

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

Jussara Vitória Reis Vieira

OXIDAÇÃO DO METANO EM METANOL: EFEITO DA
NATUREZA DO OXIDANTE NA ESTRUTURA DA ESPÉCIE
ATIVA EM Cu-FAU E Cu-CHA

São Carlos, SP

2023

Jussara Vitória Reis Vieira

**OXIDAÇÃO DO METANO EM METANOL: EFEITO DA
NATUREZA DO OXIDANTE NA ESTRUTURA DA ESPÉCIE
ATIVA EM Cu-FAU E Cu-CHA**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

Coorientador: Prof^a. Dra. Patrícia Moreira Lima

São Carlos, SP

2023

Jussara Vitória Reis, Vieira

Oxidação do metano em metanol: Efeito da natureza do oxidante na estrutura da espécie ativa em Cu-FAU e Cu-CHA / Vieira Jussara Vitória Reis -- 2023.
82f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): José Maria Corrêa Bueno

Banca Examinadora: Leandro Martins, Thiago Faheina
Chaves, Martin Schmal, João Batista Oliveira dos Santos

Bibliografia

1. Engenharia Química. 2. Pesquisa e Desenvolvimento
de Processos Químicos. 3. Catálise Heterogênea. I.
Jussara Vitória Reis, Vieira. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Jussara Vitória Reis Vieira, realizada em 27/02/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

Prof. Dr. Leandro Martins (UNESP)

Prof. Dr. Thiago Faheina Chaves (RHODIA)

Prof. Dr. Martin Schmal (UFRJ)

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

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

Dedico,

A minha mãe pelo seu exemplo de força e determinação.

Ao Felipe C. Vieira pelo companheirismo ao longo da nossa caminhada.

Apoio Financeiro

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), número do processo 2018/01258-5.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), processo nº 88887.475670/2020-00.

Agradecimentos

Agradecimento a empresa TOSOH e Petrobras pelo fornecimento da zeólita Faujasita.

Ao prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno pela orientação do trabalho, atenção e amizade ao longo do doutorado.

Ao prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos e prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo pela contribuição, atenção e ajuda durante a pesquisa.

A prof. Dr. Patrícia Moreira Lima pela coorientação.

Ao grupo de pesquisa pela cooperação no desenvolvimento deste trabalho.

A Monize Picinini e o Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González pela disponibilização das análises de DRS UV-vis.

Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf pelo período de utilização do cromatógrafo a gás.

Ao Prof. Dr. Tiago Venâncio do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelas análises de RMN ²⁷Al e ao Gustavo Iga pela execução das análises.

Ao João Pedro pela contribuição e amizade.

A minha Mãe pelo exemplo de força e dedicação em minha vida.

Aos meus irmãos pelo apoio e confiança.

A Sandra Duarte pela amizade e apoio.

Ao Felipe C. Vieira pela por sempre estar ao meu lado.

Aos demais colegas pela amizade e apoio ao longo dessa caminhada.

Resumo

A oxidação direta do metano em metanol é realizada com catalisadores de metal-zeólitas em três etapas: (I) oxidação do óxido metálico com O_2 ; (II) oxidação parcial do metano em metanol utilizando o oxigênio da espécie ativa, e (III) dessorção do metanol com vapor de água. Geralmente, o processo convencional estudado na literatura é realizado em ciclos com mudanças de temperatura. Contudo, o ciclo isotérmico é preferível do ponto de vista econômico e operacional. O entendimento das espécies ativas nos catalisadores é importante para o desenvolvimento de materiais que permitam maiores rendimentos em metanol. Embora a literatura apresente excelentes estudos sobre essa reação, o processo ainda não saiu da escala de laboratório. É necessário investigar mudanças no processo que permitam melhorias para alcançar uma futura viabilidade. Portanto, o objetivo geral do trabalho é propor a utilização de CO_2 como oxidante em processo isotérmico em alta temperatura da reação de oxidação parcial do metano em metanol utilizando as zeólitas Cu-FAU e Cu-CHA, e por meio da técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível comparar o feito desse oxidante na estrutura das espécies ativa em relação ao oxidante tradicionalmente utilizado, oxigênio. Os catalisadores apresentaram ótimos desempenhos no processo isotérmico ($400\text{ }^\circ\text{C}$), utilizando CO_2 como oxidante. Os resultados alcançaram 140 e $132\text{ }\mu\text{mol MeOH/g}_{\text{cat}}$, para Cu-FAU e Cu-CHA, respectivamente. Por meio de DRS UV-vis *in situ* foi possível verificar a presença de duas espécies capazes de ativar o metano na Cu-FAU, $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$ e $[CuOH]^+$, utilizando CO_2 . Entretanto, o uso de oxigênio somente a espécie $[CuOH]^+$ é observada. A Cu-CHA apresentou apenas a espécie $[CuOH]^+$ em ambos os oxidantes. Os resultados sugerem que a combinação do oxidante e da estrutura da zeólita influencia na formação da espécie ativa. O tratamento em CO_2 , além de fornecer oxigênio ativo para a formação da espécie ativa, permite a auto-redução de uma fração do cobre ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$). O Cu^+ formado pode migrar na estrutura da zeólita e recombinar com outros átomos para a formação de $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$ em Cu-FAU. A proposta do uso de dióxido de carbono é um avanço para a contribuição do estudo da oxidação parcial direta do metano em metanol.

Palavras-Chave: Oxidação Metano-Metanol, Zeólitas, Dióxido de Carbono

Abstract

The direct oxidation of methane to methanol is carried out with metal-zeolite catalysts in three steps: (I) oxidation of metal oxide with O₂; (II) partial oxidation of methane to methanol using active site oxygen, and (III) methanol desorption with water vapour. Generally, the conventional process studied in the literature is carried out in cycles with temperature changes. However, the isothermal cycle is preferable from an economic and operational point of view. Understanding the active species in catalysts is important for the development of materials that allow higher methanol yields. Although the literature presents excellent studies on this reaction, the process has not yet left the laboratory scale. It is necessary to investigate changes in the process that allow improvements to achieve a future viability. Therefore, the general objective of this work is to propose the use of CO₂ as an oxidant in an isothermal process at high temperature in the partial oxidation reaction of methane to methanol using the zeolites Cu-FAU and Cu-CHA, and through the technique of diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet and visible region to compare the effect of this oxidant on the structure of the active species in relation to the traditionally used oxidant, oxygen. The catalysts showed excellent performance in the isothermal process (400 °C), using CO₂ as an oxidant. The results achieved were 140 and 132 μmol MeOH/g_{cat}, for Cu-FAU and Cu-CHA, respectively. Through DRS UV-vis *in situ* it was possible to verify the presence of two species that are able to activate methane in Cu-FAU using CO₂ -[Cu₃(μ-O)₃]²⁺ and [CuOH]⁺. However, the use of oxygen only species [CuOH]⁺ is observed. The Cu-CHA showed only species [CuOH]⁺ in both oxidants. The results suggest that the combination of oxidant and zeolite structure influences the formation of the active species. The treatment in CO₂, in addition to providing active oxygen for the formation of the active site, allows the self-reduction of a copper fraction (Cu²⁺ → Cu⁺). The Cu⁺ formed can migrate into the Cu-FAU zeolite structure and recombine with other atoms to form [Cu₃(μ-O)₃]²⁺. The proposal to use carbon dioxide is a step forward in contributing to the study of the direct partial oxidation of methane to methanol.

Palavras-Chave: Methane-Methanol Oxidation, Zeolites, Carbon Dioxide

Sumário

Lista de Tabelas	7
Lista de Abreviaturas e Siglas	8
1. Introdução	9
2. Objetivos.....	11
3. Revisão Bibliográfica.....	11
3.1. Zeólitas.....	11
3.2. Zeólita Faujasita.....	13
3.3. Zeólita Chabazita	15
3.4. Oxidação Direta Parcial do Metano em Metanol.....	15
3.5. Espécies Ativas em Cobre-Zeólitas	18
3.6. Processo de Auto-redução do Cu ²⁺ em Cu-Zeólitas	21
3.7. Metano em Metanol em Cu-FAU	23
3.8. Metano em Metanol em Cu-CHA.....	25
3.9. Oxidantes Utilizados na Oxidação Metano em Metanol	27
4. Metodologia.....	28
4.1. Preparação dos Materiais	28
4.2. Ressonância Magnética Nuclear ²⁷ Al MAS RMN.....	28
4.3. Espectrômetria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial)	29
4.4. Difração de Raios X.....	29
4.5. Análise <i>in situ</i> de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e visível (DRS UV-vis)	30
4.6. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando Molécula Sonda de NO (DRIFTS-NO).....	33
4.7. Teste de Atividade	34
5. Resultados e Discussões.....	35
5.1. Zeólita Cu-Faujasita.....	35
5.1.1. Espectrômetria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial).....	35
5.1.2. Difração de Raios X	36
5.1.3. Ressonância Magnética Nuclear ²⁷ Al MAS RMN.....	36
5.1.4. Testes de Atividade e Análise <i>in situ</i> DRS UV-vis.....	38
5.1.5. Análise de DRIFTS com Molécula Sonda NO	48
5.2. Zeólita Cu-CHA.....	51

5.2.1. Espectrômetria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial)	51
5.2.2. Difração de raios X	51
5.2.3. Ressonância Magnética Nuclear ²⁷ Al MAS RMN.....	52
5.2.4. Testes de atividade	53
5.2.5. Análise <i>in situ</i> DRS UV-vis	55
5.2.6. Análise DRIFTS com Molécula sonda NO.....	57
6. Conclusões	58
Sugestões para Trabalhos Futuros.....	60
Referências	61
ANEXO I	68
ANEXO II.....	69
ANEXO III.....	70
ANEXO IV	73
ANEXO V	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo da construção da estrutura zeolítica.	12
Figura 2. Ilustração do esquema estrutural da Faujasita mostrando os locais de troca catiônica.	14
Figura 3. Em (a) Estrutura CHA construída a partir de unidades de anéis duplos de 6 membros ligadas por quatro anéis. A sequência de empilhamento de seis unidades de anel, conforme mostrado, é AABBCCAA. Em (b) Sistema de canais na CHA. O sistema tridimensional de poros de oito anéis se abre em grandes cavidades da CHA. Em (c) a localização das posições dos cátions na CHA.	15
Figura 4. Demanda do metanol por derivados principais no ano de 2019.	16
Figura 5. Ciclo ilustrativo do processo reacional metano-metanol.	18
Figura 6. Ilustração de esquemas propostos da ativação do metano em diferentes tipos de sítio ativo em Cu-zeólitas.	20
Figura 7. Representação do esquema da interação do orbital molecular O ⁻ , em clusters do Cu-oxo, para ativação da ligação C-H da molécula de metano.	20
Figura 8. Esquema geralmente aceito para a auto-redução do cobre.	21
Figura 9. Resultados da análise de combinação linear dos espectros de XANES para as amostras com (a) diferentes estruturas de zeólitas, (b) da Cu-MOR com diferentes razões Si/Al e (c) teores diferentes de cobre.	22
Figura 10. Esquema das Etapas Reacionais Propostas para a Formação de Clusters Tricopper-oxo em Cu-MOR.	23
Figura 11. Perfis TPR-CH ₄ de zeólitas trocadas com cobre: (a) consumo de metano, (b) formação de dióxido de carbono.	24
Figura 12. (a) Relação do efeito da Composição (Cu/Al e Si/Al) na Produtividade para a conversão de Metano em Metanol sobre Cu-CHA. (b) Possíveis mecanismos para a formação de sítios ativos de Cu _x O _y a partir de sítios precursores 1Al _Z [CuOH].	26
Figura 13. Esquema da metodologia do procedimento 1 e o espectros utilizados para o tratamento de dados, ponto 1 e 2.	30
Figura 14. Esquema da metodologia do procedimento 2 e o espectros utilizados para o tratamento de dados, ponto 1, 2 e 3.	31
Figura 15. Esquema da metodologia do procedimento 3 e o espectros utilizados para o tratamento de dados, ponto 1, 2, 3, 4 e 5.	32

Figura 16. Esquema da metodologia do procedimento de UV-vis in situ com o catalisador Cu-CHA, para o tratamento de dados os espectros dos pontos vermelhos foram subtraídos dos espectros dos pontos verdes nas respectivas temperaturas.	33
Figura 17. Difração de Raios X. (a) da amostra Faujasita sódica com razão Si/Al = 2,6 (NaFAU(3)) e trocadas com cobre (1CuFAU (2) e 5CuFAU(2)). (b) Amostra Faujasita ultra estável com razão Si/Al = 5,5(HFAU (6) e trocada com cobre U-1CuFAU (6).	36
Figura 18. Resultados da análise de MAS RMN ²⁷ Al para a amostra percussora NaFAU(2)), após os procedimentos de troca iônica, e depois dos 1 e 3 ° ciclos de reações.	37
Figura 19. Resultados da análise de MAS RMN ²⁷ Al para a amostra percussora ultra estável U-HFAU(5)) e após os procedimentos de troca iônica.	37
Figura 20. Resultados utilizando o catalisador 5CuFAU(2). Em (A) são apresentados seis testes distintos de atividade, realizados em procedimento isotérmico. Em (B) e (c) os resultados de DRS UV-vis in situ, quando CO ₂ ou O ₂ é utilizado, respectivamente. Os espectros são resultados da subtração da etapa de ativação e reação, e foram deconvoluídos utilizando ajuste gaussiano.	38
Figura 21. Ensaios com DRS UV-vis com catalisador 1CuFAU (2). Os espectros em A e C correspondem a subtração da etapa de ativação com oxidante por 60 minutos da etapa de reação em metano por 30 minutos, demonstrando as espécies consumidas. Os espectros em B e D correspondem a subtração da etapa de reativação em oxidante (60 minutos) da etapa anterior de reação do metano, indicando as espécies reestabelecidas. As curvas vermelhas representam o uso de CO ₂ e as curvas verdes o uso de O ₂ , como oxidantes. Todos os espectros correspondem aos ensaios em 400 °C.	41
Figura 22. Esquema ilustrativo da hipótese proposta do comportamento dos oxidantes na reativação do material baseado nos resultados de DRS UV-vis in situ do procedimento 2, demonstrado na Figura 21.	43
Figura 23. Ensaio in situ DRS UV-vis com catalisador 1CuNaFAU (2). No ensaio 1 o procedimento foi realizado com CO ₂ e no ensaio 2 com O ₂ . As amostras foram tratadas em 400 °C, ativadas em oxidante por 60 minutos, depois em inerte por 60 minutos, reativadas em oxidante por 60 minutos, tratadas em metano por 30 minutos e reativadas novamente em oxidante por 60 minutos.	44
Figura 24. Esquema proposto para a atuação do dióxido de carbono como oxidante na zeólita Cu-FAU, prevalecendo espécies do tipo [Cu ₃ (μ-O) ₃] ²⁺	47

Figura 25. Espectro DRIFTS-NO da amostra Na-FAU coletado à temperatura de -150 °C com vazão de 27 ml/min de NO/He com razão de 7/20.....	49
Figura 26. Espectros DRIFTS-NO in situ da amostra 1CuFAU(2).. Em (a), o experimento foi realizado com CO ₂ , e em (b), com oxigênio como oxidante. Os materiais foram tratados a 400 °C com o oxidante por 60 min, resfriados a -150 °C e a adsorção de NO foi conduzida por 60 min; em seguida, o material foi aquecido novamente e tratado com metano por 30 min a 400 °C, depois resfriado novamente a -150 °C, e a adsorção de NO foi realizada por 60 min. Os espectros representam um tempo de coleta de 5 min.	50
Figura 27. Difratoograma do material 1,7CuCHA(5). Sendo o símbolo ♦ referentes aos principais picos de acordo com o padrão fornecido pela IZA-SC.....	52
Figura 28. Espectros de ressonância magnética nuclear referente ao catalisado inicialmente e após os primeiros e terceiros ciclos com oxigênio ou dióxido de carbono como oxidante.....	53
Figura 29. Resultados das reações em processo isotérmico em diferentes temperaturas com catalisador 1,7CuCHA(5).	54
Figura 30. Resultados da análise in situ de DRS UV-vis com catalisador 1,7CuCHA(5) em diferentes temperaturas. Em (a) o oxidante utilizado foi o dióxido de carbono e em (b) oxigênio. Os espectros são resultados da subtração da etapa de ativação e reação, e foram deconvoluídos utilizando ajuste gaussiano.	56
Figura 31. Espectros DRIFTS-NO in situ da amostra CuCHA(5). Em (a), o experimento foi realizado com CO ₂ , e em (b), com oxigênio como oxidante. Os materiais foram tratados a 400 °C com o oxidante por 60 min, resfriados a -150 °C e a adsorção de NO foi conduzida por 60 min; em seguida, o material foi aquecido novamente e tratado com metano por 30 min a 400 °C, depois resfriado novamente a -150 °C, e a adsorção de NO foi realizada por 60 min. Os espectros representam um tempo de coleta de 5 min.	57
Figura 32. Espectro teóricos de UV-vis referente a média da dinâmica molecular calculado para diferentes estruturas de espécie ativa em Cu-FAU.....	69
Figura 33. Deconvolução do espectro médio teórico de duas estruturas próximas de 2 [CuOH] ⁺ estrutura de dímero O no anel de 12 membros da Cu-FAU, os átomos de alumínio se encontram na posição 1-3.....	70
Figura 34. Deconvolução do espectro médio teórico da estrutura de dímero Cu ₂ O no anel de 12 membros da Cu-FAU.	71
Figura 35. Deconvolução do espectro médio teórico da estrutura de trímero Cu ₃ O ₃ no anel de 12 membros da Cu-FAU.	71

Figura 36. Deconvolução do espectro médio teórico de duas estruturas próximas de 2 [CuOH] ⁺ estrutura de dímero O no anel de 12 membros da Cu-FAU, os átomos de alumínio se encontram na posição 1-4.....	72
Figura 37. Deconvolução do espectro médio teórico de duas estruturas próximas de 2 [CuOH] ⁺ estrutura de dímero O no anel de 12 membros da Cu-FAU, os átomos de alumínio se encontram na posição 1-7.....	72
Figura 38. Espectros teóricos de UV-vis referente a média da dinâmica molecular calculado para diferentes estruturas de espécie ativa em Cu-CHA.	73
Figura 39. Deconvolução do espectro médio teórico de duas estruturas próximas de 2 [CuOH] ⁺ no anel de 8 membros da Cu-CHA.....	74
Figura 40. Deconvolução do espectro médio teórico da estrutura Cu ₂ O no anel de 8 membros da Cu-CHA.....	75
Figura 41. Deconvolução do espectro médio teórico da estrutura de Cu ₃ O ₃ no anel de 8 membros da Cu-CHA.	75
Figura 42. Deconvolução do espectro médio teórico do Cu ²⁺ isolado no anel de 6 membros da Cu-CHA.....	76

