federal do ABC**

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP

CEP 09210-580 – Fone: (11) 4996-0017

## FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato **WANDSON LUKAS DO NASCIMENTO AMORIM**, realizada em **16 de novembro** de 2022:

Documento assinado digitalmente



MARCO ANDRE FRAGA

Data: 17/11/2022 08:59:11-0300

Verifique em <https://verificador.itl.br>

**Prof. Dr. Marco André Fraga**

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA – INT

WAGNER ALVES  
CARVALHO:065973  
06856

Assinado digitalmente por WAGNER ALVES CARVALHO:06597306856  
ID: C489, C=CP-Brasil, OU=Secretaria da Receita Federal do Brasil - RFB, OU=RFB e-CPF A3, OU=A3 SERASA RFB, OU=03726918000236, OU=PRESENCIAL, CN=WAGNER ALVES CARVALHO:06597306856  
Tipo: Eu sou o autor deste documento  
Localização:  
Data: 2022.11.17 18:55:44-0300  
Versão PDF Reader: VeriSign 12.0.2

**Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC – UFABC

Documento assinado digitalmente



DALMO MANDELLI

Data: 16/11/2022 18:18:27-0300

Verifique em <https://verificador.itl.br>

**Prof. Dr. Dalmo Mandelli**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC – UFABC

(Presidente da Banca Examinadora)



## **CITAÇÃO E AGRADECIMENTO À CAPES**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

(PORTARIA Nº 206, DE 4 DE SETEMBRO DE 2018)

*Dedico este trabalho à Deus, aos meus pais, aos meus avós, aos meus irmãos, aos meus amigos, aos meus familiares e aos meus professores e as minhas professoras. O apoio e o incentivo de todos foi importante para que eu pudesse chegar até aqui.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço porque reconheço a importância e a contribuição das pessoas em minha vida. É um ato simples, um gesto sincero que gera um enorme impacto que alimenta a alma e traz positividade.

Pela conclusão desse mestrado, gostaria de agradecer a Deus, seja ele entendido como um ser, uma divindade ou uma força maior. Ele me enxergou bem melhor que eu e, para chegar até aqui, me deu forças, coragem, ânimo, fôlego de vida e a própria vida, um dos maiores dons.

Agradeço aos meus pais, Dona Lena e Seu Wando, que não mediram esforços. Sempre me ajudaram, me apoiaram desde o ensino básico até aqui e são as minhas maiores fontes de incentivo. Agradeço aos meus avós, tanto maternos quanto paternos, que são meus motivos de inspiração, de persistência e de resistência, como também aos meus irmãos, primos e primas, tios e tias, minhas sobrinhas e todos os meus familiares que sempre que puderam me motivaram para o alcance desse sonho que é ser professor, ser mestre.

A todos os meus amigos. Aos mais recentes que foram importantes nos momentos mais difíceis aqui em São Paulo me trazendo alegrias e incentivo, não tenho palavras para expressar a minha gratidão. Aos de longa data que estão perto ou longe, agradeço por contribuíram direta ou indiretamente para o meu crescimento acadêmico, seja por palavras de ânimo, por sorrisos ou por abraços.

Ao professor Dalmo, meu orientador, pela disponibilidade, pelo apoio, pela ajuda, pelas indicações de leitura, pela troca de ideias e pela sua orientação tanto na construção dessa dissertação de mestrado quanto nas oportunidades de pesquisa, agradeço por todo conhecimento a mim passado durante esses dois anos.

Agradeço as oportunidades que tive durante essa jornada acadêmica. Agradeço a UFABC, ao PPG-CTQ e sua coordenação, a CEM-UFABC, ao ICENP-UFU, ao INT, ao CENANO, ao MCTI, ao PRH-ANP N°49 e a todas as instituições que fizeram parte direta ou indiretamente do desenvolvimento dessa pesquisa seja por apoio financeiro, intelectual ou nos procedimentos analíticos.

Por fim, agradeço aos professores Marco Fraga e Wagner Carvalho que acolherem o convite para compor a banca examinadora da defesa da minha dissertação de mestrado e se disponibilizaram a contribuir com o fim dessa etapa e o começo de uma nova etapa em minha vida.

*“São as nossas escolhas, mais do que as nossas capacidades, que mostram quem realmente somos.”*

*“É importante lutar, e recomeçar a lutar, e continuar a lutar, porque somente assim o mal poderá ser acuado, embora jamais erradicado.”*

*“Palavras são, na minha nada humilde opinião, nossa inesgotável fonte de magia. Capazes de formar grandes sofrimentos e também de remediá-los.”*

**Alvo Dumbledore**

*“O sonho é que leva a gente para a frente. Se a gente for seguir a razão, fica aquietado, acomodado.”*

**Ariano Suassuna**

## RESUMO

---

Amorim, W. L. N. **Síntese de catalisadores heterogêneos baseados em redes metal-orgânicas (MOFs) modificadas com ferro para aplicação na oxidação seletiva de alcanos.** 2022. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia/Química. Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH), Universidade Federal do ABC (UFABC), Santo André-SP, Brasil.

A oxidação seletiva de alcanos é um dos principais desafios da Catálise e da Química Orgânica na atualidade. As ligações C-H presentes nessas moléculas demandam altas energias de ativação e os produtos formados possuem maior reatividade, o que afeta a seletividade em processos oxidativos. O cicloexano é um alcano importante para a indústria de polímeros como o nylon-6 e o nylon-6,6. A oxidação desse composto forma dois produtos principais, cicloexanol e cicloexanona, comumente chamados de óleo KA (do inglês, *KA oil*), que são produzidos industrialmente com o uso de catalisadores homogêneos à base de sais de cobalto e ácido bórico sob pressões entre 10 e 20 bar e temperaturas entre 140 e 180 °C. No entanto, as taxas de conversão são da ordem de 7% com baixos rendimentos, porém, com alta seletividade. A heterogeneização do catalisador pode ser uma forma de otimizar esse processo. Nesse sentido, uma nova classe de materiais, as redes metal-orgânicas (do inglês, *Metal-Organic Frameworks* – MOFs), têm chamado atenção para a construção de catalisadores heterogêneos de acordo com a aplicação desejada, pois, apresentam cristalinidade, alta porosidade, grande área superficial específica e estabilidade química, térmica e estrutural. Neste trabalho, a MOF UiO-66(Zr) foi utilizada para suportar espécies de Fe para catalisar a oxidação seletiva de cicloexano com peróxido de hidrogênio (50% m/m). Os materiais preparados foram avaliados por análise de área superficial específica e porosidade (ASAP), difração de raios-X em pó (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (SEM-EDS) e análise termogravimétrica (TGA). A atividade catalítica foi avaliada em condições reacionais brandas sob pressão atmosférica e 40°C com agitação magnética a 1000 rpm por 2 h com razão molar entre substrato e oxidante igual a 1:1. Os produtos foram quantificados por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (GC-FID) e por espectrometria de massas (GC-MS). As análises térmicas e de DRX demonstram que tanto o suporte quanto o catalisador apresentam estabilidade estrutural e térmica depois de processos de pós-síntese e dos ciclos reacionais. Adicionalmente, o catalisador usado apresentou alteração nos resultados de FTIR, com redução na intensidade de uma das bandas características dos grupamentos C=O, indicando possível alteração estrutural no sólido após sua aplicação em reação. A área superficial específica do suporte foi de 1621 m<sup>2</sup>/g e do catalisador 1347 m<sup>2</sup>/g. A redução da área no catalisador era esperada devido aos processos mecânicos e térmicos a que esse foi submetido. O suporte de Fe foi evidenciado a partir da análise semiquantitativa feita por EDS, indicando um teor entre 1,0 e 1,5% do metal nos materiais *in natura* e após reações, além disso, o mapeamento dos elementos demonstrou que o Fe estava distribuído em toda a superfície do catalisador. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que o catalisador foi ativo com 36% de conversão de cicloexano com rendimentos da ordem de 7%, porém com seletividade limitada para cicloexanol (18%). Por fim, os testes de lixiviação mostraram que o sistema catalítico possui caráter majoritariamente heterogêneo, pois, houve redução da produção de cicloexanol no decorrer do tempo comprovando que esse processo ocorre com maior intensidade na presença do catalisador, bem como, o parâmetro de seletividade igual a 1:6:6:4, indica que o mecanismo reacional é radicalar.

**Palavras-chave:** Redes Metal-Orgânicas; Catálise Heterogênea; Oxidação de Alcanos; Cicloexano.

## ABSTRACT

---

Amorim, W. L. N. **Synthesis of heterogeneous catalysts based on metal-organic frameworks (MOFs) modified with iron for application in the selective oxidation of alkanes.** 2022. Master's Thesis – Post-Graduate Program in Science & Technology / Chemistry. Center for Natural and Human Sciences (CCNH), Federal University of ABC (UFABC), Santo André-SP, Brazil.

The selective oxidation of alkanes is one of the main challenges in Catalysis and Organic Chemistry today. The C-H bonds present in these molecules demand high activation energies and the products formed to have greater reactivity, which affects the selectivity in oxidative processes. Cyclohexane is an important alkane for the polymer industry such as nylon-6 and nylon-6,6. The oxidation of this compound forms two main products, cyclohexanol and cyclohexanone, commonly called KA oil, which is industrially produced using homogeneous catalysts based on cobalt salts and boric acid under pressures between 10 and 20 bar and temperatures between 140 and 180 °C. Conversion rates are around 7% with low yields, however, with high selectivity. Catalyst heterogenization can be a way to optimize this process. In this sense, a new class of materials, the Metal-Organic Frameworks (MOFs), have called attention to the construction of heterogeneous catalysts according to the desired application, since they present crystallinity, high porosity, large specific surface area and chemical, thermal and structural stability. In this work, the MOF UiO-66(Zr) was used to support Fe species to catalyze the selective oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide (50% m/m). The prepared materials were evaluated by specific surface area and porosity analysis (ASAP), X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy coupled with X-ray spectroscopy -X by energy dispersion (SEM-EDS) and thermogravimetric analysis (TGA). The catalytic activity was evaluated under mild reaction conditions under atmospheric pressure and 40°C with magnetic stirring at 1000 rpm for 2 h with a molar ratio between substrate and oxidant equal to 1:1. The products were quantified by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID) and by mass spectrometry (GC-MS). Thermal and XRD analyses demonstrate that both the support and the catalyst present structural and thermal stability after post-synthesis processes and reaction cycles. Additionally, the catalyst used showed changes in the FTIR results, with a reduction in the intensity of one of the characteristic bands of the C=O groups, indicating a possible structural change in the solid after its application in the reaction. The specific surface area of the support was 1621 m<sup>2</sup>/g and of the catalyst 1347 m<sup>2</sup>/g. The area reduction in the catalyst was expected due to the mechanical and thermal processes to which it was submitted. The Fe support was evidenced from the semiquantitative analysis conducted by EDS, indicating a content between 1.0 and 1.5% of the metal in the materials *in natura* and after reactions, in addition, the mapping of the elements demonstrated that the Fe was distributed across the surface of the catalyst. The results of the catalytic tests showed that the catalyst was active with 36% of cyclohexane conversion with yields of the order of 7%, but with limited selectivity for cyclohexane (18%). Finally, the leaching tests showed that the catalytic system is mostly heterogeneous, as there was a reduction in cyclohexanol production over time, proving that this process occurs with greater intensity in the presence of the catalyst, as well as the same selectivity parameter a 1:6:6:4, indicates that the reaction mechanism is radicalar.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks; Heterogeneous Catalysis; Alkane Oxidation; Cyclohexane.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

ASAP	Área Superficial Específica e Porosidade
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CENANO	Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise
CyANO	Cicloexano
CyOL	Cicloexanol
DFT	Density Functional Theory
DR	Dubinín-Radushkevich
DRX	Difração de Raios-X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
ICENP	Instituto de Ciências Exatas e Naturais
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
KA	<i>Ketone and Alcohol</i>
LEMUP	Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal
MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
MIL	<i>Materials of Institut Lavoisier</i>
MMO	Metanomonoxigenase
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
NU	<i>Northwestern University</i>
PCA	<i>Pyrazinecarboxylic Acid</i>
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
RPM	Rotações por minuto
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
SisNANO	Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologias
TGA	Thermogravimetric Analysis
TS	Titano-silicato
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i>
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil-5</i>

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Mecanismo de ativação da ligação C-H dos alcanos. ....	23
<b>Figura 2.</b> Diferentes tipos de MOFs: Estruturas e configurações do nodo metálico. ....	25
<b>Figura 3.</b> Rotas de produção de Nylon-6 e Nylon-6,6 a partir de cicloexano. ....	28
<b>Figura 4.</b> Estrutura da MOF UiO-66(Zr). ....	30
<b>Figura 5.</b> Configuração da MOF UiO-66(Zr) e diferentes tipos de cavidades porosas. ....	31
<b>Figura 6.</b> Estrutura das enzimas metanomonoxigenases (MMOs) e mecanismo proposto para o ciclo catalítico. ....	32
<b>Figura 7.</b> Possível mecanismo de cooperação do PCA com sítios metálicos em processos catalíticos. ....	34
<b>Figura 8.</b> Fluxograma de síntese da MOF UiO-66(Zr). ....	37
<b>Figura 9.</b> Fluxograma de preparação de Fe(III)-UiO-66(Zr). ....	38
<b>Figura 10.</b> Sistemas utilizados na oxidação do cicloexano ( <b>A</b> ) e do metano ( <b>B</b> ). ....	43
<b>Figura 11.</b> Ligantes co-catalisadores ( <b>1.</b> Piridina; <b>2.</b> 4,4'-bipiridina; <b>3.</b> Pirazina; <b>4.</b> 2-metilpirazina; <b>5.</b> 1-metilpirazol e <b>6.</b> 3-metilpirazol). ....	52
<b>Figura 12.</b> Tipos de carbono no n-heptano e suas quantidades de hidrogênios. ....	53
<b>Figura 13.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para MOF UiO-66(Zr) e para Fe(III)-UiO-66(Zr). ....	54
<b>Figura 14.</b> Distribuição de poros para MOF UiO-66(Zr) e para Fe(III)-UiO-66(Zr) de acordo com a Teoria Funcional da Densidade (DFT). ....	55
<b>Figura 15. A.</b> Difrátogramas dos materiais in natura e após regeneração e reação; <b>B.</b> Difrátogramas ampliados: picos principais de difração e seus desvios. ....	56
<b>Figura 16.</b> Espectros de FTIR dos materiais in natura e após regeneração e reação. ....	58
<b>Figura 17.</b> Micrografias da MOF UiO-66(Zr) e do Fe(III)-UiO-66(Zr) antes e após regeneração e ciclos reacionais ( <b>A.</b> MOF UiO-66(Zr); <b>B.</b> Fe(III)-UiO-66(Zr); <b>C.</b> Fe(III)-UiO-66(Zr) – 1° Ciclo; <b>D.</b> Fe(III)-UiO-66(Zr) – 2° Ciclo; <b>E.</b> Fe(III)-UiO-66(Zr) – Regenerado; <b>F.</b> Fe(III)-UiO-66(Zr) – Reg. Pós Reação). ....	59
<b>Figura 18.</b> Mapeamento de elementos do Fe(III)-UiO-66(Zr) ( <b>A.</b> Imagem eletrônica; <b>B.</b> EDS Zr L $\alpha$ 1; <b>C.</b> EDS O K $\alpha$ 1; <b>D.</b> EDS K $\alpha$ 1,2; <b>E.</b> EDS Cl K $\alpha$ 1; <b>F.</b> EDS Fe K $\alpha$ 1). ....	60
<b>Figura 19.</b> Espectros EDS para Fe(III)-UiO-66(Zr) antes e após regeneração e ciclos reacionais ( <b>A.</b> Espectros integrais; <b>B.</b> Foco na região do Fe). ....	61

<b>Figura 20.</b> Termogramas da <b>A.</b> MOF UiO-66(Zr), do catalisador <b>B.</b> Fe(III)-UiO-66(Zr), do <b>C.</b> Fe(III)-UiO-66(Zr) após 1º ciclo reacional e do <b>D.</b> Fe(III)-UiO-66(Zr) após 2º ciclo reacional.....	63
<b>Figura 21.</b> Avaliação da influência da massa do catalisador. ....	64
<b>Figura 22.</b> Avaliação da influência da razão molar substrato:oxidante. ....	65
<b>Figura 23.</b> Avaliação da influência da temperatura.....	66
<b>Figura 24.</b> Testes catalíticos, de reciclo e de regeneração. ....	67
<b>Figura 25.</b> Curvas de cinética e testes de lixiviação da reação catalisada. ....	69
<b>Figura 26.</b> Avaliação da influência de diferentes oxidantes no processo catalítico. .	71
<b>Figura 27.</b> Avaliação da influência de ligantes co-catalisadores no processo catalítico. ....	72
<b>Figura 28.</b> Consumo e conversão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em testes de lixiviação.....	73
<b>Figura 29.</b> Comportamento cinético do consumo e da conversão do <b>A.</b> cicloexano e do <b>B.</b> peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). ....	74
<b>Figura 30.</b> Cromatograma para alíquota retirada ao final da reação de oxidação do cicloexano e tratada com PPh <sub>3</sub> . ....	92
<b>Figura 31.</b> Cromatograma para alíquota retirada ao final da reação de oxidação do n-heptano e tratada com PPh <sub>3</sub> . ....	92
<b>Figura 32.</b> Curva de calibração para quantificação de cicloexano usando nitrometano como padrão interno. ....	93
<b>Figura 33.</b> Curva de calibração para quantificação de cicloexanol usando nitrometano como padrão interno. ....	93
<b>Figura 34.</b> Curva de calibração para determinação da S <sub>BET</sub> da MOF UiO-66(Zr). ....	94
<b>Figura 35.</b> Curva de calibração para determinação da S <sub>BET</sub> do Fe(III)-UiO-66(Zr). ...	94

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

C-H	Ligação sigma entre carbono e hidrogênio
%	Porcentagem
°	Grau (unidade de ângulo)
°C	Grau Celsius
A	Ampere
Al	Átomo de alumínio
Al <sup>3+</sup>	Íon alumínio(III)
Au	Átomo de ouro
bar	Unidade de pressão
C	Átomo de carbono em bar
C=O	Ligação dupla entre carbono e oxigênio
CH <sub>3</sub> OH	Fórmula química do metanol
Cl	Átomo de cloro
cm	Centímetro
cm <sup>-1</sup>	Centímetros a menos um (unidade para número de onda)
cm <sup>3</sup>	Centímetros cúbicos
Co(II)	Íon cobalto(II)
CO <sub>2</sub>	Fórmula química do gás carbônico
Cr	Átomo de cromo
Cr <sup>3+</sup>	Íon cromo(III)
Cu	Átomo de cobre
CuO	Óxido de cobre
Fe	Átomo de ferro
Fe(II)	Íon ferro(II)
g	Gramas
gcat	grama de catalisador
H	Átomo de hidrogênio
h	Horas
h	constante de Planck (quando em fórmulas matemáticas)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fórmula química do peróxido de hidrogênio
HCOOH	Fórmula química do ácido fórmico
HNO <sub>3</sub>	Fórmula química do ácido nítrico
K	Temperatura em kelvin
KBr	Fórmula química do brometo de potássio
kPa	Quilopascal
kV	Quilovolts
L	Litro
m/m	Relação massa-massa
m/z	Relação massa-carga

m <sup>2</sup>	Metros quadrados
mg	Miligramas
min	Minutos
mL	Mililitros
Mn	Átomo de manganês
mol	Quantidade de matéria em mol
mol/L	Unidade de concentração em quantidade de matéria (mol por litro)
N <sub>2</sub>	Nitrogênio molecular
N <sub>2</sub> O	Fórmula química do óxido nitroso
NH <sub>2</sub> OH	Fórmula química da hidroxilamina
nm	Nanômetros
O	Átomo de oxigênio
O <sub>2</sub>	Oxigênio molecular
s	Segundo
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	íon sulfato
t-BuOOH	Representação usual do hidroperóxido de t-butila
V	Átomo de vanádio
Zn <sup>2+</sup>	Íon zinco(II)
Zr	Átomo de zircônio
Zr <sup>4+</sup>	Íon zircônio(IV)
θ	Letra grega theta
μL	Microlitros
μmol	Quantidade de matéria em micromol
v	Letra grega ni (representa frequência)
σM-C	Ligação sigma entre carbono e metal

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.</b> Utilização de MOFs na catálise heterogênea de oxidação de alcanos. ....	27
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros reacionais para oxidação do cicloexano e do metano. ....	44
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros do modo de aquisição SIM para identificação e quantificação de produtos de oxidação do metano. ....	47
<b>Tabela 4.</b> Características texturais: MOF UiO-66(Zr) e Fe(III)-UiO-66(Zr). ....	56
<b>Tabela 5.</b> Teores médios de Zr, O, C, Fe e Cl no Fe(III)-UiO-66(Zr). ....	62
<b>Tabela 6.</b> Resultados para os testes de oxidação do metano. ....	75
<b>Tabela 7.</b> Resultados para o teste de regiosseletividade. ....	77
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros de seletividade da oxidação de n-heptano com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com diferentes catalisadores. ....	78

## SUMÁRIO

---

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>21</b>
2.1. PRÉ-SAL, CONVERSÃO DE ALCANOS E MEIO AMBIENTE .....	21
2.2. A INÉRCIA DAS LIGAÇÕES C-H DOS ALCANOS.....	22
2.3. REDES METAL-ORGÂNICAS (MOFs) E CATÁLISE OXIDATIVA .....	23
2.4. MOFs APLICADAS NA OXIDAÇÃO DE ALCANOS.....	24
2.5. OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO.....	28
2.6. MOF UiO-66(Zr): ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS .....	30
2.7. FERRO (Fe) COMO CATALISADOR EM SISTEMAS OXIDATIVOS .....	32
2.8. LIGANTES CO-CATALISADORES EM CATÁLISE OXIDATIVA .....	33
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>35</b>
3.1. OBJETIVO GERAL .....	35
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	35
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
4.1. REAGENTES .....	36
4.2. SÍNTESE DO SUPORTE – MOF UiO-66(Zr) .....	36
4.2. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR – Fe(III)-UiO-66(Zr) .....	37
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E DO CATALISADOR .....	38
<b>4.3.1. Análise de área superficial específica e porosidade (ASAP)</b> .....	<b>39</b>
<b>4.3.2. Difração de raios-X de pó (DRX)</b> .....	<b>41</b>
<b>4.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>41</b>
<b>4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</b> .....	<b>41</b>
<b>4.3.5. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)</b> .....	<b>42</b>
<b>4.3.6. Termogravimetria (TGA)</b> .....	<b>42</b>
4.4. AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE CATALÍTICA .....	43
<b>4.4.1. Testes de catálise, cinética e lixiviação</b> .....	<b>43</b>
<b>4.4.2. Identificação e quantificação do substrato e dos produtos oxigenados</b> .....	<b>45</b>
<b>4.4.3. Métodos analíticos empregados no GC-FID e GC-MS</b> .....	<b>46</b>
<b>4.4.4. Determinação da presença de ácidos</b> .....	<b>48</b>
<b>4.4.5. Quantificação do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) residual</b> .....	<b>49</b>

<b>4.4.6. Parâmetros importantes na área de Catálise</b> .....	<b>50</b>
4.5. RECICLAGEM E REGENERAÇÃO DO CATALISADOR.....	51
4.6. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE OUTROS OXIDANTES E DE LIGANTES CO-CATALISADORES .....	52
4.7. DEFINIÇÃO DO MECANISMO REACIONAL POR TESTE DE REGIOSSELETIVIDADE .....	53
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>54</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	54
<b>5.1.1. Propriedades texturais (ASAP)</b> .....	<b>54</b>
<b>5.1.2. Difração de raios-X (DRX)</b> .....	<b>56</b>
<b>5.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</b> .....	<b>58</b>
<b>5.1.5. Mapeamento de elementos e espectros de raios-X por dispersão de energia (EDS)</b> .....	<b>60</b>
<b>5.1.6. Termogravimetria (TGA)</b> .....	<b>62</b>
5.2. TESTES DE CATÁLISE .....	64
<b>5.2.1. Avaliação da influência da massa do catalisador</b> .....	<b>64</b>
<b>5.2.2. Avaliação da influência da razão molar substrato:oxidante</b> .....	<b>65</b>
<b>5.2.3. Avaliação da influência da temperatura</b> .....	<b>66</b>
<b>5.2.4. Testes catalíticos, de reciclo e de regeneração</b> .....	<b>67</b>
5.3. COMPORTAMENTO CATALÍTICO: CINÉTICAS E TESTES DE LIXIVIAÇÃO .....	69
5.4. INFLUÊNCIA DE DIFERENTES OXIDANTES.....	70
5.5. INFLUÊNCIA DE LIGANTES CO-CATALISADORES.....	71
5.6. CONSUMO E CONVERSÃO DO SUBSTRATO E DO OXIDANTE .....	72
5.7. TESTE CATALÍTICO NA OXIDAÇÃO DE METANO .....	75
5.8. REGIOSSELETIVIDADE E MECANISMO DE REAÇÃO .....	76
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>79</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>80</b>
<b>8. APÊNDICES</b> .....	<b>92</b>

## 1. INTRODUÇÃO

---

Números recentes a respeito das quantidades de petróleo e gás natural presentes na camada pré-sal indicam que o Brasil possui uma das maiores reservas do mundo (PETROBRAS, 2015). Dentre as substâncias que fazem parte dessa matriz energética, os alcanos estão em maiores quantidades e são utilizados principalmente como combustíveis e/ou solventes, o que é desvantajoso do ponto de vista ambiental. Para reverter esse quadro, transformar os alcanos em moléculas mais reativas, como alquenos, álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos pode ser uma forma de aumentar o valor agregado desses compostos.

Considerando isso, a valorização dos alcanos provenientes do petróleo e do gás natural pode ser alcançada a partir da oxidação seletiva dessas moléculas, sendo este, um dos tópicos mais relevantes na Química Moderna (STERCKX; MOREL; MAES, 2019) e que possui grande importância tanto em nível acadêmico quanto no industrial (MENGDI; WENJUN, 2019). Entretanto, realizar esse tipo de reação é um processo complexo por conta da inércia dos hidrocarbonetos saturados que são conhecidos como os “gases nobres” da Química Orgânica.

Devido a isso, os rendimentos em reações de oxidação desses compostos, geralmente são baixos. Um exemplo disso é verificado em escala industrial no processo de oxidação do cicloexano, onde são observadas conversões entre 4 e 7%. Já, em nível acadêmico, os resultados mostram conversões entre 5 e 30%. Com o objetivo de evitar a sobre-oxidação dos produtos formados que são mais reativos que esse substrato, o processo de reciclo é utilizado para obter aumento na seletividade (SHUL'PIN, 2005; SUSHKEVICH *et al.*, 2018).

Observando esses fatores, é possível apontar que o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis, econômicos e mais eficientes, visando a otimização dos sistemas catalíticos, pode trazer uma nova rota para a utilização dos alcanos derivados do petróleo e do gás natural, além de promover a criação de processos mais sustentáveis e com menor demanda energética.

Uma classe de materiais porosos, desenvolvida em meados dos anos 90 por Yaghi e colaboradores, nomeada como redes metal-orgânicas (do inglês, *Metal-Organic Frameworks* – MOFs), tem chamado atenção devido sua versatilidade em processos de armazenamento, em processos de separação como adsorventes, em sistemas de entrega de fármacos e em sistemas catalíticos (BASU; CANO-ODENA;

VANKELECOM, 2011; MOELLMER *et al.*, 2011). As MOFs são consideradas como materiais cristalinos e com alta porosidade, constituídos por redes infinitas formadas por unidades de construção secundárias (do inglês, *Secondary Building Units* – SBUs) compostas por uma parte inorgânica (íons metálicos ou aglomerados) e por uma parte orgânica (ligantes orgânicos baseados em carboxilatos, polipiridinas, etc.) conectadas por ligações coordenadas (GASCON *et al.*, 2014).

Até hoje, já foram preparados mais de 20 mil tipos de MOFs, sendo que, isso ocorre devido a possibilidade de produção de estruturas com diferentes geometrias, tamanhos de poros e funcionalidades físicas e químicas (FURUKAWA *et al.*, 2013). Além disso, os valores de área superficial específica das MOFs podem atingir 10.000 m<sup>2</sup>/g, superando os valores de materiais porosos tradicionais como as zeólitas. Aliado a isso, a porosidade e as estabilidades química, estrutural e térmica, que pode variar entre 250 a 500 °C, indicam que esses materiais podem ser interessantes para aplicações catalíticas (CAVKA *et al.*, 2008; KANDIAH *et al.*, 2010; MELERO *et al.*, 2002; XU *et al.*, 2016).

Nesse sentido, um estudo recente descreveu a síntese e a caracterização da MOF Cu-NU-1000 para aplicação na oxidação de metano em condições reacionais brandas. Metanol, éter dimetílico e CO<sub>2</sub> foram os produtos oxigenados obtidos, com maior seletividade para metanol que atingiu valores entre 45 e 60% (IKUNO *et al.*, 2017). Em um estudo teórico, foi demonstrado que a MOF-74 baseada em magnésio (Mg) e ferro (Fe) pode promover a redução da energia de ativação requerida para clivagem da ligação C-H na conversão do etano a etanol (SUH; KIM, 2018). Em um outro estudo, Chapman e colaboradores descreveram o uso da MOF MIL-100(Fe) na oxidação do propano, usando óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) como oxidante, com obtenção de propileno e de propanol (SIMONS *et al.*, 2019).

Em resumo, apesar de já serem conhecidas, a aplicação de MOFs na oxidação de alcanos é uma linha de pesquisa recente e a literatura, em sua grande maioria, ainda se baseia em estudos computacionais (VITILLO *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2019). Nesse sentido, os resultados descritos juntamente com a necessidade de desenvolvimento de novos métodos para otimizar a reação de oxidação de alcanos para obtenção de produtos com maior valor agregado motivaram esse trabalho. Portanto, o presente trabalho propõe a construção de catalisadores heterogêneos baseados em MOFs para serem aplicados na oxidação seletiva de alcanos, utilizando o cicloexano como molécula modelo.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

### 2.1. PRÉ-SAL, CONVERSÃO DE ALCANOS E MEIO AMBIENTE

A produção de petróleo e gás natural no Brasil tem aumentado a cada ano, principalmente, devido à descoberta do Pré-Sal. Com suas grandes jazidas localizadas em água profundas, essa região apresenta acumulações de óleo leve, com excelente qualidade e com alto valor comercial que, por sua vez, leva o país a uma posição estratégica frente à grande demanda de energia mundial. O Pré-Sal chega a produzir, segundo dados de 2018, cerca de 1,5 milhão de barris de petróleo por dia com apenas 77 poços em operação (PETROBRAS, 2021).

Os reservatórios de petróleo contêm grandes quantidades de misturas gasosas, tipicamente constituídas de alcanos e CO<sub>2</sub>. Aproximadamente 800 m<sup>3</sup> de gases associados podem vir à superfície junto com cada tonelada de petróleo extraído, sendo que algumas plataformas são equipadas para utilizar esses gases na conversão de energia química em energia elétrica. Contudo, só parte desse volume de gases é realmente aproveitado, portanto, o excedente geralmente é utilizado em processos de queima. Atualmente, cerca de 14 bilhões de metros cúbicos de gases são queimados a cada ano, o que gera impactos ambientais e econômicos (BP, 2020; SPEIGHT, 2016).

A busca por alternativas à queima desses gases é uma realidade tanto no ambiente acadêmico quanto no industrial e, no mundo atual, pesquisas com esse foco estão sendo cada vez mais impulsionadas por muitos países devido às exigências para a redução de emissões de gases que potencializam o efeito estufa, conforme descrito no Acordo de Paris de 12 de dezembro de 2015 (SECAF, 2016).