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição química das zeólitas Faujasita (Si/Al = 2,6 e 5,5) após a troca iônica com cobre (II).	35
Tabela 2. Resultado da produção de metanol em 4 ciclos consecutivos utilizando o catalisador 1CuFAU(2) e até o 3 ° ciclo para o catalisador 5CuFAU(2) em procedimento isotérmico (400 °C). Tratamento em oxidante por 60 minutos e reação em 30 minutos.	40
Tabela 3. Resultado da produção de metanol no 3 ° Ciclo de reação. Nos dois primeiros ciclos não foi realizado a extração do metanol, ativação por 60 min e a reação 30 min em 400 °C. O procedimento foi oxidante, metano, oxidante, metano, oxidante, metano e após a extração do metanol.	43
Tabela 4. Testes de atividade não isotérmico com catalisador 5CuFAU(2), sendo a temperatura de ativação em 450 °C e de reação em 350 °C. Testes de atividade isotérmico em 350 °C com o catalisador U-1CuFAU(6).	47
Tabela 5. Resultado da produção de metanol no 1 ° Ciclo ativação por 60 min com O ₂ , reação 30 min com CH ₄ , extração <i>on line</i> com vapor d'água por 45 min e um 2° Ciclo de reação por 30 min em metano. O ensaio foi conduzido isotermicamente em 400 °C.	48
Tabela 6. Composição química das zeólitas Cobre-Chabazita.	51
Tabela 7. Teste de atividade em procedimento não isotérmico, a ativação foi realizada com oxigênio por 60 minutos em 450 °C. A temperatura de reação variou conforme mostrado na tabela, o tratamento em metano durou 30 minutos.....	53
Tabela 8. Resultado da produção de metanol em 3 ciclos consecutivos utilizando o catalisador 1,7CuCHA(5) em procedimento isotérmico (400 °C).....	55

Lista de Abreviaturas e Siglas

Y	Rendimento de metanol
τ_c	Tempo de cada ciclo
CHA	Chabazita
FAU	Faujasita
MOR	Mordenita
SBU	Unidades Secundárias de Construção
CBU	Unidades Compostas de Construção
MMO	Monooxigenase de metano
sMMO	Monooxigenase de metano - complexo citoplasmático solúvel em água contendo ferro
pMMO	Monooxigenase de metano - sistema de partículas ligado à membrana contendo cobre
SCR	Reação de redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
IZA	<i>Structure Commission of the International Zeolite Association</i>
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure</i>
DRS UV-vis	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível
DRIFTS	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
DRIFTS-NO	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier com uso de Molécula de Sonda NO
DRX	Difração de Raios X
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ICP OES	Espectrômetria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
FWHM	Largura a meia altura

1. Introdução

O processo de oxidação direta do metano em metanol tem atraído uma atenção especial desde de 2005, quando demonstrou-se que óxido de cobre suportados em zeólitas ($Z_x\text{-Cu}_y\text{O}_z$, Cu-ZSM-5 e Cu-MOR) são capazes de oxidar a molécula de metano em metanol com seletividade maior que 98% (GROOHTHAERT *et al.*, 2005). O processo, geralmente, é realizado em 3 etapas: (I) As espécies ativas $Z_x\text{-Cu}_y\text{O}_z$ são capazes de oxidar a molécula de metano em metanol em torno de 200 °C; (II) O metanol formado é adsorvido na zeólita e dessorvido com vapor de água; e (III), finalmente, o material é reativado com O_2 em torno 500 °C (BREZICKI *et al.*, 2019).

A zeólita tem a capacidade de adsorver o metanol formado na estrutura de $Z_x\text{-Cu}_y\text{O}_z$, o que evita a oxidação do metanol e, conseqüentemente, garante a seletividade desejável para a reação (DINH *et al.*, 2018). As reações que ocorrem durante o processo foram posteriormente entendidas ao longo das últimas décadas, e possibilitou a proposta da utilização de vapor de água com função dupla, ou seja, fornecer o oxigênio para oxidar o Metano ao mesmo passo em que realiza a dessorção do metanol (SUSHKEVICH *et al.*, 2017). Embora o metanol possa ser formado a partir de CH_4 e H_2O , foi demonstrado mais tarde que a produção de metanol apresentou forte queda na atividade após o reuso, sendo necessário um tratamento térmico após a ativação/dessorção em água para desidratação do material em presença de O_2 para evitar a auto-redução das espécies ativas (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020; SUSHKEVICH; SMIRNOV; BOKHOVEN, 2019).

Embora seja possível a obtenção do metanol direto do metano, o processo ainda não saiu da escala laboratorial. O estudo realizado por Lange *et al.* (2019) demonstrou que um rendimento (Y) na ordem de 312 $\mu\text{mol de MeOH.g}^{-1}_{\text{cat}}$ e o tempo de cada ciclo (τ_c) menor que 10 min são necessários para se aproximar da viabilidade econômica do processo de oxidação do metano em metanol. Contudo, os parâmetros Y and τ_c ainda estavam distantes dos trabalhos relatados na literatura em que o estudo de viabilidade foi baseado, pois era desejável espécies CuO hospedadas em zeólitas ativas em baixa temperatura <250 °C, as quais apresentavam rendimentos inferiores a 160 $\mu\text{mol MeOH.g}^{-1}_{\text{cat}}$ (GRUNDNER, S. *et al.*, 2016). Além disso, o tempo de cada ciclo sugerido é totalmente inviável devido as variações de temperatura entre as etapas, o tempo de contato com os reagentes e da etapa de limpeza necessária para se evitar misturas explosivas com os reagentes (CH_4 e O_2) (LANGE *et al.*, 2019).

Contudo, naquele mesmo ano, um avanço do desenvolvimento do processo foi relatado por Sushkevich e Van Bokhoven (2019) utilizando a zeólita Cu-FAU em processo isotérmico (360 °C) com rendimento de 360 $\mu\text{mol MeOH.g}^{-1}_{\text{cat}}$, quando operado em alta pressão de metano (15 bar). O processo isotérmico permite uma diminuição significativa no tempo de cada ciclo e ultrapassa o valor do rendimento sugerido por Lange *et al.* (2019), embora ainda não alcance o parâmetro τ_c .

Embora a Cu-FAU tenha apresentado um excelente rendimento em metanol, a estrutura da espécie ativa ainda não é bem explorada na literatura, pois anteriormente ao seu relato em processo isotérmico em alta temperatura, a Faujasita era considerada inativa para oxidação do metano em metanol. Entretanto, a identificação de espécies Cu-oxo formadas nas zeólitas é fundamental para o entendimento do mecanismo de produção de metanol, além de fornecer informações que auxiliam na síntese de catalisadores mais ativos ou ainda nas mudanças de condições do processo reacional (NEWTON *et al.*, 2020).

Diferentes espécies ativas têm sido descritas em diversos trabalhos, contudo são dependentes da estrutura da zeólita e variações nos procedimentos de síntese ou parâmetros do processo, o que torna o entendimento bastante controverso (NEWTON *et al.*, 2020). Por exemplo, as zeólitas Cu-SSZ-13, Cu-MOR, Cu-ZSM-5 que são estudadas extensivamente demonstram uma variedade de estruturas ativas relatadas, como o monocobre, dicobre, trímeros e aglomerados de óxido de cobre (BORFECCHIA *et al.*, 2015; KULKARNI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019; MAHYUDDIN *et al.*, 2018; SMEETS; GROOETHAERT; SCHOONHEYDT, 2005; WOERTINK *et al.*, 2009; GRUNDNER *et al.*, 2015; MAHYUDDIN *et al.*, 2018; MARKOVITS; JENTYS; TROMP, 2016; DOAN *et al.*, 2018; TOMKINS; RANOCCHIARI; BOKHOVEN, 2017).

A caracterização da estrutura das espécies ativas em Cu-Zeólitas ainda é um desafio, pois o tratamento de dados pós análise não leva em consideração o rendimento de metanol por cobre que geralmente é baixo, ou seja, é apenas uma pequena fração do cobre que de fato ativa o metano; no entanto, as caracterizações se baseiam na amostra como um todo. Além disso, o Cu(I) é muito sensível aos oxidantes como água e oxigênio que podem facilmente converter estado de oxidação do cobre, o que dificulta garantir que as caracterizações serão isentas de influência do meio (NEWTON *et al.*, 2020).

Os estudos realizados na última década permitiram grandes conquistas para entendimento da oxidação do metano em metanol e embora ainda não garantam uma aplicação

industrial, certamente, servirão como base para o futuro desenvolvimento do processo. Para a continuidade do avanço é necessário buscar soluções que contribuam para resolver questões para o melhor entendimento da caracterização da espécie ativa e novos procedimentos que permitam a diminuição no tempo de cada ciclo do processo reacional.

Neste contexto, o objetivo geral do trabalho é propor a utilização de CO₂ como oxidante em processo isotérmico em alta temperatura da reação de oxidação parcial do metano em metanol utilizando as zeólitas Cu-FAU e Cu-CHA, e por meio da técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível comparar o feito desse oxidante na estrutura das espécies ativa em relação ao oxidante tradicionalmente utilizado, oxigênio.

2. Objetivos

- Avaliar o comportamento das zeólitas em diferentes temperaturas em processo isotérmico e o reuso desses catalisadores em ciclos consecutivos.
- Avaliar o desempenho do catalisador Cu-FAU no 3º ciclo de reação com processo em duas etapas, ativação do catalisador com oxidante e ativação do metano.
- Investigar por meio de espectroscopia de DRS UV-vis *in situ* quais espécies ativas participam efetivamente da reação, quais espécies sofrem o processo de auto-redução do cobre, quais espécies ativas são reestabelecidas na reutilização do catalisador e o efeito dos diferentes oxidantes na estrutura das espécies ativas.
- Demonstrar por meio de espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho (DRIFTS) com a molécula sonda de NO os estados de oxidação do cobre após a ativação nos oxidantes e após a etapa de ativação da molécula de metano.

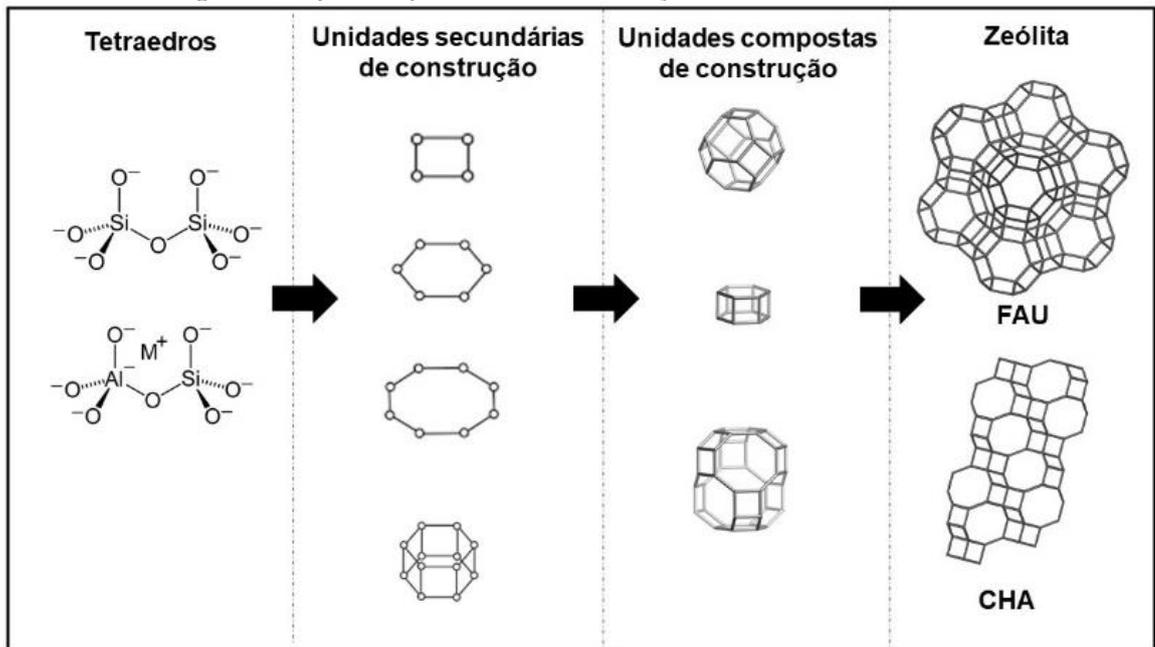
3. Revisão Bibliográfica

3.1. Zeólitas

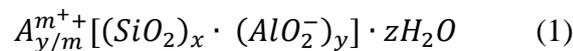
As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos compostos por tetraedros TO₄, sendo o átomo T, geralmente, Si ou Al. A Figura 1 apresenta um exemplo de como é o entendimento da formação da estrutura das zeólitas. Os tetraedros se ligam entre si pelo compartilhamento do

oxigênio, e formam as unidades secundárias de construção (SBU's), que por sua vez formam poliedros mais complexos denominados como unidades compostas de construção (CBU's). A união desses poliedros complexos ocorre de inúmeras formas levando a formação de diversas zeólitas com estruturas tridimensionais (WEITKAMP, 2000). Em dezembro de 2022 havia relatado 247 estruturas de zeólitas no banco de dados da *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)*.

Figura 1. Esquema representativo da construção da estrutura zeolítica.



A composição química da zeólita hidratada é representada pela Equação 1, (WEITKAMP, 2000):



Em que o A é um cátion com carga m^+ , x é a quantidade de tetraedros de SiO_2 e y a quantidade de tetraedros de AlO_2^- por célula unitária cristalográfica. A divisão de x por y é a relação denominada como a razão da quantidade de átomos de silício/alumínio presentes na estrutura.

Uma propriedade bem conhecida das zeólitas é a capacidade de troca iônica, que ocorre devido às cargas negativas induzidas na estrutura pelos tetraedros de alumínio devido ao átomo de alumínio ser trivalente. Assim, para compensar a carga negativa é necessário um cátion para cada alumínio que são facilmente trocados dentro da estrutura em soluções aquosas. A troca iônica é influenciada pelo pH e concentração dos cátions em solução, quantidade de alumínio

na estrutura, tamanho da carga do cátion e a topologia da zeólita (VALDÉS; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006).

Os cátions de cobre (II) são frequentemente utilizados na metodologia de troca iônica com zeólitas. Diferentes formas catiônicas, como $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}]^+$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2]^+$, complexos dinucleares $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{OCu}^{\text{II}}]^{2+}$ ou $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ e espécies aglomeradas de cobre, podem ser formados em zeólitas trocadas com cátions de Cu (II) ou Cu (I). Quando a troca é realizada em solução aquosa e pH=5, apenas espécies do tipo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{OH}]^+$ são obtidas (BERTHOMIEU; DELAHAY, 2006).

A estrutura das zeólitas compreende canais e cavidades interconectados de dimensões intermoleculares, onde irão conter íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. A transferência de matéria ocorre entre os espaços intracristalinos, porém a entrada e saída de moléculas serão limitadas devido ao diâmetro do poro que varia para cada tipo de estrutura. Diversas propriedades interessantes permitem a aplicação desses materiais em processos industriais, tais como: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de vazios, quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina; capacidade de troca iônica; canais uniformes nos canais desidratados; condutividade elétrica; adsorção de gases e vapores; e propriedades catalíticas (LUZ, 1995).

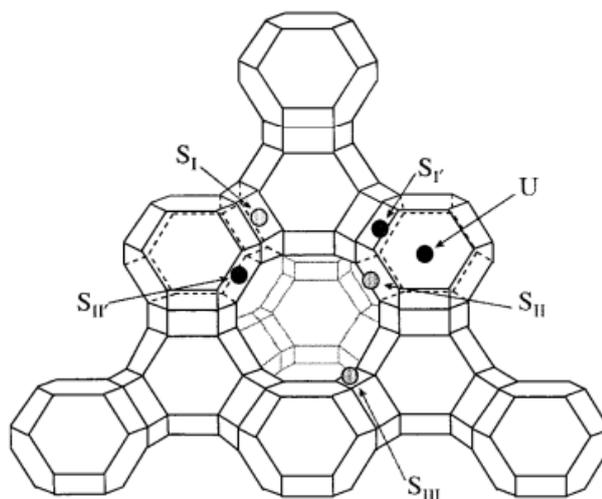
As zeólitas podem ter sua ocorrência natural ou sintética, na natureza a sua formação é resultado, principalmente, da reação entre cinzas vulcânicas e água durante milhares de anos. No entanto, no laboratório o tempo é otimizado devido a condições controladas de temperatura e pressão (SALMANKHANI *et al.*, 2021). Além disso, a zeólita sintética possui composição química, tamanho dos poros e estrutura da rede cristalina mais uniforme do que as zeólitas naturais. Assim, a zeólita sintética mais atrativa para aplicação em catálise (NOVIELLO *et al.*, 2021; WEITKAMP, 2000).

3.2. Zeólita Faujasita

As zeólitas de estrutura Faujasita são classificadas como zeólitas Y e X, elas possuem basicamente a mesma estrutura e se diferenciam pela composição química. As zeólitas do tipo X apresentam razão Si/Al com valores entre 1,0 a 1,5 e as zeólitas do tipo Y possuem a razão Si/Al maior que 1,5 (BROACH, 2010).

A Figura 2 apresenta o esquema da estrutura Faujasita e os locais de troca catiônica. Cada célula unitária é formada por 8 grandes cavidades com um diâmetro livre de 13,7 Å (super cavidade), 8 unidades de sodalita (as principais unidades estruturais) e 16 prismas hexagonais. Os canais se formam onde as super cavidades se encontram e possuem cerca de 7,5 Å de diâmetro (FOWKES; IBBERSON; ROSSEINSKY, 2002).

Figura 2. Ilustração do esquema estrutural da Faujasita mostrando os locais de troca catiônica.



Fonte: Reprinted with permission from AJ Fowkes, RM Ibberson and MJ Rosseinsky (2022). Copyright 2023 American Chemical Society.

Há vários sítios disponíveis para a troca iônica catiônica, os cátions são necessários para equilibrar a carga devido ao alumínio. O sítio I está localizado no centro do prisma hexagonal e possui coordenação octaédrica. O sítio II está na face do anel de 6 membros da cavidade sodalita ao lado da super cavidade e possui três outros locais de troca próximo. Os sítios I' e II' encontram-se nos outros lados dos anéis de 6 membros dentro da sodalita, opostos aos sítios I e II, respectivamente. O sítio III é ocupado em algumas zeólitas e está localizado no centro das faces quadradas da unidade sodalita (FOWKES; IBBERSON; ROSSEINSKY, 2002).

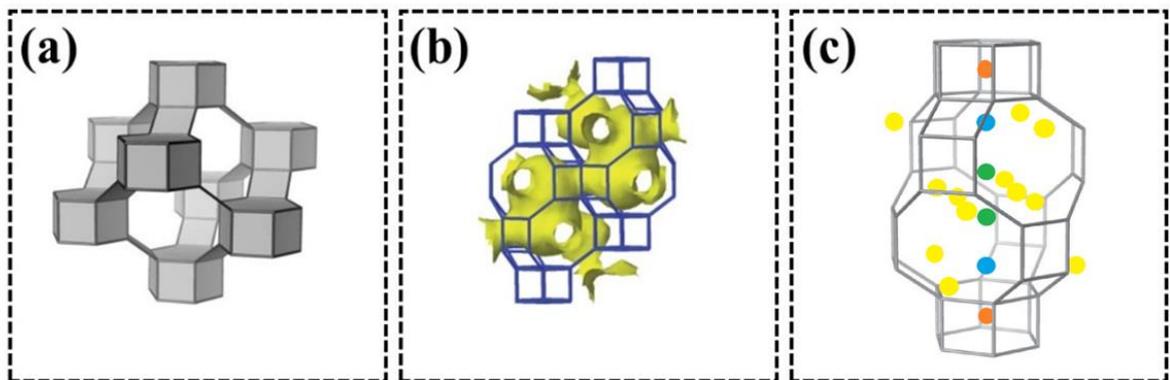
Os sítios I, I' e II são ocupados pela maioria das amostras de NaY trocadas por metais alcalinos e alcalino-terrosos. Na FAU com cátions de sódio e uma relação Si/Al de ~2,43, os cátions estão localizados nos sítios I, I' e II, sendo o último totalmente ocupado (FOWKES; IBBERSON; ROSSEINSKY, 2002). O número de átomos de Al por célula pode variar de 96 a 4 dependendo das razões Si/Al variando de 1 a 50. A Zeólita Y refere-se a zeólitas com menos de 76 átomos de Al por célula (BROACH, 2010).

3.3. Zeólita Chabazita

A Chabazita é uma zeólita natural, mas é comumente sintetizada e denominada como SSZ-13. A sua formação, representada na Figura 3, consiste no empilhamento de anéis duplos de 6 membros (d6r) em uma sequência AABBCCAA através de anéis de 4 membros inclinados, como mostrado em (a). Então, uma grande cavidade (CHA) é formada, a qual é acessada através de um sistema tridimensional de poros formados por anéis de 8 membros, como visto em (b) (BROACH, 2010).

As principais posições dos cátions em CHA são mostrados na Figura 3 (c). O centro do anel duplo de 6 membros (d6r), representados pelo círculo cor laranja; na cavidade CHA na face do anel d6r da grande cavidade (círculo azul); na cavidade ao longo do eixo (círculo verde); e dentro ou perto do anel de 8 membros (círculo amarelo). Cátions pequenos tendem a preferir as posições de A e B em amostras desidratadas, e assim como em outras zeólitas, os cátions tendem a migrar para a grande cavidade na hidratação para maximizar a coordenação com a água (BROACH, 2010).

Figura 3. Em (a) Estrutura CHA construída a partir de unidades de anéis duplos de 6 membros ligadas por quatro anéis. A sequência de empilhamento de seis unidades de anel, conforme mostrado, é AABBCCAA. Em (b) Sistema de canais na CHA. O sistema tridimensional de poros de oito anéis se abre em grandes cavidades da CHA. Em (c) a localização das posições dos cátions na CHA.



Fonte: BROACH (2010), adaptado.

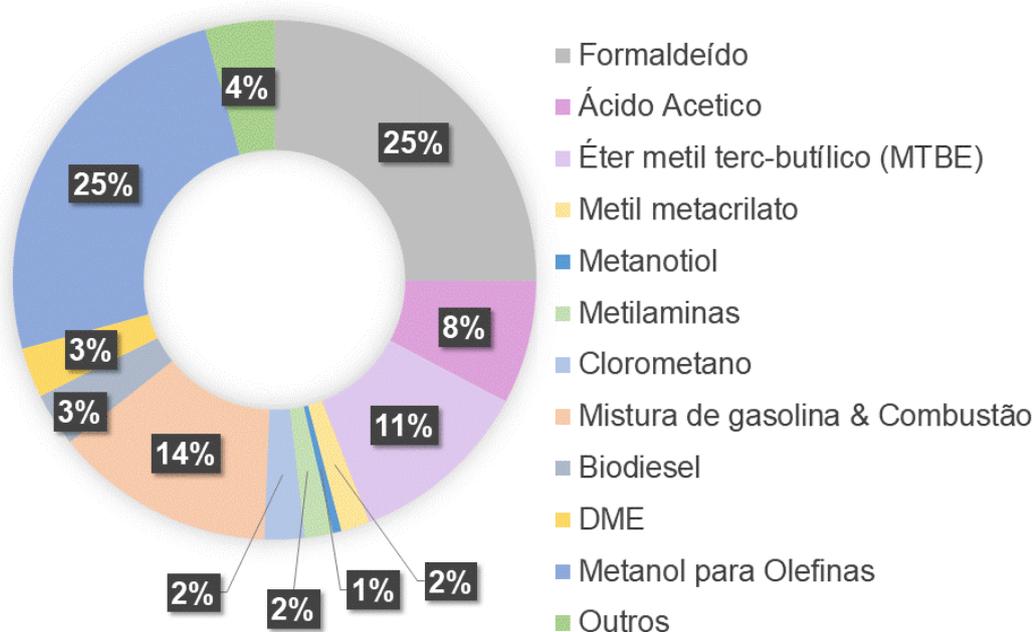
3.4. Oxidação Direta Parcial do Metano em Metanol

O metanol é um importante produto intermediário para obtenção de diversos produtos químicos, como o formaldeído, ácido acético, éteres, olefinas, etc. Além disso, o metanol e seus derivados podem ser utilizados para fins medicinais, pesticidas, combustíveis, e em vários outros processos industriais (LI *et al.*, 2018).

A Figura 4 apresenta os derivados do metanol com demanda total de 98.300.000 toneladas métricas de metanol no ano de 2019 (METHANOL INSTITUTE, 2020). Cerca de 90

% da produção do metanol é a partir do gás de síntese proveniente do gás natural (DALENA *et al.*, 2018).

Figura 4. Demanda do metanol por derivados principais no ano de 2019.



Fonte: METHANOL INSTITUTE, 2020, adaptado.

O processo industrial de produção de metanol, geralmente, consiste em produzir gás de síntese (CO e H₂), converter o gás de síntese em metanol por meio de reações de hidrogenação e, por fim, a destilação do efluente do reator para obter a pureza desejada (DALENA *et al.*, 2018). Entretanto, há vários problemas relacionado a obtenção de gás de síntese, pois é uma reação altamente endotérmica e, conseqüentemente, demanda um alto consumo de energia, operação complexa, desativação do catalisador (YUNIAR *et al.*, 2022). Uma alternativa para a produção de metanol seria a oxidação direta do metano em metanol, sendo possível a eliminação da etapa de produção de gás de síntese.

A oxidação do metano em metanol foi inspirada na natureza, que transforma metano direto em metanol através das enzimas monooxigenase de metano (MMO), que desempenham um papel muito importante no ciclo do carbono devido à redução de emissão de CH₄ na atmosfera. Há dois tipos de sistema MMO's, um é o complexo citoplasmático solúvel em água contendo ferro (sMMO) e o outro é um sistema de partículas ligado à membrana contendo cobre (pMMO), ambas as enzimas utilizam o O₂ para oxidar o metano (WANG *et al.*, 2017). Assim, catalisadores sintéticos surgiram para a conversão direta parcial do metano em metanol,

especialmente zeólitas trocadas com metais de transição, como ferro e cobre. Estes materiais são capazes de imitar o núcleo ativo desses microrganismos e são a base para o desenvolvimento de novas estratégias para a oxidação catalítica do metano (NARSIMHAN *et al.*, 2016).

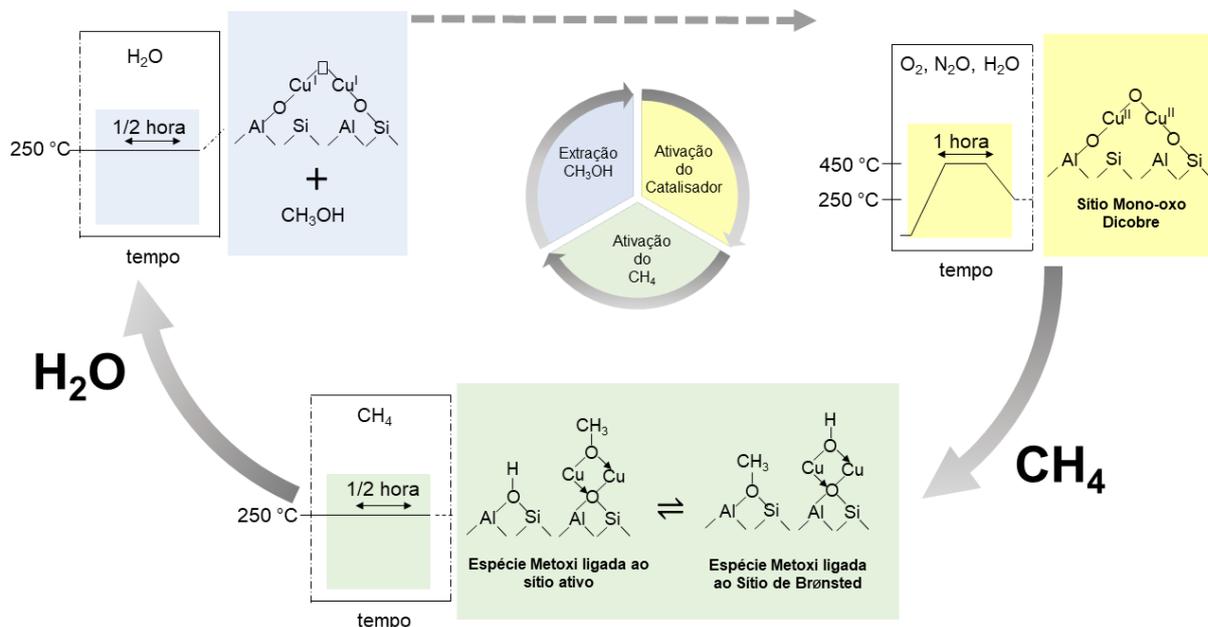
A primeira zeólita aplicada na reação de oxidação do metano foi descoberto em 1990 por Pannov Sobolev e Kharitonov. Eles relataram a formação de espécies de óxido de ferro na zeólita ZSM-5 após a oxidação com N_2O . Zeólitas contendo cobre apresentaram atividade semelhante as zeólitas contendo ferro na oxidação do metano, além de possuir a vantagem da utilização de O_2 como oxidante (SNYDER *et al.*, 2018). A primeira zeólita contendo cobre foi a estrutura ZSM-5 relatada em 2005 por Groothaert *et al.* Várias estruturas de zeólitas têm sido estudadas e se mostrando ativas na reação de oxidação do metano, bem como diferentes metais (Co, Ni, Zn) nessas estruturas têm sido considerados (KULKARNI *et al.*, 2018).

A reação para obtenção do metanol direto do metano tem como um dos seus impasses a seletividade ao metanol, pois os produtos de superoxidação (CO_2 e CO) são mais favorecidos que o metanol, a oxidação do metano é mais lenta do que as reações subsequentes que formam os produtos de superoxidação a partir metanol. Contudo, as zeólitas permitem a estabilização das espécies metóxi na estrutura da espécie ativa e, conseqüentemente, inibe a superoxidação do metanol (NEWTON *et al.*, 2020).

O esquema do processo reacional da oxidação do metano em metanol é representado na Figura 5. Existem mais de uma espécie responsável por ativar o metano, que serão apresentadas no próximo tópico, mas apenas para exemplificar a espécie mono-oxo dicobre (Cu_2O) será ilustrado.

A primeira etapa consiste em ativar o catalisador em um oxidante e ocorre a formação da espécie ativa. A segunda etapa é a ativação da molécula de metano e formação do metanol, que é adsorvido na espécie ativa ou em sítios ácidos de Brønsted, evitando a superoxidação do produto (XUETING WANG, 2018). A terceira etapa consiste em retirar o produto formado, geralmente, é extraído com vapor de água na mesma temperatura da etapa de reação (extração *online*) e também pode ser realizada em temperatura ambiente com água líquida sobre a amostra (extração *offline*), contudo a extração *online* é mais vantajosa (TOMKINS; RANOCCHIARI; BOKHOVEN, 2017).

Figura 5. Ciclo ilustrativo do processo reacional metano-metanol.



3.5. Espécies Ativas em Cobre-Zeólitas

Desde que a formação do metanol sobre Cu-Zeólitas foi relatada, a identificação das espécies ativas são estudadas, pois o entendimento dessas espécies são fundamentais para explicar o mecanismo de produção de metanol, além de fornecer informações que auxiliam na síntese de catalisadores mais ativos ou ainda mudanças de condições do processo reacional (SUSHKEVICH *et al.*, 2020).

A formação de diferentes espécies ativas formadas nas zeólitas trocadas com cobre se deve a vários fatores como a razão Si/Al, teor de cobre, condições de ativação, etc. (KULKARNI *et al.*, 2018; MIZUNO *et al.*, 2021). Embora há extensos estudos na literatura sobre a natureza dos sítios ativos, as condições estabelecidas nos testes de atividade e preparo da amostra não acontecem de forma homogênea. Portanto, há uma dificuldade de realizar comparações diretas entre os trabalhos relatados na literatura, além disso os resultados geram inúmeras suposições (BREZICKI *et al.*, 2019).

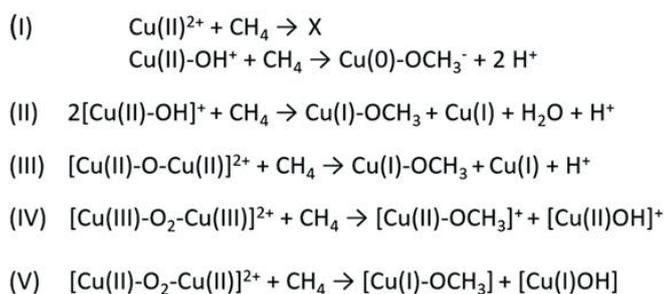
A identificação de uma estrutura da espécie ativa em zeólitas para oxidação do metano em metanol não é uma tarefa simples, pois dependem de um modelo estrutural cuidadosamente refinado e caracterizações espectroscópicas adequadas. Contudo, as informações sobre a natureza das espécies ativas e os detalhes do mecanismo de reação, dificilmente, pode ser

fornecido diretamente por meio de dados experimentais. Além disso, as interpretações espectroscópicas implicam em diversas suposições e aproximações, que por sua vez pode levar a um viés substancial na definição dos modelos computacionais. Assim, para uma definição, inequívoca, se uma estrutura teórica realmente existe é necessária uma interação e troca de informações entre as abordagens da química teórica e experimental (NEWTON *et al.*, 2020).

Os primeiros estudos para identificar a estrutura dos sítios ativos nas zeólitas foi baseado na técnica *in situ* de espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-vis), um sinal em 22.700 cm^{-1} foi atribuído ao sítio bis(μ -oxo)dicobre (III) $[\text{Cu}_2(\mu\text{O})_2]^{2+}$ em Cu-ZSM-5, essa estrutura é formada por dois átomos de cobre conectados por pontes oxo (SMEETS; GROOETHAERT; SCHOONHEYDT, 2005). Mais tarde, foi relatado o mono (μ -oxo) dicobre $[\text{Cu}_2(\mu\text{O})]^{2+}$ é mais preferível na ZSM-5 do que a anteriormente apresentada, este estudo envolveu a técnica de espectroscopia Raman combinado com cálculos teóricos da Teoria Funcional da Densidade (DFT) (WOERTINK *et al.*, 2009; GROOETHAERT *et al.*, 2005). Por meio do estudo teórico juntamente com a técnica de absorção de raios X (XAS), e espectroscopia de UV-vis foi possível identificar as espécies de trímero $[\text{Cu}_3(\mu\text{O})_3]^{2+}$ (GRUNDNER, S *et al.*, 2015; TOMKINS; RANOCCHIARI; BOKHOVEN, 2017). Utilizando as técnicas de espectroscopia de XAS e FT-IR e estudos teóricos a espécie ativa monocobre $[\text{CuOH}]^+$ também foi demonstrada (BORFECCHIA *et al.*, 2015; KULKARNI *et al.*, 2016). Além disso, estudos teóricos sugerem que aglomerados de cobre em zeólita Cu-MOR possa ativar o metano (PALAGIN *et al.*, 2017).

A Figura 6 apresenta o esquema reacional proposto na literatura para vários tipos de sítios ativos de cobre, as equações demonstram como as reações são sugeridas. A equação (I) foi proposta por simulação DFT, indica que a ativação do metano poderia ser devido a monômeros de cobre isolados, e o próton gerado induz a formação de sítio ácido de Brønsted. No entanto, tal rota entra em desacordo com o mecanismo esperado de dois elétrons e dois átomos de cobre. Os demais mecanismos apresentados sugerem dois átomos de cobre para um mol de metanol formado. Em (II) é apresentado dois monômeros de cobre próximos que formam o metanol, água e um próton. O próton que resulta de cada um desses mecanismos pode então estar envolvido na formação de sítios ácidos de Brønsted (NEWTON *et al.*, 2019).

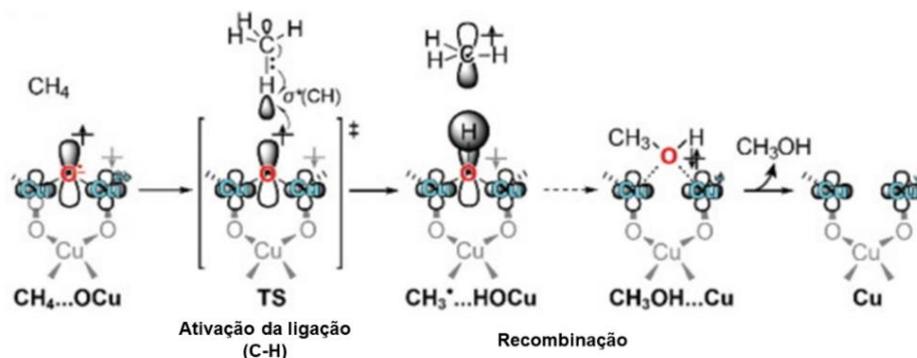
Figura 6. Ilustração de esquemas propostos da ativação do metano em diferentes tipos de sítio ativo em Cu-zeólitas.