Nesse sentido, a necessidade de implementar tecnologias intensivas e solucionar problemas ambientais juntamente com a urgência para a obtenção de processamentos químicos mais completos e eficazes para os alcanos derivados do petróleo e do gás tem aumentado de forma acentuada. Portanto, é de grande importância a procura por novos métodos de envolver esses compostos nas transformações químicas e há um interesse crescente em novos sistemas catalíticos capazes de funcionalizar os alcanos de forma eficiente e seletiva em condições moderadas (SHUL'PINA *et al.*, 2020).

## 2.2. A INÉRCIA DAS LIGAÇÕES C-H DOS ALCANOS

Um dos maiores desafios da Catálise e da Química Orgânica da atualidade com relação às transformações químicas dos alcanos é a inércia desses compostos. Essa característica está relacionada principalmente com a dificuldade em quebrar as ligações C-H presentes nessas moléculas. A ativação dessas ligações exige uma quantidade de energia da ordem de 100 kcal/mol (CHAN *et al.*, 2020), nesse caso, a funcionalização da ligação C-H depende da superação das restrições cinéticas associadas à sua quebra por meio de uma combinação de reatividade e seletividade (GUNAY; THEOPOLD, 2010).

Simons e colaboradores, descreveram que a ativação catalítica de ligações sigma apolares entre carbono e hidrogênio é normalmente a etapa mais exigente em termos de energia (SIMONS *et al.*, 2018). Esse caráter apolar juntamente com a demanda energética do processo de ativação dessas ligações, dificulta a interação com outras moléculas e, com isso, o processo reacional é comprometido (OLIVOS-SUAREZ *et al.*, 2016).

A oxidação de alcanos é um dos assuntos mais desafiadores no campo da Química e para que ela seja alcançada é necessário que ocorra a clivagem da ligação C-H e, além disso, é importante que o oxidante também seja ativado de maneira combinada com a etapa de ativação da ligação sigma entre carbono e hidrogênio (BAUCHEREL *et al.*, 2004).

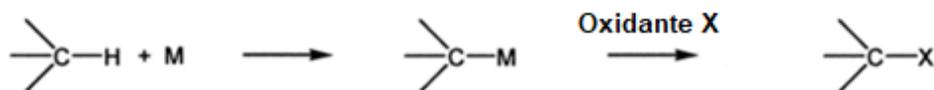
Nesse sentido, para sistemas catalíticos baseados em metais, Shul'pin relata que a ativação da ligação C-H pode ocorrer a partir de três mecanismos principais (**Figura 1**). O primeiro mecanismo é o de “ativação verdadeira” ou organometálico que envolve a quebra da ligação C-H pela interação direta com o metal do sítio catalítico e tem como resultado a formação de uma ligação sigma metal-carbono ( $\sigma_{M-C}$ ). No segundo mecanismo a ligação C-H é ativada pela interação com um dos ligantes do complexo metálico causando a retirada do hidrogênio (H) para posterior formação de um produto de oxidação.

No terceiro e último mecanismo ocorre a “ativação falsa” ou ativação de outra espécie reagente e, nesse caso, o sítio metálico não participa diretamente da ativação da ligação C-H, pois interage inicialmente com outro reagente formando espécies radicalares mais reativas. Posteriormente, estas espécies atacam a ligação C-H, como é o caso do processo Fenton, em que há a conversão de peróxido de hidrogênio

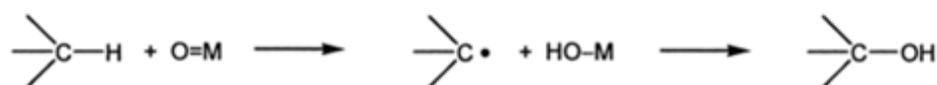
(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em radicais hidroxila que são mais reativos. Com isso, há uma interação com o alcano adicionado à reação formando compostos oxigenados (SHUL'PIN, 2005).

**Figura 1.** Mecanismo de ativação da ligação C-H dos alcanos.

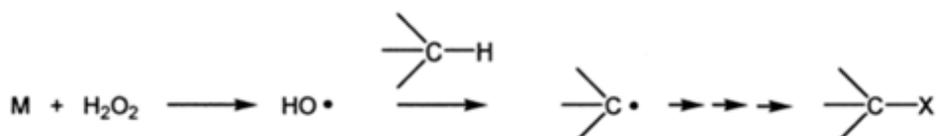
**1° mecanismo (Organometálico):**



**2° mecanismo (através do ligante):**



**3° mecanismo (ativação de outro reagente):**



**Fonte:** SHUL'PIN, 2005 (Adaptado).

Considerando esses mecanismos de ativação, pode-se dizer que as MOFs são materiais que podem atuar das três formas apresentadas, pois possuem centros metálicos complexados por ligantes orgânicos. Essas características podem ser úteis no desenvolvimento de catalisadores que funcionalizem a ligação C-H.

Um estudo computacional recente, baseado em cálculos da Teoria da Densidade Funcional (DFT), demonstra que as MOFs com sítios ativos de ferro (Fe) acessíveis podem ser um material promissor para catalisar a reação de oxidação de etano para formação de etanol na presença de N<sub>2</sub>O (óxido nitroso) como oxidante e ainda aponta que a ativação das ligações C-H é facilitada, mostrando que há uma redução dos valores da barreira de entalpia para a etapa determinante da oxidação de etano para etanol (SUH; KIM, 2018).

### 2.3. REDES METAL-ORGÂNICAS (MOFs) E CATÁLISE OXIDATIVA

As redes metal-orgânicas (MOFs), também chamadas de polímeros de coordenação, são uma nova classe de materiais porosos híbridos montados a partir de cátions ou aglomerados metálicos e de ligantes orgânicos. Recentemente, o uso

das MOFs em catálise tem recebido atenção devido à sua grande área de superfície, porosidade, cristalinidade e estabilidade (DANTAS; TANASE; ROTHENBERG, 2014; LONG; YAGHI, 2009; LONG *et al.*, 2013).

Corma e colaboradores relatam que a aplicação das MOFs em catálise podem ser dividida em três grupos (CORMA; GARCÍA; LLABRÉS I XAMENA, 2010):

1. MOFs com sítios metálicos ativos que podem ser isolados ou aglomerados (*clusters*) e conectados pelos ligantes orgânicos;
2. MOFs com grupos funcionais reativos, ou seja, com sítios ativos nos grupos funcionais dos ligantes orgânicos que devem estar livres e acessíveis para interagir com o substrato; e
3. MOFs como matrizes hospedeiras ou como cavidades para reações em escala nanométrica, ou seja, o metal e o ligante orgânico não participam efetivamente do processo de catálise, mas a estrutura da MOF fornece o espaço físico onde a reação deve acontecer ou abriga os centros catalíticos que podem ser outros metais.

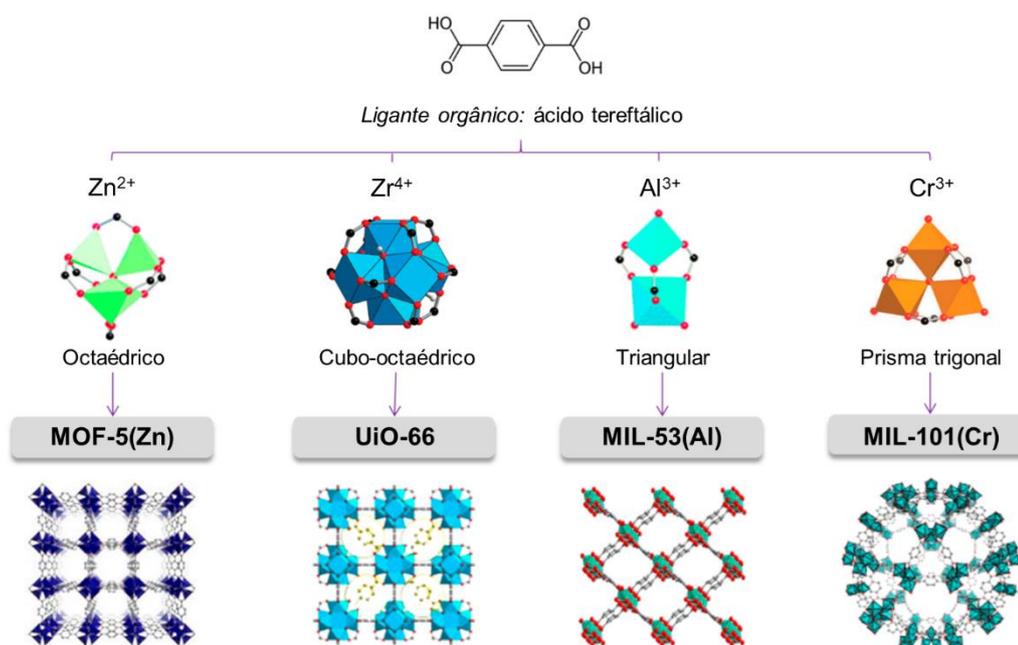
Partindo desse pressuposto, a utilização de MOFs pode ser um caminho para o desenvolvimento de métodos eficientes para conversão de alcanos visando a construção de catalisadores heterogêneos ativos nos processos de oxidação.

Deste modo, considerando a síntese das MOFs, aponta-se ainda que os ligantes orgânicos também podem desempenhar um papel importante no ajuste e na modificação da atividade catalítica. Ligantes como ácidos carboxílicos, disponíveis comercialmente, podem ser utilizados com vários metais de transição para gerar estruturas robustas, cristalinas e porosas (**Figura 2**) que podem ser estáveis frente às condições reacionais impostas em processos de catálise oxidativa (ROCÍO-BAUTISTA *et al.*, 2019).

#### 2.4. MOFs APLICADAS NA OXIDAÇÃO DE ALCANOS

É relatado na literatura que as MOFs tem sido aplicadas em alguns tipos de processos catalíticos, porém, seu uso em reações de transformação de substratos orgânicos ainda é pouco explorado, assim como sua utilização nas reações de oxidação de alcanos (DANTAS RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014; DHAKSHINAMOORTHY; ASIRI; GARCIA, 2016; GASCON *et al.*, 2014).

**Figura 2.** Diferentes tipos de MOFs: Estruturas e configurações do nodo metálico.



Fonte: ROCÍO-BAUTISTA *et al.*, 2019 (Adaptado).

Como principais componentes do petróleo e do gás natural, os alcanos podem ser utilizados como combustíveis ou em transformações que possuem alta demanda energética, sendo isso um indicativo de que ainda é necessário estabelecer outras rotas de conversão que aumentem a valorização desses compostos como, por exemplo, a partir de sua oxidação, sendo esse procedimento um desafio para a Química Moderna.

Nessa perspectiva, a versatilidade estrutural das MOFs permite que sejam feitos ajustes que influenciam na síntese de catalisadores heterogêneos que podem ser uma proposta de melhoria da efetividade dessas reações de oxidação de alcanos para obtenção de produtos com maior valor agregado.

Um estudo recente mostra que metano pode ser oxidado a metanol, éter dimetílico e gás carbônico ( $CO_2$ ) em condições brandas de reação por meio da catálise com aglomerados de óxido de cobre ( $CuO$ ) suportados na MOF NU-1000 (**Tabela 1, Entrada 1**). O termo NU indica que o material foi desenvolvido na *Northwestern University*. Esse estudo, apresentou como resultado, uma produtividade de 43,9  $\mu mol/gcat$  para o somatório dos produtos oxigenados com ativação em oxigênio molecular ( $O_2$ ) a 200 °C por 3 h, carregamento de  $CH_4$  a 150 °C por 3 h e dessorção de produto assistida por fluxo de uma mistura com 10% de vapor d'água e 90% de He

durante 2 h a 135 °C, sendo observada uma seletividade de 45% para metanol e éter (IKUNO *et al.*, 2017).

Zheng e colaboradores utilizaram o mesmo material, a MOF NU-1000 (**Tabela 1, Entrada 2**), porém com nodos trocados de cobre (Cu), ou seja, a MOF originalmente produzida à base de zircônio (Zr), passou um procedimento de pós-síntese com uma solução produzida com um sal de cobre (Cu) utilizada para promover a troca do Zr pelo Cu na rede (*ion-exchange*). O material desenvolvido foi ativo na oxidação de metano com obtenção de 4,4 µmol de metanol por grama de catalisador em uma faixa de temperatura entre 150 e 200 °C. Os resultados ainda mostraram que com 150 °C e 1 bar de metano aproximadamente um terço dos centros de cobre estão envolvidos na conversão, porém com o aumento da pressão de metano para 40 bar, foi observado que a conversão para metanol foi triplicada (ZHENG *et al.*, 2019).

Suh e Kim demonstraram que a oxidação de etano a etanol pode ser catalisada pela MOF-74 nos sítios ativos de ferro e na presença N<sub>2</sub>O (**Tabela 1, Entrada 3**). Esse material não possui uma classificação ou mesmo desenvolvimento por um instituto de pesquisa específicos, mas o número 74 é um indicativo de sua estrutura. Nesse estudo, foi observado que a inserção de diferentes ligantes orgânicos faz com que as barreiras energéticas impostas nessa conversão sejam reduzidas e a clivagem da ligação C-H pode ser facilitada (SUH; KIM, 2018). Nessa mesma linha, a conversão de propano foi realizada a partir de sua oxidação catalisada pela MOF MIL-100 (**Tabela 1, Entrada 4**). O material da série MIL (*Materials of Institut Lavoisier*, desenvolvidos no Instituto Lavoisier) utilizado nessa pesquisa, possuía Fe(II) presente nos nodos da estrutura e a reação para obtenção dos produtos de oxidação foi feita na presença de N<sub>2</sub>O e em temperaturas entre 105 e 135 °C, sendo que, nesse caso, os autores conseguiram propor um possível mecanismo de interação da espécies reagentes para formação de álcoois e cetonas (SIMONS *et al.*, 2019).

Relatou-se na literatura que a oxidação do cicloexano foi catalisada pelas MOFs MIL-101(Cr) e MIL-101(Fe) com a utilização de uma pequena quantidade de hidroperóxido de *tert*-butila como iniciador (**Tabela 1, Entradas 5 e 6**), gerando como principais produtos hidroperóxido de cicloexila, cicloexanol e cicloexanona, a 70 °C, com O<sub>2</sub> como oxidante e com um tempo de reação igual a 8 h (MAKSIMCHUK *et al.*, 2012). Essa reação também foi conduzida na presença de catalisadores de Au (ouro) suportados nas MOFs MIL-101(Cr) e MIL-53(Cr), em uma temperatura de 130 °C e com O<sub>2</sub> como oxidante (**Tabela 1, Entradas 7 e 8**), tendo como produtos principais

cicloexanol e cicloexanona com 30,5% de conversão para Au/MIL-101(Cr) e 31,3% de conversão para Au/MIL-53(Cr), sendo observado que a conversão não reduz após o quinto ciclo para ambos catalisadores (SUN *et al.*, 2012).

**Tabela 1.** Utilização de MOFs na catálise heterogênea de oxidação de alcanos.

Ent.	MOF	Substrato	Oxidante	Produtividade (Rendimento)	Seletividade (%)	Referência
1	NU-1000 (Zr)	Metano	O <sub>2</sub>	43,9 μmol/gcat (oxigenados)	45 (metanol e éter)	(IKUNO <i>et al.</i> , 2017)
2	NU-1000 (Cu/Zr)	Metano	O <sub>2</sub>	4,4 μmol/gcat (metanol)	70 (metanol)	(ZHENG <i>et al.</i> , 2019)
3	MOF-74 (Fe)	Etano	N <sub>2</sub> O	Estudo teórico por Teoria Funcional da Densidade (DFT)		(SUH; KIM, 2018)
4	MIL-100 (Fe)	Propano	N <sub>2</sub> O	Estudo teórico por Teoria Funcional da Densidade (DFT)		(SIMONS <i>et al.</i> , 2019)
5	MIL-101 (Cr)	Cicloexano	O <sub>2</sub> t-BuOOH	30% (Óleo KA)	83 (Óleo KA)	(MAKSIMCHUK <i>et al.</i> , 2012)
6	MIL-101 (Fe)	Cicloexano	O <sub>2</sub> t-BuOOH	12% (Óleo KA)	44 (Óleo KA)	(MAKSIMCHUK <i>et al.</i> , 2012)
7	MIL-101 (Au/Cr)	Cicloexano	O <sub>2</sub>	27% (Óleo KA)	88 (Óleo KA)	(SUN <i>et al.</i> , 2012)
8	MIL-53 (Au/Cr)	Cicloexano	O <sub>2</sub>	26% (Óleo KA)	82 (Óleo KA)	(SUN <i>et al.</i> , 2012)

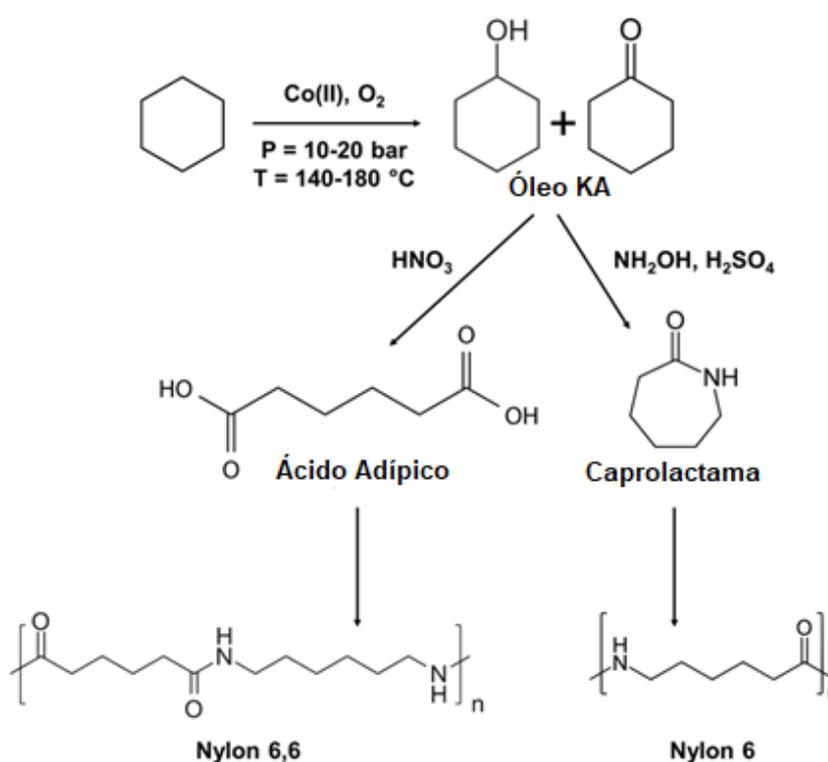
**Fonte:** Própria.

De acordo com esses dados, há avanços recentes na oxidação de alcanos na presença de catalisadores heterogêneos construídos à base de MOFs para obtenção de produtos com maior valor agregado. Isso indica que esses materiais podem passar por um processo de adequação para serem usados nesse tipo de transformação com o objetivo de estabelecer condições reacionais otimizadas considerando temperaturas e pressões mais brandas visando a obtenção de maiores rendimentos e seletividades para os produtos de interesse.

## 2.5. OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO

O cicloexano é um alcano importante para a indústria de polímeros. Sua oxidação na presença  $O_2$  é responsável pela produção mundial de aproximadamente  $2,8 \times 10^6$  toneladas de cicloexanol e cicloexanona (óleo KA) que são usados para fabricar Nylon-6 e Nylon-6,6, conforme ilustrado na **Figura 3** (CLAUS *et al.*, 2016; GAWLIG; SCHINDLER; BECKER, 2019).

**Figura 3.** Rotas de produção de Nylon-6 e Nylon-6,6 a partir de cicloexano.



**Fonte:** GAWLIG; SCHINDLER; BECKER, 2019 (Adaptado).

Considerando a eficiência de vários processos da Indústria Química, a oxidação do cicloexano na presença de  $O_2$  é um dos menos eficientes (JEVTIC; RAMACHANDRAN; DUDUKOVIC, 2009). É descrito na literatura que o cicloexano é oxidado pelo ar em uma temperatura de  $160$  °C (aproximadamente  $80$  °C acima de seu ponto de ebulição) dentro de grandes reatores pressurizados ( $8-10$  bar) com o uso de sais solúveis de  $Co(II)$  como catalisadores homogêneos.

Nessas condições, os produtos de oxidação desejados, cicloexanol e cicloexanona, são mais suscetíveis à oxidação do que o próprio cicloexano, fazendo com que a reação seja realizada com conversão de apenas 4%. Isso significa que 30 toneladas de cicloexano devem ser recicladas para cada tonelada de óleo KA que é produzido.

Apesar da baixa taxa de conversão, cicloexanol e cicloexanona correspondem a 80% dos produtos, ou seja, o processo possui alta seletividade para os produtos de interesse. Os outros 20% podem ser compostos de ácidos carboxílicos, outros produtos oxigenados ou mesmo polímeros que podem ser formados por outras rotas reacionais (BELLUSSI; PEREGO, 2000; SHI *et al.*, 2011).

Um estudo recente indicou o uso de vanádio (V) incorporado à berlinita (AIPO<sub>4</sub>), um aluminofosfato não poroso, como catalisador heterogêneo (VAIPO<sub>4</sub>) na oxidação seletiva de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona (óleo KA). Os produtos de interesse foram obtidos com conversão máxima de 6,8% e seletividade de 97,2%, sendo isso interessante considerando a pressão de trabalho, 1 bar, e a temperatura, 80 °C, que foram empregadas no sistema reacional (HONG; SUN; FANG, 2018).

Seguindo a mesma linha, foi descrito o uso de cobalto suportado em zeólita (Co/ZSM-5) como catalisador heterogêneo em um sistema reacional semelhante, com aplicação de pressão de 15 bar e temperatura de 150 °C. O resultado foi superior quando comparado ao uso do VAIPO<sub>4</sub> considerando a conversão de cicloexano e a seletividade para óleo KA que foram de 9,7% e 92,2%, respectivamente, com a seletividade para o cicloexanol de 52,6%, porém foi inferior quando se considera os parâmetros reacionais utilizados, ou seja, tem-se aqui maior pressão e maior temperatura (HONG *et al.*, 2019).

No que diz respeito ao uso de redes metal-orgânicas nesse processo, o estudo de Sun e colaboradores descreve o uso de MOFs da série MIL (*Materials of Institut Lavoisier*) para construção de catalisadores heterogêneos com Au (ouro) suportado, sendo observadas conversões de cicloexano entre 8 e 25% com seletividade para óleo KA entre 67 e 85% (SUN *et al.*, 2012).

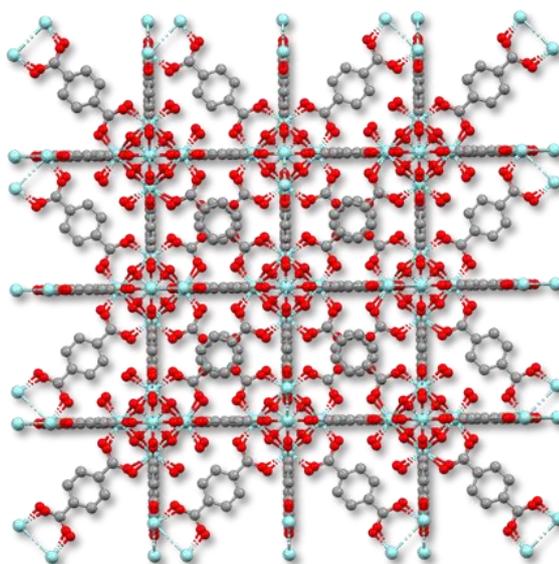
Nesse sentido, Long e colaboradores utilizaram a MOF MIL-101(Cr) para suportar nanopartículas de Au (ouro) e de Pd (paládio). Foram observadas conversões acima dos 40% com 80% de seletividade para óleo KA em condições reacionais brandas sem utilização de solvente (LONG *et al.*, 2013).

## 2.6. MOF UiO-66(Zr): ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS

Dentre as muitas estruturas de MOFs conhecidas e principalmente aquelas que possuem zircônio (Zr) como metal precursor, a MOF UiO-66(Zr) pode ser considerada uma das que tem chamado bastante atenção devido as suas propriedades (AHMADIJOKANI *et al.*, 2022; DHAKSHINAMOORTHY *et al.*, 2019).

A **Figura 4** mostra a estrutura dessa rede metal-orgânica e a disposição dos átomos que a compõem. As bolas em azul representam o zircônio (Zr) que se organiza em aglomerados com 6 átomos. Esses, por sua vez, são conectados à rede pela ligação com átomos de oxigênio (O) presentes nos carboxilatos do ligante (bolas em vermelho). Por fim, as bolas na cor cinza representam os átomos de carbono (C) dos carboxilatos e também nos anéis aromáticos que compõem os ligantes.

**Figura 4.** Estrutura da MOF UiO-66(Zr).



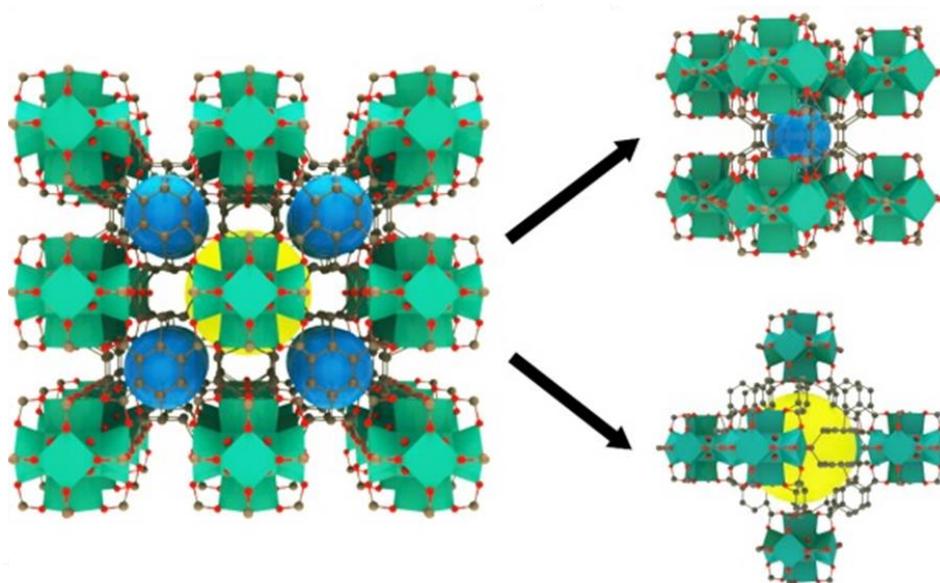
**Fonte:** LEE *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2021.

Além de apresentar estabilidade estrutural, térmica e química, esse material cristalino pode apresentar áreas superficiais específicas que podem alcançar valores acima dos 1500 m<sup>2</sup>/g e alta taxa de porosidade, sendo que esses parâmetros são ajustáveis dependendo das condições de síntese e dos moduladores que podem ser aplicados nesse processo (BUTOVA *et al.*, 2020; FENG *et al.*, 2019; MARREIROS *et al.*, 2019). Os moduladores da síntese da UiO-66(Zr) em geral são ácidos que possuem algumas funções como controlar o tamanho dos cristais e a formação da

rede cristalina e dos defeitos na estrutura, além de funcionar como um modelo de formação e de compensar o efeito básico do solvente utilizado. Dependendo da força desses ácidos e do seu tamanho molecular pode se obter estruturas com mais ou menos defeitos o que impacta diretamente nas propriedades do material (CHEN, Faith E. *et al.*, 2022).

Na **Figura 5**, pode-se ver o formato dos aglomerados de zircônio (representados pela seis pirâmides em verde conectadas) presentes na MOF além de sua disposição para composição das cavidades porosas que podem ser tetraédricas (esferas azuis) ou octaédricas (esferas amarelas). Os átomos de O são representados pelas bolas vermelhas e as bolas cinzas representam os átomos de C (componentes dos ligantes da rede).

**Figura 5.** Configuração da MOF UiO-66(Zr) e diferentes tipos de cavidades porosas.



**Fonte:** AHMADIJOKANI *et al.*, 2022.

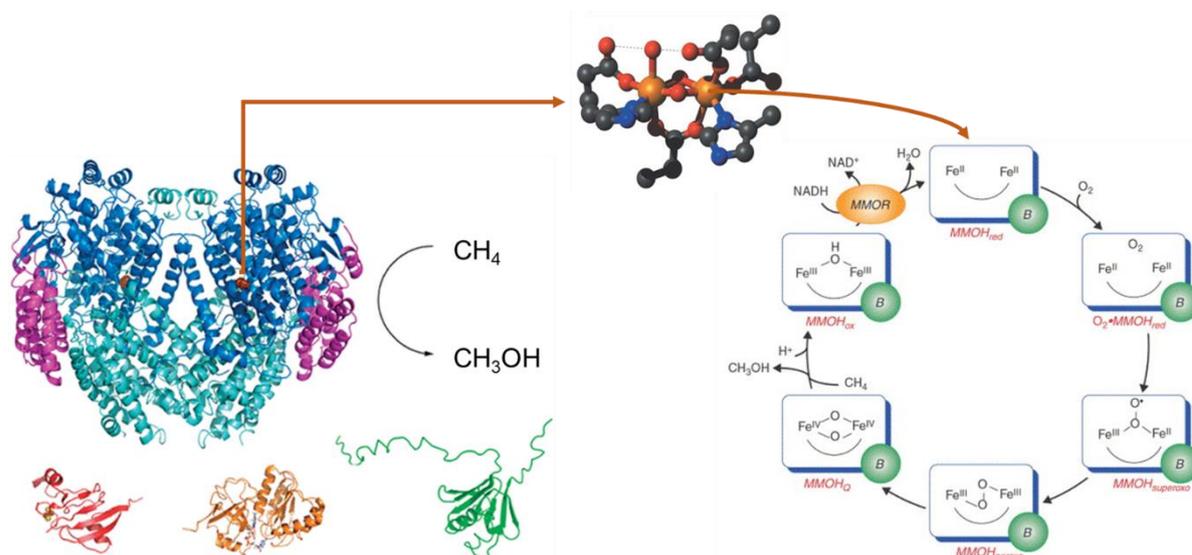
De acordo com Gouda e colaboradores, a MOF UiO-66(Zr) é uma das estruturas mais pesquisadas e populares em se tratando de redes metal-orgânicas. Esse sólido cristalino apresenta boa estabilidade e grande volume de poros, além disso, tem-se explorado sua estrutura e procedimentos de síntese considerando sua aplicação em sistemas de armazenamento de gases, em sistemas de adsorção e no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos (GOUDA *et al.*, 2022).

## 2.7. FERRO (Fe) COMO CATALISADOR EM SISTEMAS OXIDATIVOS

De acordo com Grau e Britovsek, o ferro é um dos metais mais abundantes da geosfera. Os íons formados a partir desse metal são escolhas interessantes para reações catalíticas de substâncias orgânicas, já que na natureza, eles são considerados como excelentes catalisadores, pois, estão presentes nas metaloenzimas que aceleram processos bioquímicos (GRAU; BRITOVSEK, 2015).

Um exemplo clássico da presença de espécies de ferro em processos catalíticos oxidativos são as enzimas metanomonoxigenases (MMOs). As MMOs contém dois átomos de Fe em seus sítios ativos e são capazes de incorporar um átomo de oxigênio durante a reação, proveniente do oxigênio molecular ( $O_2$ ), resultando na formação de metanol de maneira natural e homogênea (CHEN, Jie *et al.*, 2020). A **Figura 6** mostra a estrutura das MMOs e seus sítios, bem como, um esquema com a proposição do mecanismo que ocorre durante o ciclo catalítico dessas enzimas.

**Figura 6.** Estrutura das enzimas metanomonoxigenases (MMOs) e mecanismo proposto para o ciclo catalítico.



**Fonte:** KOPP; LIPPARD, 2002; TINBERG; LIPPARD, 2011 (Adaptado).

De acordo com Bauer, as reações oxidativas catalisadas por ferro vem sendo cada vez mais investigadas nas atividades de pesquisa. Isso acontece devido às vantagens que ele apresenta em relação a outros metais de transição, como o baixo

custo e toxicidade reduzida. Adicionalmente, o foco na sua utilização está relacionado com o desenvolvimento de catalisadores que visam mimetizar sistemas enzimáticos amplamente estudados para posterior aplicação em diversos tipos de reação incluindo a oxidação de alcanos (BAUER, 2017; OLIVO *et al.*, 2017).