Fonte: *Reproduced (adapted) from Ref. Newton et al. (2020) with permission from the Royal Society of Chemistry*

O esquema reacional da estrutura ativa $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ proposta por Li *et al.* (2016) é representada na Figura 7. A reação envolve a interação do orbital molecular antiligante do metano e um orbital da do O^- na estrutura da espécie ativa. Os autores sugerem que a espécie trinuclear de cobre seja mais ativa do que as espécies binucleares.

Figura 7. Representação do esquema da interação do orbital molecular O^- , em clusters do Cu-oxo, para ativação da ligação C-H da molécula de metano.

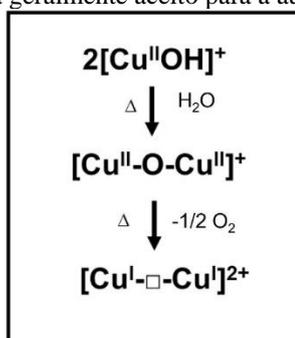


Fonte: (LI *et al.*, 2016)

3.6. Processo de Auto-redução do Cu²⁺ em Cu-Zeólitas

O processo de auto-redução das espécies de cobre em zeólitas consiste na redução espontânea de algumas espécies hidratadas de Cu²⁺ para Cu⁺, conforme o esquema da Figura 8, quando esses materiais são submetidos a tratamentos com elevada temperatura sem a presença de um oxidante. Esse processo é muito comum em Cu-zeólitas, porém pouco compreendido. O caminho geralmente aceito, consiste na eliminação de uma molécula de água de duas espécies próximas do tipo [CuOH]⁺, assim a espécie de [Cu²⁺-O-Cu²⁺] se forma e posteriormente a molécula de oxigênio é desorvida da zeólita e a redução do cobre se efetiva para Cu⁺ e da origem a uma vacância de oxigênio (LLABRÉS I XAMENA *et al.*, 2003; SUSHKEVICH; SMIRNOV; BOKHOVEN, 2019).

Figura 8. Esquema geralmente aceito para a auto-redução do cobre.



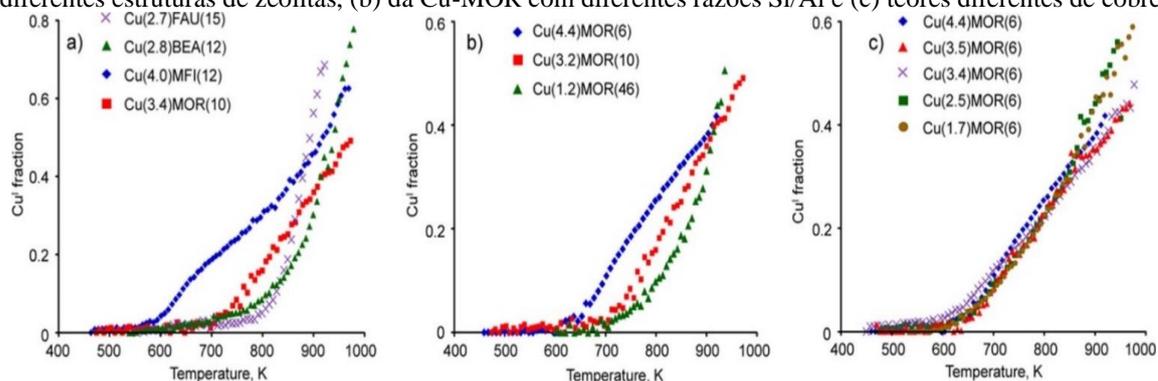
Para compreender o efeito da auto-redução do cobre em diferentes estruturas de zeólita trocadas com cobre (FAU, BEA, MFI e MOR), além da relação com a razão Si/Al e diferentes teores de cobre em Cu-MOR o estudo proposto em 2019 realiza o estudo por espectroscopia de XANES (*X-ray absorption near edge structure*). Os resultados são apresentados na Figura 9 (SUSHKEVICH; SMIRNOV; BOKHOVEN, 2019).

Na Figura 9 (a) é apresentada os resultados da fração de Cu (I) nas diferentes estruturas em função da temperatura. O aquecimento até 900 K não levou a redução total das espécies de Cu (II), cerca de 60-80 % do cobre sofreu o processo de auto-redução dependendo do tipo de zeólita. Observa-se que a estrutura Cu-FAU apresentou uma maior resistência a auto-redução das espécies de cobre em temperaturas inferiores a 800 K. Já em relação a razão Si/Al em Cu-MOR, Na Figura 9 (b), o aumento da razão Si/Al e consequente diminuição da concentração de cobre levam a um aumento da temperatura necessária para a redução do cobre.

Na Figura 9 (c) é demonstrado que a redução das espécies de cobre começa em torno de 600 K para todas as amostras e continua na mesma taxa até a temperatura final da análise; não

apresentado diferença significativa na transformação de Cu (II) para Cu (I) após aquecimento a cerca de 850 K em diferentes cargas de cobre (SUSHKEVICH; SMIRNOV; BOKHOVEN, 2019).

Figura 9. Resultados da análise de combinação linear dos espectros de XANES para as amostras com (a) diferentes estruturas de zeólitas, (b) da Cu-MOR com diferentes razões Si/Al e (c) teores diferentes de cobre.



Fonte: Reprinted with permission from Sushkevich; Smirnov and Bokhoven (2019). Copyright 2023 American Chemical Society.

O alto rendimento em metanol em Cu-MOR é atribuído à capacidade da MOR de estabilizar espécies do tipo trímico $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ quando ativado na presença de O_2 em altas temperaturas. Foi proposto que a auto-redução de espécies de Cu (II) em Cu (I) em um gás inerte é essencial para permitir a reorganização de íons Cu em MOR e subsequente formação de $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ (IKUNO *et al.*, 2019).

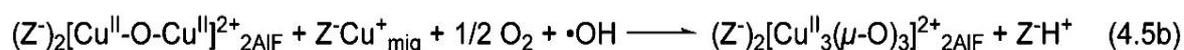
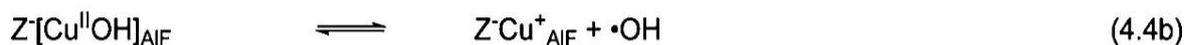
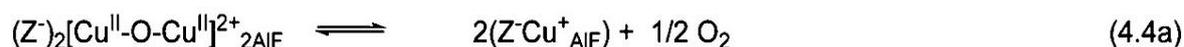
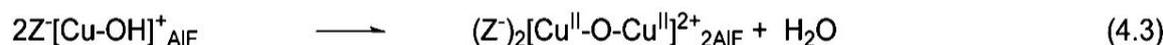
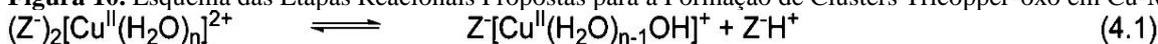
A Figura 10 apresenta uma, possível, rota para favorecer a formação da estrutura ativa $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ em Cu-MOR. O aquecimento inicial leva a desidratação da espécie Cu^{2+} , reação 4.1, e resulta em uma mudança da coordenação octaédrica para a espécie coordenada $[\text{CuOH}]^+$ (reação 4.2). A formação de pontes μ -oxo ocorre por meio da reação de condensação de duas espécies adjacentes $[\text{CuOH}]^+$ (reação 4.3) na faixa de temperatura de 50–300 °C. Em 450 °C, concentrações significativas de Cu^{2+} são auto-reduzidas para Cu^+ . Os autores supõem que essa auto-redução envolve a emissão de oxigênio das pontes Cu-O-Cu μ -oxo (reação 4.4a). A auto-redução de $[\text{CuOH}]^+$ também foi proposta pela formação de um radical OH^\cdot a partir do ligante OH, levando a espécies de Cu^+ coordenadas a sítios de Al isolados (reação 4.4b) (IKUNO *et al.*, 2019).

O radical OH^\cdot formado decompõe-se por reação com uma segunda espécie $[\text{CuOH}]^+$, libera uma molécula de H_2O e forma uma espécie Cu^{2+}O^- . Assim, há mobilização de radicais OH^\cdot para um segundo íon Cu na estrutura. No entanto, se o Cu^+ formado na reação 4.4b for

mobilizado acima de 400 °C, a carga negativa local da estrutura zeólita deixada para trás precisa ser compensada (IKUNO *et al.*, 2019).

A espécie radical OH· pode se decompor em uma espécie H⁺ (compensando uma carga negativa do Al T-sítio) e uma espécie O·. Na etapa seguinte, as espécies móveis de Cu⁺ reagem com os pares de Cu localizados nos pares de Al e são reoxidadas em Cu²⁺ por uma combinação de O₂ (ou N₂O) e as espécies de O· geradas, formando a espécie ativa [Cu₃(μ-O)₃]²⁺. Duas vias possíveis para a reação global para formação da espécie de trímero são mostradas nas reações 4.5a e b (IKUNO *et al.*, 2019).

Figura 10. Esquema das Etapas Reacionais Propostas para a Formação de Clusters Tricopper-oxo em Cu-MOR.



Fonte: Reprinted with permission from Ikuno *et al.* (2019) Copyright 2023 American Chemical Society.

3.7. Metano em Metanol em Cu-FAU

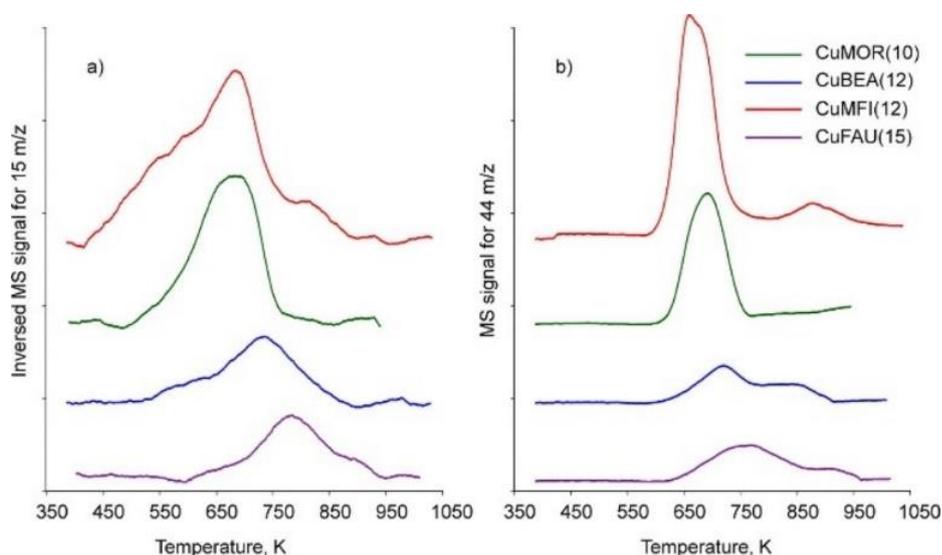
O processo convencional para o estudo da reação de oxidação do Metano em metanol é baseado na ativação do catalisador em temperaturas mais elevadas sobre oxidante (450 °C) e a etapa de ativação da ligação C-H do metano em temperaturas mais baixas (200 °C) (NEWTON *et al.*, 2020). Em 2005 um estudo mostrou que a formação de metanol na Cu-FAU foi quase zero em um processo tradicional (SMEETS; GROOETHAERT; SCHOONHEYDT, 2005). Com isso e com o grande destaque da zeólita Cu-MOR em 2015 relatado por Grundner *et al.* pouca atenção foi dada a estrutura Faujasita. Além disso, com o decorrer dos avanços no estudo, parecia certo que a atividade estaria relacionada com a quantidade de átomos T presentes no anel da zeólita, levando a consideração de que apenas zeólitas de poros pequenos, preferencialmente com uma estrutura de anel de 8 membros, fossem ideais para a reação de metano-metanol (NEWTON *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2017).

No entanto, em 2019 o estudo realizado por Sushevich e Bokhoven mudou a ideia de que apenas zeólitas de poros pequenos fossem ativas, mas que cada estrutura possui uma temperatura ótima para iniciar a redução do Cu^{2+} para Cu^+ na presença de metano e, conseqüentemente, modificaria a temperatura de reação do processo metano-metanol.

A Figura 11 em (a) demonstra que em presença de Metano em redução do Cu (II) para Cu (I) inicia-se próximo de 377 °C (650 K), em contrapartida a Cu-MOR começa próximo de 100 °C (373 K). Portanto, em um processo de ativação em baixa temperatura (250 °C) a estrutura ativa formada em Cu-FAU não consegue ativar o metano. Além disso, a formação do dióxido de carbono na Figura 12 (b), o que justifica a alta seletividade em metanol (92 %) demonstrada pelos autores em 360 °C (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

O alto rendimento em metanol em alta temperatura permite que o processo seja realizado de forma isotérmica com ótimo desempenho. A Cu-FAU mostrou o maior rendimento de metanol por grama de zeólita até então relatado na literatura, 360 $\mu\text{mol MeOH/g}_{\text{cat}}$ (15 bar de metano) (NEWTON *et al.*, 2020; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

Figura 11. Perfis TPR- CH_4 de zeólitas trocadas com cobre: (a) consumo de metano, (b) formação de dióxido de carbono.



Fonte: Reprinted (adapted) with permission from Sushkevich and Bokhoven (2019). Copyright 2023 American Chemical Society.

Contudo, o estudo da Cu-FAU ainda é recente e são poucos estudos para o entendimento dos sítios ativos formados nessa estrutura. Recentemente, os mesmos autores avaliaram por meio da técnica de EXAFS a estrutura da espécie ativa em Cu-FAU, e relatam que a FAU trocada com cobre mostra uma alta fração de clusters cobre-oxo de tamanho muito pequeno. Essa propriedade de estabilizar aglomerados pode estar associada ao tamanho dos

poros no anel de 12 membros e a existência da supergaiola. Assim, sugerem que se formem clusters cobre-oxo após troca iônica e tratamento oxidativo em alta temperatura. Embora o trabalho tenha excelentes informações não é possível definir exatamente a espécie presente na Cu-FAU (SUSHKEVICH *et al.*, 2020).

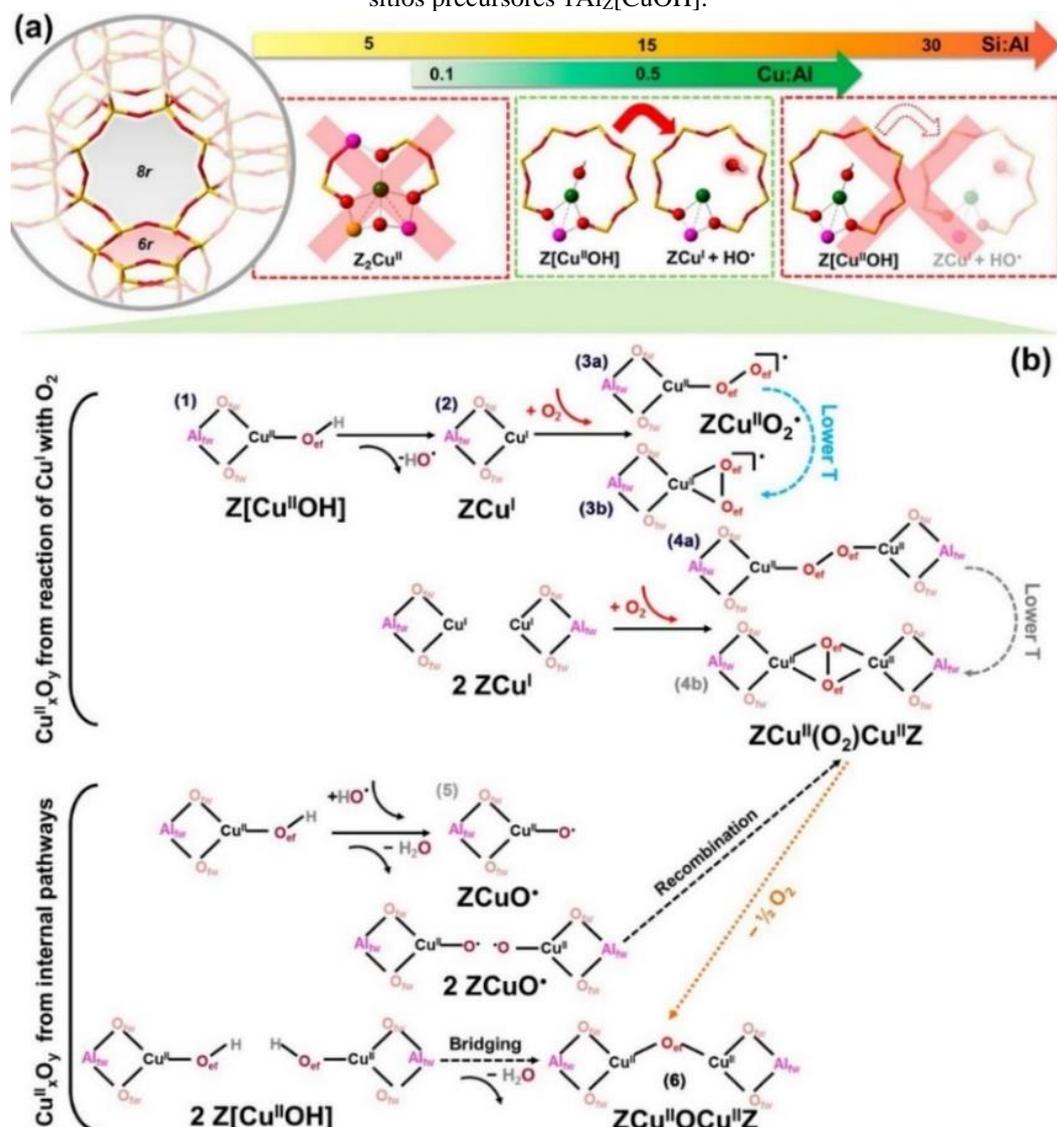
3.8. Metano em Metanol em Cu-CHA

A zeólita Chabazita é de origem natural e sua forma sintetizada recebe o também o nome de SSZ-13, mas será descrita aqui apenas como CHA. Essa estrutura trocada com cobre também é um catalisador muito eficiente na reação de redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia (SCR) (PAPPAS *et al.*, 2017). Seu desempenho na produção de metanol em termos de metanol por grama de catalisador fica atrás da Cu-MOR e Cu-FAU, já se considerar a relação de metanol por mol de cobre teremos na frente as zeólitas MAZ, MOR e FAU. Sendo relatado os maiores valores de 0,2 mol de metanol por mol de cobre e de $\mu\text{mol MeOH/g}_{\text{cat}}$ (NEWTON *et al.*, 2020).