Considerando isso, foi estudado por Forde e colaboradores o desenvolvimento de um catalisador via impregnação de Fe em ZMS-5 para ser aplicado na oxidação de metano e etano usando peróxido de hidrogênio como oxidante. Foi observado, nesse caso, a produção dos álcoois e dos ácidos carboxílicos correspondentes a cada substrato, em quantidades interessantes, em apenas 30 min de reação com o uso de água como solvente em uma temperatura de 50 °C (FORDE *et al.*, 2014).

Silva e Botelho relataram a preparação de catalisadores heterogêneos a partir da ancoragem de espécies de Fe em sólidos porosos. Esses materiais foram testados na oxidação de cicloexano e n-hexano com uso de peróxido de hidrogênio sob temperatura ambiente. Foram obtidos como produtos da reação os álcoois e cetonas correspondentes para cada substrato e foi demonstrada a manutenção da atividade catalítica por pelos menos duas reciclagens na oxidação do cicloexano (SILVA; BOTELHO, 2014).

Um trabalho recente traz uma alternativa ao uso de centros de Fe em zeólitas com a aplicação desse metal para construção de redes metal-orgânicas (MOFs). Nesse estudo, é relatado que a MOF com estrutura MIL-100(Fe) possui centros catalíticos que também participam da coordenação para construção da rede. Foi desenvolvido um catalisador heterogêneo com sítios trimetálicos que participam da oxidação de metano a metanol na presença de N<sub>2</sub>O em baixas temperaturas (HALL; BOLLINI, 2020).

A partir dessa contextualização é possível ter a compreensão de que as características do Fe aplicado nesses sistemas catalíticos aliadas às propriedades da MOF UiO-66(Zr) podem auxiliar no desenvolvimento de um catalisador que possa ser aplicado na oxidação de alcanos principalmente considerando o uso de oxidantes verdes como é o caso do peróxido de hidrogênio (SHUL'PIN, 2005).

## 2.8. LIGANTES CO-CATALISADORES EM CATÁLISE OXIDATIVA

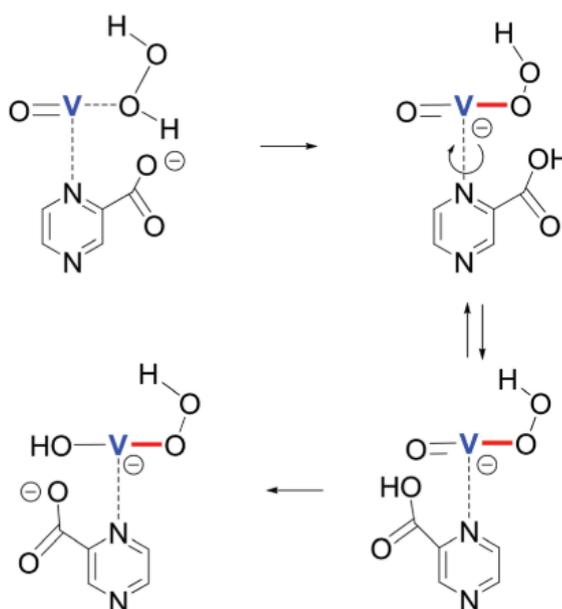
De acordo com Shul'pin, a adição de algumas substâncias em reações catalisadas por metais pode provocar alterações no processo no que diz respeito ao

aumento ou diminuição da velocidade da reação e até mesmo na seletividade. É relatado que o uso de piridina poderia induzir a transformação de hidroperóxidos, formados como intermediários em reações de oxidação de alcanos com peróxido de hidrogênio, nas cetonas correspondentes. (SHUL'PIN, 2016).

Nesse sentido, o uso de ligantes nitrogenados que cooperem na atividade catalítica a partir de sua interação com os metais dos sítios ativos do catalisador pode ser vantajoso para aumento do rendimento e da seletividade dessas reações de oxidação de alcanos que, no geral, são pouco seletivas devido à sobre-oxidação dos produtos.

Outras evidências dessa cooperação também foram relatadas em diversos trabalhos de Shul'pin e de outros autores com sua colaboração. Nesses trabalhos eles relataram o uso do ácido 2-pirazinóico (PCA) como cooperador dos metais componentes dos sítios catalíticos em diversos tipos de reações com objetivo de promover o aumento da velocidade da reação, do rendimento e da seletividade para os produtos de interesse (GUSEVSKAYA *et al.*, 2012; ROMAkh *et al.*, 2007; SHUL'PINA *et al.*, 2015; SUTRADHAR *et al.*, 2013). A **Figura 7** mostra o possível mecanismo desse co-catalisador com os sítios metálicos no processo catalítico utilizando como exemplo o metal vanádio (V) como catalisador.

**Figura 7.** Possível mecanismo de cooperação do PCA com sítios metálicos em processos catalíticos.



Fonte: SUTRADHAR *et al.*, 2013.

### 3. OBJETIVOS

---

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores heterogêneos baseados em redes metal-orgânicas (MOFs), de modo que, com um oxidante apropriado e sob condições reacionais ajustadas, possam ser aplicados na oxidação seletiva de alcanos à produtos com maior valor agregado utilizando a oxidação do cicloexano como reação modelo.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Utilizar catalisadores baseados em MOFs para promover a ativação e funcionalização da ligação C-H presente nos alcanos para obtenção de produtos com maior valor agregado;
- b) Heterogeneizar espécies de ferro (Fe) através de modificações pós-sintéticas feitas nas MOFs com sais precursores desse metal, visando a otimização do processo de oxidação seletiva nos poros da MOF após adsorção das moléculas do cicloexano e do oxidante;
- c) Desenvolver um sistema catalítico eficiente para oxidação de alcanos com maior seletividade para os produtos de oxidação de interesse;
- d) Construir um catalisador heterogêneo estável térmica, química e estruturalmente que resista às condições oxidantes estabelecidas pelo uso de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);
- e) Avaliar a estabilidade térmica e química dos catalisadores preparados, buscando identificar as estruturas mais resistentes às condições reacionais estudadas.

## 4. METODOLOGIA

---

### 4.1. REAGENTES

Para a realização do processo de preparação do suporte e do catalisador, bem como dos experimentos que envolveram os testes de catálise dos materiais, não foi feito nenhum tipo de tratamento prévio dos reagentes utilizados. A seguir é apresentada a relação dos reagentes usados nessa pesquisa juntamente com a pureza informada pelo fabricante:

Cicloexano ( $C_6H_{12}$ , 99%, Sigma Aldrich); cicloexanol ( $C_6H_{12}O$ , 98%, Acros Organics); cicloexanona ( $C_6H_{10}O$ , 99%, Sigma Aldrich); nitrometano ( $CH_3NO_2$  (Me  $NO_2$ ), 95%, Sigma Aldrich); peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 50 e 70% em água, Peróxidos do Brasil-Solvay); hidroperóxido de t-butila ( $C_4H_{10}O_2$  (t-BuOOH), 70% em água, Fluka); acetonitrila ( $C_2H_3N$  (MeCN), grau HPLC, Supelco-Merck); trifetilfosfina ( $C_{18}H_{15}P$  (PPh<sub>3</sub>), 95%, Sigma Aldrich); N,N-dimetilformamida ( $C_3H_7NO$ , 99%, Labsynth); acetona ( $C_3H_6O$ , 99,5%, Labsynth); ácido tereftálico ( $C_8H_6O_4$  ( $H_2BDC$ ), 98%, Sigma Aldrich); cloreto de zircônio ( $ZrCl_4$ , 99,5%, Sigma Aldrich); cloreto férrico ( $FeCl_3$ , 97%, Sigma Aldrich); tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3$ , P.A., Labsynth); molibdato de amônio ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ , 81-83%, Sigma Aldrich); iodeto de potássio (KI, P.A., Labsynth); ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , P.A. 95-98%, Labsynth); amido de milho comercial (uso culinário); piridina ( $C_5H_5N$ , 99%, Alfa Aeser); 4,4'-bipiridina ( $C_{10}H_8N_2$ , 98%, Sigma Aldrich); pirazina ( $C_4H_4N_2$ , 99%, Sigma Aldrich); 2-metilpirazina ( $C_5H_6N_2$ , 99%, Sigma Aldrich); 1-metilpirazol ( $C_4H_6N_2$ , 99%, Sigma Aldrich); 3-metilpirazol ( $C_4H_6N_2$ , 97%, Sigma Aldrich); n-heptano ( $C_7H_{16}$ , 99%, Sigma Aldrich); 1-heptanol ( $C_7H_{16}O$ , 98%, Acros Organics); 2-heptanol ( $C_7H_{16}O$ , 99%, Acros Organics); 3-heptanol ( $C_7H_{16}O$ , 99%, Sigma Aldrich); 1-heptanal ( $C_7H_{14}O$ , 95%, Sigma Aldrich); 3-heptanona ( $C_7H_{14}O$ , 98%, Acros Organics); 4-heptanona ( $C_7H_{14}O$ , 99%, Merck); ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , 98%, Labsynth); carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ , P.A., Labsynth); hidróxido de sódio (NaOH, P.A., Labsynth).

### 4.2. SÍNTESE DO SUPORTE – MOF UiO-66(Zr)

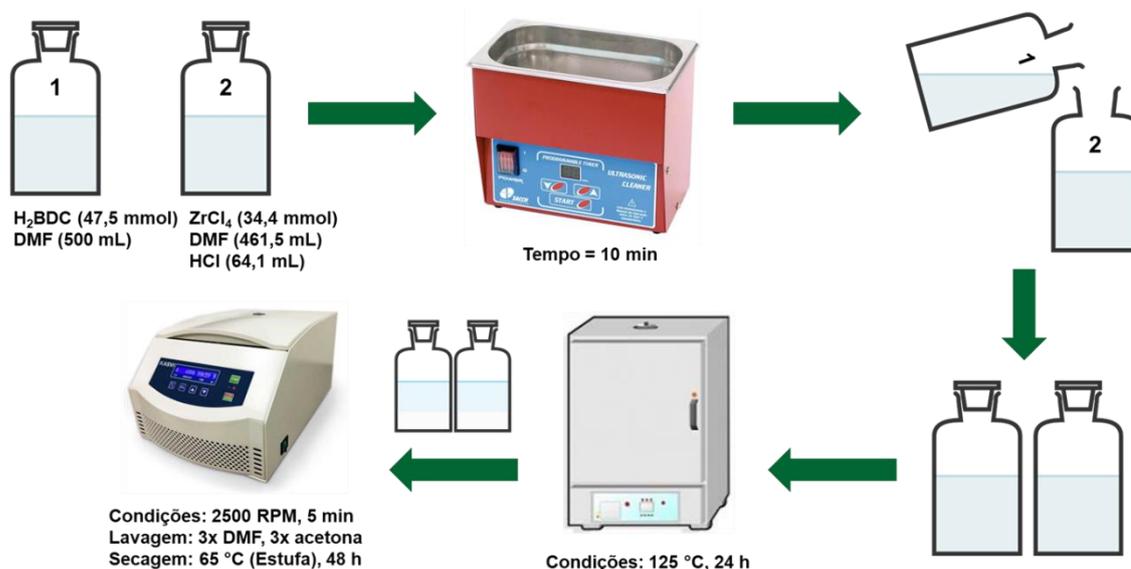
A síntese da MOF UiO-66(Zr) foi adaptada considerando o método solvotérmico descrito por Katz e colaboradores (KATZ *et al.*, 2013). Para isso, dois

frascos Schott com capacidade de 1 L foram utilizados para preparar duas soluções, uma contendo o precursor metálico e outra contendo o ligante.

Em um dos frascos 64,1 mL de ácido clorídrico (HCl) e 34,4 mmol (8,05 g) de cloreto de zircônio ( $ZrCl_4$ ) foram diluídos e dissolvidos, respectivamente, em 461,5 mL de N,N-dimetilformamida (DMF). No outro frasco, foram dissolvidos 47,5 mmol (8,05 g) de ácido tereftálico ( $H_2BDC$ ) em 500 mL de DMF. Ambas os frascos passaram por um processo de solubilização via ultrassom por um tempo de 10 min.

Ao fim desse processo, as soluções do precursor metálico e do ligante foram misturadas. A solução final foi mantida em estufa a 125 °C por 24 h com a finalidade de obter um sólido branco por precipitação. O sólido obtido foi separado por centrifugação. Por fim, o sólido foi lavado três vezes com DMF e três vezes com acetona e após esse processo o sólido foi seco em estufa a 65 °C por 48 h. A **Figura 8** traz o fluxograma desse procedimento.

**Figura 8.** Fluxograma de síntese da MOF UiO-66(Zr).



Fonte: Própria.

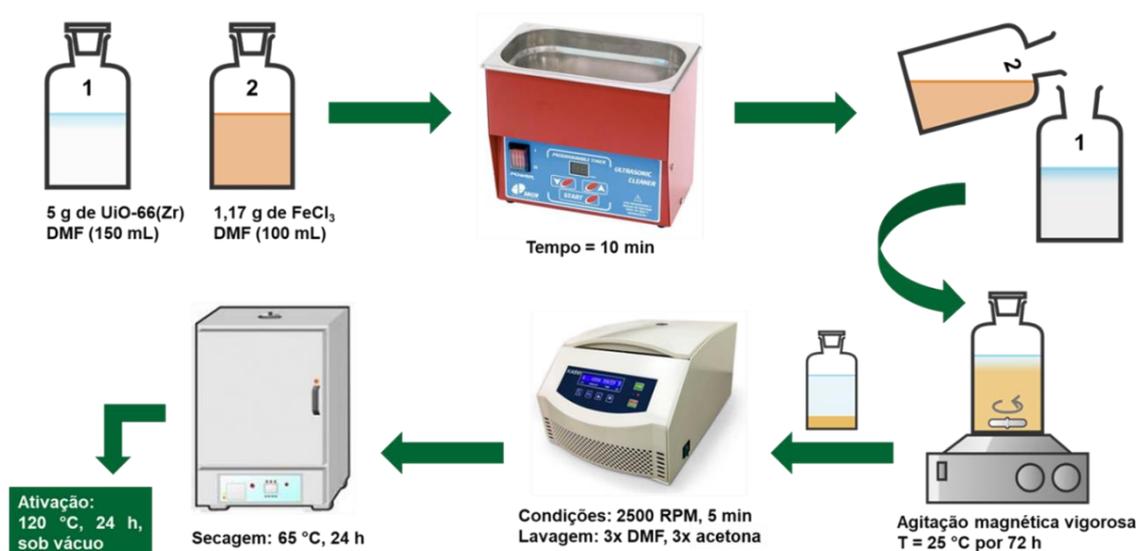
#### 4.2. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR – Fe(III)-UiO-66(Zr)

O catalisador foi preparado utilizando o método de impregnação úmida conforme descrito na literatura (AL-FATESH *et al.*, 2020; ALI; MOHD ZABIDI; SUBBARAO, 2011; VAN HENGSTUM *et al.*, 1983) com utilização de uma razão molar Fe:Zr igual a 1:4, considerando a quantidade esperada de Zr presente no suporte.

Nesse sentido, foi preparada uma solução contendo 1,17 g de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) diluídos em 100 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) que foi sonicada por 10 min. Essa solução foi adicionada em um frasco Schott com capacidade de 500 mL contendo uma suspensão do suporte previamente preparada com 5 g MOF UiO-66(Zr) e 150 mL de DMF que também foi sonicada por 10 min.

A mistura final foi mantida por 72 h sob agitação vigorosa a 25 °C. Os procedimentos de separação e lavagem mencionados acima foram repetidos. Após isso, a secagem do catalisador foi feita em estufa a 65 °C por 24h seguida de um processo de ativação a 120 °C por 24 h com aplicação de pressão negativa estabelecida com o auxílio de uma bomba de vácuo. Esse processo foi feito para remoção de moléculas de solvente que interagiram mais fortemente com o sólido. A **Figura 9** traz o fluxograma desse procedimento.

**Figura 9.** Fluxograma de preparação de Fe(III)-UiO-66(Zr).



Fonte: Própria.

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E DO CATALISADOR

O suporte e o catalisador passaram por análises que avaliaram as suas propriedades físicas, químicas, estruturais e texturais. No caso do catalisador, essas análises também foram feitas após a verificação de sua atividade na reação de oxidação do cicloexano a fim de avaliar a estabilidade química e estrutural.

### 4.3.1. Análise de área superficial específica e porosidade (ASAP)

As propriedades texturais dos materiais foram avaliadas através da obtenção da área superficial específica, do volume total de poros, do volume de microporos, do diâmetro de poro e da distribuição de poros.

As amostras foram previamente ativadas em uma temperatura de 150 °C sob alto vácuo por 24 h utilizando o instrumento AUTOSORB 1MP da fabricante QUANTACHROME INSTRUMENTS. No mesmo instrumento, as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) foram obtidas utilizando 37 pontos de adsorção e 24 pontos de dessorção a 77 K (-196 °C) utilizando uma massa de amostra entre 25-40 mg.

Para obtenção da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) dos materiais foi utilizado o método BET, também chamado de Teoria de Adsorção Multimolecular. Esse método foi desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller e publicado em 1938 e é considerado um extensão da Teoria de Langmuir (1916) e baseia-se no princípio de que o processo de adsorção ocorre na superfície dos sólidos que é recoberta por múltiplas camadas moleculares superpostas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Nesse caso, para o cálculo da área superficial específica com base nesse método, é necessário a construção de uma curva com aplicação da equação BET (**Equação 1**) em múltiplos pontos (*multi-point BET*) da isoterma com os valores de pressão relativa ( $P/P_0$ ) que estão dentro do intervalo que vai de 0,005 a 0,05 (região que compreende os microporos) para obtenção do valor do volume de gás (N<sub>2</sub>) requerido para completar uma camada de adsorção ( $v_m$ ).

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$p$  é a pressão medida no estado de equilíbrio;

$p_0$  é a pressão inicial do sistema;

$v$  é o volume total de gás adsorvido;

$v_m$  é o volume de gás adsorvido para formação de uma monocamada;

$c$  é a constante BET (relacionada com a energia de adsorção da 1ª camada).

Considerando o valor  $v_m$  juntamente com a área média da seção transversal de uma molécula de  $N_2$  ( $\sigma$ ) e o volume ocupado por 1 mol desse gás ( $M_V$ ), pode-se obter a  $S_{BET}$  de acordo com a **Equação 2**.

$$S_{BET} = \frac{v_m \cdot N_A \cdot \sigma}{M_V} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$S_{BET}$  é a área superficial específica do material;

$v_m$  é o volume de gás adsorvido para formação de uma monocamada;

$N_A$  é o número de Avogadro;

$\sigma$  é a área da seção transversal de uma molécula de  $N_2$ ;

$M_V$  é o volume molar de  $N_2$  (volume que 1 mol de  $N_2$  ocupa).

Já para obter a distribuição dos poros nos materiais foi utilizado o método da Teoria Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) que é baseado em cálculos da Mecânica Quântica, sendo que, esse método é mais adequado para materiais que apresentam microporosidade (ALLANAS *et al.*, 2021).

O cálculo do volume de microporos nos materiais foi feito utilizando o método Dubinin-Radushkevich (*DR-Method*) que é fundamentado na Teoria do Potencial de Polany (RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). De acordo com esse método, é possível obter uma relação linear entre  $\log(W)$  e  $\log^2(P_0/P)$  com intercepto igual ao  $\log(W_0)$ , sendo  $W_0$  o volume total de microporos no material (**Equação 3**).

$$\log W = \log W_0 - D \cdot \log^2 \frac{P_0}{P} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$W$  é o volume que foi preenchido de acordo com a variação de  $P/P_0$ ;

$W_0$  é o volume total de microporos presente no material;

$D$  é um parâmetro que depende de uma energia característica que está associada ao material adsorvente.

#### **4.3.2. Difração de raios-X de pó (DRX)**

A análise de difração de raios-X foi utilizada para avaliar a eficiência de síntese do suporte pela sua identidade cristalográfica, bem como, para avaliar a estabilidade estrutural antes e depois do processo de impregnação de ferro (Fe), dos ciclos reacionais e do processo de regeneração.

Foi utilizado um instrumento STADI-P da fabricante STOE operando em modo de transmissão e equipado com fonte de radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha = 1,5606 \text{ \AA}$ ). As medidas foram feitas utilizando um passo de  $0,015^\circ$  e tempo de integração de 20 s a cada  $1,05^\circ$  com  $2\theta$  variando de 5 a  $90^\circ$ .

#### **4.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de FTIR foram utilizadas para verificar a estabilidade química dos materiais a partir da observação das bandas características do suporte e do catalisador antes e após processos de impregnação, ciclos reacionais e regeneração.

Foi utilizado um instrumento SPECTRUM TWO da fabricante PERKINELMER em modo de reflectância total atenuada com cristal de diamante (ATR). As medidas foram feitas entre  $4000$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  sendo feitas 128 varreduras para cada espectro. Para o procedimento analítico, as amostras foram previamente secas em estufa a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  e suportadas no cristal de diamante para obtenção dos espectros sem a necessidade de diluição em brometo de potássio (KBr) e pastilhamento.

#### **4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de avaliar a morfologia dos materiais antes e após processos de impregnação, ciclos reacionais e regeneração. As análises foram feitas em parceria com o Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO) localizado no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e integrado ao Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologias (SisNANO) do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI).

As amostras foram previamente preparadas por espalhamento em fita de carbono fixadas em *stubs* de alumínio e analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com feixe de íons focalizado (SEM-FIB) da fabricante HELIOS com distância de trabalho de 4 mm, além disso, a voltagem utilizada na obtenção das micrografias foi de 15 kV com ampliações de 4.000x e 200.000x e sistema de detecção para elétrons secundários.

#### **4.3.5. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)**

Os espectros de raios-X por dispersão de energia foram obtidos com a finalidade de observar o teor semiquantitativo dos elementos constituintes dos materiais com foco em carbono (C), oxigênio (O), cloro (Cl), zircônio (Zr) e ferro (Fe). As medidas dos espectros também foram avaliadas antes e após processos de impregnação, ciclos reacionais e regeneração.

Assim como as micrografias, os espectros de EDS foram obtidos em parceria com o CENANO localizado no INT e integrado ao SisNANO do MCTI. As amostras foram previamente preparadas por meio da colagem em fita carbono fixadas em *stubs* de alumínio sem qualquer tipo de recobrimento e foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com feixe de elétrons com fonte baseada em *Field Emission Gun* do tipo QUANTA FEG 450 da fabricante FEI com uma voltagem de aceleração de 20 kV.

#### **4.3.6. Termogravimetria (TGA)**

Foram feitas análises termogravimétricas dos materiais antes e após processos de impregnação, ciclos reacionais e regeneração em parceria com o Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP) da Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

As análises foram realizadas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais e para isso foi utilizado um instrumento TGA DISCOVERY 55 da fabricante TA INSTRUMENTS com temperatura variando entre 25 e 800 °C em uma taxa de 10 °C/min sob atmosferas inerte e oxidante em uma vazão de gás igual a 100 mL/min.

#### 4.4. AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE CATALÍTICA

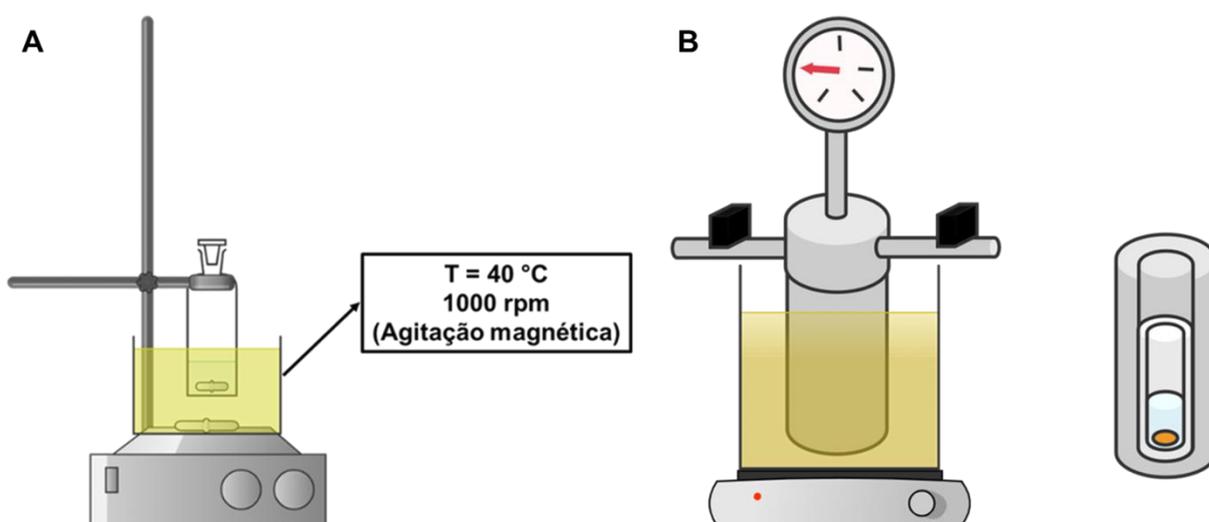
A atividade do catalisador foi avaliada na reação de oxidação do cicloexano em diferentes condições reacionais com a observação dos efeitos da temperatura, da razão molar substrato:oxidante e da quantidade do catalisador. Além disso, a atividade catalítica foi avaliada na oxidação do metano ( $\text{CH}_4$ ) considerando as condições estabelecidas a partir dos testes feitos na reação de oxidação do cicloexano.

##### 4.4.1. Testes de catálise, cinética e lixiviação

Os testes catalíticos, cinética e lixiviação foram conduzidos em um reator de vidro cilíndrico selado com tampa equipada com um septo de silicone. O sistema foi aquecido em banho de óleo e o meio reacional foi agitado magneticamente com uma velocidade de 1000 rpm (rotações por minuto).

Nesse procedimento, foram utilizadas chapas de aquecimento e de agitação da fabricante HEIDOLPH. Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), em uma concentração 50% m/m, foi utilizado como agente oxidante e acetonitrila (MeCN) foi utilizado como solvente. A **Figura 10.A**, mostra de maneira esquemática, o sistema reacional montado para conduzir os testes de catálise e cinética do cicloexano.

**Figura 10.** Sistemas utilizados na oxidação do cicloexano (A) e do metano (B).



Fonte: Própria.

A duração das reações foi de 2 h (120 min) com coleta de alíquotas em tempos estabelecidos previamente. Os testes de lixiviação foram feitos com a retirada do catalisador do meio reacional em tempos pré-definidos seguindo o método descrito por Sheldon utilizando a técnica de filtração a quente (MANDELLI *et al.*, 2001).

Testes catalíticos com duração de 1 h (60 min) foram realizados em três diferentes temperaturas (40, 50 e 60 °C), bem como, em três diferentes razões substrato:oxidante (1:1, 1:2 e 1:3) e com três diferentes massas de catalisador (30, 50 e 70 mg), valendo salientar que quando um desses parâmetros foi variado para avaliar a influência dele na atividade do catalisador, os outros dois parâmetros foram fixados no ponto médio, com exceção da temperatura que foi fixada em 40 °C.

Os testes catalíticos na reação de oxidação do metano foram feitos em condições semelhantes aos testes realizados para oxidação de cicloexano. A reação foi feita em batelada em um sistema fechado (**Figura 10.B**) utilizando o mesmo modelo de chapa de aquecimento e agitação para os banhos de óleo e foram aplicadas duas diferentes pressões de gás metano (CH<sub>4</sub>) no sistema.

Uma carga de aproximadamente 5 bar considerando a razão molar entre metano e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) igual a 1:1 e outra carga de aproximadamente 35 bar para verificar a influência desse parâmetro no sistema. A **Tabela 2** traz o resumo dos parâmetros reacionais aplicados nas oxidações do cicloexano e do metano.

**Tabela 2.** Parâmetros reacionais para oxidação do cicloexano e do metano.

Parâmetro analisado	Cicloexano	Metano
Tempo (min)	60, 120	120
Temperatura (°C)	40, 50, 60	40
Razão substrato:oxidante	1:1, 1:2, 1:3	-----
Pressão (bar)	Atmosférica	5 e 35
Massa de catalisador (mg)	30, 50, 70	50
Agitação (RPM)	1000	1000

Fonte: Própria.

#### 4.4.2. Identificação e quantificação do substrato e dos produtos oxigenados

Para identificação e quantificação do cicloexano e dos produtos oxigenados foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chamas (CG-FID) da fabricante SHIMADZU do tipo GC-2010. Ao equipamento foi acoplada uma coluna cromatográfica da fabricante SGE do tipo BP-20 com dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ .

As alíquotas foram coletadas do meio reacional com auxílio de uma micropipeta (capacidade de 100  $\mu\text{L}$ ) em tempos definidos previamente, em um volume de 50  $\mu\text{L}$ , e posteriormente foram diluídas em 550  $\mu\text{L}$  de acetonitrila (MeCN) e tratadas com trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), sendo que, esse reagente foi utilizado como agente redutor para promover a redução do hidroperóxido de cicloexila em seu álcool correspondente (**Equação 4**), nesse caso, cicloexanol, como também, para interromper a reação pela transformação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual em água (SHUL'PIN, 2009).



Após esse procedimento, 100  $\mu\text{L}$  de uma solução de nitrometano ( $\text{MeNO}_2$ ), em uma concentração 0,5 mol/L, foram adicionados a cada amostra. Esse reagente funcionou como padrão interno e auxiliou na quantificação dos produtos de oxidação formados, bem como, na construção das curvas de calibração que foram construídas tanto para substrato quanto para produtos.

A identificação e quantificação dos produtos de oxidação da reação com metano foram feitas utilizando um cromatógrafo a gás (modelo GC-2010) acoplado a um espectrômetro de massas (modelo GCMS-QP2010 Plus) da fabricante SHIMADZU e, nesse caso, foi utilizada uma coluna cromatográfica da marca VARIAN do tipo CP-WAX 52 CB com dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ .

De modo semelhante, a coleta das alíquotas do meio reacional foi feita com auxílio de micropipeta, após depressurização e abertura da autoclave ao final da reação que durou 2 h (120 min) seguindo os mesmos procedimentos de tratamento descritos anteriormente.

#### 4.4.3. Métodos analíticos empregados no GC-FID e GC-MS

Foram estabelecidos dois métodos considerando o tempo de retenção dos produtos e adaptados de acordo com separação dos picos nos cromatogramas (**Apêndice 8.1**). Para o método analítico empregado no GC-FID, utilizado para identificação e quantificação do cicloexano e de seus produtos de oxidação, foram feitas injeções automáticas de 1  $\mu$ L da amostra preparada.

O sistema de injeção do equipamento foi aquecido e manteve-se a temperatura em 250 °C, além disso, a injeção da amostra foi feita em modo *split* numa razão igual a 10 em uma pressão de 100 kPa com um fluxo total igual a 16,80 mL/min. O fluxo de gás na coluna foi de 1,25 ml/min e para o gás de purga (N<sub>2</sub>) foi de 3,00 mL/min com uma velocidade linear 31,80 cm/s.

A análise dos produtos de oxidação do cicloexano foi realizada considerando uma rampa de aquecimento em que o tempo de equilíbrio foi de 0,10 min e tempo total de corrida foi igual a 10 min. Inicialmente, a temperatura da coluna foi mantida a 70 °C por 2,70 min. A coluna foi aquecida até 150 °C em uma taxa de 80 °C/min com manutenção dessa temperatura por 0,80 min. Após isso, a coluna foi novamente aquecida até 180 °C em uma taxa 60 °C/min com manutenção dessa temperatura por 3,50 min. Por fim, a coluna foi aquecida até 230 °C em uma taxa de 100 °C/min e essa temperatura foi mantida por 1 min, sendo esse aquecimento final importante para a limpeza da coluna e preparação da análise posterior.

Para análise dos produtos de oxidação do n-heptano a temperatura do injetor foi de 300 °C e foi estabelecida uma rampa de aquecimento com tempo de equilíbrio igual a 0,10 min com tempo total de corrida igual a 10 min. Manteve-se a temperatura de 70 °C por 2,70 min, com aumento de temperatura em uma taxa de 60 °C/min até 120 °C, sendo essa temperatura mantida por 0,80 min. Após isso, nessa mesma taxa de aquecimento, a temperatura da coluna foi aumentada até 150 °C com manutenção por 1,00 min. A temperatura da coluna foi aumentada novamente com uma taxa de 60 °C/min até 180 °C e foi mantida por 1,50 min. Por fim, a coluna foi aquecida até 230 °C em uma taxa de 100 °C/min, sendo essa temperatura mantida por 1,67 min com a finalidade de remover resquícios da amostra ao final de cada análise.

A chama do detector foi mantida a 250 °C e alimentada por fluxo de gás hidrogênio em um fluxo de 30 mL/min e de ar comprimido com fluxo igual a 300

mL/min. Além disso, para gás de *make-up* foi utilizado gás nitrogênio em um fluxo igual a 15 mL/min.

Com relação ao método analítico utilizado no GC-MS, utilizado para identificação e quantificação dos produtos de oxidação do metano, foram feitas injeções manuais de 1  $\mu$ L, em triplicata, de cada amostra preparada.

Nesse caso, o sistema de injeção de injeção do equipamento foi mantido em 200 °C com injeção de amostra em modo *split* numa razão igual a 20 em uma pressão de 100 kPa com um fluxo total de 35,20 mL/min. O fluxo de gás na coluna foi de 1,53 mL/min e o gás de purga (He) estava em um fluxo de 3,00 mL/min com velocidade linear igual a 45,40 cm/s.

Para a rampa de aquecimento foi considerada a manutenção da temperatura da coluna em 70 °C por 1,20 min. Após isso, a coluna foi aquecida até uma temperatura de 180 °C em uma taxa de 50 °C/min, sendo que essa temperatura foi mantida por 4,60 min. O tempo total de corrida foi igual a 8,00 min.

A temperatura do sistema Ion Source do detector foi mantida em 200 °C. Essa temperatura também foi utilizada para a interface, além disso, o filamento do detector estava em uma voltagem igual 0,60 kV. Os espectros de massa foram obtidos em modo de aquisição do tipo *scan* durante cada corrida numa velocidade igual a 285 considerando uma razão massa/carga (*m/z*) entre 13 e 150 com intervalo de *cut time* entre 1,80 e 2,20 min.

**Tabela 3.** Parâmetros do modo de aquisição *SIM* para identificação e quantificação de produtos de oxidação do metano.

Passo	t <sub>Início</sub> (min)	t <sub>Final</sub> (min)	Ch <sub>1</sub> (m/z)	Ch <sub>2</sub> (m/z)	Ch <sub>3</sub> (m/z)	Ch <sub>4</sub> (m/z)	Ch <sub>5</sub> (m/z)	Ch <sub>6</sub> (m/z)	Ch <sub>7</sub> (m/z)
1	1,20	1,67	43	58	31	32	29	28	30
2	2,45	3,30	30	61	46	57	43	41	59
3	3,30	3,95	73	44	42	28	43	45	60
4	3,95	8,00	29	46	59	43	44	28	32

Fonte: Própria.

Adicionalmente, para melhorar a resolução dos picos dos produtos obtidos nos cromatogramas, os espectros de massa foram obtidos também em modo de aquisição

do tipo *SIM* considerando o parâmetro *event time* igual 0,20 s para cada passo. Desse modo, foram selecionados sinais de razão *m/z* em diferentes intervalos de tempo para que fosse obtido o padrão de quebra molecular mais semelhante àquele da substância de interesse. A **Tabela 3** mostra os parâmetros utilizados para realização dessa análise.

#### 4.4.4. Determinação da presença de ácidos

A presença de ácidos foi avaliada a partir da técnica de titulação de neutralização ou ácido-base (BACCAN; ANDRADE, 2001). Para esse procedimento, foram preparadas uma solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) com concentração de 0,0125 mol/L, uma solução de carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ , padrão primário) com concentração de 0,0125 mol/L e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com a mesma concentração das demais.

Inicialmente, a solução de ácido foi padronizada com o uso da solução de  $Na_2CO_3$  utilizando alaranjado de metila (metilorange) como indicador do ponto de viragem (**Equação 5**). Uma vez padronizada, a solução de  $H_2SO_4$  (0,0125 M) foi utilizada para padronizar a solução de NaOH com a utilização de fenolftaleína como indicador do ponto de viragem (**Equação 6**). Essa última foi utilizada para determinação de ácidos presentes no meio reacional após o procedimento catalítico.



Para isso, foi feito um teste de branco para a solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) utilizada e, nesse procedimento, 260  $\mu$ L de  $H_2O_2$  (50% m/m) foram diluídos em acetonitrila num balão volumétrico com capacidade de 5 mL com o objetivo de simular o meio reacional e observar a quantidade de ácidos que são utilizados como estabilizantes dessa solução. Após isso, 500  $\mu$ L dessa solução foram transferidos para um erlenmeyer com posterior adição de 10 mL de água destilada. Essa solução foi titulada com a solução de NaOH e o ponto de viragem foi observado com o uso de fenolftaleína como indicador.

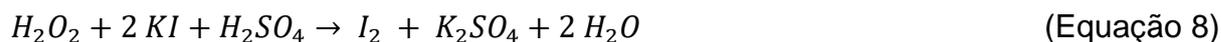
Para a determinação de ácidos provenientes do processo reacional catalisado, 500  $\mu$ L do meio foram coletados ao final da reação e transferidos para um erlenmeyer.

Foram adicionados a esse recipiente, 10 mL de água destilada e o processo de titulação foi reproduzido conforme descrito acima em triplicata. Os volumes de consumo da solução de NaOH foram obtidos e os descontos foram feitos considerando o volume consumido no teste em branco. A quantidade de ácidos formados, baseada na concentração de íons H<sup>+</sup>, foi calculada por meio do princípio da equivalência (**Equação 7**).

$$M_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = M_{H^+} \cdot V_{meio\ reacional} \quad (\text{Equação 7})$$

#### 4.4.5. Quantificação do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) residual

A quantificação do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi realizada por meio de titulações baseadas em iodometria (**Equações 8 e 9**) (BACCAN; ANDRADE, 2001).



Nesse caso, o tratamento com PPh<sub>3</sub> foi dispensado e foi medida a massa das alíquotas coletadas em tempos determinados previamente. Após isso, as alíquotas coletadas foram diluídas em 5 mL de uma solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com concentração de 2 mol/L utilizando um erlenmeyer. Depois desse procedimento, 0,5 g de iodeto de potássio (KI) foram adicionados a essa solução que ficou em repouso sem exposição à luz por 10 min.

Depois desse tempo, foram adicionadas à solução 3 a 5 gotas de uma solução de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) em água com uma concentração de 3% m/V que foi posteriormente titulada com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com uma concentração de 0,1 mol/L.

Foi utilizado como indicador na titulação uma solução saturada de amido preparada com 0,5 g de amido de milho diluídos em 50 mL de água quente. A solução foi filtrada devido a turbidez. A titulação foi finalizada quando a solução no erlenmeyer se tornou incolor. Para os cálculos de consumo e conversão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi utilizada a estequiometria da reação (equações 2 e 3) onde há uma razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 1:2, ou seja, a cada 2 mols de tiosulfato usado na titulação, tem-se 1 mol de peróxido no meio reacional.

#### 4.4.6. Parâmetros importantes na área de Catálise

Um dos principais parâmetros a ser analisados em termos de reação catalisadas é a conversão, ou seja, esse termo está relacionado com a quantidade de substrato consumido que foi transformado em algum produto (**Equação 10**).

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{[\text{Substrato Inicial}] - [\text{Substrato Final}]}{[\text{Substrato Inicial}]} \cdot 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Um termo importante quando utilizamos catalisadores em reações é a seletividade. Esse parâmetro indica o poder de direcionamento dessas substâncias nas reações impactando nas rotas para alcançar a formação de um produto específico. Ela pode ser definida como a razão entre a quantidade de um produto específico formado na reação e a quantidade de substrato que foi convertido (**Equação 11**).

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{[\text{Produto}]}{[\text{Substrato Inicial}] - [\text{Substrato Final}]} \cdot 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Outro termo importante é o rendimento. Nesse caso, tem-se uma relação entre a quantidade de produto de cada produto formado ou do somatório dos produtos formados e a quantidade de substrato que foi adicionado ao meio reacional logo no início da reação. Pode-se também dizer que o rendimento é uma relação entre conversão e seletividade (**Equação 12**).

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{[\text{Produto}]}{[\text{Substrato Inicial}]} \cdot 100 = \text{Conv. (\%)} \times \text{Selet. (\%)} \quad (\text{Equação 12})$$

Para o caso da reação de oxidação do metano, foi considerada a Equação dos Gases Ideais (ou Lei dos Gases Ideias) para calcular o número de mols desse substrato que foi utilizado, com base na carga aplicada no reator, ou seja, de acordo com a pressão de trabalho e com o volume do reator (**Equação 13**).

$$p.V = n.R.T \quad \therefore \quad n = \frac{p.V}{R.T} \quad (\text{Equação 13})$$

Além disso, para esse caso, é utilizado o conceito de produtividade que indica a relação entre a quantidade de cada produto de oxidação obtido na reação e a quantidade catalisador utilizada (**Equação 14**):

$$Produtividade = \frac{n_{Produto}}{m_{Catalisador}} \quad (\text{Equação 14})$$

Os valores aplicados nas equações acima foram obtidos por equações de reta obtidas a partir de curvas de calibração para cada substância. Essas curvas foram elaboradas por análise cromatográfica de soluções-padrão diluídas a partir de uma solução-estoque de cada substância. O padrão interno (MeNO<sub>2</sub>) foi adicionado e foram obtidos dados de razão de áreas e de razão de concentrações.

#### 4.5. RECICLAGEM E REGENERAÇÃO DO CATALISADOR

O processo de reciclagem foi realizado a partir da separação do catalisador por centrifugação com posterior coleta do líquido reacional sobrenadante com seringa. O líquido coletado foi filtrado com filtro de HPLC, acondicionado em frascos e reservado em geladeira para análises posteriores. Após esse procedimento, o catalisador passou por um processo de secagem em estufa a 65 °C por 48 h para depois ser aplicado em um novo ciclo reacional.

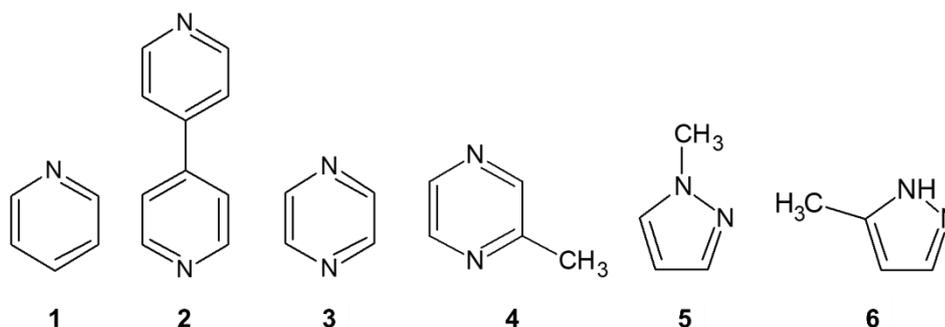
A regeneração do catalisador foi feita de maneira análoga a lavagem do suporte e do catalisador utilizando os mesmos solventes, sendo assim, o sólido recuperado foi lavado três vezes com DMF e três vezes com acetona. Além disso, o processo de secagem foi repetido em uma temperatura de 65 °C por 48 h com posterior tratamento térmico a 120 °C sob vácuo para ativação do material. O processo regenerativo do catalisador se faz necessário quando ocorre redução da atividade catalítica após os ciclos reacionais e ele é realizado com o objetivo de recuperar essa propriedade e limpar os sítios ativos do catalisador caso tenha ocorrido algum tipo de envenenamento por espécies químicas mais estáveis.

#### 4.6. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE OUTROS OXIDANTES E DE LIGANTES CO-CATALISADORES

Utilizando o mesmo sistema reacional descrito na **Figura 10.A** e os mesmos parâmetros de reação descritos anteriormente, foram aplicadas dois outros oxidantes no meio reacional para avaliar a influência deles no processo catalítico. Nesse caso, foram feitos testes catalíticos com duração de 120 min na presença de peróxido de hidrogênio em uma concentração de 70% (m/m) em água, como também, na presença de hidroperóxido de t-butila também em uma concentração de 70% (m/m) em água.

Além de outros oxidantes, foram aplicados na reação, seis diferentes ligantes co-catalisadores nitrogenados e de caráter básico (**Figura 11**) para avaliar a cooperação deles com os sítios ativos do catalisador desenvolvido, ou seja, foi verificada a influência que essas moléculas possuem no aumento da atividade catalítica considerando a conversão, a seletividade e o rendimento dos produtos de interesse após 120 min de reação.

**Figura 11.** Ligantes co-catalisadores (**1.** Piridina; **2.** 4,4'-bipiridina; **3.** Pirazina; **4.** 2-metilpirazina; **5.** 1-metilpirazol e **6.** 3-metilpirazol).



Fonte: Própria.

Foi utilizada uma proporção molar entre Fe e co-catalisador igual a 1:5 considerando o percentual de Fe verificado por análises EDS semi-quantitativamente.

#### 4.7. DEFINIÇÃO DO MECANISMO REACIONAL POR TESTE DE REGIOSSELETIVIDADE

O teste de regioseletividade ou teste para definição do parâmetro de seletividade foi feito considerando as mesmas condições usadas na reação de oxidação do cicloexano, porém foi utilizado n-heptano (um alceno de cadeia aberta) como substrato na mesma razão molar (1:1) com  $H_2O_2$  (SHUL'PIN *et al.*, 2006).

A oxidação de n-heptano pode formar 8 diferentes produtos: 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, heptanal, 2-heptanona, 3-heptanona e 4-heptanona. Considerando isso, os tipos de carbono presente na molécula do n-heptano, a quantidade de hidrogênios em cada um desses tipos de carbono e a razão entre as áreas de cada álcool formado e a área do nitrometano ( $MeNO_2$ ) foram utilizados para calcular uma proporção normalizada entre a quantidade desses quatro álcoois (SHUL'PIN *et al.*, 2005).

A **Figura 12** mostra a disposição dos tipos de carbono na molécula do n-heptano, como também, o número de hidrogênios para cada um desses tipos de carbono. De posse desses parâmetros, normaliza-se as razões de área para cada álcool, obtidas por meio de dados cromatográficos, pelo número de hidrogênios pertencente a cada carbono e esse resultado é normalizado com base no valor obtido para o carbono do tipo 1 ( $C_1$ ) e assim foi estabelecido o parâmetro de seletividade para a reação catalisada por Fe(III)-UiO-66(Zr).

**Figura 12.** Tipos de carbono no n-heptano e suas quantidades de hidrogênios.

		N° de H por tipo de C
$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$                                 $C_1$ $C_2$ $C_3$ $C_4$ $C_3$ $C_2$ $C_1$		$C_1$ 6 $C_2$ 4 $C_3$ 4 $C_4$ 2

Fonte: Própria.

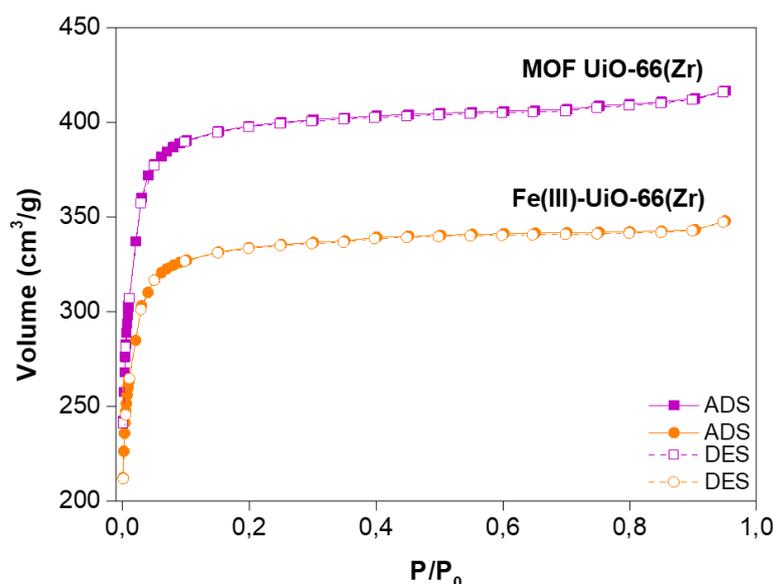
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 5.1.1. Propriedades texturais (ASAP)

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) obtidas a 77 K (-196 °C) para a MOF UiO-66(Zr) utilizada com suporte e para o catalisador, denominado Fe(III)-UiO-66(Zr), são apresentadas na **Figura 13**.

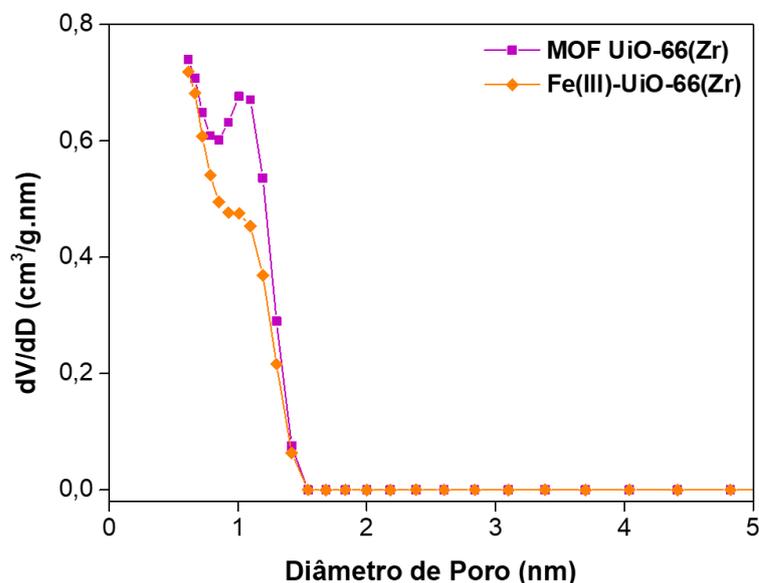
**Figura 13.** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para MOF UiO-66(Zr) e para Fe(III)-UiO-66(Zr).



Fonte: Própria.

As isotermas obtidas foram classificadas como sendo do tipo I de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), características de materiais microporosos e, devido a isso, tais isotermas podem ser consideradas como pseudo-isotermas de Langmuir (ALOTHMAN, 2012; BROEKHOFF, 1979; LOWELL *et al.*, 2005; SING *et al.*, 1985; THOMMES *et al.*, 2015). Além disso, os dados para distribuição de poros (**Figura 14**) de ambos os materiais corroboraram com o tipo de isoterma apresentado na análise para os materiais, uma vez que, foi observado que na maior parte do volume de poros se concentram poros com diâmetros entre 0,5 e 1,5 nm.

**Figura 14.** Distribuição de poros para MOF UiO-66(Zr) e para Fe(III)-UiO-66(Zr) de acordo com a Teoria Funcional da Densidade (DFT).



Fonte: Própria.

A área superficial específica para a MOF UiO-66(Zr) apresentou um valor acima dos 1600 m<sup>2</sup>/g, maior que os descritos na literatura. Esse aumento na área pode ser atribuído à força do ácido usado na modulação da síntese da MOF. Shearer e colaboradores observaram que o aumento da força do ácido aumenta a quantidade de defeitos na estrutura do material o que impacta diretamente no aumento da área superficial específicas desses materiais (KANDIAH *et al.*, 2010; KATZ *et al.*, 2013; SHEARER *et al.*, 2016).

Nesse trabalho, foi utilizado um ácido forte (ácido clorídrico, HCl) para modulação da síntese, sendo assim, isso justifica o valor elevado da área do suporte que foi observado. Além disso, após o processo de impregnação com Fe, houve uma diminuição da área superficial específica, sendo assim, o valor para o catalisador construído ficou acima dos 1300 m<sup>2</sup>/g. Essa redução pode estar associada aos procedimentos mecânicos e térmicos que foram utilizados para preparação do material final. Esse resultado corrobora com os dados para volume de microporos para esse material que também sofreu redução com relação ao volume de microporos do suporte. Os dados detalhados das características texturais do catalisador podem ser visualizados na **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Características texturais: MOF UiO-66(Zr) e Fe(III)-UiO-66(Zr).

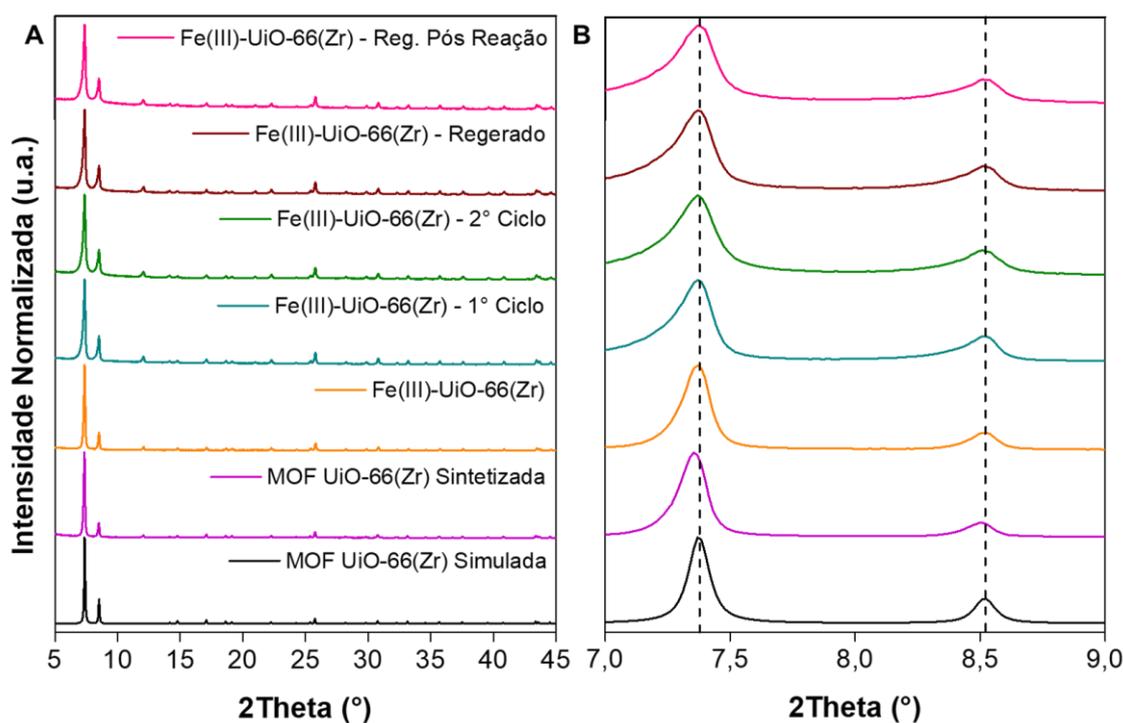
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_{PORO}$ (nm)	$V_{POROS}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{MICROPOROS}$ (cm <sup>3</sup> /g)
MOF UiO-66(Zr)	1621	1,7	0,73	0,60
Fe(III)-UiO-66(Zr)	1347	1,6	0,73	0,51

Fonte: Própria.

### 5.1.2. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas obtidos para os materiais *in natura* e após regeneração e ciclos reacionais são apresentados na **Figura 15.A**. Foi avaliada a eficiência da síntese da MOF UiO-66(Zr), bem como, a estabilidade estrutural de todos os materiais pela comparação com o difratograma simulado a partir de dados descritos na literatura que trazem a identidade cristalográfica da MOF (LEE *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2019).

**Figura 15. A.** Difratogramas dos materiais *in natura* e após regeneração e reação; **B.** Difratogramas ampliados: picos principais de difração e seus desvios.



Fonte: Própria.

A partir dos difratogramas foi observado que a síntese da MOF UiO-66(Zr) foi realizada de maneira eficiente, pois, foi verificada a semelhança cristalográfica nos difratogramas do material sintetizado e do material descrito na literatura, sendo isso evidenciado pela presença dos picos característicos dos planos principais de difração da rede cristalina da MOF localizados em valores de  $2\theta$  iguais a  $7,4^\circ$  ( $hkl = 111$ ) e  $8,5^\circ$  ( $hkl = 002$ ). Além disso, foram observados pequenos deslocamentos para ângulos maiores nos picos dos planos principais de difração do catalisador com relação aos picos da MOF sintetizada, conforme demonstrado na **Figura 18.B**, o que indicou que a entrada do Fe causou um pequeno aumento no parâmetro de rede da estrutura cristalina da MOF.

Adicionalmente, não houve perda de cristalinidade da MOF após o processo de impregnação de Fe. Foi observado ainda que o catalisador não sofre mudanças em sua estrutura que se mantém mesmo após dois ciclos reacionais, como também, após processos regenerativos, o que indica a estabilidade estrutural da MOF. Finalmente, não foram observados picos referentes ao óxido de ferro ou a outros materiais amorfos nos difratogramas.

### 5.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

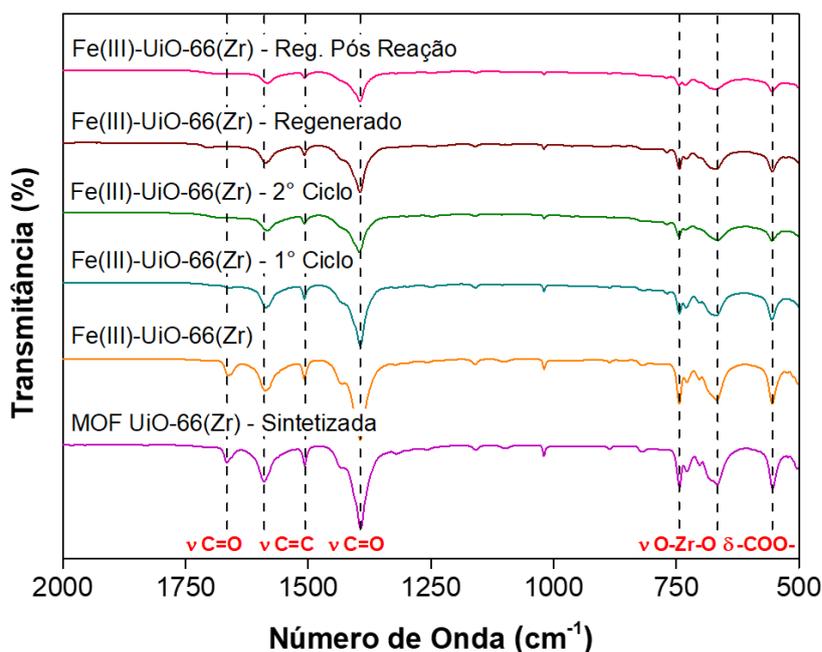
Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para os materiais *in natura* e após regeneração e ciclos reacionais são mostrados na **Figura 16**. Os dados de FTIR auxiliaram na avaliação da estabilidade química do material após aplicação em reação.

Foram observadas todas as bandas características da MOF UiO-66(Zr), sendo estas também observadas no catalisador – Fe(III)-UiO-66(Zr) – indicando a estabilidade química do suporte após o processo de impregnação de Fe.

Estão presentes nos espectros, as bandas de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C=O ( $1390-1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1660-1670\text{ cm}^{-1}$ ) pertencentes aos carboxilatos da MOF que são fornecidos pelo H<sub>2</sub>BDC (ácido tereftálico) e as bandas de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C=C ( $1500-1510\text{ cm}^{-1}$  e  $1580-1590\text{ cm}^{-1}$ ) presentes no anel aromático do H<sub>2</sub>BDC. Foi observada a interação entre O e Zr através das bandas entre  $660-670\text{ cm}^{-1}$  e entre  $740-750\text{ cm}^{-1}$ , como também,

foi confirmada a interação dos carboxilatos na rede pelas deformações angular dentro e fora do plano nas bandas entre 500-600  $\text{cm}^{-1}$  (XU *et al.*, 2019). Contudo, não foi possível visualizar bandas de interações entre Fe e O (entre 400-600  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Figura 16.** Espectros de FTIR dos materiais *in natura* e após regeneração e reação.



Fonte: Própria.

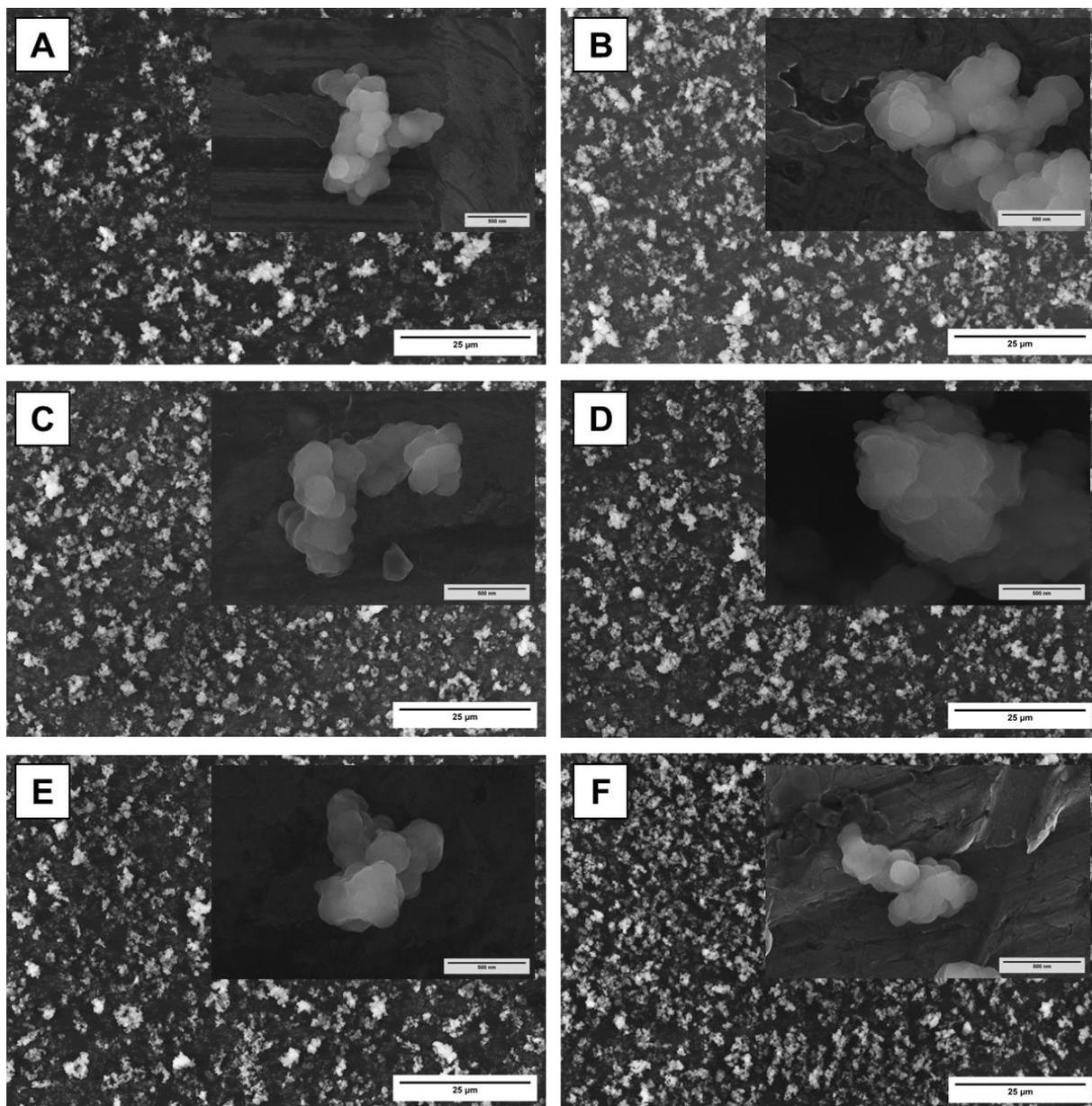
Os espectros dos materiais diferem após os ciclos reacionais e processos regenerativos, pois, há uma diminuição na intensidade da banda em 1665  $\text{cm}^{-1}$  relacionada à C=O, indicando que o catalisador pode perder estabilidade química diante das condições impostas no meio reacional.