Os estudos da literatura sugerem que os sítios monocobre $[\text{CuOH}]^+$ seja o mais provável de ativar a molécula de metano em Cu-CHA (NEWTON *et al.*, 2020). Ipek *et al.* (2017) sugeriu a existência das espécies trans- μ -1,2-peroxo dicobre(II) e mono- $(\mu$ -oxo) dicobre(II) em Cu-CHA por meio dos resultados de difração de Raios-X, espectroscopia Raman e UV-vis.

O esquema da Figura 12 em (a) apresenta uma faixa ideal de razão Si/Al e Cu/Al para Cu-CHA. Na Figura 12 (b) mostra a formação de espécies ativas a partir de espécies de Cu^+ . Um tratamento inicial de aquecimento sem a presença de um oxidante seria responsável pela redução do cobre e formação de um radical hidroxila, após um tratamento em oxigênio e alta temperatura leva a formação das espécies 3a e 3b, ou ainda duas espécies próximas de Cu^+ na presença de oxigênio podem levar a formação das espécies 4a e 4b (PAPPAS *et al.*, 2017).

Figura 12. (a) Relação do efeito da Composição (Cu/Al e Si/Al) na Produtividade para a conversão de Metano em Metanol sobre Cu-CHA. (b) Possíveis mecanismos para a formação de sítios ativos de Cu_xO_y a partir de sítios precursores $1\text{Al}_Z[\text{CuOH}]$.



Fonte: Reprinted (adapted) with permission from Pappas et al. (2017). Copyright 2023 American Chemical Society.

Durante a etapa de tratamento sem a presença de oxigênio, o radical hidroxila pode interagir com espécies de $[\text{CuOH}]^+$ formando água e a espécie 5, a qual pode se recombinar e formar também a espécie 4b. A espécie 4b pode perder um átomo de oxigênio e formar a espécie 6, sendo que a espécie 6 também pode ser formado por duas espécies $[\text{CuOH}]^+$ próximas. A espécie 5 é altamente reativa, no entanto nunca foi comprovada experimentalmente (PAPPAS et al., 2017).

3.9. Oxidantes Utilizados na Oxidação Metano em Metanol

A etapa de ativação é fundamental para a formação dos sítios ativos nos catalisadores da reação de oxidação do metano em metanol. O primeiro oxidante utilizado foi o óxido nitroso N_2O em Fe-ZSM-5 em 1990 por Pannov *et al.* Mais tarde surgiram os catalisadores de cobre ativados por oxigênio (SMEETS; GROOHTHAERT; SCHOONHEYDT, 2005). A utilização do oxigênio trouxe mais relevância nos estudos, pois o N_2O é um gás poluente e causador do efeito estufa, além disso sua disponibilidade é escassa. Assim, utilizar o oxigênio é interessante, pois ele é um gás ambientalmente correto e há uma disponibilidade natural (SNYDER *et al.*, 2018). No entanto, o oxigênio ainda tem uma desvantagem do seu risco de explosão em contato com metano, que dependerá da concentração dos dois gases e das condições do meio como temperatura e pressão (HUANG *et al.*, 2019).

Acredita-se que a ativação em N_2O fornece o átomo de oxigênio para um sítio de cobre e libera N_2 . Enquanto a ativação em oxigênio exige a clivagem da ligação O-O, fornecendo um átomo de oxigênio para um sítio de cobre e formando um segundo átomo de oxigênio na estrutura da zeólita. O átomo de oxigênio livre na estrutura pode se recombinar e formar O_2 ou, ainda, a formação de outra ponte μ -oxo entre os íons de cobre disponíveis (IKUNO *et al.*, 2019).

Recentemente, em 2017, foi proposto o uso de água como oxidante e agir com a dupla função no processo, ativar as espécies ativas e extrair o metanol. O estudo foi realizado com a zeólita Cu-MOR em um processo convencional, primeiramente um tratamento do primeiro ciclo foi conduzido com oxigênio em 400 °C e reação com metano em 200 °C, após o vapor de água foi introduzido e a temperatura foi elevada gradualmente até 400 °C. Assim, foi detectado por espectroscopia de massas a dessorção do metanol. Ao término da dessorção do metanol um tratamento em hélio foi realizado e o sistema resfriado novamente em 200 °C e o segundo ciclo de reação foi realizado (SUSHKEVICH *et al.*, 2017).

Mais tarde, um estudo cinético sobre o efeito da água com a função de ativar e retirar o metanol da zeólita ao mesmo tempo provoca a um excesso de hidratação da zeólita. Contudo, essa hidratação provoca a desativação parcial dos sítios de cobre e, conseqüentemente, forte queda na produtividade do metanol. Para reverter esse quadro negativo é necessário mais uma etapa no processo, em que a temperatura deve ser elevada na presença de um gás inerte para desidratar e regenerar a espécie ativa (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020). Sugere-se que a ocorra a divisão da molécula de água, assim o átomo de oxigênio é fornecido para o sítio de cobre e os átomos libere H_2 (SUSHKEVICH *et al.*, 2017).

4. Metodologia

4.1. Preparação dos Materiais

Adquiriu-se as zeólitas comerciais Faujasita na forma sódica com razão Si/Al = 2,6 (NaFAU(2), Upon) e na forma ácida ultra estável com razão Si/Al = 5,5 (HUFAU(5), TOSOH). Esses materiais foram submetidos a troca iônica com solução de nitrato de cobre (Sigma 99,9 %). Para a zeólita NaFAU realizou-se duas trocas iônicas diferentes, sendo uma com solução de nitrato de cobre $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e a outra com a solução de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH=5) por 24 horas em temperatura ambiente. Nesses procedimentos, utilizou-se uma proporção de 100 mL de solução para cada um grama de zeólita (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

A zeólita HUFAU foi previamente submetida a troca iônica com solução de cloreto de amônio a 1 mol.L^{-1} . Utilizou-se uma proporção de 14 mL de solução para cada grama da zeólita. Essa suspensão permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 24 horas, depois o material foi filtrado e seco em estufa durante à noite em $100 \text{ }^\circ\text{C}$, este procedimento foi realizado por três vezes. Na última etapa verificou-se por meio de precipitação com cloreto de prata se todo o cloro foi retirado da amostra (LIMA *et al.*, 2011). Então, realizou-se a troca iônica com solução de nitrato de cobre $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em temperatura ambiente, e agitação por 24 horas em pH=5. A proporção da troca iônica foi de 1 grama de zeólita para cada 100 mL de solução (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

Após as trocas iônicas com nitrato de cobre, todos os materiais foram secos em estufa durante a noite em $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Para finalizar, todas as amostras passaram por ajuste de granulometria (35 a 100 Tyler) e calcinadas em $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em fluxo de ar para a decomposição de contaminantes de superfície.

4.2. Ressonância Magnética Nuclear ^{27}Al MAS RMN

A técnica de ressonância magnética nuclear ^{27}Al MAS RMN permite identificar a distribuição do ^{27}Al em sítios tetraédricos e octaédricos, portanto a técnica foi utilizada para avaliar a coordenação do alumínio nas estruturas das zeólitas (JIAO *et al.*, 2005). Os espectros foram obtidos na faixa de 2θ entre 3 e 70° . O espectrômetro utilizado foi o Bruker Avance III 400. O rotor de zircônia ($80 \text{ } \mu\text{L}$) foi preenchido com a amostra e, em seguida, submetido ao

campo magnético e girado no ângulo mágico de $54,74^\circ$. O pulso utilizado foi $\pi/20$. O método HPDEC (“*high power-decoupled*”) foi utilizado e as amostras foram submetidas a velocidade de rotação no MAS 10 kHz. Uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi usada como referência para ^{27}Al .

4.3. Espectrômetria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial)

A composição elementar foi determinada por Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. Antes das medidas os materiais foram diluídos em uma mistura de HF e solução de ácido bórico 4%, na proporção 1:13 (50 mL). O tubo de digestão foi imediatamente fechado e levado ao banho ultrassônico por 5 min, depois aquecidos a 80°C por 30 min em bloco digestor e resfriadas.

4.4. Difração de Raios X

A Difractometria de Raios-X (DRX), Método do Pó, é a principal técnica instrumental na análise da estrutura cristalina dos materiais. A difração de pó geralmente é mais simples e mais conveniente do que a difração de cristal único, pois não requer cristais individuais. a principal aplicação da DRX é a identificação de fases (CHAUHAN, 2014). Assim, com a finalidade de verificar a estrutura das zeólitas adquiridas comercialmente a técnica de difração de raios X foi realizada.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance Eco, com radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$ operando à 25 mA e 40 kV. O difratômetro opera em uma geometria Bragg-Brentano θ - θ , com diâmetro do goniômetro de 250 mm. O equipamento possui um detector de alta velocidade com discriminador de energia que elimina a necessidade de uso de monocromador. A variação do ângulo 2θ foi de 5 a 50° , com passo de $0,02^\circ$.

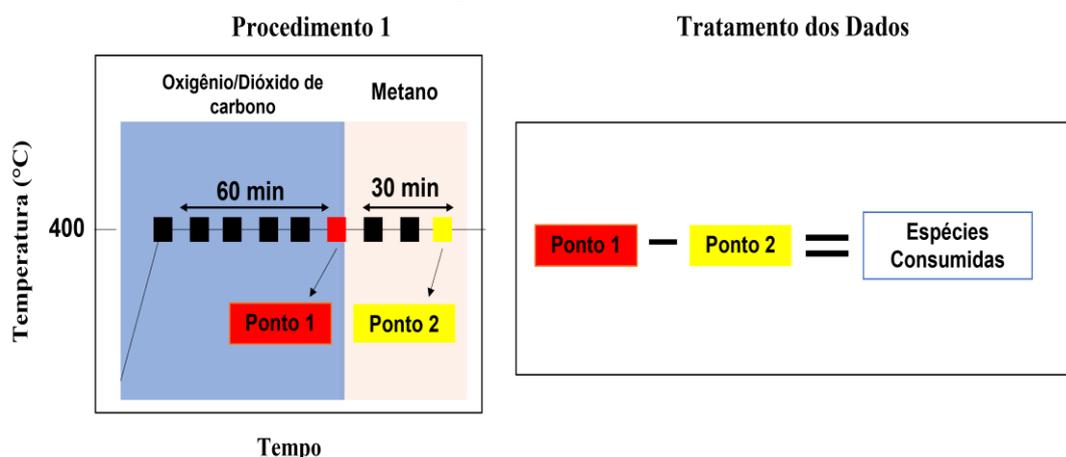
4.5. Análise *in situ* de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e visível (DRS UV-vis)

A análise *in situ* de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e visível (DRS UV-vis) foi empregada para avaliar as espécies consumidas durante a reação, a capacidade de reestabelecer as espécies na reativação do catalisador e se ocorre auto-redução do cobre no catalisador CuFAU(2). As metodologias foram baseadas na proposta de Mizuno *et al.* (2020).

O equipamento utilizado é da Thermo Scientific, modelo Evolution 300 equipado com uma célula de Harrick e uma câmara de reação. As varreduras foram coletadas em uma faixa de comprimento de onda de 190-1100 nm, com taxa de 600 nm.min⁻¹. Cerca de 100 mg do catalisador foi ativado previamente na linha de reação em oxigênio ou dióxido de carbono em 400 °C por 60 minutos (10 °C/min). Três procedimentos foram realizados, sendo a vazão de gás sempre 30 mL.min⁻¹ e rampa de aquecimento 10 °C.min⁻¹.

Procedimento 1 (Figura 13): o catalisador (Cu-FAU) foi aquecido até 350 °C em oxidante (CO₂ ou O₂) por 60 minutos e a reação em metano por 30 minutos, os espectros foram coletados a cada 10 minutos. O objetivo foi avaliar as espécies consumidas durante a reação. Para o tratamento dos dados o ponto 1 foi subtraído do ponto 2.

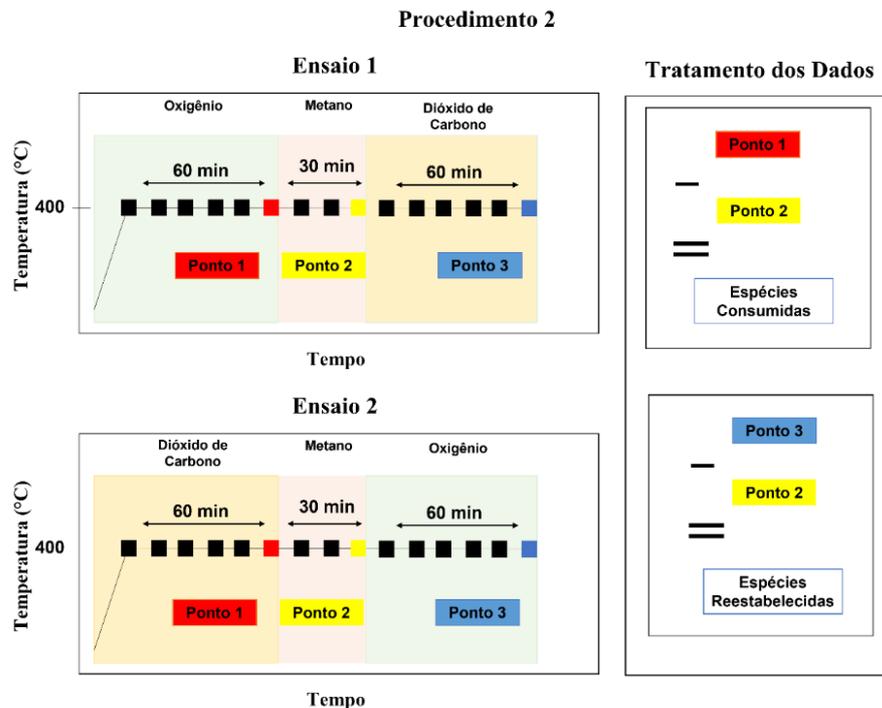
Figura 13. Esquema da metodologia do procedimento 1 e o espectros utilizados para o tratamento de dados, ponto 1 e 2.



Procedimento 2 (Figura 14): o catalisador (Cu-FAU) foi aquecido até 400 °C em oxidante (CO₂ ou O₂) por 60 minutos. Após, iniciou-se a reação em metano por 30 minutos. Com o objetivo de avaliar a reativação em oxidante oposto no segundo ciclo, o material foi reativado novamente por 60 minutos, sendo que se no 1° ciclo o oxidante

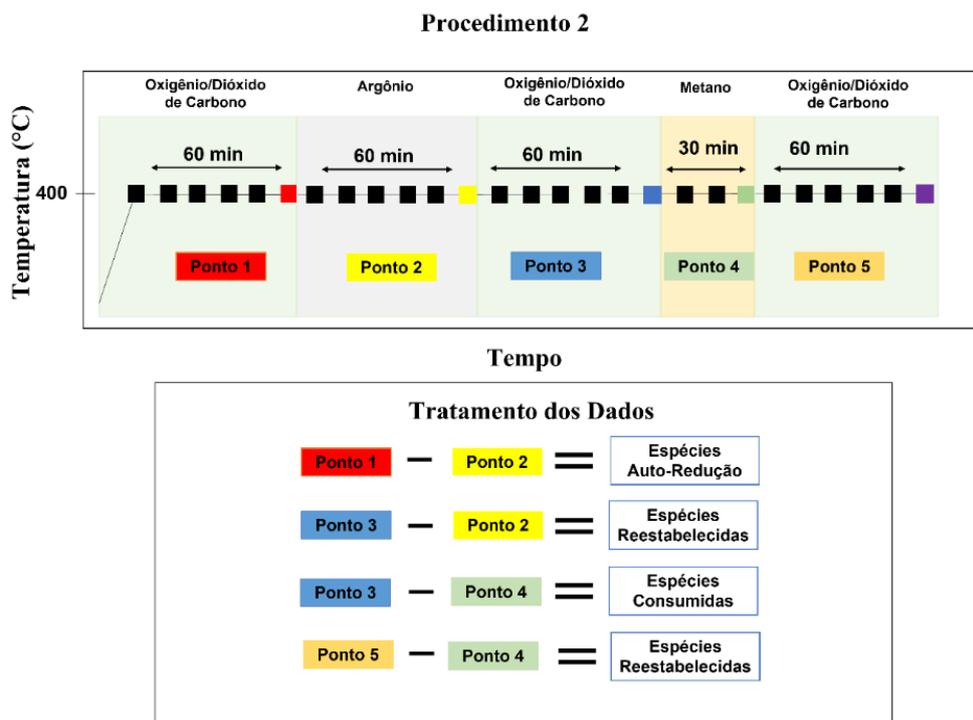
utilizado era oxigênio, então no 2 ° a reativação foi com dióxido de carbono e vice-versa. Os espectros foram coletados a cada 10 minutos.

Figura 14. Esquema da metodologia do procedimento 2 e o espectros utilizados para o tratamento de dados, ponto 1, 2 e 3.



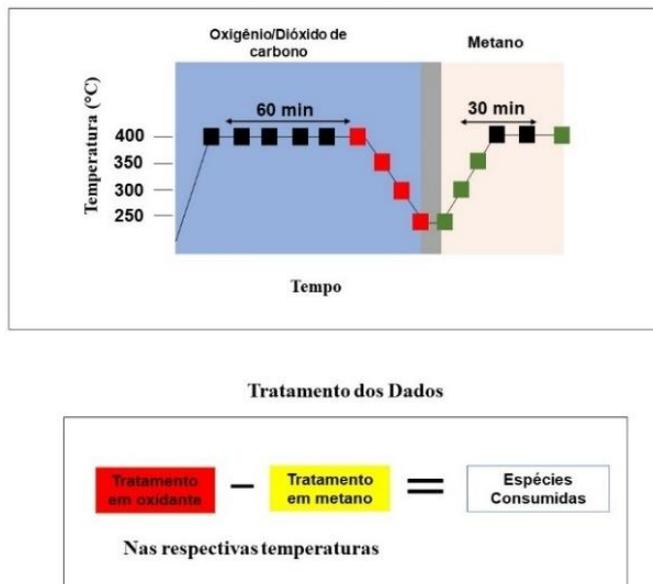
Procedimento 3 (Figura 15): O catalisador (Cu-FAU) foi aquecido até 400 °C em oxidante (CO₂ ou O₂) por 60 minutos, então um fluxo de argônio foi introduzido por mais 60 minutos, e o tratamento em oxidante foi novamente realizado por 60 minutos, após o metano foi inserido por 30 minutos e, finalmente, outro tratamento em oxidante por 60 minutos. Os espectros foram coletados a cada 10 minutos. O objetivo do procedimento foi avaliar se o material sofre autorredução do cobre, se a reativação após o tratamento em hélio reestabelece as espécies ativas, e se a reação após o tratamento em inerte irá consumir espécies ativas diferentes do procedimento 1. Para o tratamento de dados realizou-se a subtração dos espectros conforme indicado no esquema.