#### 5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A **Figura 17** mostra as micrografias dos materiais *in natura* e após regeneração e ciclos reacionais. Foi avaliada a morfologia do suporte e do catalisador, bem como, a sua homogeneidade.

De acordo com a literatura, a MOF UiO-66(Zr), em termos de morfologia, se apresenta como cristais octaédricos bem definidos (GIBBONS *et al.*, 2021; MORRIS *et al.*, 2017), porém, isso depende do modulador da síntese, como também, da temperatura em que a síntese é realizada.

**Figura 17.** Micrografias da MOF UiO-66(Zr) e do Fe(III)-UiO-66(Zr) antes e após regeneração e ciclos reacionais (**A.** MOF UiO-66(Zr); **B.** Fe(III)-UiO-66(Zr); **C.** Fe(III)-UiO-66(Zr) – 1° Ciclo; **D.** Fe(III)-UiO-66(Zr) – 2° Ciclo; **E.** Fe(III)-UiO-66(Zr) – Regenerado; **F.** Fe(III)-UiO-66(Zr) – Reg. Pós Reação).



Fonte: Própria.

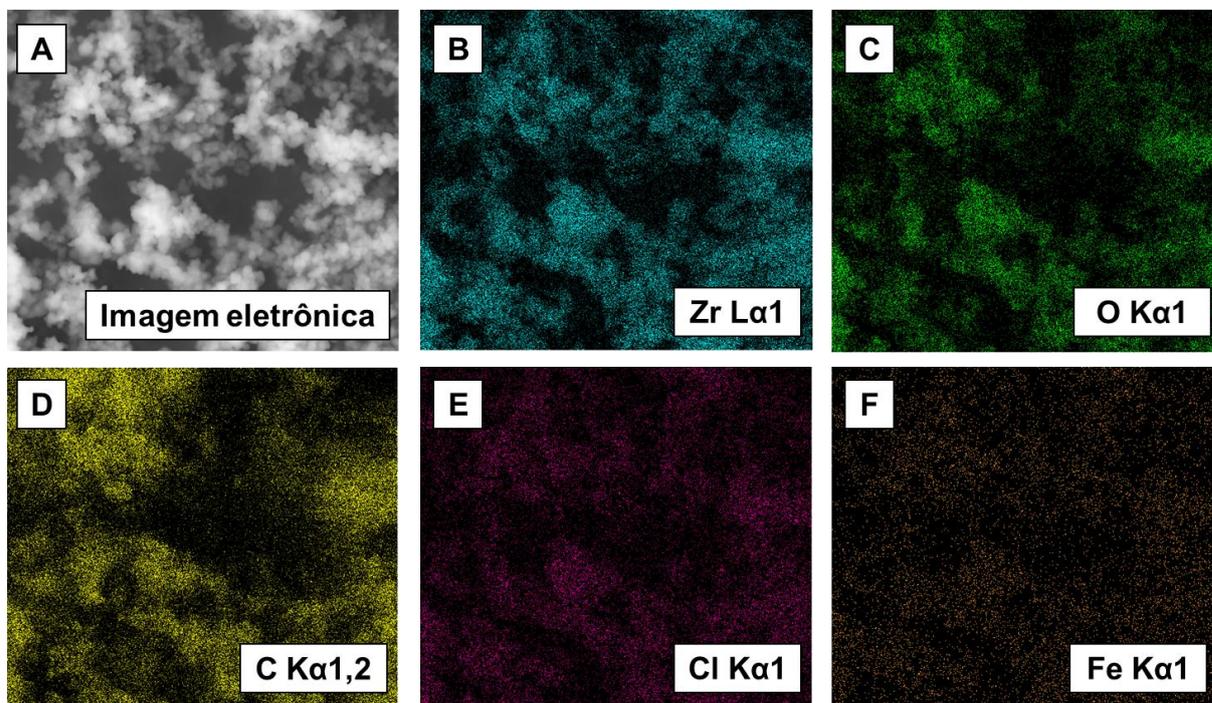
No caso do material sintetizado e utilizado nesse trabalho, não foi observada nas micrografias essa definição morfológica do material, porém, foi verificada a semelhança dos materiais *in natura* e após regeneração e ciclos reacionais, bem como, foi mantida a forma baseando-se nas micrografias do material de partida (suporte).

A forma desordenada dos materiais pode ser explicada pelo uso do modulador (ácido clorídrico – HCl). Sendo este um ácido forte, aliado a temperatura de 125 °C da síntese, fez com o processo de formação dos cristais fosse acelerado de tal forma que não houve tempo suficiente para construção dos cristais de maneira uniforme e organizada considerando a morfologia, sendo assim, os cristais formaram-se uns sobre os outros, conferindo à MOF e ao catalisador um aspecto visual de material amorfo, porém os difratogramas apontam que os materiais possuem estrutura cristalina definida.

### 5.1.5. Mapeamento de elementos e espectros de raios-X por dispersão de energia (EDS)

O mapeamento dos elementos presentes no catalisador Fe(III)-UiO-66(Zr) é ilustrado na **Figura 18**.

**Figura 18.** Mapeamento de elementos do Fe(III)-UiO-66(Zr) (A. Imagem eletrônica; B. EDS Zr L $\alpha$ 1; C. EDS O K $\alpha$ 1; D. EDS C K $\alpha$ 1,2; E. EDS Cl K $\alpha$ 1; F. EDS Fe K $\alpha$ 1).

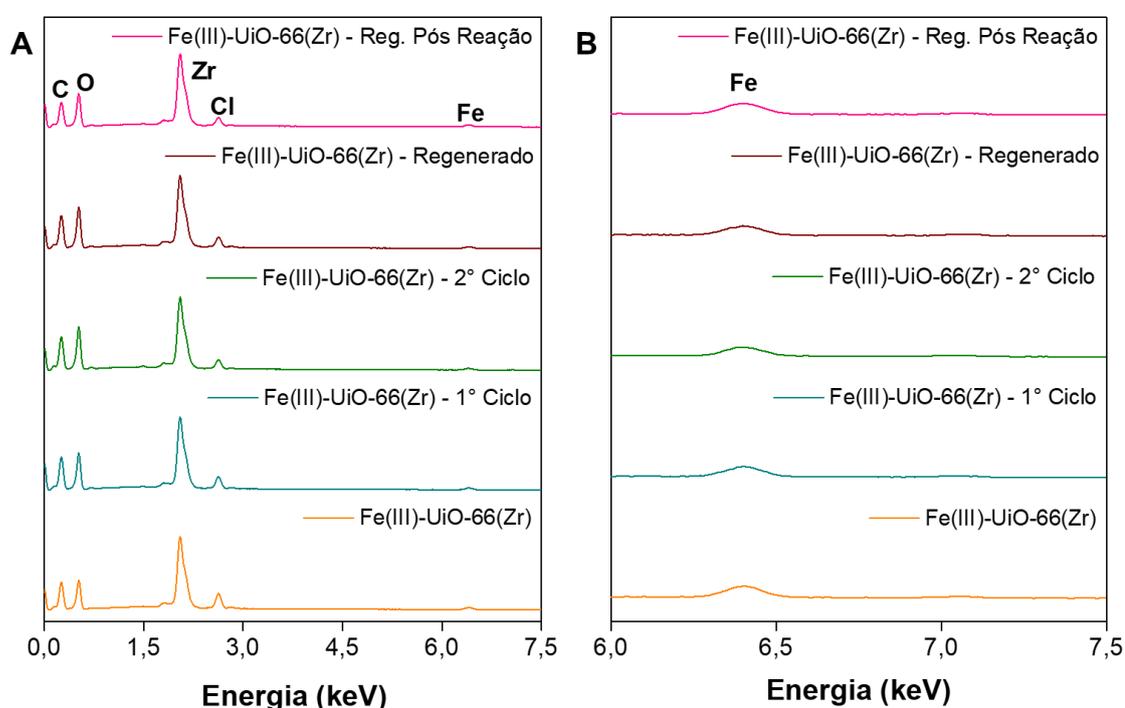


Fonte: Própria.

A impregnação de Fe na MOF foi confirmada pelo mapeamento de elementos, que também permitiu observar a distribuição dos átomos, principalmente para o ferro (Fe) que estava distribuído em toda a superfície do catalisador o que pode ser interessante na sua aplicação no processo de oxidação do cicloexano.

Além do mapeamento, foram obtidos os espectros de raios-X por dispersão de energia (**Figura 19**).

**Figura 19.** Espectros EDS para Fe(III)-UiO-66(Zr) antes e após regeneração e ciclos reacionais (**A.** Espectros integrais; **B.** Foco na região do Fe).



**Fonte:** Própria.

Os teores de Fe no catalisador antes e após o uso e os processos regenerativos permaneceram estáveis, considerando a sensibilidade da técnica, além disso, os espectros de EDS corroboraram com essa prerrogativa, pois, apresentaram semelhança entre si mesmo com a normalização das intensidades dos picos referentes a cada elemento. Com auxílio desses espectros foi possível verificar de modo semiquantitativo os teores de Zr, O, C, Fe e Cl (**Tabela 5**).

Além disso, levando em conta que a técnica também traz a identidade da estrutura atômica de cada elemento componente da amostra (MAKHLOUF; ALIOFKHAZRAEI, 2019, 2015), é possível apontar que não houve alterações

significativas no catalisador após o seu uso, já que os picos característicos para cada elemento foram preservados.

Observou-se ainda que após o primeiro ciclo reacional há uma tendência de aumento no teor de oxigênio (O) e de diminuição no teor de cloro (Cl) nos materiais, porém os processos pelos quais os materiais foram submetidos justificam esse resultado, sendo necessário o uso de técnicas com maior sensibilidade para avaliar esse resultado.

**Tabela 5.** Teores médios de Zr, O, C, Fe e Cl no Fe(III)-UiO-66(Zr).

	Zr (%)	O (%)	C (%)	Fe (%)	Cl (%)
Fe(III)-UiO-66(Zr)	25,3 ± 0,26	29,6 ± 0,25	40,1 ± 0,08	1,4 ± 0,03	3,5 ± 0,05
Fe(III)-UiO-66(Zr) (1° Ciclo)	23,4 ± 0,19	32,7 ± 0,21	40,2 ± 0,03	1,1 ± 0,03	2,5 ± 0,02
Fe(III)-UiO-66(Zr) (2° Ciclo)	23,0 ± 0,31	35,8 ± 0,16	38,2 ± 0,19	1,0 ± 0,03	1,8 ± 0,03
Fe(III)-UiO-66(Zr) (Regenerado)	23,2 ± 0,89	35,1 ± 0,72	38,4 ± 0,41	1,1 ± 0,10	2,1 ± 0,12
Fe(III)-UiO-66(Zr) (Reg. Pós Reação)	26,9 ± 0,90	33,2 ± 0,96	36,6 ± 0,16	1,4 ± 0,12	2,0 ± 0,12

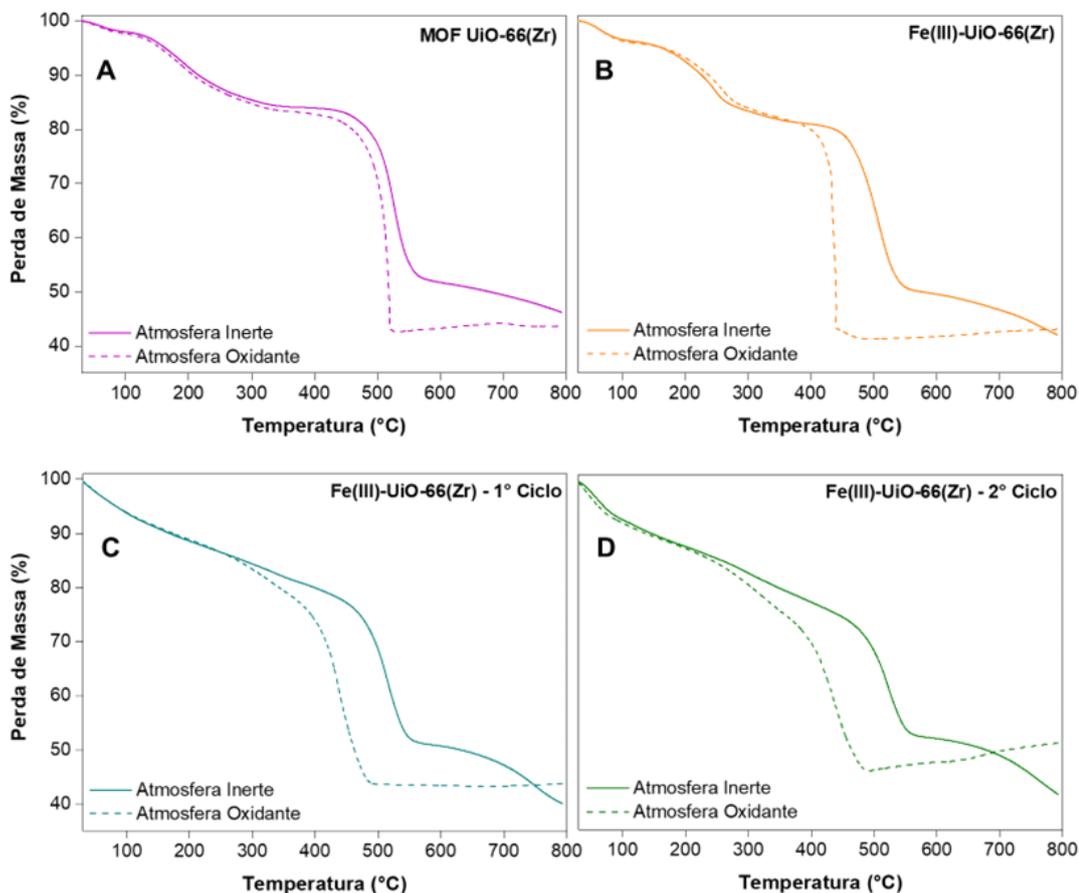
Fonte: Própria.

### 5.1.6. Termogravimetria (TGA)

Os termogramas obtidos a partir da análise TGA demonstraram que tanto a MOF UiO-66(Zr) quanto o catalisador Fe(III)-UiO-66(Zr) *in natura* e após dois ciclos reacionais possuem estabilidade térmica acima dos 400 °C (**Figura 20**).

Contudo foi observado que, sob atmosfera oxidante, o catalisador possui menor resistência térmica, sofrendo degradação a 450 °C contra 520 °C observados para a MOF UiO-66(Zr) (suporte), sem a presença de Fe. Nos materiais pós uso em reação, a degradação a 450 °C acontece mais lentamente, sendo que esse processo pode ocorrer devido a possível formação de contaminantes como, por exemplo, coque e carbonatos, na superfície do catalisador resultantes da alta carga de carbono e a produção de CO<sub>2</sub> no meio reacional.

**Figura 20.** Termogramas da **A.** MOF UiO-66(Zr), do catalisador **B.** Fe(III)-UiO-66(Zr), do **C.** Fe(III)-UiO-66(Zr) após 1º ciclo reacional e do **D.** Fe(III)-UiO-66(Zr) após 2º ciclo reacional.



Fonte: Própria.

Esse resultado está em concordância com os dados descritos na literatura, apresentando padrões de degradação (perda percentual de massa) semelhantes tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidante mudando apenas a temperatura em que ocorre o colapso da estrutura, uma vez que, esse parâmetro sofre uma leve redução em ambiente oxidante (BUTOVA *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2019).

Tanto na MOF UiO-66(Zr) quanto nas análises para o catalisador Fe(III)-UiO-66(Zr) antes e após a reação são observados três patamares de perda de massa, porém nas amostras depois do 1º e 2º ciclos reacionais o primeiro patamar acontece de forma menos brusca devido às moléculas de solventes que adsorvem no material durante o processo de lavagem, indicando que a ativação a 120 °C sob vácuo não foi suficiente para removê-las. Finalmente, foi observado que a temperatura de degradação dos materiais se manteve acima dos 400 °C nos dois tipos de atmosfera.

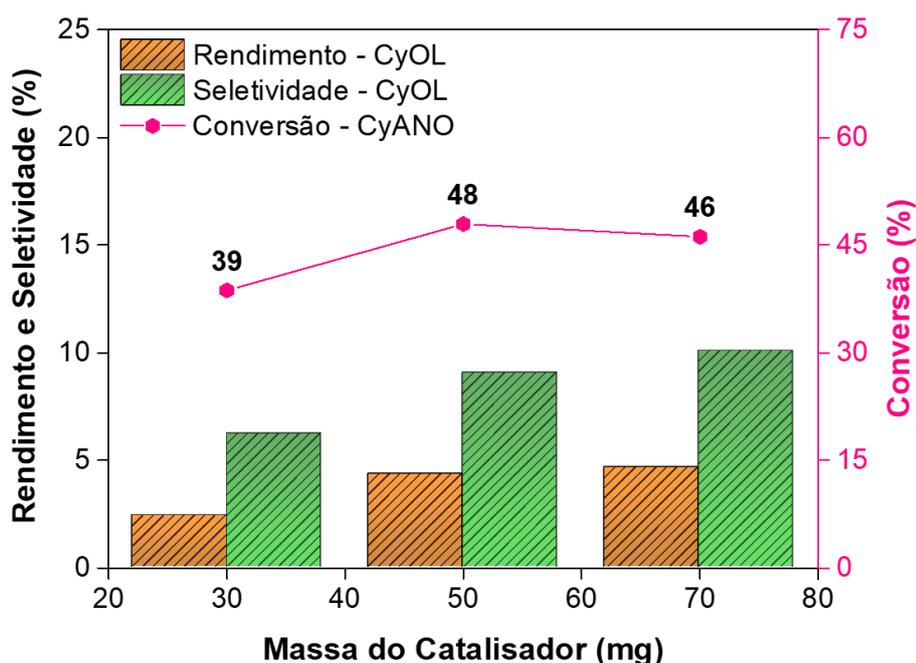
## 5.2. TESTES DE CATÁLISE

### 5.2.1. Avaliação da influência da massa do catalisador

A avaliação da influência da massa do catalisador foi realizada a partir de testes de catálise feitos em batelada com duração de 60 min usando uma razão molar substrato:oxidante igual a 1:2 em uma temperatura de 40 °C. Os resultados são descritos na **Figura 21**.

**Figura 21.** Avaliação da influência da massa do catalisador.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 30, 50 e 70 mg); 0,26 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% m/m, 4,60 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano e H<sub>2</sub>O (7,22 mmol, fornecido pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 1 h em 1,94 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.



Fonte: Própria.

É possível apontar que o aumento da massa do catalisador influenciou positivamente o processo catalítico, causando uma tendência para que quantidade de cicloexanol na reação aumente, assim como houve uma tendência de aumento na conversão do substrato, porém a utilização de uma quantidade muito grande de catalisador não afeta tanto em sua atividade, sendo isso visualizado a partir da comparação entre os rendimentos e conversões obtidos com massas de catalisador

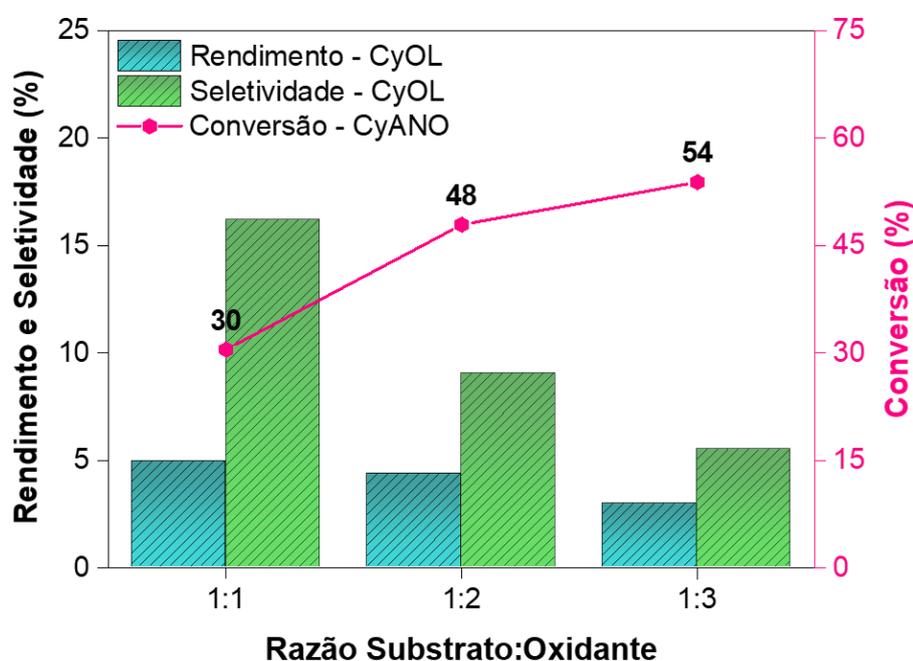
iguais a 50 e 70 mg, indicando que o sistema reacional chega a um limite de difusão, ou seja, há uma massa de catalisador ótima a ser utilizada, pois diante das condições, essa massa ótima é suficiente para adsorver as moléculas de substrato e oxidante e, com isso, promover a reação entre elas.

### 5.2.2. Avaliação da influência da razão molar substrato:oxidante

A influência da razão molar substrato:oxidante foi avaliada a partir de testes de catálise feitos em batelada com duração de 60 min usando uma massa de catalisador igual a 50 mg em uma temperatura de 40 °C. Os resultados são demonstrados na **Figura 22**.

**Figura 22.** Avaliação da influência da razão molar substrato:oxidante.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13, 0,26 e 0,39 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% m/m, 2,30, 4,60 e 6,90 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano e H<sub>2</sub>O (3,61, 7,22, 10,81 mmol, fornecido pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 1 h em 2,07, 1,94 e 1,81 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.



Fonte: Própria.

O aumento da presença de oxidante no meio reacional influenciou positivamente a atividade catalítica. Por mais que cicloexanol tenha sido formado em

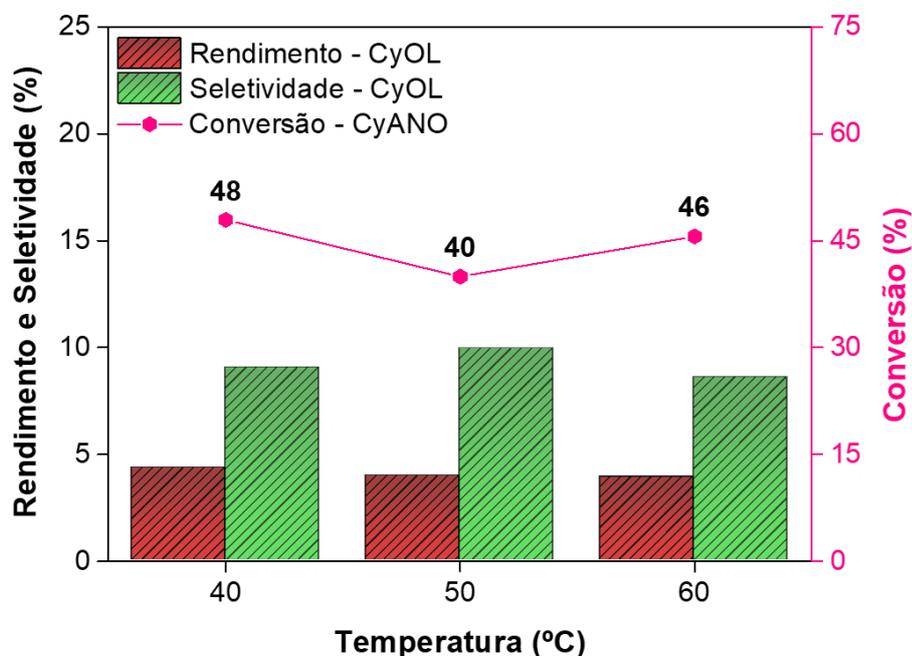
menor quantidade, mais substrato foi convertido e pode ter seguido outras rotas reacionais. Isso é característico para reações de oxidação de alcanos, uma vez que os produtos formados (alquenos, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, etc.) possuem maior reatividade e são sobre-oxidados (HONG *et al.*, 2019; IKUNO *et al.*, 2017), logo a presença de uma maior quantidade de oxidante afeta diretamente na seletividade para a formação de cicloexanol, que é o produto principal, nesse caso.

### 5.2.3. Avaliação da influência da temperatura

Os resultados apresentados na **Figura 23** demonstram a influência da temperatura na reação de oxidação do cicloexano catalisada por Fe(III)-UiO-66(Zr), sendo assim, foram feitos testes de catálise em batelada com duração de 60 min usando 50 mg de catalisador e uma razão molar substrato:oxidante igual a 1:2.

**Figura 23.** Avaliação da influência da temperatura.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,26 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% m/m, 4,60 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano e H<sub>2</sub>O (7,22 mmol, fornecido por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 40, 50 e 60 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 1 h em 1,94 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.



Fonte: Própria.

A partir dos dados obtidos, foi possível verificar que o aumento da temperatura não influenciou de modo significativo na atividade do catalisador, ou seja, as reações a 40, 50 e 60 °C apresentaram conversões e produções de cicloexanol semelhantes em termos percentuais. Isso indica que a reação pode ser conduzida em temperaturas brandas, sendo isso uma vantagem, pois, considerando uma futura aplicação industrial, tem-se uma redução em termos de gastos energéticos.

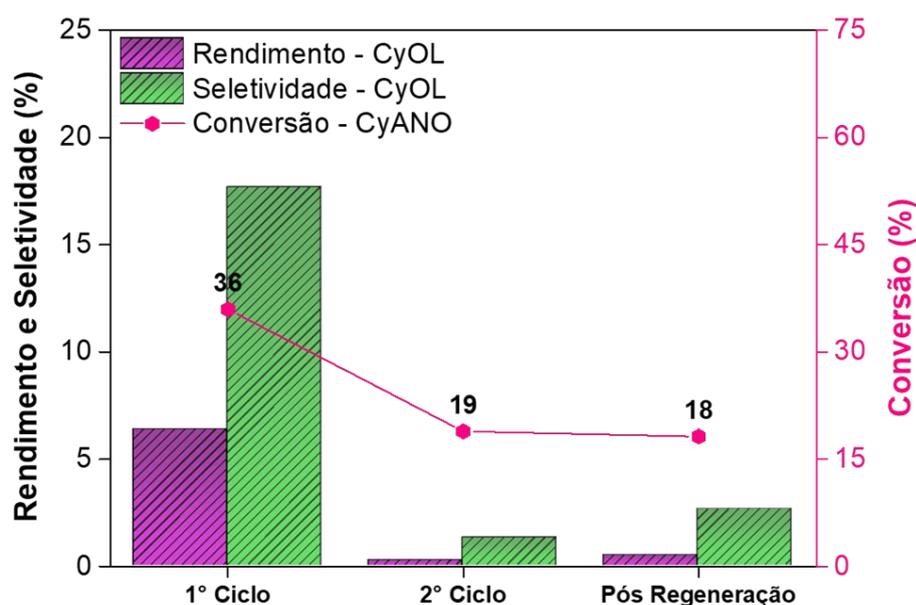
#### 5.2.4. Testes catalíticos, de reciclo e de regeneração

Considerando os resultados obtidos a partir da avaliação da influência dos parâmetros reacionais, foram determinadas como condições ótimas da reação o uso de 50 mg de catalisador em uma temperatura de 40 °C com uma razão molar substrato:oxidante igual a 1:1.

Nesse sentido, os testes catalíticos para avaliar o comportamento final do catalisador, bem como o seu reuso e testes pós regeneração, foram feitos durante 120 min nas condições acima citadas e os resultados são mostrados na **Figura 24**.

**Figura 24.** Testes catalíticos, de reciclo e de regeneração.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% m/m, 2,30 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano e H<sub>2</sub>O (3,61 mmol, fornecido pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 2,07 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.



Fonte: Própria.

Os dados demonstraram que o catalisador foi ativo na oxidação de cicloexano em sua primeira aplicação no meio reacional, atingindo uma conversão de substrato de 36%. Além disso, o rendimento de cicloexanol foi de 6,4% com seletividade igual a 18%, sendo esse resultado interessante quando considerado que nos testes de branco não houve a presença de cicloexanol no meio reacional.

Adicionalmente, foram feitos três tipos de testes de branco, um deles apenas com o substrato, outro com substrato e oxidante e o último na presença da MOF UiO-66(Zr) (suporte) sem a adição de Fe. Em nenhum deles foi observada a presença de produtos de oxidação (cicloexanol ou cicloexanona), indicando que a inserção de Fe no sistema faz com que o sistema catalítico funcione.

Além disso, nos cromatogramas foi observado pequenos traços de cicloexanona e a partir da titulação de neutralização (ácido-base) logo após o final das reações, foi possível confirmar a presença de ácidos com um rendimento médio de 1,5%, sendo que esse resultado pode indicar a sobre-oxidação do produto principal da reação, nesse caso, o cicloexanol.

Os dados para o reuso do catalisador, obtidos a partir de testes de reciclagem, mostram que a atividade catalítica diminui consideravelmente, pois a conversão de substrato foi igual a 19% e o rendimento de cicloexanol de 0,2%, com seletividade de 1%. Isso pode ser explicado pelo envenenamento dos sítios ativos do catalisador a partir da complexação de moléculas de água ou por outro tipo de molécula formada no decorrer da reação que seja capaz de estabilizar os centros de Fe do catalisador impedindo que eles sejam acessados pelo substrato ou pelo oxidante em um segundo ciclo reacional (COUTARD *et al.*, 2022).

Com a regeneração do catalisador a partir da repetição das condições de lavagem, secagem e ativação, esperava-se que a atividade catalítica no meio reacional fosse retomada, porém, de acordo com os dados obtidos, isso não ocorreu, uma vez que o rendimento de cicloexanol com o uso do catalisador regenerado foi de apenas 0,5%, com seletividade de 3%. Apesar do leve aumento no rendimento, esse resultado pode indicar a formação de compostos estáveis nos centros catalíticos que reduzem a atividade do catalisador, que manteve a conversão estável (18%).

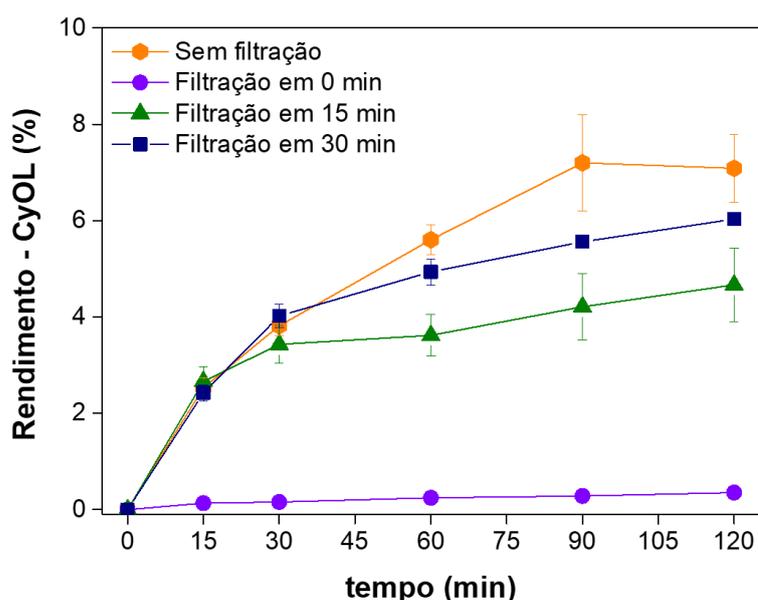
### 5.3. COMPORTAMENTO CATALÍTICO: CINÉTICAS E TESTES DE LIXIVIAÇÃO

Utilizando as condições ótimas, foram realizados testes para avaliar o comportamento da reação catalisada quanto a sua cinética, além de testes de lixiviação em três diferentes tempos para filtração (0, 15 e 30 min, respectivamente) para avaliar como a cinética da reação se comportou após a retirada do catalisador do meio reacional por filtração a quente (Teste de Sheldon). A **Figura 25** mostra as curvas obtidas a partir dos dados de cinéticas e dos testes de lixiviação.

A curva de cinética (laranja) da reação catalisada em sua totalidade comprovou a reprodutibilidade do sistema reacional utilizado, com rendimentos de cicloexanol entre 6 e 8% durante 60 e 90 min de reação, sendo que, nesse último tempo já foi observada a tendência para a formação de um platô onde o rendimento se torna estável. A seletividade para cicloexanol nas reações atingiu um valor médio de 17%, o que é considerável levando em conta a sobre-oxidação dos produtos formados que podem evoluir a gás carbônico (CO<sub>2</sub>) (GAWLIG; SCHINDLER; BECKER, 2019).

**Figura 25.** Curvas de cinética e testes de lixiviação da reação catalisada.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% m/m, 2,30 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano e H<sub>2</sub>O (3,61 mmol, fornecido pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 2,07 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.



Fonte: Própria.

Os resultados obtidos para os testes de lixiviação com remoção do catalisador em 0, 15 e 30 min são mostrados nas três outras curvas de cinética. De acordo com elas, foi possível observar que houve redução da produção de cicloexanol após a retirada do catalisador do meio reacional.

A redução do rendimento para cicloexanol se torna mais evidente com a remoção do catalisador em 0 e 15 min, onde foi observado que os rendimentos permaneceram estáveis, ou seja, há uma tendência a formação de um platô na curva rendimento *versus* tempo até o final da reação, considerando a variação do erro experimental. Isso suporta a ideia de que a maior parte do processo catalítico acontece de maneira heterogênea e permite apontar que a reação ocorre com maior intensidade na presença do catalisador (sólido).

#### 5.4. INFLUÊNCIA DE DIFERENTES OXIDANTES

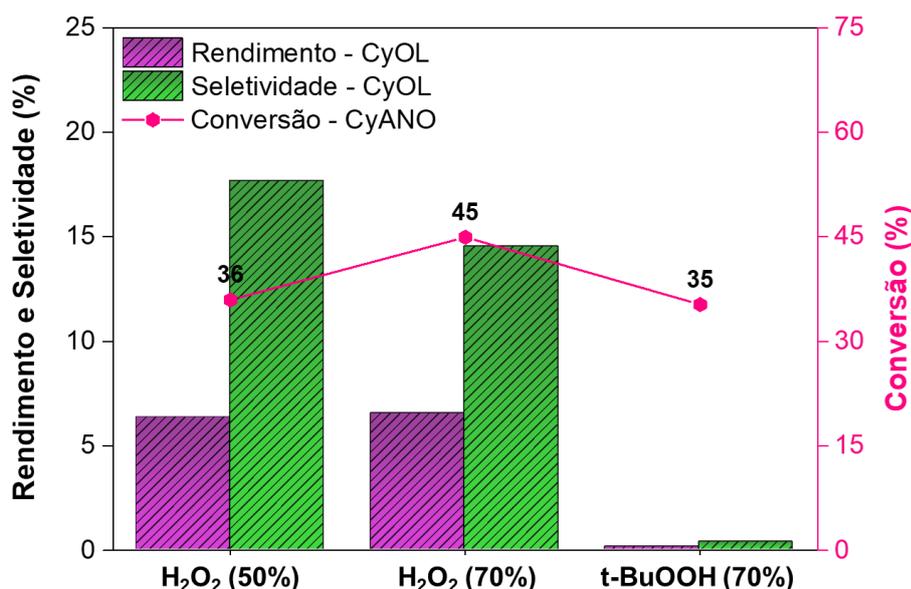
O teste para avaliação da influência dos diferentes oxidantes, foi feito utilizando as mesmas condições reacionais consideradas para a reação de oxidação do cicloexano. A **Figura 26** mostra os dados de conversão, seletividade e rendimento para cicloexanol. Pode-se perceber que, mesmo utilizando a razão molar entre substrato e oxidante igual a 1:1 para todos os três tipos de oxidantes, foram observados diferentes valores para os resultados de cada reação.

Esperava-se que o uso de t-BuOOH no meio reacional favorecesse o processo de catálise, já que se trata de um hidroperóxido orgânico que poderia estar melhor dissolvido e assim a difusão no meio reacional faria com que os reagentes tivessem um contato mais facilitado com os sítios ativos do catalisador, porém isso não ocorreu. Esse fenômeno pode estar associado aos efeitos de impedimento presente na molécula desse oxidante que por ser volumosa pode haver enfrentar barreiras no processo de adsorção e posterior formação de produtos.

Com relação aos peróxidos em diferentes concentrações, esperava-se uma maior conversão quando fosse aplicado ao sistema aquele com maior concentração. Por mais que os rendimentos de cicloexanol tenham sido semelhantes, entre 6 e 7%, a utilização de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) tornou o sistema mais seletivo ainda que a atividade catalítica tenha sido menor em termos de conversão.

**Figura 26.** Avaliação da influência de diferentes oxidantes no processo catalítico.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% m/m, 2,30 mmol); 0,11 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70% m/m, 2,90 mmol); 0,38 mL de t-BuOOH (70% m/m, 2,77 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 2,07, 2,09 e 1,82 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.



Fonte: Própria.

## 5.5. INFLUÊNCIA DE LIGANTES CO-CATALISADORES

Para observar a influência de ligantes co-catalisadores na atividade catalítica, todos foram aplicados numa razão molar 1:5 entre metal (Fe) e co-catalisador (massa entre 5 e 6 mg). A **Figura 27** mostra os resultados obtidos nessa avaliação.

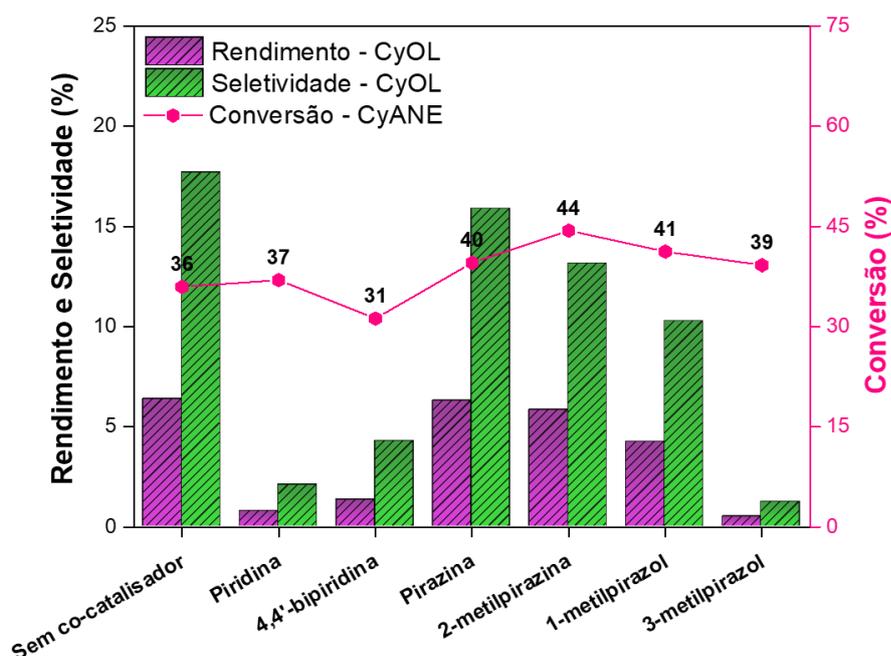
Inicialmente, foi testado em reação o ácido 2-pirazinóico (PCA) e esperava-se que, semelhante a trabalhos descritos na literatura (SHUL'PINA et al., 2015; SUTRADHAR et al., 2013), a cooperação entre o Fe e esse co-catalisador fosse efetivar e promover o aumento da atividade catalítica, porém o uso desse composto fez com que o meio reacional se tornasse cor de rosa, o que é um forte indício de processos de lixiviação de Fe para fase homogênea.

Considerando isso, foram aplicados seis co-catalisadores de caráter básico. Foi observado, de acordo com os resultados, que não houve processos de lixiviação, uma vez que, os líquidos reacionais com a presença desses compostos não mudaram

de cor ou apresentaram coloração rósea como no caso do PCA. Nesses testes, apenas a presença da pirazina apresentou um comportamento semelhante à reação sem a presença de co-catalisadores, mas não foi observado nenhum aumento significativo da atividade catalítica. Para os outros cooperadores foi observada a redução leve ou brusca do rendimento para cicloexanol, o que a literatura relata como provável comportamento, porém a atividade catalítica se manteve com conversões entre 30 e 45% (SHUL'PIN, 2016).

**Figura 27.** Avaliação da influência de ligantes co-catalisadores no processo catalítico.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% m/m, 2,30 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano e H<sub>2</sub>O (3,61 mmol, fornecido pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 2,07 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.



Fonte: Própria.

## 5.6. CONSUMO E CONVERSÃO DO SUBSTRATO E DO OXIDANTE

Os parâmetros de consumo e conversão do substrato e do oxidante também foram avaliados nas cinéticas da reação catalisada por Fe(III)-UiO-66(Zr) e nos testes de lixiviação após retirada do catalisador do meio reacional com a finalidade de observar a quantidade de peróxido residual.

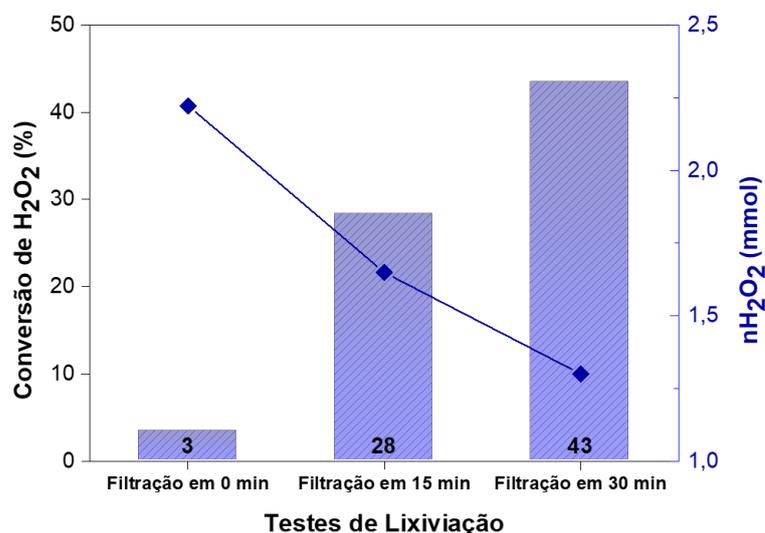
Os dados obtidos para a quantidade de peróxido restante no final dos testes de lixiviação em 0, 15 e 30 min são mostrados na **Figura 28**.

Assim como esperado, com a retirada do catalisador em tempos reacionais mais prolongados, foi possível observar um maior consumo e conversão de peróxido, como é o caso do teste em 30 min com uma conversão de 43%. Já, com a remoção do catalisador em 0 min, foi possível observar uma conversão de peróxido de apenas 3% e, com a filtração em 15 min, houve uma conversão de 28%.

Esses resultados corroboram com os que foram obtidos no comportamento das cinéticas em testes de lixiviação, uma vez que o maior consumo e maior conversão de peróxido estão ligados diretamente à maior formação de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) (SHUL'PIN *et al.*, 2010), ou seja, com essa maior concentração de radicais relacionada à conversão do oxidante, há uma permanência de ataque ao substrato, promovendo a continuação da reação, evidenciada pelo aumento do rendimento de cicloexanol, como é o caso do teste de lixiviação em 30 min.

**Figura 28.** Consumo e conversão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em testes de lixiviação.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% m/m, 2,30 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano e  $\text{H}_2\text{O}$  (3,61 mmol, fornecido pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 2,07 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.



Fonte: Própria.

Diante disso, os resultados corroboram com o fato de a maior parte da atividade catalítica possuir natureza heterogênea, mas a presença do catalisador no meio reacional por 30 min demonstrou que essa atividade promove uma formação de

radicais hidroxila suficiente para causar o aumento da produção de cicloexanol até o final da reação. Esse fenômeno também é observado quando o catalisador é removido em 0 e 15 min, porém com menor intensidade e, nesses casos, foi verificada a diminuição na conversão de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

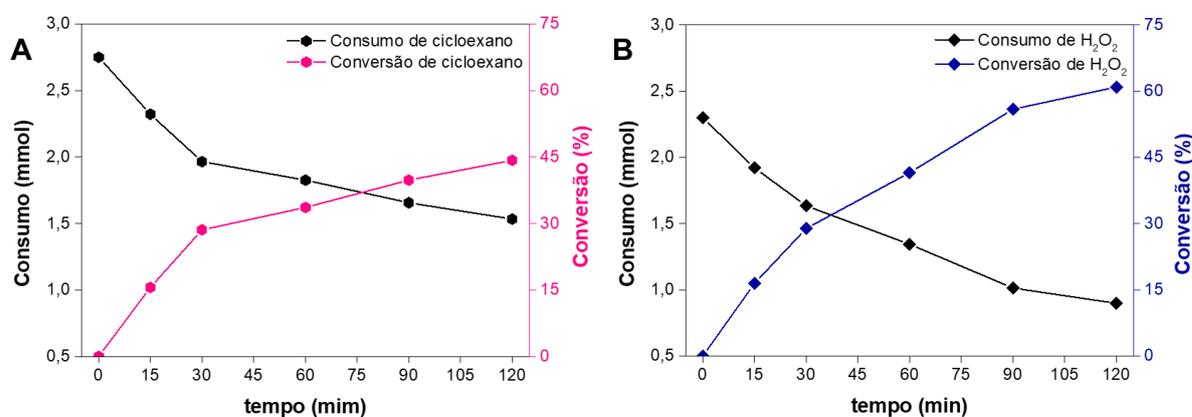
A **Figura 29** mostra as curvas de cinética que demonstram os comportamentos do consumo e da conversão do cicloexano e do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no decorrer de toda a reação catalisada.

As curvas da cinética para consumo e conversão do substrato e do oxidante comprovaram a eficiência do catalisador em termos de atividade na reação de oxidação de cicloexano. Os dados demonstraram que em média 44% do cicloexano foi convertido em 2 h de reação, de acordo com o comportamento cinético.

Além disso, a conversão do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi de 61% em 2 h de reação na presença de  $\text{Fe(III)-UiO-66(Zr)}$ , sendo maior que as conversões observadas após o fim dos testes de lixiviação, o que indica que a presença do catalisador (sólido) ao longo de toda reação continua promovendo a conversão do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , atuando na maior parte da atividade catalítica em caráter heterogêneo.

**Figura 29.** Comportamento cinético do consumo e da conversão do **A.** cicloexano e do **B.** peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

**Condições reacionais:** Catalisador ( $\text{Fe(III)-UiO-66(Zr)}$ ) = 50 mg); 0,13 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% m/m, 2,30 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano e  $\text{H}_2\text{O}$  (3,61 mmol, fornecido pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 2,07 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.



Fonte: Própria.

As curvas da cinética para consumo e conversão do substrato e do oxidante comprovaram a eficiência do catalisador em termos de atividade na reação de oxidação de cicloexano. Os dados demonstraram que em média 44% do cicloexano foi convertido em 2 h de reação, de acordo com o comportamento cinético.

Além disso, a conversão do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi de 61% em 2 h de reação na presença de Fe(III)-UiO-66(Zr), sendo maior que as conversões observadas após o fim dos testes de lixiviação, o que indica que a presença do catalisador (sólido) ao longo de toda reação continua promovendo a conversão do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , atuando na maior parte da atividade catalítica em caráter heterogêneo.

Os comportamentos que foram obtidos a partir das curvas de consumo foram semelhantes, indicando uma tendência para a velocidade com que a reação acontece, principalmente devido ao uso de quantidades equimolares de substrato e oxidante.

### 5.7. TESTE CATALÍTICO NA OXIDAÇÃO DE METANO

Os testes catalíticos feitos com metano foram realizados considerando condições reacionais estabelecidas nos testes de cicloexano. Os dados obtidos estão descritos na **Tabela 6**. Os resultados demonstram que o catalisador também foi capaz de converter o metano em produtos oxigenados, porém como esperado a conversão foi baixa.

**Tabela 6.** Resultados para os testes de oxidação do metano.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% m/m, 2,30 mmol); 5 e 35 bar de metano e  $\text{H}_2\text{O}$  (3,61 mmol, fornecido pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 2,07 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.

P (bar)	t (min)	Produtividade	Produtividade	Somatório
		$\text{CH}_3\text{OH}$ ( $\mu\text{mol/gcat}$ )	$\text{HCOOH}$ ( $\mu\text{mol/gcat}$ )	Prod. Oxigenados ( $\mu\text{mol}$ )
5	120	30	9.070	459
35	120	155	8.696	441

**Fonte:** Própria.

De acordo com os dados, é possível apontar que utilizando a pressão de 5 bar que considera as mesmas condições da reação do cicloexano, foi alcançada uma

baixa produtividade de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) da ordem de  $30 \mu\text{mol/gcat}$ , com baixa seletividade, mas com produtividade de  $9.070 \mu\text{mol/gcat}$  para ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), com maior seletividade quando comparada a do metanol.

É possível perceber que a pressão, nesse caso, é um fator importante para esse processo, uma vez que seu aumento influencia diretamente a produtividade de um dos produtos de oxidação observados. O aumento da pressão em 7 vezes fez com que a produtividade para metanol aumentasse, em média, 5 vezes. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que, devido a maior pressão, há uma intensificação nos choques das moléculas do substrato e do oxidante que influencia no aumento do processo catalítico e no deslocamento do equilíbrio reacional favorecendo a formação de mais metanol.

Em contrapartida, observa-se que essa tendência não se aplica ao ácido fórmico, já que houve uma pequena redução de sua produtividade, portanto, outro fator a ser considerado nesse sistema é a provável reação de oxidação do solvente que é utilizado, nesse caso, a acetonitrila. A oxidação desse composto pode levar a formação de formamida e acetamida que se sofrerem hidrólise podem originar ácido fórmico e ácido acético que são produtos da oxidação do metano, causando falsos positivos, além disso, isso pode justificar os altos valores apresentados para a produtividade de  $\text{HCOOH}$ , independentemente da pressão de metano utilizada (MOHARRERI *et al.*, 2021).

## 5.8. REGIOSSELETIVIDADE E MECANISMO DE REAÇÃO

Utilizando n-heptano como substrato, foram feitos os testes para definição do parâmetro de seletividade ou testes de regiosseletividade na presença do catalisador. Os dados obtidos nesse teste são mostrados na **Tabela 7**.

De acordo com os dados, é possível observar que o parâmetro de seletividade ao final da reação catalisada é igual a  $1 : 6 : 6 : 4$ , sendo esse resultado um indicativo de que o mecanismo reacional na presença do catalisador desenvolvido nesse trabalho é radicalar (MAC LEOD *et al.*, 2010; SHUL'PIN *et al.*, 2010; SHUL'PIN; KUDINOV; *et al.*, 2006; SHUL'PIN; SHUL'PINA, 2021; TALSI *et al.*, 2017).

Na **Tabela 8**, pode-se observar o parâmetro de seletividade de alguns sistemas catalíticos descritos na literatura para a reação de oxidação de n-heptano na presença de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

**Tabela 7.** Resultados para o teste de regioseletividade.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% m/m, 2,30 mmol); 0,41 mL (2,75 mmol) de n-heptano e H<sub>2</sub>O (3,61 mmol, fornecido pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 1,96 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.

	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>4</sub></b>
<b>Razão (A<sub>OL</sub> / A<sub>Nitrometano</sub>)</b>	0,041	0,166	0,169	0,058
<b>Nº de H</b>	6	4	4	2
<b>Normalização por H</b>	0,007	0,041	0,042	0,029
<b>Normalização pelo C<sub>1</sub></b>	0,007	0,007	0,007	0,007
<b>TOTAL NORMALIZADO</b>	1	6	6	4

Fonte: Própria.

A razão normalizada para a formação dos diferentes tipos de álcoois considerando o ataque das hidroxilas nos carbonos que estão nas diferentes posições do n-heptano indica que a reação não segue uma rota específica e ordenada para formação de apenas um produto. Nesse caso, os radicais podem atacar qualquer um dos tipos de carbono presente na molécula formando todos os tipos de álcoois sem muita diferença entre as quantidades de cada um deles.

Nos dados da literatura, observa-se a semelhança entre os parâmetros de seletividade para sistemas fotocatalisados (**Tabela 8, Entrada 1**), que usam de Fe em fase homogênea (**Tabela 8, Entrada 2**) e que fazem uso de alumina (**Tabela 8, Entrada 3**) e o parâmetro de seletividade obtido no sistema catalisado pelo material desenvolvido nessa pesquisa.

Diante disso, é possível comprovar que o mecanismo por ativação de outro reagente (geração de radicais hidroxila para ativar e funcionalizar as ligações C-H nos alcanos) foi o que prevaleceu no meio reacional, uma vez que, procedimentos fotocatalíticos e que usam Fe homogêneo tem como princípio a utilização de processos Fenton que são ideais para geração de radicais hidroxila para ataque de diferentes espécies orgânicas sem priorizar a seletividade desses ataques.

Confirma-se tal suposição quanto ao mecanismo da reação a partir dos dados para sistemas catalisados por espécies ativas de ouro (**Tabela 8, Entrada 5**), por

complexos de manganês (**Tabela 8, Entrada 6**) e por titano-silicatos (**Tabela 8, Entrada 7**) que apresentam proporções maiores em seus parâmetros de seletividade, sendo assim, nesses sistemas, tem-se uma reação catalisada que obedece um mecanismo de reação que segue uma rota específica e com isso tem-se a produção em maior escala de apenas um produto, ou seja, o catalisador também auxilia na seletividade da reação, o que seria, de certo modo, mais interessante do ponto de vista do desenvolvimento de catalisadores (SHUL'PIN *et al.*, 2005).

**Tabela 8.** Parâmetros de seletividade da oxidação de n-heptano com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com diferentes catalisadores.

Entrada	Sistema Catalítico	Parâmetro de Seletividade n-heptano (C <sub>1</sub> : C <sub>2</sub> : C <sub>3</sub> : C <sub>4</sub> )	Referência
1	hv (fotocatálise)	1 : 10 : 7 : 6	(SHUL'PIN <i>et al.</i> , 2004)
2	FeSO <sub>4</sub>	1 : 5 : 5 : 4	(SHUL'PIN <i>et al.</i> , 2004)
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 4 : 4 : 3	(MANDELLI <i>et al.</i> , 2009)
4	Fe(III)-UiO-66(Zr)	1 : 6 : 6 : 4	Neste trabalho.
5	NaAuCl <sub>4</sub>	1 : 35 : 25 : 23	(SHUL'PIN; SHILOV; SÜSS-FINK, 2001)
6	Mn-TMTACN	1 : 46 : 35 : 34	(SHUL'PIN <i>et al.</i> , 2009)
7	TS-1	1 : 80 : 193 : 100	(SHUL'PIN <i>et al.</i> , 2006)

**Fonte:** SHUL'PIN *et al.*, 2010 (Adaptado).

## 6. CONCLUSÕES

---

Considerando os resultados obtidos através desse trabalho, foi possível construir um catalisador com comportamento majoritariamente heterogêneo que foi ativo de na reação de oxidação seletiva de cicloexano para obtenção de cicloexanol, utilizando peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante.

A ativação da ligação C-H presente nas moléculas testadas foi alcançada a partir do mecanismo de ativação por outro reagente, uma vez que, baseado nos testes de regioseletividade e na definição do parâmetro de seletividade observou-se que a reação acontece por meio de um mecanismo radicalar, sendo os radicais hidroxila as espécies ativas nesse processo.

Com a utilização das redes metal-orgânicas, especialmente baseadas em Zr e do método de impregnação úmida de Fe, foi possível a construção de um material estável térmica e estruturalmente, porém com estabilidade química limitada diante das condições reacionais e da aplicação em meios bastante oxidativos.

Os dados para consumo e conversão do substrato (entre 30 e 40%) e do oxidante apontaram que o catalisador foi ativo na oxidação do cicloexano, com obtenção de rendimentos entre 6 e 8% para cicloexanol, sendo esse valor considerável levando em conta os rendimentos obtidos em escala industrial e em pesquisas atuais com o mesmo foco desse trabalho.

Os parâmetros que foram determinados nessa pesquisa para esse tipo de reação podem dar margem para estender a aplicação desses catalisadores heterogêneos baseados em redes metal-orgânicas e metais não nobres na oxidação de alcanos mais leves, como é o caso do metano em fase gasosa e em batelada. Como observado nos testes de oxidação do metano feitos nessa pesquisa, foi possível obter produtividades de metanol e ácido fórmico em valores interessantes considerando a baixa reatividade do substrato e a sobre-oxidação dos produtos.

Além disso, considerando o conjunto de dados, o objetivo com relação ao uso de Fe foi alcançado nesse sistema em fase líquida, pois, sendo esse metal susceptível a processos de lixiviação, foi observado, a partir dos testes de Sheldon (filtração a quente), que a maior parte da atividade catalítica possui caráter heterogêneo, ou seja, a conversão de substrato e o rendimento para cicloexanol foram maiores enquanto o catalisador esteve presente no meio reacional.

## 7. REFERÊNCIAS

---

AHMADIJOKANI, Farhad; MOLAVI, Hossein; REZAKAZEMI, Mashallah; TAJAHMADI, Shima; BAHI, Addie; KO, Frank; AMINABHAVI, Tejrjaj M.; LI, Jian Rong; ARJMAND, Mohammad. UiO-66 metal–organic frameworks in water treatment: A critical review. **Progress in Materials Science**, vol. 125, p. 100904, 1 Apr. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100904>.

AL -FATESH, Ahmed Sadeq; KASIM, Samsudeen Olajide; IBRAHIM, Ahmed Aidid; AL-AWADI, Abdulrhman S.; ABASAEED, Ahmed Elhag; FAKEEHA, Anis H.; AWADALLAH, Ahmed E. Catalytic methane decomposition over ZrO<sub>2</sub> supported iron catalysts: Effect of WO<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on catalytic activity and stability. **Renewable Energy**, vol. 155, p. 969–978, 1 Aug. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.038>.

ALI, Sardar; MOHD ZABIDI, Noor A.; SUBBARAO, Duvvuri. Correlation between Fischer-Tropsch catalytic activity and composition of catalysts. **Chemistry Central Journal**, vol. 5, no. 1, p. 1–8, 3 Nov. 2011. DOI 10.1186/1752-153X-5-68. Available at: <https://bmcchem.biomedcentral.com/articles/10.1186/1752-153X-5-68>. Accessed on: 10 Sep. 2022.

ALLANAS, E.; RAHMAN, A.; ARLIN, E.; PRASETYANTO, E. A. Study surface area and pore size distribution on synthetic zeolite X using BET, BJH and DFT methods. 2019., 1 Oct. 2021. **Journal of Physics: Conference Series** [...]. [S. l.]: IOP Publishing, 1 Oct. 2021. vol. 2019, p. 012094. DOI 10.1088/1742-6596/2019/1/012094. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2019/1/012094>. Accessed on: 9 Dec. 2022.

ALOTHMAN, Zeid A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, vol. 5, no. 12, p. 2874–2902, 17 Dec. 2012. DOI 10.3390/ma5122874. Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1944/5/12/2874/htm>. Accessed on: 16 Sep. 2022.

BACCAN, Nivaldo; ANDRADE, Joao Carlos de. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3rd ed. [S. l.]: Edgard Blucher, 2001.

BASU, Subhankar; CANO-ODENA, Angels; VANKELECOM, Ivo F.J. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations. **Separation and Purification Technology**, vol. 81, no. 1, p. 31–40, 2011. DOI 10.1016/j.seppur.2011.06.037. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.037>.

BAUCHEREL, Xavier; GONSALVI, Luca; ARENDS, Isabel W.C.E.; ELLWOOD, Simon; SHELDON, Roger A. Aerobic oxidation of cycloalkanes, alcohols and ethylbenzene catalyzed by the novel carbon radical chain promoter NHS (N-hydroxysaccharin). **Advanced Synthesis and Catalysis**, vol. 346, no. 2–3, p. 286–296, 2004. <https://doi.org/10.1002/adsc.200303197>.

BAUER, Eike B. Recent Advances in Iron Catalyzed Oxidation Reactions of Organic

Compounds. **Israel Journal of Chemistry**, vol. 57, no. 12, p. 1131–1150, 1 Dec. 2017. DOI 10.1002/ijch.201700050. Available at: <https://onlinelibrary-wiley.ez42.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/ijch.201700050>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

BELLUSSI, Giuseppe; PEREGO, Carlo. Industrial catalytic aspects of the synthesis of monomers for nylon production. **Cattech**, vol. 4, no. 1, p. 4–16, 2000. <https://doi.org/10.1023/A:1011905009608>.

BP. Statistical Review of World. **Bp**, , p. 66, 2020. Available at: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.

BROEKHOFF, J. C.P. Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations. **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 3, no. C, p. 663–684, 1 Jan. 1979. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60243-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60243-3).

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 60, no. 2, p. 309–319, 1 Feb. 1938. DOI 10.1021/ja01269a023. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>. Accessed on: 9 Dec. 2022.

BUTOVA, Vera V.; BURACHEVSKAYA, Olga A.; OZHOGIN, Ilya V.; BORODKIN, Gennady S.; STARIKOV, Andrey G.; BORDIGA, Silvia; DAMIN, Alessandro; LILLERUD, Karl Petter; SOLDATOV, Alexander V. UiO-66 type MOFs with mixed-linkers - 1,4-Benzenedicarboxylate and 1,4-naphthalenedicarboxylate: Effect of the modulator and post-synthetic exchange. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 305, p. 110324, 1 Oct. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110324>.

CAVKA, Jasmina Hafizovic; JAKOBSEN, Søren; OLSBYE, Unni; GUILLOU, Nathalie; LAMBERTI, Carlo; BORDIGA, Silvia; LILLERUD, Karl Petter. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 130, no. 42, p. 13850–13851, 22 Oct. 2008. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.

CHAN, Sunney I.; YU, Steve S.F.; LIU, Chih Cheng; MOU, Chung Yuan. Selective oxidation of light alkanes under mild conditions. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, vol. 22, p. 39–46, 2020. DOI 10.1016/j.cogsc.2019.12.003. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.003>.

CHEN, Faith E.; PITT, Tristan A.; OKONG'O, Diane J.; WETHERBEE, Luc G.; FUENTES-RIVERA, José J.; MILNER, Phillip J. A Structure-Activity Study of Aromatic Acid Modulators for the Synthesis of Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, vol. 34, no. 7, p. 3383–3394, 12 Apr. 2022. DOI 10.1021/acs.chemmater.2c00241. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemmater.2c00241>. Accessed on: 11 Sep. 2022.

CHEN, Jie; JIANG, Zhankun; FUKUZUMI, Shunichi; NAM, Wonwoo; WANG, Bin. Artificial nonheme iron and manganese oxygenases for enantioselective olefin epoxidation and alkane hydroxylation reactions. **Coordination Chemistry Reviews**,

vol. 421, p. 213443, 15 Oct. 2020. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2020.213443>.

CLAUS, Martin; CLAUS, Evelyn; CLAUS, Peter; HÖNICKE, Dieter; FÖDISCH, Ringo; OLSON, Michael. Cyclopentadiene and Cyclopentene Dicyclopentadiene The physical and chemical properties of cyclo-. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2016. .

CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, vol. 110, no. 8, p. 4606–4655, 11 Aug. 2010. DOI 10.1021/cr9003924. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr9003924>. Accessed on: 11 Sep. 2022.

COUTARD, Nathan; GOLDBERG, Jonathan M.; VALLE, Henry U.; CAO, Yuan; JIA, Xiaofan; JEFFREY, Philip D.; GUNNOE, T. Brent; GROVES, John T. Aerobic Partial Oxidation of Alkanes Using Photodriven Iron Catalysis. **Inorganic Chemistry**, vol. 61, no. 2, p. 759–766, 17 Jan. 2022. DOI 10.1021/acs.inorgchem.1c03086. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.inorgchem.1c03086>. Accessed on: 5 Dec. 2022.