Figura 15. Esquema da metodologia do procedimento 3 e o espectros utilizados para o tratamento de dados, ponto 1, 2, 3, 4 e 5.



Procedimento 4 (Figura 16): A análise *in situ* de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e visível (DRS UV-vis) foi realizada para avaliar as espécies consumidas durante a reação na zeólita Cu-CHA. O catalisador foi aquecido até 400 °C em oxidante (CO₂ ou O₂) por 60 minutos e a reação em metano por 30 minutos, os espectros foram coletados a cada 10 minutos, conforme o esquema da Figura 16. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e a vazão dos gases de 30 mL/min.

Figura 16. Esquema da metodologia do procedimento de UV-vis *in situ* com o catalisador Cu-CHA, para o tratamento de dados os espectros dos pontos vermelhos foram subtraídos dos espectros dos pontos verdes nas respectivas temperaturas.



4.6. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando Molécula Sonda de NO (DRIFTS-NO)

A espectroscopia *in situ* na região do infravermelho, com uma molécula sonda adequada, é um método muito usual para investigar a natureza dos sítios ativos de um catalisador. O óxido nítrico (NO) serve como uma molécula de sonda útil para discernir o estado de oxidação dos cátions Cu em zeólitas (WANG *et al.*, 2022).

Os espectros foram obtidos utilizando-se uma célula de alta temperatura da marca Spectra Tech e janelas de CaF₂ acoplada a um espectrofotômetro da marca Thermo Nicolet 4700 Nexus e detector do tipo Telureto de Mercúrio e Cádmiio. A célula é constituída por um cadinho de α -Al₂O₃ microporosa acoplado a uma matriz de aço inoxidável. O cadinho contém um termopar do tipo K (Crommel Alummel) para medir a temperatura diretamente na amostra. Esta célula possui um domo de aço inoxidável com janelas de CaF₂. A coleta dos espectros foi obtida por 32 scans e 4 cm⁻¹ de resolução no intervalo espectral de 1100 até 4000 cm⁻¹.

Previamente a análise as amostras foram ativadas na presença de oxidante (O₂ ou CO₂) por 60 minutos, na temperatura de 400 °C (10 °C/min) em um reator de leito fixo. Após a amostra era macerada e alocada na porta amostra do equipamento. Ao iniciar o procedimento, a amostra foi ativada com vazão de oxidante (ar (N₂, O₂) ou CO₂) 30 mL/min em 400 °C por 60 minutos (10 °C/min), resfriadas até 25 °C e uma vazão de hélio 20 mL/min foi inserido e

resfriado até 14 °C com o próprio sistema de refrigeração da célula. Neste momento, a recirculação de água foi desligada e iniciou-se o resfriamento por meio da inserção de nitrogênio líquido em um *dewar* acoplado ao sistema da célula até a temperatura de -150 °C, a reposição do N₂ foi realizada periodicamente para manter a temperatura durante a adsorção da molécula sonda NO.

Ao atingir a temperatura criogênica, foi coletado um espectro de background em fluxo de hélio e iniciou-se o fluxo de NO, a razão da vazão NO/He foi de 7/20. A adsorção foi realizada por 30 minutos e os espectros foram coletados nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos de adsorção. Após o término o fluxo de NO foi retirado e mantido o fluxo de hélio. O sistema foi aquecido naturalmente até 0 °C quando o sistema de aquecimento foi acionado em taxa de 2 °C/min até 25 °C.

Ao alcançar a temperatura ambiente a vazão de metano 20 mL/min foi inserido no sistema e o hélio foi retirado. Iniciou-se o aquecimento até 400 °C por 30 minutos (10 °C/min). Após o sistema foi resfriado até 25 °C e a vazão de 20 mL de hélio foi inserido e permaneceu o resfriamento até 14 °C. Então, o resfriamento com nitrogênio líquido foi inserido e procedeu-se conforme descrito no parágrafo anterior.

4.7. Teste de Atividade

Os testes de atividade foram realizados em um reator de vidro com leito fixo. As seguintes etapas foram realizadas:

Ativação: O catalisador foi aquecido com uma vazão de oxidante (CO₂ ou O₂) com taxa de 120 mL.min⁻¹ por 60 minutos em temperaturas que serão apresentadas nos resultados.

Limpeza do Sistema: Quando o oxidante oxigênio é utilizado, a etapa de limpeza com He (50 mL.min⁻¹ por 60 minutos, na temperatura da etapa de reação) foi realizada, a fim de evitar a mistura de oxigênio e metano.

Reação: O gás metano foi introduzido com vazão de 120 mL.min⁻¹ por 30 minutos, em temperaturas iguais ou não a etapa anterior.

Dessorção do metanol: O catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente, retirado do reator e colocado sob agitação em 2 mL de água por 15 horas. Após foi realizada a separação sólido líquido por meio de centrifugação por 8 minutos em 10000 rpm, o líquido passou ainda

por uma microfiltração com filtro-seringa da marca CHROMAFIL XTRA PES 25MM 0,20 UM.

Previamente, a curva de calibração para quantificação do metanol foi obtida. Utilizou-se o método de padrão interno (n-Butanol), com proporção de 900 μL da solução de produto/água (após a filtração) e 100 μL da solução de butanol (10,93 $\mu\text{mol/ml}$). O cromatógrafo a gás utilizado foi da marca Agilent-modelo 7890a, coluna HP1-19091z-205.

5. Resultados e Discussões

5.1. Zeólita Cu-Faujasita

5.1.1. Espectrômetria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial)

A Tabela 1 apresenta a composição química dos materiais. As zeólitas apresentaram razão Si/Al próximas de 2 e 6, e o teor mássico de cobre de 7 e 2, respectivamente. As amostras serão denominadas como (X)CuFAU(Si/Al), sendo que o X será representado por 1 ou 5 que corresponde à concentração de 0,01 mol.L^{-1} ou 0,05 mol.L^{-1} da solução de troca iônica, respectivamente. Para a zeólita Faujasita Ultra estável será acrescentado a letra U, U-(X)CuFAU(Si/Al), conforme mencionado na tabela.

Tabela 1. Composição química das zeólitas Faujasita (Si/Al = 2,6 e 5,5) após a troca iônica com cobre (II).

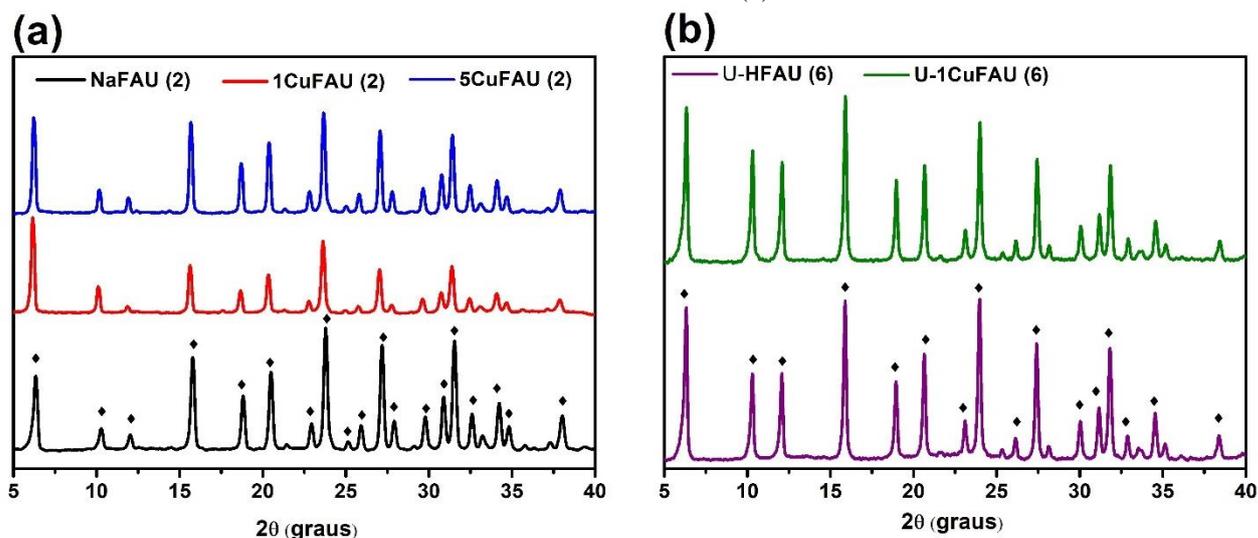
Composição química			
Amostra	%Cu	Cu/Al	Si/Al
1CuFAU(2)	6,6	0,3	2,2
5CuFAU(2)	6,9	0,3	2,4
U-1CuFAU(6)	1,9	0,2	5,8

Observa-se que os dois procedimentos de troca iônica realizado na NaFAU(2), em que a concentração da solução foi variada e também a temperatura - 0,01 e 0,05 mol.L^{-1} , 25 e 50 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Porém, o objetivo de variar a carga do cobre no material não foi alcançado, e cargas similares de cobre ficou presente nas duas amostras.

5.1.2. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X, apresentados na Figura 17, confirmam a estrutura da zeólita Faujasita de acordo com os principais picos correspondente aos dados fornecidos pela Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC). Verifica-se que não há alteração da estrutura devido aos procedimentos de preparo de amostras empregados.

Figura 17. Difração de Raios X. (a) da amostra Faujasita sódica com razão Si/Al = 2,6 (NaFAU(3)) e trocadas com cobre (1CuFAU (2) e 5CuFAU(2)). (b) Amostra Faujasita ultra estável com razão Si/Al = 5,5(HFAU (6) e trocada com cobre U-1CuFAU (6).



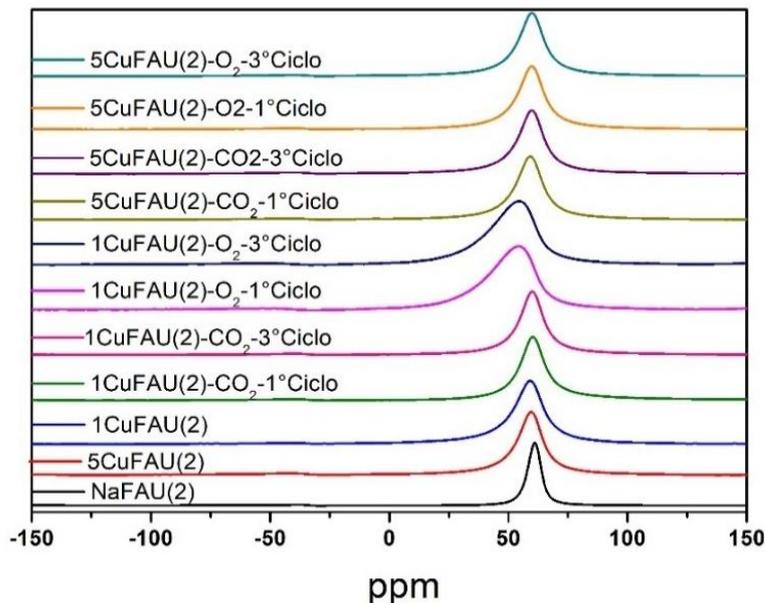
5.1.3. Ressonância Magnética Nuclear ^{27}Al MAS RMN

A Figura 18 apresenta os espectros de RMN ^{27}Al da amostra de partida NaFAU(2), após os procedimentos de troca iônica e após os primeiros e terceiros ciclos de reação, com ativação diferentes oxidantes, oxigênio ou dióxido de carbono. Os centros dos picos em todas as amostras encontram-se em 65 ppm, exceto para as amostras de pós reação 1CuFAU(2) ativadas em oxigênio no 1° e 3° ciclo de reação, que se encontram em 54 ppm.

O sinal de alumínio entre 50 a 65 ppm é referente ao alumínio estrutural, enquanto um pico próximo a 0 ppm é relacionado à coordenação octaédrica, referente ao alumínio fora da rede (JIAO *et al.*, 2005). Portanto, verifica-se que não alumínio fora da rede nas amostras da Figura 18, e a estrutura permanece estável após os procedimentos de troca iônica e os ciclos de reação. As amostras pós-reação apresentam um alargamento dos picos e um leve deslocamento para menores regiões, contudo essas amostras foram submetidas a análise após o contato com água líquida devido à etapa de dessorção do metanol. Portanto, esse deslocamento deve ser

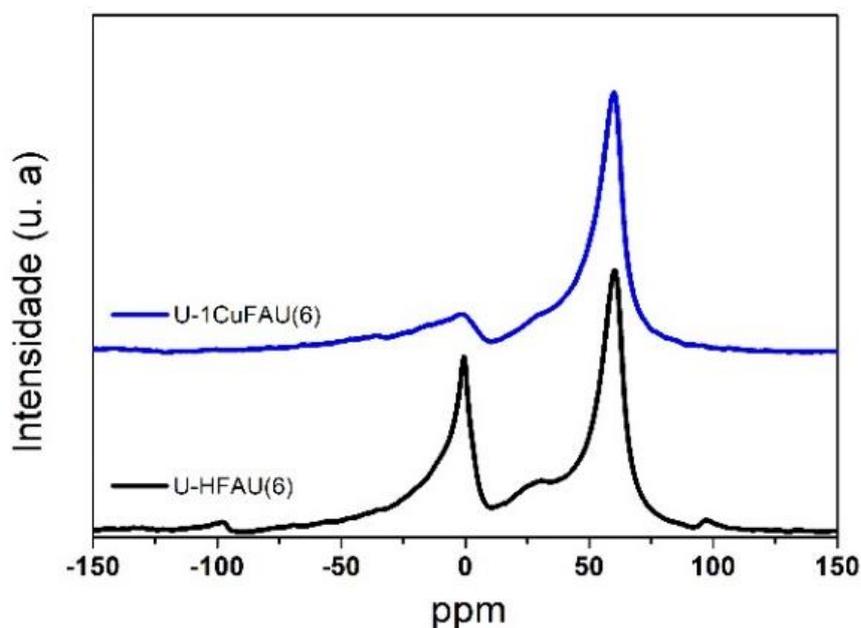
proveniente da coordenação com a água e não demonstra alteração da estrutura (CHEN *et al.*, 2021).

Figura 18. Resultados da análise de MAS RMN ^{27}Al para a amostra percussora NaFAU(2)), após os procedimentos de troca iônica, e depois dos 1 e 3 ° ciclos de reações.



A Figura 19 apresenta os espectros de MAS RMN ^{27}Al da amostra de partida UHFAU(5) e após o procedimento de troca iônica. Há dois picos com centro em 0 e 60 ppm em ambos os espectros, entretanto após a troca iônica há uma diminuição significativa em 0 ppm.

Figura 19. Resultados da análise de MAS RMN ^{27}Al para a amostra percussora ultra estável U-HFAU(5)) e após os procedimentos de troca iônica.



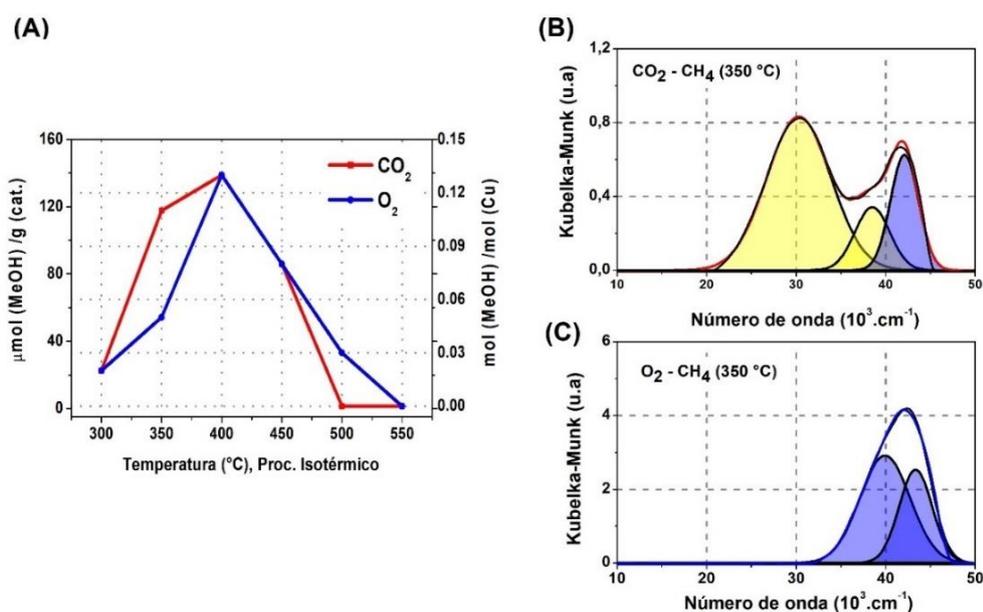
O sinal em 0 ppm da zeólita ultra estável é esperado, devido a desaluminização referente ao seu processo de síntese, como já é conhecido na literatura (XU *et al.*, 2006). Sugere-se que uma possível lixiviação do alumínio durante o procedimento de troca iônica ocorreu e, conseqüentemente, diminuiu a intensidade da banda em 0 ppm.

5.1.4. Testes de Atividade e Análise *in situ* DRS UV-vis

A

Figura 20 apresenta os resultados dos testes de atividade e os espectros de DRS UV-vis *in situ* com o catalisador 5CuFAU(2). Na figura 21 (a) diferentes reações em procedimento isotérmico é mostrado. A curva vermelha representa o uso de dióxido de carbono como oxidante e a curva azul o oxigênio. Observa-se que em ambos os oxidantes o catalisador teve um comportamento similar. Em 300 °C há uma produção de 19 µmol de MeOH por grama de catalisador e a produção máxima em metanol foi alcançado em 400 °C. A Figura 21 (b) e (c) apresenta os espectros de DRS UV-vis referente ao procedimento 1. Os espectros referem-se à subtração do espectro após da etapa de tratamento em oxigênio do espectro após a reação. Assim, as bandas mostradas correspondem as espécies que são de fato consumidas durante a reação em 350 °C.

Figura 20. Resultados utilizando o catalisador 5CuFAU(2). Em (A) são apresentados seis testes distintos de atividade, realizados em procedimento isotérmico. Em (B) e (c) os resultados de DRS UV-vis *in situ*, quando CO₂ ou O₂ é utilizado, respectivamente. Os espectros são resultados da subtração da etapa de ativação e reação, e foram deconvoluídos utilizando ajuste gaussiano.



Observa-se por meio dos resultados da Figura 20 (a) que em temperaturas abaixo de 350 °C a produção de metanol é baixa, enquanto em temperaturas acima de 400 °C a produção de metanol diminui. Esses resultados são esperados devido à redução de Cu^{2+} em Cu-FAU na presença de metano iniciar em cerca de 327 °C e o surgimento de CO_2 acima de 377 °C, conforme indica os resultados de redução a temperatura programada com CH_4 acoplado com espectroscopia de massas demonstrada por Sushkevich e Bokhoven (2019). Além disso, os autores relatam uma seletividade de 92 % com a reação conduzida em 360 °C. Assim, acima de 400 °C provavelmente esteja ocorrendo a oxidação total do metanol, formando água e CO_2 . Esses resultados e a informação da literatura sugerem que a faixa ideal para a reação isotérmica da oxidação do Metano em metanol em Cu-FAU seja entre 350-400 °C para manter um bom rendimento em metanol.

Os resultados da Figura 20 (b) demonstram, após o tratamento de dados, bandas de absorção características em 30000, 38000 e 41500 cm^{-1} com as respectivas larguras a meia altura das bandas em (FWHM) 7772, 6650 e 4146. Enquanto que em (c) duas bandas em 40000 e 43000 cm^{-1} e com FMHW de 6593 e 4358. Essas atribuições estão de acordo com a literatura, que relatam a região de 30000-32000 cm^{-1} referente espécie de cobre trimérico $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ nas estruturas Cu-MOR e Cu-ZSM-5 (GRUNDNER *et al.*, 2016; IKUNO *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2017; KOLGANOV *et al.*, 2020).

As bandas em azuis são atribuídas as espécies de monocobre $[\text{CuOH}]^+$. Essa mesma região é apresentada para a zeólita Cu-CHA e atribuída as espécies $[\text{CuOH}]^+$ (LI *et al.*, 2019).

Além disso, a Cu-FAU ativada em oxigênio demonstrou preferência na formação dessas espécies (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

O anexo II apresenta resultados de simulação teórica (DFT) dos espectros de UV-vis para o anel de 12 membros da estrutura Cu-FAU em várias posições. A metodologia da simulação DFT está descrita no anexo I. Contudo, vale ressaltar que os resultados teóricos são obtidos apenas para o anel. Enquanto, os resultados experimentais são resultados da subtração dos espectros referentes a ativação do catalisador e da reação. Portanto, terão influência das espécies metóxi formadas e das cavidades, ou seja, a estrutura como um todo.

A Figura 35 do anexo III representa a deconvolução do espectro de UV-vis teórico da espécie de trímico, $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$, observa-se uma banda com centro em 30973 cm^{-1} , similar a banda do espectro experimental atribuída a mesma estrutura, banda amarela da Figura 20. Enquanto a Figura 36 do anexo III, referente a duas espécies próximas de $2[\text{CuOH}]^+$, com banda na região de 44611 cm^{-1} , semelhante a região atribuída para essas espécies na Figura 20.

A diferença das espécies formadas devido ao oxidante permite inferir que a maior produção de metanol em $350\text{ }^\circ\text{C}$ é devido a formação da espécie $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ que é responsável por maiores rendimentos em metanol (LI *et al.*, 2019).

A Tabela 2 mostra os testes de atividade até 4 ciclos consecutivos com catalisador 1CuFAU(2) e até o 3º Ciclo para o catalisador 5CuFAU(2) em procedimento isotérmico em $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 2. Resultado da produção de metanol em 4 ciclos consecutivos utilizando o catalisador 1CuFAU(2) e até o 3º ciclo para o catalisador 5CuFAU(2) em procedimento isotérmico ($400\text{ }^\circ\text{C}$). Tratamento em oxidante por 60 minutos e reação em 30 minutos.

Ciclos	Oxidante	1CuFAU(2)		5CuFAU(2)	
		$\mu\text{mol MeOH/gcat.}$	Mol MeOH/mol Cu	$\mu\text{mol MeOH/gcat.}$	Mol MeOH/mol Cu
1	CO ₂	158 ± 4	0,15	139	0,13
2		184	0,18	85	0,08
3		170	0,16	33	0,03
4		210	0,20	-	-
1	O ₂	126	0,12	140	0,13
2		126	0,12	93	0,09
3		148	0,14	120	0,11
4		152	0,15	-	-

Observa-se que independente do oxidante a produção de metanol é estável para o catalisador 1CuFAU(2), além de um aumento na produção no 4 ° Ciclo que permite um acréscimo de 25 % da participação das espécies ativas (mol MeOH/ mol Cu) comparadas ao primeiro ciclo. Entretanto, o catalisador 5CuFAU(2) demonstra uma queda significativa até o 3 ° ciclo de reação quando o procedimento é realizado com CO₂. Em oxigênio há uma queda semelhante no 2° ciclo e um aumento no 3 ° ciclo.

Esses resultados são curiosos devido à carga de cobre nesses materiais serem semelhantes. Além disso, os dados de RMN ²⁷Al demonstraram estabilidade da estrutura até o 3 ° ciclo de reação, conforme mencionado na Figura 18. A diferença das duas amostras foram a concentração da solução de troca iônica, contudo não há uma clareza para entender a diferença dessas amostras em seu reuso.

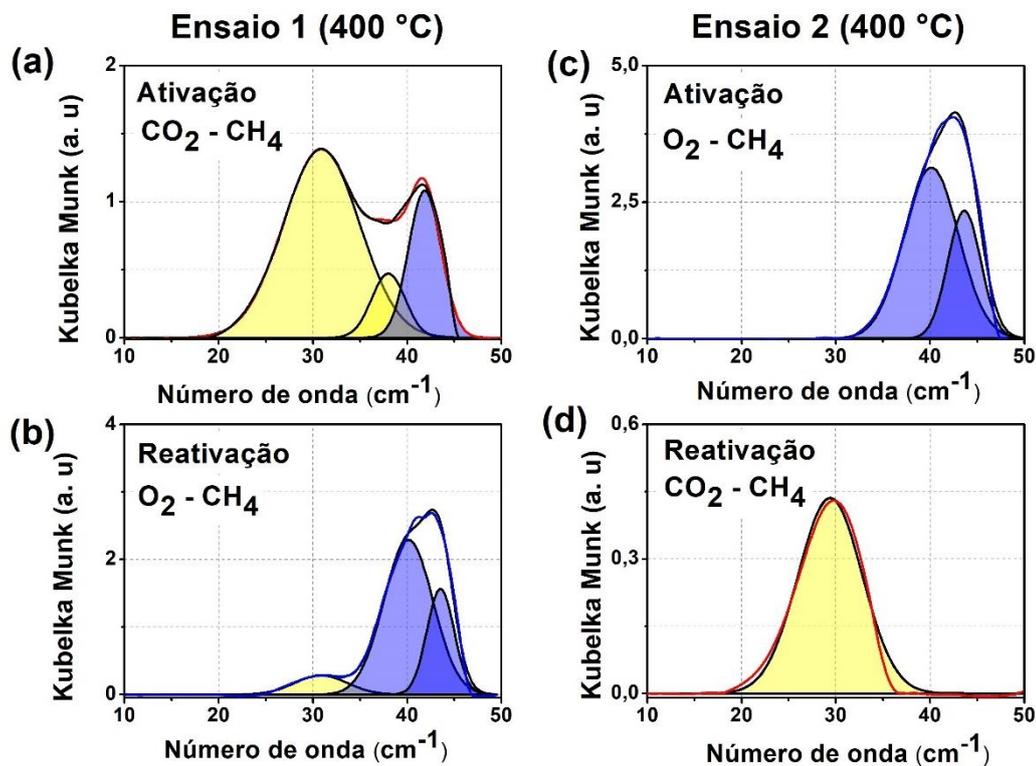
Os resultados dos ciclos para o catalisador 1CuFAU(2) estão de acordo com trabalho anterior que mostrou um aumento da produção de metanol com Cu-Faujasita a cada reciclo, com uma média 90 μmol MeOH/g_{cat.} (92 % seletividade). As condições de reação do foram semelhantes, porém 360 °C (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019).

A Figura 21 apresenta os espectros referente ao procedimento 2 da análise de DRS UV-vis *in situ* com catalisador 1CuFAU(2). O ensaio 1, em (a) e (b), a amostra foi ativada em dióxido de carbono e reativada em oxigênio. No ensaio 2, em (c) e (d), foi o inverso do ensaio 1. Os espectros correspondem a subtração dos espectros da etapa de ativação e reação (espécies consumidas) e a subtração da reativação da etapa anterior de reação (espécies reestabelecidas).

As bandas das espécies consumidas em ambos os oxidantes, (a) e (c), são exatamente as mesmas formadas na Figura 21, indicando que em ambas as amostras o comportamento foi o mesmo.

Figura 21. Ensaios com DRS UV-vis com catalisador 1CuFAU (2). Os espectros em A e C correspondem a subtração da etapa de ativação com oxidante por 60 minutos da etapa de reação em metano por 30 minutos, demonstrando as espécies consumidas. Os espectros em B e D correspondem a subtração da etapa de reativação em oxidante (60 minutos) da etapa anterior de reação do metano, indicando as espécies reestabelecidas. As

curvas vermelhas representam o uso de CO₂ e as curvas verdes o uso de O₂, como oxidantes. Todos os espectros correspondem aos ensaios em 400 °C.

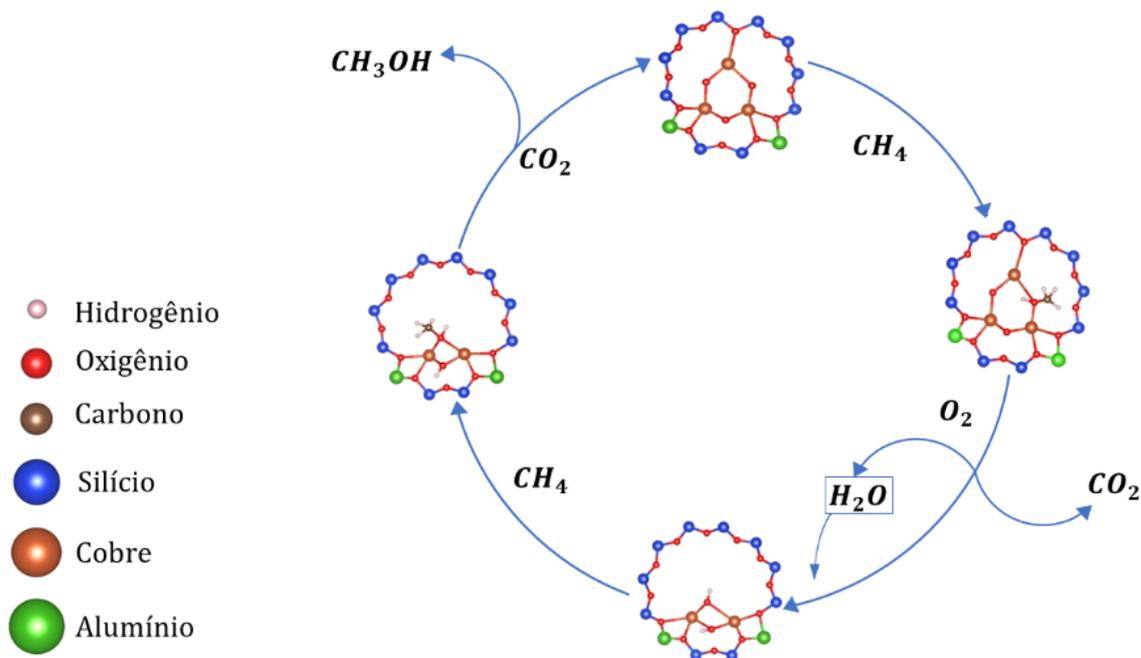


Ao realizar a reativação em oxidantes contrários aos primeiros ciclos, em (b) e (d), um fato curioso acontece. A primeira ativação realizada em oxigênio, Figura 21 (c), indica que durante a reação as espécies de monocobre foram consumidas, contudo ao reoxidar o material com dióxido de carbono sem extrair o metanol, Figura 21 (d), as espécies de trímeros são reestabelecidas no material. Em contrapartida, a primeira ativação em dióxido de carbono, Figura 21 (a), permite o consumo das espécies de trímeros e monocobre durante a reação e ao reestabelecer a espécie ativa com oxigênio, Figura 21 (b), há o reestabelecimento do monocobre e uma fração pequena de trímero. O estabelecimento das espécies de [CuOH]⁺ exige a presença de água para se formar (IKUNO *et al.*, 2019).

No primeiro ciclo, é provável que as espécies de [CuOH]⁺ se formaram devido à hidratação da zeólita. No entanto, no reciclo não há etapa de extração do metanol com vapor de água; sugere-se que a água será produto da oxidação total do metanol devido ao oxigênio ser um oxidante mais forte. Contudo, a reativação em dióxido de carbono sugere que não houve a superoxidação do metanol, pois apenas a espécie de trímero foi reestabelecida.

O esquema da Figura 22 demonstra a suposição proposta de forma ilustrativa, não há representação das etapas intermediárias e não foi realizado cálculos teóricos para suportar esta hipótese.

Figura 22. Esquema ilustrativo da hipótese proposta do comportamento dos oxidantes na reativação do material baseado nos resultados de DRS UV-vis *in situ* do procedimento 2, demonstrado na Figura 21.



A Tabela 3 apresenta a produção de metanol após o 3º ciclo de reação. A extração do metanol nos dois primeiros ciclos não foi realizada. O procedimento foi realizado em 400 °C com etapas de oxidante, metano, oxidante, metano, oxidante, metano e após a quantificação do metanol (oxidante por 60 minutos e metano por 30 minutos). Para a amostra 1CuFAU(2), em ambos os oxidantes a produção de metanol foi a mesma e mantém a produção similar dos primeiros ciclos de reação apresentados na Tabela 2, sendo 158 e 126 $\mu\text{mol MeOH/g}_{\text{cat}}$ quando é utilizado CO_2 e O_2 , respectivamente.

Tabela 3. Resultado da produção de metanol no 3º Ciclo de reação. Nos dois primeiros ciclos não foi realizado a extração do metanol, ativação por 60 min e a reação 30 min em 400 °C. O procedimento foi oxidante, metano, oxidante, metano, oxidante, metano e após a extração do metanol.

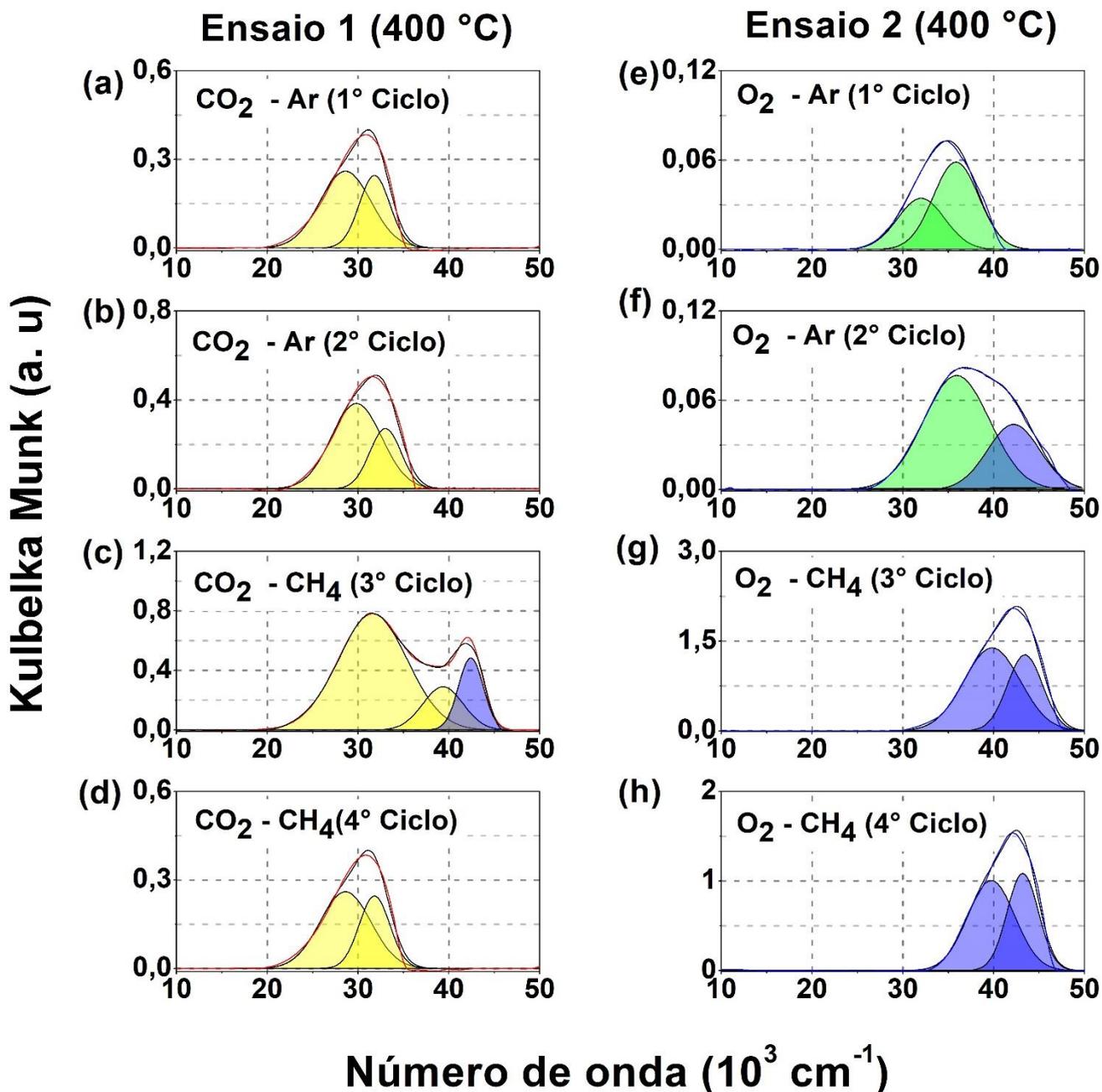
Catalisador	Ciclos	Oxidante	$\mu\text{mol MeOH/g}_{\text{cat}}$	Mol MeOH/mol Cu
1CuFAU(2)	3	O_2	160	0,15
	3	CO_2	159	0,15
5CuFAU(2)	3	CO_2	99	0,09

A amostra 5CuFAU(2), Tabela 3, alcança uma produção de 99 $\mu\text{mol MeOH/g}_{\text{cat}}$ diferente do 3º ciclo apresentado na tabela 2 em que há uma queda significativa na produção de metanol. Lembrando, que os ciclos da tabela 2 houve extração do metanol com vapor de água nas etapas anteriores. Assim, parece que o vapor de água nessa amostra não favorece o seu ciclo.