DANTAS RAMOS, André Luis; TANASE, Stefania; ROTHENBERG, Gadi. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, vol. 37, no. 1, p. 123–133, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100021>.

DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; ASIRI, Abdullah M.; GARCIA, Hermenegildo. Metal-Organic Frameworks as Catalysts for Oxidation Reactions. **Chemistry - A European Journal**, vol. 22, no. 24, p. 8012–8024, 6 Jun. 2016. DOI 10.1002/chem.201505141. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201505141>. Accessed on: 9 Jul. 2022.

DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; SANTIAGO-PORTILLO, Andrea; ASIRI, Abdullah M.; GARCIA, Hermenegildo. Engineering UiO-66 Metal Organic Framework for Heterogeneous Catalysis. **ChemCatChem**, vol. 11, no. 3, p. 899–923, 6 Feb. 2019. DOI 10.1002/cctc.201801452. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cctc.201801452>. Accessed on: 16 Sep. 2022.

FENG, Yi; CHEN, Qian; JIANG, Minqi; YAO, Jianfeng. Tailoring the Properties of UiO-66 through Defect Engineering: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 58, no. 38, p. 17646–17659, 25 Sep. 2019. DOI 10.1021/acs.iecr.9b03188. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.iecr.9b03188>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

FORDE, Michael M; ARMSTRONG, Robert D; MCVICKER, Rebecca; WELLS, Peter P; DIMITRATOS, Nikolaos; HE, Qian; LU, Li; JENKINS, Robert L; HAMMOND, Ceri; LOPEZ-SANCHEZ, Jose Antonio; KIELY, Christopher J; HUTCHINGS, Graham J. Light alkane oxidation using catalysts prepared by chemical vapour impregnation: Tuning alcohol selectivity through catalyst pre-treatment. **Chemical Science**, vol. 5, no. 9, p. 3603–3616, 2014. DOI 10.1039/c4sc00545g. Available at: [www.rsc.org/chemicalscience](http://www.rsc.org/chemicalscience). Accessed on: 11 Nov. 2022.

FURUKAWA, Hiroyasu; CORDOVA, Kyle E.; O'KEEFFE, Michael; YAGHI, Omar M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, vol. 341, no. 6149, 2013. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.

GASCON, Jorge; CORMA, Avelino; KAPTEIJN, Freek; LLABRÉS I XAMENA, Francesc X. Metal organic framework catalysis: Quo vadis? **ACS Catalysis**, vol. 4, no. 2, p. 361–378, 7 Feb. 2014. <https://doi.org/10.1021/cs400959k>.

GAWLIG, Christopher; SCHINDLER, Siegfried; BECKER, Sabine. One-Pot Conversion of Cyclohexane to Adipic Acid Using a  $\mu_4$ -Oxido-Copper Cluster as Catalyst Together with Hydrogen Peroxide. **European Journal of Inorganic Chemistry**, vol. 2020, no. 3, p. 248–252, 23 Jan. 2019. DOI 10.1002/ejic.201901052. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ejic.201901052>. Accessed on: 9 Jul. 2022.

GIBBONS, Bradley; BARTLETT, Eamon C.; CAI, Meng; YANG, Xiaozhou; JOHNSON, Eric M.; MORRIS, Amanda J. Defect Level and Particle Size Effects on the Hydrolysis of a Chemical Warfare Agent Simulant by UiO-66. **Inorganic Chemistry**, vol. 60, no. 21, p. 16378–16387, 1 Nov. 2021. DOI 10.1021/acs.inorgchem.1c02224. Available at: <https://pubs-acsc.org.ez42.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/acs.inorgchem.1c02224>. Accessed on: 16 Sep. 2022.

GOUDA, Shiva Prasad; NGAOSUWAN, Kanokwan; ASSABUMRUNGRAT, Suttichai; SELVARAJ, Manickam; HALDER, Gopinath; ROKHUM, Samuel Lalthazuala. Microwave assisted biodiesel production using sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks UiO-66 as a heterogeneous catalyst. **Renewable Energy**, vol. 197, p. 161–169, 1 Sep. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2022.07.061>.

GRAU, Michaela; BRITOVSEK, George J.P. High-valent iron in biomimetic alkane oxidation catalysis. **Topics in Organometallic Chemistry**, vol. 50, p. 145–171, 2015. DOI 10.1007/3418\_2015\_100. Available at: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/3418\\_2015\\_100](https://link.springer.com/chapter/10.1007/3418_2015_100). Accessed on: 11 Nov. 2022.

GUNAY, Ahmet; THEOPOLD, Klaus H. C-H bond activations by metal oxo compounds. **Chemical Reviews**, vol. 110, no. 2, p. 1060–1081, 2010. <https://doi.org/10.1021/cr900269x>.

GUSEVSKAYA, Elena V.; MENINI, Luciano; PARREIRA, Luciana A.; MESQUITA, Rafaela A.; KOZLOV, Yuriy N.; SHUL'PIN, Georgiy B. Oxidation of isoeugenol to vanillin by the “h 2O 2-vanadate-pyrazine-2-carboxylic acid” reagent. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 363–364, p. 140–147, 1 Nov. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.06.001>.

HALL, Jacklyn N.; BOLLINI, Praveen. Low-Temperature, Ambient Pressure Oxidation of Methane to Methanol Over Every Tri-Iron Node in a Metal–Organic Framework Material. **Chemistry - A European Journal**, vol. 26, no. 70, p. 16639–16643, 15 Dec. 2020. DOI 10.1002/chem.202003894. Available at: <https://onlinelibrary-wiley.ez42.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/chem.202003894>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

HONG, Yun; FANG, Yanxiong; ZHOU, Xiantai; DU, Ge; MAI, Jijing; SUN, Dalei; SHAO, Zongping. Ionic Liquid-Modified Co/ZSM-5 Catalyzed the Aerobic Oxidation of Cyclohexane: Toward Improving the Activity and Selectivity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 58, no. 43, p. 19832–19838, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04100>.

HONG, Yun; SUN, Dalei; FANG, Yanxiong. The highly selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol over VAlPO<sub>4</sub> berlinite by oxygen under atmospheric pressure. **Chemistry Central Journal**, vol. 12, no. 1, p. 1–9, 2018. DOI 10.1186/s13065-018-0405-6. Available at: <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0405-6>.

IKUNO, Takaaki; ZHENG, Jian; VJUNOV, Aleksei; SANCHEZ-SANCHEZ, Maricruz; ORTUÑO, Manuel A.; PAHLS, Dale R.; FULTON, John L.; CAMAIONI, Donald M.; LI, Zhanyong; RAY, Debmalaya; MEHDI, B. Layla; BROWNING, Nigel D.; FARHA, Omar K.; HUPP, Joseph T.; CRAMER, Christopher J.; GAGLIARDI, Laura; LERCHER, Johannes A. Methane Oxidation to Methanol Catalyzed by Cu-Oxo Clusters Stabilized in NU-1000 Metal-Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 139, no. 30, p. 10294–10301, 2 Aug. 2017. DOI 10.1021/jacs.7b02936. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.7b02936>. Accessed on: 11 Sep. 2022.

JEVTIC, Radmila; RAMACHANDRAN, P. A.; DUDUKOVIC, Milorad P. Effect of oxygen on cyclohexane oxidation: A stirred tank study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 48, no. 17, p. 7986–7993, 2009. <https://doi.org/10.1021/ie900093q>.

KANDIAH, Mathivathani; NILSEN, Merete Hellner; USSEGLIO, Sandro; JAKOBSEN, Søren; OLSBYE, Unni; TILSET, Mats; LARABI, Cherif; QUADRELLI, Elsje Alessandra; BONINO, Francesca; LILLERUD, Karl Petter. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. **Chemistry of Materials**, vol. 22, no. 24, p. 6632–6640, 2010. <https://doi.org/10.1021/cm102601v>.

KATZ, Michael J.; BROWN, Zachary J.; COLÓN, Yamil J.; SIU, Paul W.; SCHEIDT, Karl A.; SNURR, Randall Q.; HUPP, Joseph T.; FARHA, Omar K. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. **Chemical Communications**, vol. 49, no. 82, p. 9449–9451, 19 Sep. 2013. DOI 10.1039/c3cc46105j. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/cc/c3cc46105j>. Accessed on: 9 Jul. 2022.

KOPP, Daniel A.; LIPPARD, Stephen J. Soluble methane monooxygenase: Activation of dioxygen and methane. **Current Opinion in Chemical Biology**, vol. 6, no. 5, p. 568–576, 1 Oct. 2002. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(02\)00366-6](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(02)00366-6).

LEE, Seungkyu; BÜRGI, Hans Beat; ALSHMIMRI, Sultan A.; YAGHI, Omar M. Impact of Disordered Guest-Framework Interactions on the Crystallography of Metal-Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 140, no. 28, p. 8958–8964, 18 Jul. 2018. DOI 10.1021/jacs.8b05271. Available at: <https://pubs.acs.org.ez42.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/jacs.8b05271>. Accessed on: 11 Sep. 2022.

LONG, Jeffrey R.; YAGHI, Omar M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, vol. 38, no. 5, p. 1213–1214, 2009. <https://doi.org/10.1039/b903811f>.

LONG, Jilan; LIU, Hongli; WU, Shijian; LIAO, Shijun; LI, Yingwei. Selective oxidation of saturated hydrocarbons using Au-Pd alloy nanoparticles supported on metal-organic frameworks. **ACS Catalysis**, vol. 3, no. 4, p. 647–654, 5 Apr. 2013. DOI 10.1021/cs300754k. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cs300754k>. Accessed on: 11 Sep. 2022.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.; THOMAS, M.; THOMMES, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density. **Choice Reviews Online**, vol. 42, no. 09, p. 42-5288-42–5288, 2005. DOI 10.5860/choice.42-5288. Available at: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=N0r6oZ1QjMsC&oi=fnd&pg=PA1&ots=hl10BiQ7Xy&sig=s\\_h-4kx6tpXTAGuOcjNNIWb8ljY&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=N0r6oZ1QjMsC&oi=fnd&pg=PA1&ots=hl10BiQ7Xy&sig=s_h-4kx6tpXTAGuOcjNNIWb8ljY&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false). Accessed on: 16 Sep. 2022.

MA, Yujie; HAN, Xue; XU, Shaojun; WANG, Zi; LI, Weiyao; DA SILVA, Ivan; CHANSAI, Sarayute; LEE, Daniel; ZOU, Yichao; NIKIEL, Marek; MANUEL, Pascal; SHEVELEVA, Alena M.; TUNA, Floriana; MCINNES, Eric J.L.; CHENG, Yongqiang; RUDIĆ, Svemir; RAMIREZ-CUESTA, Anibal J.; HAIGH, Sarah J.; HARDACRE, Christopher; ... YANG, Sihai. Atomically Dispersed Copper Sites in a Metal-Organic Framework for Reduction of Nitrogen Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 143, no. 29, p. 10977–10985, 28 Jul. 2021. DOI 10.1021/jacs.1c03036. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.1c03036>. Accessed on: 16 Sep. 2022.

MAC LEOD, Tatiana C.O.; KIRILLOVA, Marina V.; POMBEIRO, Armando J.L.; SCHIAVON, Marco A.; ASSIS, Marilda D. Mild oxidation of alkanes and toluene by tert-butylhydroperoxide catalyzed by an homogeneous and immobilized Mn(salen) complex. **Applied Catalysis A: General**, vol. 372, no. 2, p. 191–198, 15 Jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.035>.

MAKHLOUF, Abdel Salam Hamdy; ALIOFKHAZRAEI, Mahmood. **Handbook of Materials Failure Analysis: With Case Studies from the Electronic and Textile Industries**. [S. l.: s. n.], 2019. DOI 10.1016/B978-0-08-101937-5.00013-0. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84943155386&partnerID=tZOtx3y1>. Accessed on: 16 Sep. 2022.

MAKHLOUF, Abdel Salam Hamdy; ALIOFKHAZRAEI, Mahmood. **Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry**. [S. l.]: Elsevier, 2015. DOI 10.1016/C2014-0-01712-1. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081001172000017>. Accessed on: 16 Sep. 2022.

MAKSIMCHUK, Nataliya V.; KOVALENKO, Konstantin A.; FEDIN, Vladimir P.; KHOLDEEVA, Oxana A. Cyclohexane selective oxidation over metal-organic frameworks of MIL-101 family: Superior catalytic activity and selectivity. **Chemical Communications**, vol. 48, no. 54, p. 6812–6814, 12 Jun. 2012. DOI 10.1039/c2cc31877f. Available at: <https://pubs-rsc->

org.ez42.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlehtml/2012/cc/c2cc31877f.  
Accessed on: 8 Dec. 2022.

MANDELLI, Dalmo; DO AMARAL, Anielle C.N.; KOZLOV, Yuriy N.; SHUL'PINA, Lidia S.; BONON, Anderson J.; CARVALHO, Wagner A.; SHUL'PIN, Georgiy B. Hydrogen peroxide oxygenation of saturated and unsaturated hydrocarbons catalyzed by montmorillonite or aluminum oxide. **Catalysis Letters**, vol. 132, no. 1–2, p. 235–243, 24 Sep. 2009. DOI 10.1007/s10562-009-0103-z. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-009-0103-z>. Accessed on: 9 Dec. 2022.

MANDELLI, Dalmo; VAN VLIET, Michiel C.A.; ARNOLD, Ulrich; SHELDON, Roger A.; SCHUCHARDT, Ulf. Epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by  $\text{ReO}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ReO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 168, no. 1–2, p. 165–171, 1 Mar. 2001. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00521-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00521-5).

MARREIROS, Joao; CARATELLI, Chiara; HAJEK, Julianna; KRAJNC, Andraž; FLEURY, Guillaume; BUEKEN, Bart; DE VOS, Dirk E.; MALI, Gregor; ROEFFAERS, Maarten B.J.; VAN SPEYBROECK, Veronique; AMELOOT, Rob. Active Role of Methanol in Post-Synthetic Linker Exchange in the Metal-Organic Framework UiO-66. **Chemistry of Materials**, vol. 31, no. 4, p. 1359–1369, 26 Feb. 2019. DOI 10.1021/acs.chemmater.8b04734. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemmater.8b04734>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

MELERO, Juan A.; STUCKY, Galen D.; VAN GRIEKEN, Rafael; MORALES, Gabriel. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 12, no. 6, p. 1664–1670, 2002. <https://doi.org/10.1039/b110598c>.

MENGDI, Zhao; WENJUN, Lu. Alkanes Functionalization via C—H Activation. **Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica**, vol. 35, no. 9, p. 977–988, 2019. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201811045>.

MOELLMER, J.; MOELLER, A.; DREISBACH, F.; GLAESER, R.; STAUDT, R. High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 138, no. 1–3, p. 140–148, 2011. DOI 10.1016/j.micromeso.2010.09.013. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.013>.

MOHARRERI, Ehsan; JAFARI, Tahereh; RATHNAYAKE, Dinithi; KHANNA, Harshul; KUO, Chung Hao; SUIB, Steven L.; NANDI, Partha. Role of catalytic nitrile decomposition in tricopper complex mediated direct partial oxidation of methane to methanol. **Scientific Reports**, vol. 11, no. 1, p. 1–7, 28 Sep. 2021. DOI 10.1038/s41598-021-98721-2. Available at: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-98721-2>. Accessed on: 5 Dec. 2022.

MORRIS, William; WANG, Shunzhi; CHO, David; AUYEUNG, Evelyn; LI, Peng; FARHA, Omar K.; MIRKIN, Chad A. Role of modulators in controlling the colloidal stability and polydispersity of the UiO-66 metal-organic framework. **ACS Applied**

**Materials and Interfaces**, vol. 9, no. 39, p. 33413–33418, 4 Oct. 2017. DOI 10.1021/acsami.7b01040. Available at: <https://pubs-acsc.org.ez42.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/acsami.7b01040>. Accessed on: 16 Sep. 2022.

OLIVO, Giorgio; CUSSÓ, Olaf; MARGARIDA BORRELL, .; COSTAS, Miquel. Oxidation of alkane and alkene moieties with biologically inspired nonheme iron catalysts and hydrogen peroxide: from free radicals to stereoselective transformations. **J Biol Inorg Chem**, vol. 22, p. 425–452, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00775-016-1434-z>.

OLIVOS-SUAREZ, Alma I.; SZÉCSÉNYI, Àgnes; HENSEN, Emiel J.M.; RUIZ-MARTINEZ, Javier; PIDKO, Evgeny A.; GASCON, Jorge. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities. **ACS Catalysis**, vol. 6, no. 5, p. 2965–2981, 2016. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00428>.

PETROBRAS. Petrobras - Fatos e Dados. 2015. Available at: <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/somos-a-empresa-que-opera-o-maior-numero-de-plataformas-flutuantes-de-producao-no-mundo.htm>. Accessed on: 11 Sep. 2022.

PRÉ-SAL NOVO | PETROBRAS. 2021. Available at: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Accessed on: 11 Sep. 2022.

ROCÍO-BAUTISTA, Priscilla; TAIMA-MANCERA, Iván; PASÁN, Jorge; PINO, Verónica. Metal-organic frameworks in green analytical chemistry. **Separations**, vol. 6, no. 3, p. 33, 27 Jun. 2019. DOI 10.3390/separations6030033. Available at: <https://www.mdpi.com/2297-8739/6/3/33/html>. Accessed on: 6 Dec. 2022.

RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, Antonio. Porous Carbons in Adsorption and Catalysis. **Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials**. [S. l.]: Academic Press, 2001. p. 309–355. <https://doi.org/10.1016/b978-012513910-6/50066-9>.

ROMAKH, Vladimir B.; THERRIEN, Bruno; SÜSS-FINK, Georg; SHUL'PIN, Georgiy B. Synthesis, molecular structure, and catalytic potential of the tetrairon complex [Fe<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-L)<sub>4</sub>(μ-O)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (L = 1-carboxymethyl-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononane). **Inorganic Chemistry**, vol. 46, no. 8, p. 3166–3175, 16 Apr. 2007. DOI 10.1021/ic062207k. Available at: <https://pubs-acsc.org.ez42.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/ic062207k>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

SECAF, Beatriz Stuart. O Acordo De Paris. 2016. **Cadernos Adenauer**. Available at: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>. Accessed on: 13 Sep. 2022.

SHEARER, Greig C.; CHAVAN, Sachin; BORDIGA, Silvia; SVELLE, Stian; OLSBYE, Unni; LILLERUD, Karl Petter. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal-Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis.

**Chemistry of Materials**, vol. 28, no. 11, p. 3749–3761, 14 Jun. 2016. DOI 10.1021/acs.chemmater.6b00602. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemmater.6b00602>. Accessed on: 9 Jul. 2022.

SHI, Chunfeng; ZHU, Bin; LIN, Min; LONG, Jun; WANG, Runwei. Cyclohexane mild oxidation catalyzed by new titanosilicate with hollow structure. **Catalysis Today**, vol. 175, no. 1, p. 398–403, 25 Oct. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.012>.

SHUL'PIN, Georgiy. Hydrocarbon Oxygenations with Peroxides Catalyzed by Metal Compounds. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, vol. 6, no. 2, p. 95–104, 30 Apr. 2009. <https://doi.org/10.2174/157019309788167738>.

SHUL'PIN, Georgiy B. New trends in oxidative functionalization of carbon–hydrogen bonds: A review. **Catalysts**, vol. 6, no. 4, p. 50, 24 Mar. 2016. DOI 10.3390/catal6040050. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4344/6/4/50/htm>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

SHUL'PIN, Georgiy B. Oxidations of C—H Compounds Catalyzed by Metal Complexes. **ChemInform**, vol. 36, no. 41, 2005. <https://doi.org/10.1002/chin.200541237>.

SHUL'PIN, Georgiy B.; KOZLOV, Yuriy N.; KHOLUISKAYA, Svetlana N.; PLIEVA, Maryam I. Oxidations by the system 'hydrogen peroxide–[Mn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (L = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)–oxalic acid'. Part 11. Degradation of dye Rhodamine 6G and oxygenation of cyclohexene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 299, no. 1–2, p. 77–87, 18 Feb. 2009. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2008.10.028>.

SHUL'PIN, Georgiy B.; KOZLOV, Yuriy N.; SHUL'PINA, Lidia S.; PETROVSKIY, Pavel V. Oxidation of alkanes and alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by complex Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-H)<sub>2</sub>. **Applied Organometallic Chemistry**, vol. 24, no. 6, p. 464–472, 1 Jun. 2010. DOI 10.1002/aoc.1641. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aoc.1641>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

SHUL'PIN, Georgiy B.; KUDINOV, Aleksandr R.; SHUL'PINA, Lidia S.; PETROVSKAYA, Elena A. Oxidations catalyzed by osmium compounds. Part 1: Efficient alkane oxidation with peroxides catalyzed by an olefin carbonyl osmium(0) complex. **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 691, no. 5, p. 837–845, 15 Feb. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.10.028>.

SHUL'PIN, Georgiy B.; NIZOVA, Galina V.; KOZLOV, Yuriy N.; ARUTYUNOV, Vladimir S.; DOS SANTOS, Ana Cláudia M.; FERREIRA, Ana Carolina T.; MANDELLI, Dalmo. Oxidations by the system "hydrogen peroxide–[Mn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>O<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (L = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)–oxalic acid". Part 6. Oxidation of methane and other alkanes and olefins in water. 690., 10 Oct. 2005. **Journal of Organometallic Chemistry** [...]. [S. l.]: Elsevier, 10 Oct. 2005. vol. 690, p. 4498–4504. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.01.065>.

SHUL'PIN, Georgiy B.; NIZOVA, Galina V.; KOZLOV, Yuriy N.; CUERVO, Laura Gonzalez; SÜSS-FINK, Georg. Hydrogen peroxide oxygenation of alkanes including

methane and ethane catalyzed by iron complexes in acetonitrile. **Advanced Synthesis and Catalysis**, vol. 346, no. 2–3, p. 317–332, 1 Feb. 2004. DOI 10.1002/adsc.200303147. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adsc.200303147>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

SHUL'PIN, Georgiy B.; SHILOV, Alexander E.; SÜSS-FINK, Georg. Alkane oxygenation catalysed by gold complexes. **Tetrahedron Letters**, vol. 42, no. 41, p. 7253–7256, 8 Oct. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01517-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01517-9).

SHUL'PIN, Georgiy B.; SHUL'PINA, Lidia S. Oxidation of organic compounds with peroxides catalyzed by polynuclear metal compounds. **Catalysts**, vol. 11, no. 2, p. 1–37, 31 Jan. 2021. DOI 10.3390/catal11020186. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/2/186/htm>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

SHUL'PIN, Georgiy B.; SOOKNOI, Tawan; ROMAkh, Vladimir B.; SÜSS-FINK, Georg; SHUL'PINA, Lidia S. Regioselective alkane oxygenation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by titanosilicalite TS-1. **Tetrahedron Letters**, vol. 47, no. 18, p. 3071–3075, 1 May 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.03.009>.

SHUL'PINA, Lidia S.; KUDINOV, Aleksandr R.; MANDELLI, Dalmo; CARVALHO, Wagner A.; KOZLOV, Yuriy N.; VINOGRADOV, Mikhail M.; IKONNIKOV, Nikolay S.; SHUL'PIN, Georgiy B. Oxidation of alkanes and benzene with hydrogen peroxide catalyzed by ferrocene in the presence of acids This article is dedicated to the memory of Aleksandr Evgenievich Shilov (1930-2014). **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 793, p. 217–231, 15 Sep. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.02.002>.

SHUL'PINA, Lidia S.; VINOGRADOV, Mikhail M.; KOZLOV, Yuriy N.; NELYUBINA, Yulia V.; IKONNIKOV, Nikolay S.; SHUL'PIN, Georgiy B. Copper complexes with 1,10-phenanthrolines as efficient catalysts for oxidation of alkanes by hydrogen peroxide. **Inorganica Chimica Acta**, vol. 512, no. July, p. 119889, 2020. DOI 10.1016/j.ica.2020.119889. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119889>.

SILVA, Ana Rosa; BOTELHO, João. Peroxidative oxidation of cyclic and linear hexane catalysed by supported iron complexes under mild and sustainable conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 381, p. 171–178, 1 Jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.10.020>.

SIMONS, Matthew C.; ORTUÑO, Manuel A.; BERNALES, Varinia; GAGGIOLI, Carlo Alberto; CRAMER, Christopher J.; BHAN, Aditya; GAGLIARDI, Laura. C-H Bond Activation on Bimetallic Two-Atom Co-M Oxide Clusters Deposited on Zr-Based MOF Nodes: Effects of Doping at the Molecular Level. **ACS Catalysis**, vol. 8, no. 4, p. 2864–2869, 6 Apr. 2018. DOI 10.1021/acscatal.8b00012. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acscatal.8b00012>. Accessed on: 11 Sep. 2022.

SIMONS, Matthew C.; VITILLO, Jenny G.; BABUCCI, Melike; HOFFMAN, Adam S.; BOUBNOV, Alexey; BEAUVAIS, Michelle L.; CHEN, Zhihengyu; CRAMER, Christopher J.; CHAPMAN, Karena W.; BARE, Simon R.; GATES, Bruce C.; LU, Connie C.; GAGLIARDI, Laura; BHAN, Aditya. Structure, Dynamics, and Reactivity for Light Alkane Oxidation of Fe(II) Sites Situated in the Nodes of a Metal-Organic

Framework. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 141, no. 45, p. 18142–18151, 2019. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b08686>.

SING, K. S.W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, vol. 57, no. 4, p. 603–619, 1 Jan. 1985. DOI 10.1351/pac198557040603. Available at: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac198557040603/html>. Accessed on: 16 Sep. 2022.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Petroleum Refining**. [S. l.: s. n.], 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315374079>.

STERCKX, Hans; MOREL, Bénédicte; MAES, Bert U.W. Catalytic Aerobic Oxidation of C(sp<sup>3</sup>)-H Bonds. **Angewandte Chemie - International Edition**, vol. 58, no. 24, p. 7946–7970, 2019. <https://doi.org/10.1002/anie.201804946>.

SUH, Bong Lim; KIM, Jihan. Ligand Insertion in MOF-74 as Effective Design for Oxidation of Ethane to Ethanol. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 122, no. 40, p. 23078–23083, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07857>.

SUN, Zhiguo; LI, Gang; LIU, Liping; LIU, Hai Ou. Au nanoparticles supported on Cr-based metal-organic framework as bimetallic catalyst for selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol. **Catalysis Communications**, vol. 27, p. 200–205, 5 Oct. 2012. DOI 10.1016/j.catcom.2012.07.017. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2012.07.017>. Accessed on: 10 Sep. 2022.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; PALAGIN, Dennis; RANOCCHIARI, Marco; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Response to comment on “selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol.” **Science**, vol. 359, no. 6377, p. 523–527, 2018. <https://doi.org/10.1126/science.aar6868>.

SUTRADHAR, Manas; SHVYDKIY, Nikita V.; GUEDES DA SILVA, M. Fátima C.; KIRILLOVA, Marina V.; KOZLOV, Yuriy N.; POMBEIRO, Armando J.L.; SHUL'PIN, Georgiy B. A new binuclear oxovanadium(v) complex as a catalyst in combination with pyrazinecarboxylic acid (PCA) for efficient alkane oxygenation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions**, vol. 42, no. 33, p. 11791–11803, 2 Aug. 2013. DOI 10.1039/c3dt50584g. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/dt/c3dt50584g>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

TALSI, Evgenii P.; SAMSONENKO, Denis G.; OTTENBACHER, Roman V.; BRYLIAKOV, Konstantin P. Highly Enantioselective C–H Oxidation of Arylalkanes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Presence of Chiral Mn-Aminopyridine Complexes. **ChemCatChem**, vol. 9, no. 24, p. 4580–4586, 20 Dec. 2017. DOI 10.1002/cctc.201701169. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cctc.201701169>. Accessed on: 11 Nov. 2022.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S.W.

Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, vol. 87, no. 9–10, p. 1051–1069, 1 Oct. 2015. DOI 10.1515/pac-2014-1117. Available at: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>. Accessed on: 9 Dec. 2022.

TINBERG, Christine E.; LIPPARD, Stephen J. Dioxygen activation in soluble methane monooxygenase. **Accounts of Chemical Research**, vol. 44, no. 4, p. 280–288, 19 Apr. 2011. DOI 10.1021/ar1001473. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar1001473>. Accessed on: 6 Dec. 2022.

VAN HENGSTUM, A. J.; VAN OMMEN, J. G.; BOSCH, H.; GELLINGS, P. J. Preparation of supported vanadium and molybdenum oxide catalysts using metal acetylacetonate complexes. **Applied Catalysis**, vol. 5, no. 2, p. 207–217, 15 Feb. 1983. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80133-X](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80133-X).

VITILLO, Jenny G.; BHAN, Aditya; CRAMER, Christopher J.; LU, Connie C.; GAGLIARDI, Laura. Quantum Chemical Characterization of Structural Single Fe(II) Sites in MIL-Type Metal-Organic Frameworks for the Oxidation of Methane to Methanol and Ethane to Ethanol. **ACS Catalysis**, vol. 9, no. 4, p. 2870–2879, 2019. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04813>.

XU, Jun; ARMSTRONG, Robert D.; SHAW, Greg; DUMMER, Nicholas F.; FREAKLEY, Simon J.; TAYLOR, Stuart H.; HUTCHINGS, Graham J. Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu- and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor. **Catalysis Today**, vol. 270, p. 93–100, 2016. DOI 10.1016/j.cattod.2015.09.011. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.011>.

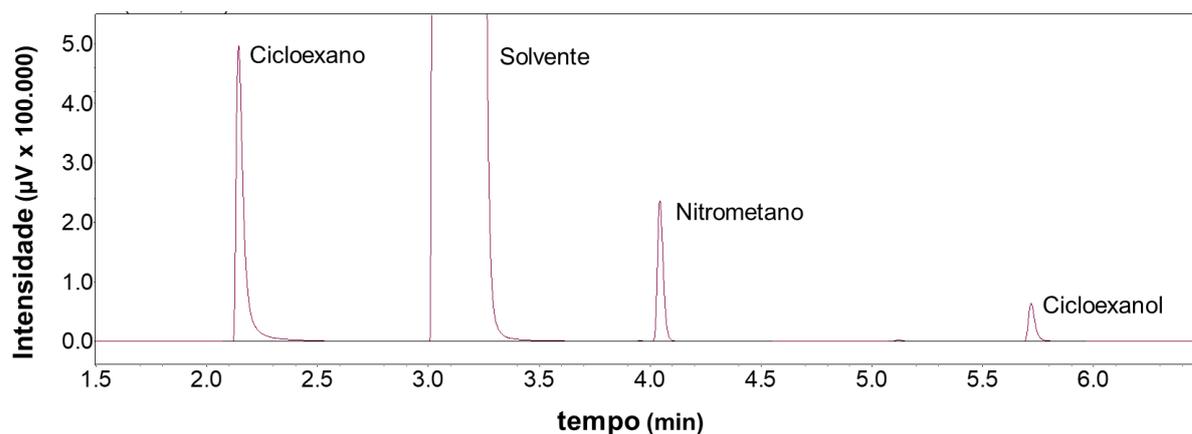
XU, Weiwei; DONG, Mengyue; DI, Lanbo; ZHANG, Xiuling. A facile method for preparing uio-66 encapsulated ru catalyst and its application in plasma-assisted co2 methanation. **Nanomaterials**, vol. 9, no. 10, p. 1432, 10 Oct. 2019. DOI 10.3390/nano9101432. Available at: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/10/1432/htm>. Accessed on: 11 Sep. 2022.

ZHENG, Jian; YE, Jingyun; ORTUÑO, Manuel A.; FULTON, John L.; GUTIÉRREZ, Oliver Y.; CAMAIONI, Donald M.; MOTKURI, Radha Kishan; LI, Zhanyong; WEBBER, Thomas E.; MEHDI, B. Layla; BROWNING, Nigel D.; PENN, R. Lee; FARHA, Omar K.; HUPP, Joseph T.; TRUHLAR, Donald G.; CRAMER, Christopher J.; LERCHER, Johannes A. Selective Methane Oxidation to Methanol on Cu-Oxo Dimers Stabilized by Zirconia Nodes of an NU-1000 Metal-Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 141, no. 23, p. 9292–9304, 2019. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02902>.

## 8. APÊNDICES

### 8.1. CROMATOGRAMA DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO E DO N-HEPTANO

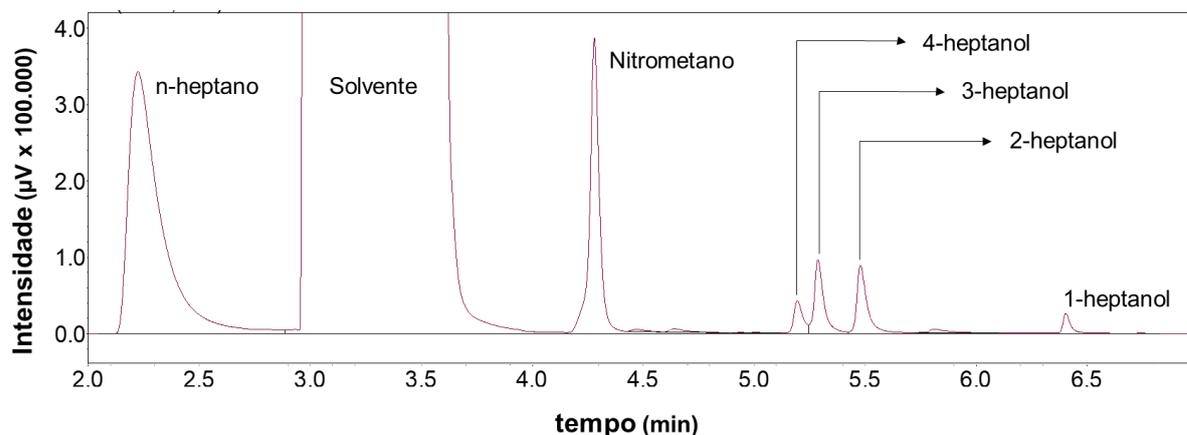
**Figura 30.** Cromatograma para alíquota retirada ao final da reação de oxidação do cicloexano e tratada com  $\text{PPh}_3$ .



Fonte: Própria.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% m/m, 2,30 mmol); 0,30 mL (2,75 mmol) de cicloexano e  $\text{H}_2\text{O}$  (3,61 mmol, fornecido pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 2,07 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.

**Figura 31.** Cromatograma para alíquota retirada ao final da reação de oxidação do n-heptano e tratada com  $\text{PPh}_3$ .

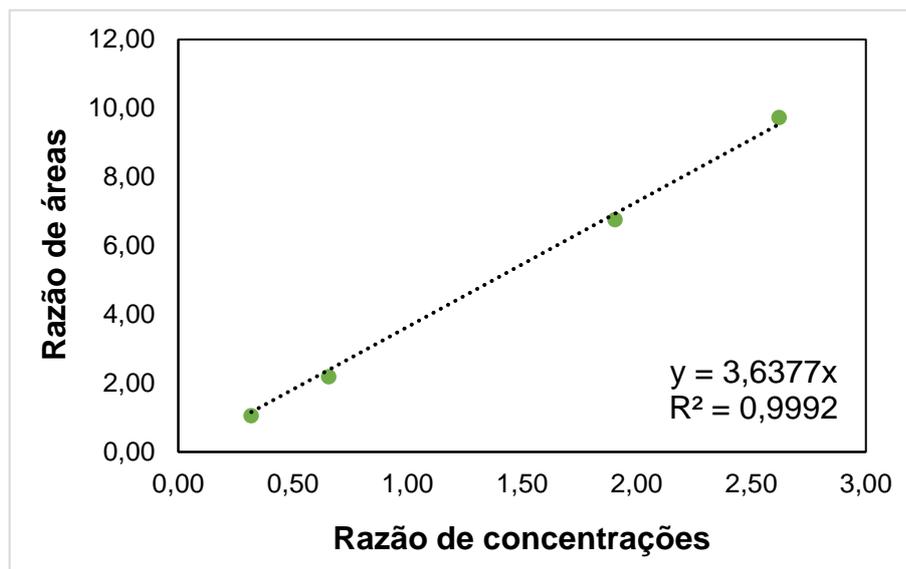


Fonte: Própria.

**Condições reacionais:** Catalisador (Fe(III)-UiO-66(Zr) = 50 mg); 0,13 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% m/m, 2,30 mmol); 0,41 mL (2,75 mmol) de n-heptano e  $\text{H}_2\text{O}$  (3,61 mmol, fornecido pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 40 °C e 1000 RPM (agitação magnética) durante 2 h (120 min) em 1,96 mL de acetonitrila (MeCN) como solvente.

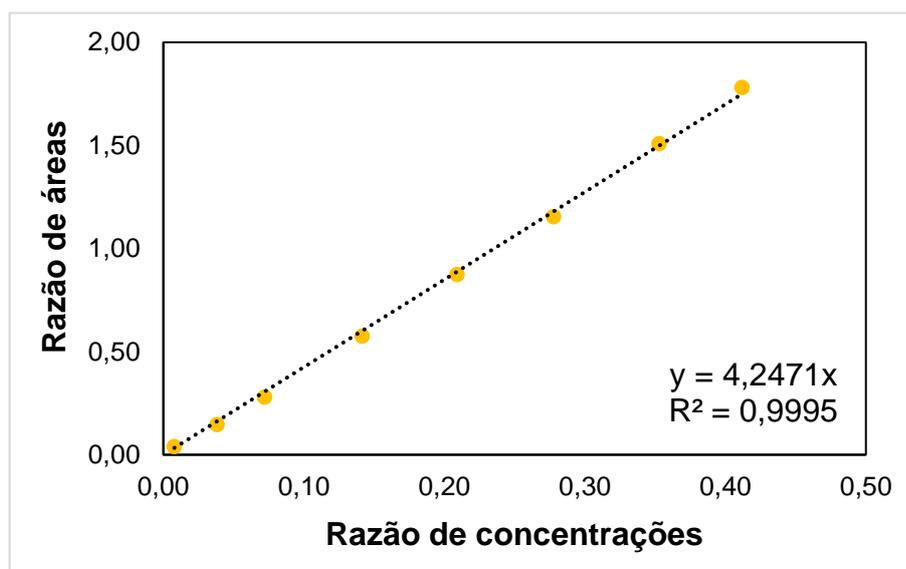
## 8.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE CICLOEXANO E CICLOEXANOL

**Figura 32.** Curva de calibração para quantificação de cicloexano usando nitrometano como padrão interno.



Fonte: Própria.

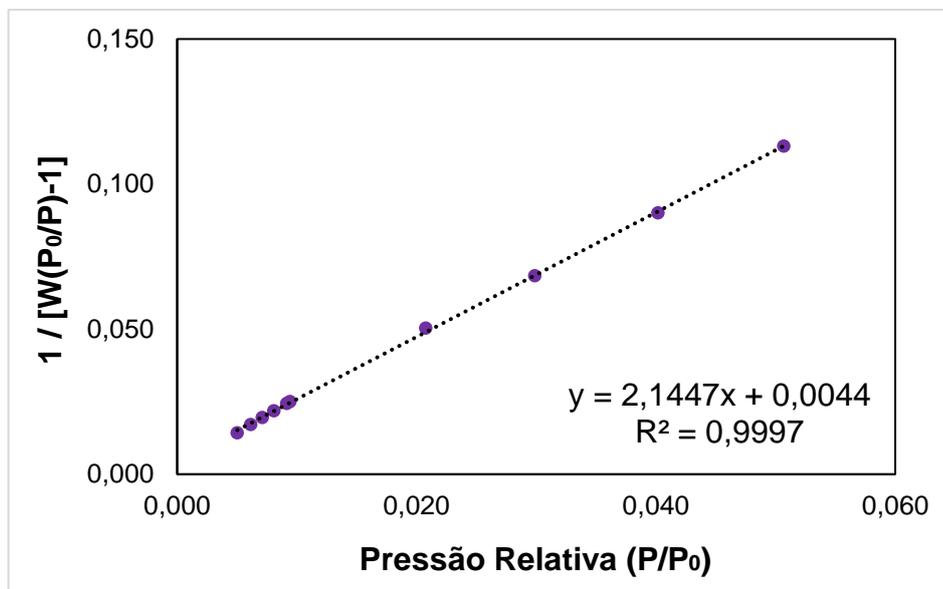
**Figura 33.** Curva de calibração para quantificação de cicloexanol usando nitrometano como padrão interno.



Fonte: Própria.

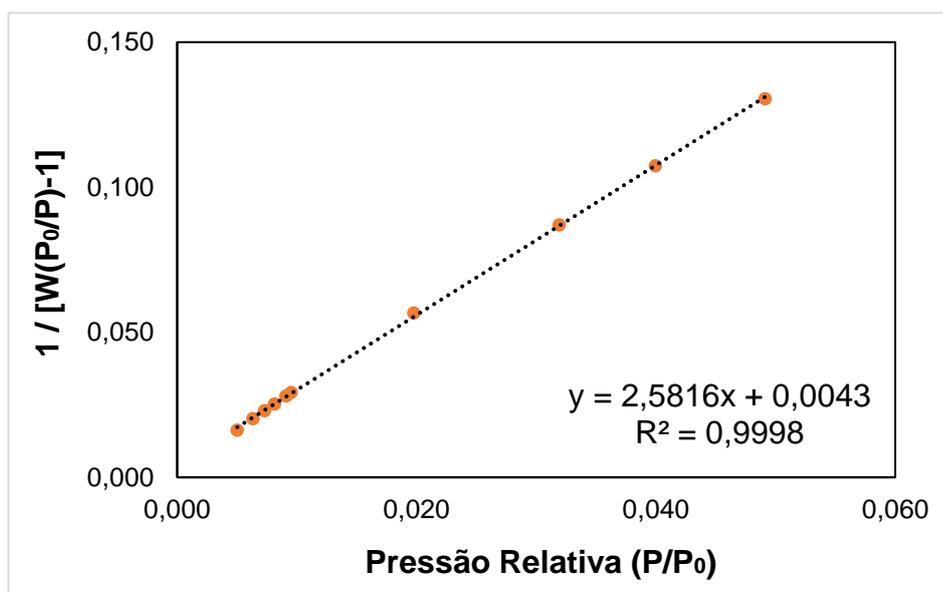
### 8.3. CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DAS ÁREAS SUPERFICIAIS ESPECÍFICAS DOS MATERIAIS

**Figura 34.** Curva de calibração para determinação da  $S_{BET}$  da MOF UiO-66(Zr).



Fonte: Própria.

**Figura 35.** Curva de calibração para determinação da  $S_{BET}$  do Fe(III)-UiO-66(Zr).



Fonte: Própria.

## 8.4. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO E ARTIGO

### 8.4.1. Trabalho 01: Post-synthesis modification of MOF-808(Ce-IV) using FeCl<sub>2</sub> for application in the selective oxidation catalysis of cyclohexane

a) **Autores:** Wandson Lukas do Nascimento Amorim, Herich Henrique Lafayete Bastos de Lima, Luana dos Santos Andrade, Cleiser Thiago Pereira da Silva, Wagner Alves Carvalho, Dalmo Mandelli;

b) **Abstract:** Metal-Organic Frameworks (MOFs) are materials that have gained a lot of attention in recent years, because they have high surface areas, adjustable pore sizes and several chemical functions. These properties adapt to many applications including the use of these structures in the heterogeneous catalysis of important chemical processes, such as the oxidation of alkanes. In this type of reaction, MOFs can act as a catalyst or serve as a support for other catalytic species. Thus, the objective of this study was to synthesize the functionalized MOF-808(Ce-IV) and apply this catalyst in the selective oxidation of cyclohexane. For the synthesis of MOF-808(Ce-IV) solvothermal methods were used. The modification of MOF-808(Ce-IV) with ferrous chloride (FeCl<sub>2</sub>) was done by the Solvothermal Incorporation in Materials (SIM) method to produce Fe(II) clusters in the structure. The modified MOF - Fe@MOF-808(Ce-IV) - was applied in the oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). The analysis of the products was performed by Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (CG-FID). The results showed high conversions of cyclohexane, 44% and 81% in 1 h and 6 h of reaction, respectively, with low selectivity (7%) and yield (3%) for cyclohexanol due to the over-oxidation of the products. As this study is initial, the reaction parameters will be optimized in order to reduce this phenomenon. In addition, reactions under similar conditions with MOF-808(Ce-IV), demonstrated that the conversion of cyclohexane was 11% in 1 h of reaction, proving the efficiency of the modification of MOF-808(Ce-IV) and its use as a support for other catalytic species.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks (MOFs); Heterogeneous Catalysis; Oxidation of Alkanes; Valorisation of Alkanes;

c) **Evento:** XIX Brazil MRS Meeting - IUMRS-ICEM (2021).

#### 8.4.2. Trabalho 02: Oxidação de cicloexano usando redes metalorgânicas funcionalizadas com cisteína e cobre

- a) **Autores:** Herich Henrique Lafayete Bastos de Lima, Luana dos Santos Andrade, Cleiser Thiago Pereira da Silva, Wandson Lukas do Nascimento Amorim, João Guilherme Rocha Poço, Wagner Alves Carvalho, Dalmo Mandelli;
- b) **Abstract:** The metal-organic framework (MOF) based on zirconium called UIO-66 was obtained by the solvothermal method. Then, the modification of UIO-66 was modified by the process of solvent-assisted ligand incorporation (SALI) in order to insert L cysteine and copper. The resulting MOF, called UIO-66-Cis-Cu, was characterized by X-ray diffraction (XRD), which demonstrated the stability of the crystal structure even after successive post-syntheses, energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS) that revealed the molar ratio between sulfur, the heteroatom of cysteine, and copper, being the ratio of 1:1. MOF was applied as a heterogeneous catalyst for cyclohexane oxidation. The conversion achieved was 80% after 60 minutes, and the maximum yield was 7% for cyclohexanol, similar to the yield obtained industrially.
- Keywords:** Metal-Organic Framework, Heterogeneous Catalyst, Cyclohexane Oxidation;
- c) **Evento:** 21° Congresso Brasileiro de Catálise (2021).

#### 8.4.3. Trabalho 03: Redes metalorgânicas aplicadas para a oxidação seletiva de metano a produtos oxigenados

- a) **Autores:** Luana dos Santos Andrade, Herich Henrique Lafayete Bastos de Lima, Cleiser Thiago Pereira da Silva, Wandson Lukas do Nascimento Amorim, João Guilherme Rocha Poço, Wagner Alves Carvalho, Dalmo Mandelli;
- b) **Abstract:** The metal-organic framework (MOF), synthesized by the solvothermal method, had its catalytic properties optimized by the use of solvent-assisted linker incorporation (SALI) which was carried out in two steps in order to insert L-cysteine and vanadium into the structure. The resulting MOF, called UIO-66-Cis-V, was characterized by X-ray diffraction, from this result we conclude that the material maintained its structure even after SALI. The catalyst was used in the selective

oxidation of methane to methanol and others oxygenated products. Parameters such as time, temperature, hydrogen peroxide concentration were changed in order to find the best reaction condition, the maximum yield obtained was 225,9  $\mu\text{mol/g}$  of catalyst.

**Keywords:** Metal-Organic Framework, Vanadium, Heterogeneous Catalysis, Methane Oxidation;

**c) Evento:** 21° Congresso Brasileiro de Catálise (2021).

#### **8.4.4. Trabalho 04: Funcionalización de redes metalorgánicas con complejos de metales de transición para su aplicación como catalizadores heterogéneos en la oxidación de alcanos**

**a) Autores:** Luana dos Santos Andrade, Herich Henrique Lafayete Bastos de Lima, Cleiser Thiago Pereira da Silva, Wandson Lukas do Nascimento Amorim, João Guilherme Rocha Poço, Wagner Alves Carvalho, Dalmo Mandelli;

**b) Resumen:** La funcionalización de redes metalorgánicas (MOFs) se ha convertido en una alternativa para el desarrollo de nuevos catalizadores que se pueden construir teniendo en cuenta la aplicación deseada, como la oxidación de alcanos. En este trabajo, MOF UIO-66, basado en circonio (Zr) fue sintetizado por el método solvotermal y tuvo sus propiedades catalíticas optimizadas a través de la inserción post-sintética de complejos de metales de transición formados L-cisteína, vanadio y cobre. Los MOF resultantes, denominados MOF UIO-66-Cis-V y MOF UIO-66-Cis-Cu, respectivamente, se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y, a partir de este resultado, concluimos que los materiales mantuvieron su estructura después de post-síntesis. La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) del MOF UIO-66-Cis-Cu reveló que la proporción molar de azufre, el heteroátomo de cisteína y cobre estaba en la proporción de 1: 1. Se utilizó MOF UIO-66-Cis-V como catalizador en la oxidación del metano. Se cambiaron parámetros como el tiempo, la temperatura, la concentración de peróxido de hidrógeno para encontrar las mejores condiciones de reacción, y el rendimiento máximo obtenido fue de 225,9  $\mu\text{mol / g}$  de catalizador. Por otro lado, se aplicó MOF UIO-66-Cis-Cu como catalizador heterogéneo en la oxidación del ciclohexano. La

conversión alcanzada fue del 80% después de 60 minutos y el rendimiento máximo fue del 7% para el ciclohexanol, similar al rendimiento obtenido industrialmente.

**Palabras clave:** Funcionalización de MOF, Catálisis heterogénea, Oxidación de alcanos;

c) **Evento:** XXVIII Jornada de Jóvenes Investigadores da AUGM (2021).

#### 8.4.5. Trabalho 05: Use of 2-pyrazinecarboxylic acid (PCA) to increase the catalytic efficiency of MOFs modified with iron salts in the oxidation of cyclohexane

a) **Autores:** Wandson Lukas do Nascimento Amorim, Herich Henrique Lafayete Bastos de Lima, Luana dos Santos Andrade, Cleiser Thiago Pereira da Silva, João Guilherme Rocha Poço, Wagner Alves Carvalho, Dalmo Mandelli;

b) **Abstract:** Metal-Organic Frameworks (MOFs) are materials that have interesting properties for the development of catalytic systems, such as crystallinity, high pore volume, and large surface area. An example is their application as heterogeneous catalysts in alkanes oxidation reactions, such as cyclohexane. Cyclohexane oxidation is an important petrochemical process that influences the polymer industry, as its oxidation products, cyclohexanol and cyclohexanone (KA oil), are used in the production of some types of nylon. Currently, the industrial process of cyclohexane oxidation uses homogeneous catalysts based on cobalt salts and metallic boric acid, and the production of KA oil occurs at temperatures above 100 °C and pressures between 10 and 20 bar. In this sense, the objective of this work was to develop a heterogeneous catalyst based on MOF-808(Ce-IV) modified with iron (III) salts and apply it in the oxidation of cyclohexane without and with the presence of 2-pyrazinecarboxylic acid. (PCA), widely applied as a co-catalyst and known for increasing the catalytic efficiency in organic reactions. MOF-808(Ce-IV) was produced by solvothermal synthesis using trimesic acid ( $H_3BTC$ ) and cerium ammonium nitrate ( $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ ) in the presence of N,N-dimethylformamide (DMF), and acid formic ( $HCOOH$ ). The solid obtained was modified by the method of Solvothermal Incorporation in MOF (SIM) using ferric oxalate hexahydrate ( $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ ) to produce clusters of the Fe-oxo type in the structure. Modified MOF - Fe(III)@MOF-808(Ce-IV) - was applied in the oxidation of cyclohexane with

hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 70% w/w) without and with the presence of PCA. The analysis of the products was carried out by Gas Chromatography coupled with a Mass Spectrometer (GC-MS). The results showed that cyclohexane conversions were moderate, between 10-20%. The yield of KA oil without the presence of PCA was 2%, but in the presence of PCA, the yield was between 8-15% in just 60 min with greater selectivity for cyclohexanol. This demonstrates that catalyst efficiency significantly increased under moderate reaction conditions ( $T = 40\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$  and  $P = 1\text{ atm}$ ). Even with this significant yield, the catalyst showed instability in water, since the collected aliquots showed a pink coloration after the addition of triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ), which may indicate leaching of catalytic species by the water formed during the reaction in acetonitrile.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks (MOFs); Heterogeneous Catalysis; Oxidation of Alkanes; Valorisation of Alkanes;

**c) Evento:** IV WORKSHOP – FAPESP THEMATIC PROJECT 2018/01258-5 (2021).

#### **8.4.6. Trabalho 06: Application of heterogeneous catalysts based on MOFs in the selective oxidation of cyclohexane under mild reaction conditions**

- a) Autores:** Wandson Lukas do Nascimento Amorim, Luana dos Santos Andrade, Herich Henrique Lafayette Bastos de Lima, Paola Caroline de Oliveira, Gustavo Felix Bitencourt, Wagner Alves de Carvalho, Dalmo Mandelli;
- b) Abstract:** Cyclohexane oxidation is an important process for the polymer industry such as nylon. Currently, the reaction takes place with homogeneous catalysts based on cobalt salts or metallic boric acid (Conditions:  $T = 140\text{-}180^\circ\text{C}$  and  $P = 10\text{-}20\text{ bar}$ ) with low yield (KA oil, ketone + alcohol = 7%) due to the inertia of the C-H bonds and the over-oxidation of the products. Some types of heterogeneous catalysts have been studied, however, they have not been applied on an industrial scale. Therefore, finding a heterogeneous catalyst that makes cyclohexane oxidation more selective and with the high yield of KA oil is still a challenge. In this context, metal-organic frameworks (MOFs) have received attention for their structural versatility and properties such as crystallinity, high porosity, and large surface area, which allow the construction of catalysts according to the desired application. In this work, MOF UiO-66(Zr) was synthesized by solvothermal

methods, the catalyst - Fe(III)-UiO-66(Zr) - was obtained from solvent-assisted impregnation of Fe(III) agglomerates using FeCl<sub>3</sub> and it was applied in the oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70% v/v). The PXRD analysis showed a shift in the characteristic peaks of the diffractogram of the Fe(III)-UiO-66(Zr) compared to the diffractogram obtained for the MOF UiO-66(Zr), which indicates the incorporation of Fe(III) clusters. Catalytic tests on a reduced scale showed that increasing the amount of catalyst increases KA oil yield and selectivity for cyclohexanol. Doubling the scale of the test with 30 mg of Fe(III)-UiO-66(Zr), it was observed that the conversion of cyclohexane was 47%, with a yield of 4% (quantified by GC-FID) KA oil and 8% selectivity for cyclohexanol in only 2 h reaction at 40 °C and atmospheric pressure. The low yield can be justified by the over-oxidation of the products, therefore, the reaction parameters will be optimized to avoid this phenomenon.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks (MOFs); Heterogeneous Catalysis; Valorisation of Alkanes; Cyclohexane Oxidation;

c) **Evento:** 45<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2022).

#### 8.4.7. Trabalho 07: Oxidation of cyclohexane to KA oil catalyzed by Fe(III)-UiO-66(Zr)

- a) **Autores:** Wandson Lukas do Nascimento Amorim, Paola Caroline de Oliveira, Luana dos Santos Andrade, Gustavo Felix Bitencourt, Herich Henrique Lafayette Bastos de Lima, Wagner Alves de Carvalho, Dalmo Mandelli;
- b) **Abstract:** Selectively oxidizing light alkanes with up to six carbons are one of the main catalysis challenges today, as these molecules require high energies for activation of C-H bonds and the products formed have greater reactivity. Cyclohexane oxidation is an important process for the polymer industry such as nylon-6 and nylon-6,6. The oxidation products of this reaction, cyclohexanol and cyclohexanone (KA oil), are produced industrially by the use of homogeneous catalysts based on cobalt salts and metallic boric acid under pressures between 10 and 20 bar and temperatures between 140 and 180 °C. However, the conversion rates are in the order of 7% with low yields and high selectivity. One of the ways to optimize this process can be through the heterogenization of the catalyst. Hence, metal organic frameworks (MOFs) a new class of materials which has crystallinity,

high porosity, large specific surface area and chemical, thermal and structural stabilities, have drawn attention to the construction of heterogeneous catalysts according to the desired application. In this work, MOF UiO-66(Zr) was used to heterogenic active Fe species to catalyze the selective oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide (50% w/w). The synthesized materials were evaluated by specific surface area and porosity analysis (SAPA), powder X-ray diffraction (PXRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy coupled with X-ray energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), and thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis (TGA-DTG). The catalytic activity was evaluated under mild reaction conditions in atmospheric pressure and 40 °C with magnetic stirring at 1000 rpm for 2 h with a substrate:oxidant ratio equal to 1:1 and the products were quantified by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID). The results indicate that both MOF and the catalyst - Fe(III)-UiO-66(Zr) - have structural and thermal stability after post-synthesis and reaction cycles. Additionally, the FTIR data showed that the catalyst may not have chemical stability, as there was a reduction in the intensity of one of the characteristic bands after application in the reaction. The specific surface area of the MOF was 1621 m<sup>2</sup>/g and of the catalyst 1347 m<sup>2</sup>/g, which indicates that Fe was incorporated into the MOF, and this result corroborates the semiquantitative analysis of EDS that demonstrated the presence of Fe (1,4%) in catalytic amounts and with good distribution. The results showed that the catalyst was active with 36% cyclohexane conversion with yields comparable to the industrial one between 7 and 9%, however, with low selectivity for KA oil. In conclusion, the leaching tests showed that the catalytic system is heterogeneous, because, after hot filtration, the yield stabilized.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks (MOFs); Heterogeneous Catalysis; Valorisation of Alkanes; Cyclohexane Oxidation;

**c) Evento:** V WORKSHOP – FAPESP THEMATIC PROJECT 2018/01258-5 (2022).

#### 8.4.8. Trabalho 08: OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO A CICLOEXANOL SOB CONDIÇÕES REACIONAIS BRANDAS CATALISADA POR Fe(III)-UiO-66(Zr)

- a) **Autores:** Wandson Lukas do Nascimento Amorim, Luana dos Santos Andrade, Herich Henrique Lafayete Bastos de Lima, Paola Caroline de Oliveira, Gustavo Felix Bitencourt, Wagner Alves de Carvalho, Dalmo Mandelli;
- b) **Abstract:** The oxidation of cyclohexane to cyclohexanol catalysed by Fe(III)-UiO-66(Zr) under mild reaction conditions was studied. Metal-Organic Frameworks (MOFs) have attracted attention due to their interesting physical and chemical properties for catalytic systems, which makes the use of MOFs as a support a good alternative to the use of other conventional types of support. The MOF UiO-66(Zr) was prepared from H<sub>2</sub>BDC and ZrCl<sub>4</sub>, whereas the catalyst was synthesized by the incorporation of Fe(III) in the MOF solvent-assisted. The materials were characterized by XRD, FTIR and SEM-EDS. The conditions used in the catalytic tests led to a 55% average conversion of cyclohexane and the average selectivity for cyclohexanol was 12%, in just 120 min of reaction, with identification and quantification of this product made by GC-FID. The results obtained, in terms of conversion, were better than those achieved in the industry under more drastic reaction conditions, showing the promising character of the use of catalysts based on MOFs.
- Keywords:** Metal-Organic Frameworks, Heterogeneous Catalysis, Cyclohexane Oxidation, Cyclohexanol;
- c) **Evento:** 28<sup>o</sup> Congresso Ibero-Americano de Catálise (2022).

#### 8.4.9. Trabalho 09: Use of catalyst heterogeneous with Fe(III) clusters supported on MOF UiO-66(Zr) in the cyclohexane oxidation

- a) **Autores:** Wandson Lukas do Nascimento Amorim, Wagner Alves de Carvalho, Dalmo Mandelli;
- b) **Abstract:** The cyclohexane oxidation process is one of the most important steps in the production of polymers such as nylon. Currently, the industrial-scale reaction still uses homogeneous catalysts such as cobalt salts and metallic boric acid with low yields of KA oil (ketone + alcohol = 7%) under temperature conditions between

140-180 °C and pressure between 10-20 bar. The low yield is due to the inertia of the C-H bonds present in the compound and the over-oxidation of the products formed. The optimization of this process can be achieved through the use of heterogeneous catalysis. In this context, metal-organic frameworks (MOFs), a recent class of materials that have crystallinity, high porosity, and large surface area, have drawn attention because they can be used for the construction of heterogeneous catalysts according to the desired purpose. In this work, Fe(III) clusters were supported on MOF UiO-66(Zr) through a solvent-assisted impregnation process and the produced catalyst was applied in the oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70% v/v). The structural analysis by PXRD showed that there was no loss of crystallinity, however, there were shifts in the characteristic peaks of the diffractogram of the support, indicating the impregnation of the Fe(III) clusters. In the catalytic tests, 8% (quantified by GC-FID) of KA oil yield was observed, with selectivity for cyclohexanol of 13% and 56% of cyclohexane conversion in just 2 h of reaction at 40 °C under atmospheric pressure using 100 mg of catalyst. The result shows that there was over-oxidation of the products, which will be avoided by adjusting the reaction parameters.

**Keywords:** Metal-Organic Frameworks (MOFs); Heterogeneous Catalysis; Valorisation of Alkanes; Cyclohexane oxidation;

**c) Evento:** XX Brazil MRS Meeting - IUMRS-ICEM (2022).

#### **8.4.10. Artigo: Metal-organic frameworks as catalysts and biocatalysts for methane oxidation: the current state of the art**

**a) Autores:** Luana S. Andrade, Herich H. L. B. Lima, Cleiser T. P. Silva, Wandson L. N. Amorim, João G. R. Poço, Alejandro Lopez-Castillo, Marina V. Kirillov, Wagner A. Carvalho, Alexander M. Kirillov, Dalmo Mandelli;

**b) Abstract:** As the main component of natural and shale gas, seabed clathrates, and biogas, methane (CH<sub>4</sub>) is an abundant C<sub>1</sub> resource for added-value chemicals. CH<sub>4</sub> is of critical importance to society as a universal and renewable (biogas) fuel, but it is also a potent greenhouse gas that causes global warming and climate change. Given such a multifaceted occurrence and uses of CH<sub>4</sub>, the research on its chemical transformations with environmental and sustainability significance

represents a frontier direction of modern chemistry that can address many societal challenges. Metal-organic frameworks (MOFs) and derived materials received outstanding attention because of unique features such as structural versatility and tunability, low density, high porosity, and giant specific surface area, which all contributed to their auspicious applications in heterogeneous catalysis. About methane, MOFs are unique and very promising materials for CH<sub>4</sub> storage, separation, sensing, and various types of catalytic transformations. The main goal of this work consisted in surveying all the existing literature on the heterogeneous selective oxidation of methane catalyzed by MOFs, aiming at describing the current state of the art and highlighting other aspects, challenges, and perspectives closely relevant to this research area. This review thus focuses on the application of MOFs and their bioinspired or biomimetic analogs (bioMOFs) as heterogeneous catalysts for the selective oxidation of methane and is divided into logical sections: (i) methane sources, (ii) natural biochemical and enzymatic methane oxidation reactions and their relevance for inspiring the design of advanced catalysts as bioMOFs, (iii) methane oxidation reactions mediated by enzyme-mimicking bioMOFs, (iv) MOFs as porous supports for catalytically active species and their catalytic use in methane oxidation, and (v) computational chemistry toward unveiling MOF-catalyzed methane oxidation mechanisms and predicting prospective catalytic systems. This review will contribute to the advancement and future development of new MOF-based catalytic systems for various methane reactions as a frontier direction of modern chemistry and sustainable catalysis.

**Keywords:** Metal-organic frameworks, Coordination polymers, Methane oxidation, C–H functionalization, Heterogeneous catalysis, Biocatalysis, Biogas, Alkanes, C<sub>1</sub> chemistry, Methanol;

**c) Revista/Periódico:** Coordination Chemistry Reviews (Submitted).