A Figura 23 apresenta os resultados *in situ* de DRS UV-vis referente ao procedimento 3 em 400 °C. O ensaio 1 foi utilizado dióxido de carbono e o ensaio 2 o oxigênio. Os espectros (a) e (d) representam a subtração dos espectros da ativação em oxidante do tratamento em argônio. Os espectros (b) e (e) foram obtidos pela subtração da etapa de reativação com oxidante da etapa anterior com tratamento em argônio. Os espectros (c) e (f) referem-se à subtração da etapa de reativação em oxidante da etapa de reação. Por fim, os espectros (d) e (h) são referentes a segunda reoxidação em oxidante da etapa anterior de tratamento em metano, indicando as espécies reestabelecidas.

Figura 23. Ensaio *in situ* DRS UV-vis com catalisador 1CuNaFAU (2). No ensaio 1 o procedimento foi realizado com CO₂ e no ensaio 2 com O₂. As amostras foram tratadas em 400 °C, ativadas em oxidante por 60

minutos, depois em inerte por 60 minutos, reativadas em oxidante por 60 minutos, tratadas em metano por 30 minutos e reativadas novamente em oxidante por 60 minutos.



O tratamento em CO₂ na 1° etapa estabelece bandas em 28606 e 31803 cm^{-1} e FWHM 6625 e 3967, respectivamente, e essas mesmas espécies são restabelecidas (Figura 23-B, 29822 e 33000 cm^{-1} ; FWHM 6529 e 4075, respectivamente). A Figura 23 (c) representa as espécies consumidas durante a reação, o espectro é semelhante aos já discutidos anteriormente na Figuras 20-b. A reativação na 4° etapa indica que o CO₂ reestabelece apenas as espécies de trímeros após a reação, semelhante aos resultados da Figura 21.

O tratamento em oxigênio na 1ª etapa apresentou bandas nas regiões de 32000 e 36000 cm^{-1} com FWHM 6110 e 5917, respectivamente. Na 2ª Etapa as bandas são em 36000 e 42000 cm^{-1} com FWHM de 8584 e 6792, respectivamente. Se comparar o valor da largura à meia altura das bandas nestas duas etapas, as espécies não parecem ser as mesmas. No entanto, a intensidade desses ensaios estão bem baixas em relação aos demais espectros, o que dificulta uma atribuição adequada. Assim, sugerem que são espécies de CuO não identificadas (bandas verdes) e que são reestabelecidas na etapa seguinte.

A terceira etapa do ensaio 2 apresenta as espécies consumidas durante a reação e é similar aos espectros dos procedimentos anteriores. Na literatura, foi relatado que a zeólita Cu-FAU (Si/Al=15, 2,7 %Cu) ativada em oxigênio permitiu a formação preferencial de espécies monocobre. No entanto apenas 5% das espécies de Cu (II) sofreram o processo de autorredução para Cu (I), demonstrando a alta resistência à auto-redução na estrutura Faujasita em temperaturas inferiores a 400 °C (SUSHKEVICH; SMIRNOV; VAN BOKHOVEN, 2019). De fato, não há bandas sendo consumidas com características na região de $[\text{CuOH}]^+$ (Figura 23 (a) e 23 (d) independente do oxidante.

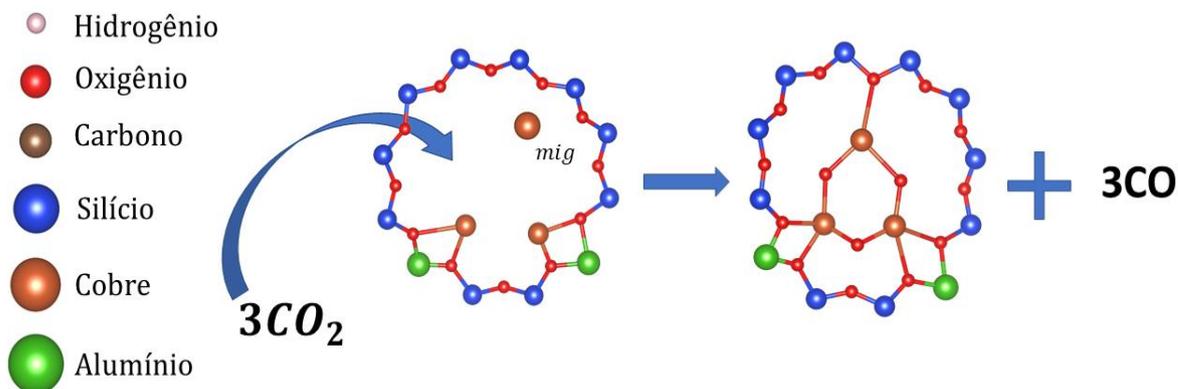
O papel do oxidante na reação de Metano em metanol é fundamental para reoxidar o Cu^+ para Cu^{2+} , possibilitando a reuso desses catalisadores. Quando o oxigênio é utilizado ocorre a clivagem da molécula de O_2 e gera dois átomos de oxigênio. Um desses átomos irá compor um sítio ativo, enquanto o outro migra pela estrutura da zeólita e pode recombinar-se com outros átomos de oxigênio ou ainda forma outra ponte μ -oxo entre os íons de Cu disponíveis. Já quando o N_2O é utilizado como oxidante, acredita-se que um átomo de oxigênio é fornecido para um sítio de Cu, liberando N_2 (IKUNO *et al.*, 2019). A água como oxidante fornece o oxigênio para formação da espécie ativa e libera H_2 (SUSHKEVICH *et al.*, 2017).

Supostamente, sugere-se que o CO_2 tenha comportamento similar ao N_2O , ou seja, fornece um oxigênio para a formação da espécie ativa e libera CO. Além disso, o CO_2 , diferente do oxigênio, na zeólita Cu-FAU, deve permitir a formação de espécies móveis Cu^+ que migram pela estrutura da zeólita e favorece a formação da espécie de trímero $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$. Essa hipótese é ilustrada na Figura 24, e é similar ao proposto na literatura para formação de trímero em Cu-MOR por meio da formação de espécies de Cu^+ móveis (IKUNO *et al.*, 2019).

A possibilidade de formação das espécies de trímero e sua reativação, além da dessorção do metanol pelo dióxido de carbono, permite para estudos futuros propor o desenvolvimento do processo por meio de modulação. De forma que apenas duas etapas seriam necessárias,

sendo metano/dióxido de carbono. Isso seria a reação dos sonhos com ciclos mais rápidos e alto rendimento.

Figura 24. Esquema proposto para a atuação do dióxido de carbono como oxidante na zeólita Cu-FAU, prevalecendo espécies do tipo $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$.



A tabela 4 apresenta os resultados dos testes de atividade não isotérmico utilizando O_2 e CO_2 como oxidante nos ensaios 1 e 2, respectivamente, com catalisador 5CuFAU(2). Além dos ensaios com a amostra UHFAU(5) em ensaio isotérmico.

O ensaio não isotérmico não demonstra aumento significativo em relação ao isotérmico com a amostra 5CuFAU(2) da Figura 20. Portanto, não há benefícios em elevar a temperatura de ativação. Estes resultados estão em concordância com o trabalho de Sushkevich e Van Bokhoven (2019).

Tabela 4. Testes de atividade não isotérmico com catalisador 5CuFAU(2), sendo a temperatura de ativação em 450 °C e de reação em 350 °C. Testes de atividade isotérmico em 350 °C com o catalisador U-1CuFAU(6).

Ensaio	Amostra	Temp. Ativação (°C)	Temp. Reação (°C)	Oxidante	$\mu\text{mol MeOH/gca t.}$	Mol MeOH/mol Cu
1	5CuFAU(2)	450	350	O_2	76	0,07
2		450	350	CO_2	114	0,11
3	U-1CuFAU(6)	350	350	O_2	25	0,08
4		350	350	CO_2	27	0,09

Os ensaios 3 e 4 da Tabela 4 são realizados em procedimento isotérmico em 350 °C com a zeólita ultra estável, verifica-se uma baixa produção de metanol se comparado com a

1CuFAU(2) em termos de metanol por grama de catalisador, este comportamento é esperado devido a diferença da razão Si/Al, pois maiores razões Si/Al indicam menos possíveis locais de formação de espécies ativas (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2019). Mas, ao comparar esses resultados por mol de cobre, verifica-se uma produção de metanol similar ao da zeólita 5CuFAU(2).

A Tabela 5 apresenta os teste de atividade em que o catalisador 5CuFAU(2) foi ativado em oxigênio por 60 minutos, reação em metano por 30 minutos, extração do metanol com vapor de água por 45 minutos (vazão de 44 mL/min He-10% H₂O) e por fim 30 minutos em metano. O reator foi resfriado e realizou-se a extração *offline* do metanol.

Tabela 5. Resultado da produção de metanol no 1 ° Ciclo ativação por 60 min com O₂, reação 30 min com CH₄, extração *on line* com vapor d'água por 45 min e um 2° Ciclo de reação por 30 min em metano. O ensaio foi conduzido isotermicamente em 400 °C.

Ciclos	Oxidante	μmol MeOH/gcat.	Mol MeOH/mol Cu
1	O ₂	141	0,13
2	H ₂ O	8	0

O segundo ciclo de reação há queda significativa da produção de metanol. Portanto, pode-se inferir que para a Cu-FAU nessas condições o papel do oxidante, seja oxigênio ou dióxido de carbono, é necessário para o reestabelecimento da espécie ativa. Esse resultado corrobora com a literatura que demonstrou queda na atividade após o primeiro ciclo de reação quando a água foi utilizada com dupla função de remover o metanol e reativar o sítio ativo em Cu-MOR (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020).

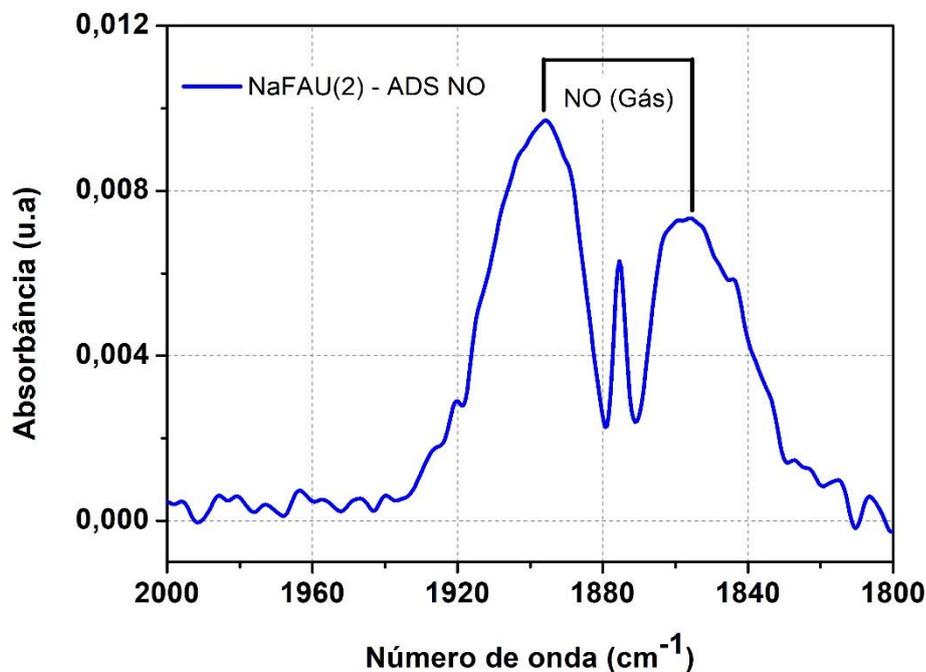
5.1.5. Análise de DRIFTS com Molécula Sonda NO

A utilização de molécula sonda NO é muito usual para avaliar o estado de oxidação do cobre em temperaturas criogênicas. Então, a adsorção do monóxido de nitrogênio nas espécies de cobre formada após a ativação em oxidante, dióxido de carbono ou em oxigênio, e após a reação com metano foi estudada por meio da espectroscopia de DRIFTS *in situ* em -150 °C.

A Figura 25 apresenta o espectro de DRIFTS-NO do material de partida Na-FAU (Si/Al =2). Observa-se as bandas referentes a adsorção do gás NO, contudo a intensidade de absorção é insignificante para interferir nos dados posteriores da amostra contendo cobre. O espectro

obtido é semelhante ao relatado na literatura para zeólita sem troca com metal (WANG *et al.*, 2022).

Figura 25. Espectro DRIFTS-NO da amostra Na-FAU coletado à temperatura de -150 °C com vazão de 27 ml/min de NO/He com razão de 7/20.



A Figura 26 apresenta os espectros DRIFTS- NO *in situ* com a amostra 1CuFAU(2), em (a) a ativação do catalisador foi com dióxido de carbono e em (b) com oxigênio. Os espectros foram deconvoluídos utilizando função gaussiana.

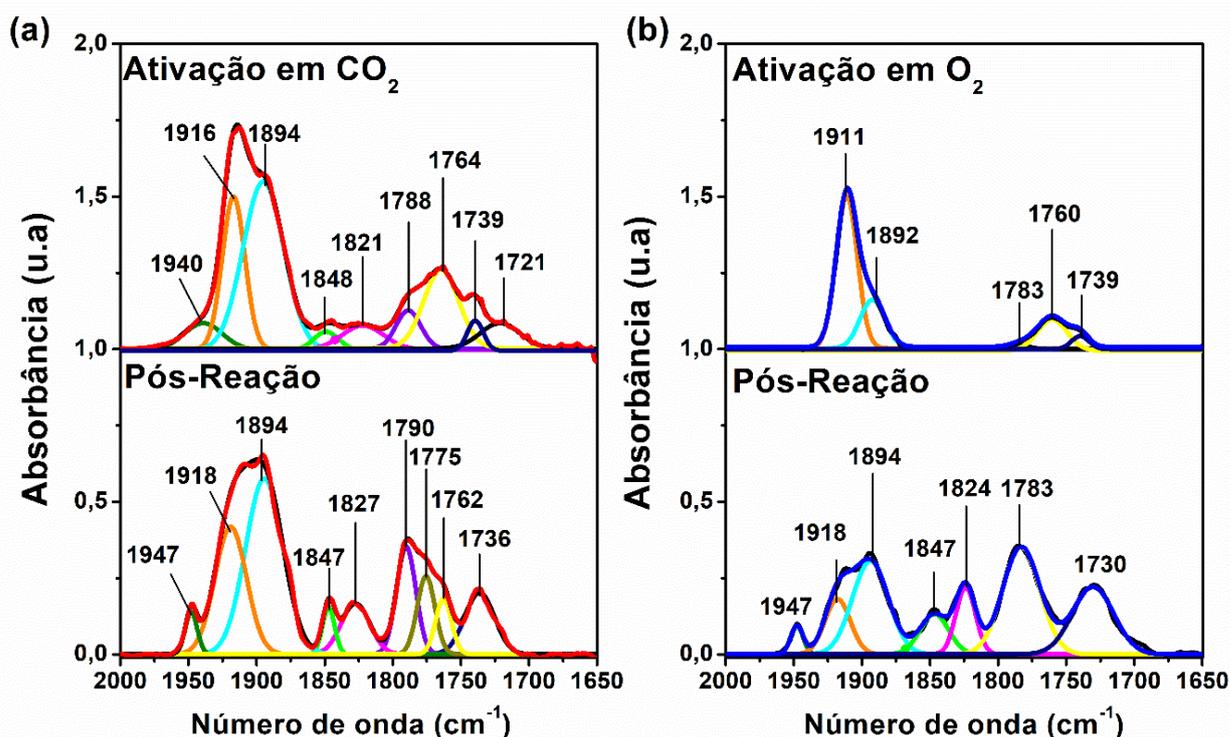
O tratamento em oxidante leva a formação das espécies ativa na zeólita que contém o cobre no estado de oxidação 2+, observa-se que a ativação em CO₂ ou em oxigênio mostraram bandas referente a região do Cu²⁺ (1850-1970 cm⁻¹), assim como bandas referentes ao Cu⁺ (1850-1700 cm⁻¹) (CONCEPCIÓN *et al.*, 2017).

A região do Cu⁺ quando o material é ativado em CO₂ é mais expressiva comparada a ativação em oxigênio. Essas espécies podem ser geradas devido a auto-redução do cobre e os resultados indicam que o tratamento em CO₂ é mais susceptível a formação de Cu⁺. Esses resultados podem suportar a hipótese do papel do CO₂ na formação de espécies de trímeros, em que a migração do Cu⁺ na estrutura seria necessária.

A ativação em CO₂ apresenta uma banda na região de Cu²⁺ em 1940 cm⁻¹, a qual não é observada na ativação em ar (N₂, O₂) além da diferença da largura das bandas na região de Cu²⁺. Sugere-se que as espécies dessa região podem ser diferentes, embora apresentem as mesmas

bandas entre $1916\text{--}1982\text{ cm}^{-1}$. Na literatura é sugerido que bandas de adsorção de NO em Cu-zeólitas acima de 1940 cm^{-1} é atribuída a espécies de cobre agregadas, dímeros e trímeros (SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2018; YOUSEFZADEH *et al.*, 2023).

Figura 26. Espectros DRIFTS-NO *in situ* da amostra 1CuFAU(2).. Em (a), o experimento foi realizado com CO_2 , e em (b), com oxigênio como oxidante. Os materiais foram tratados a 400 °C com o oxidante por 60 min, resfriados a -150 °C e a adsorção de NO foi conduzida por 60 min; em seguida, o material foi aquecido novamente e tratado com metano por 30 min a 400 °C , depois resfriado novamente a -150 °C , e a adsorção de NO foi realizada por 60 min. Os espectros representam um tempo de coleta de 5 min.



Considerando o desenvolvimento do trabalho até aqui, os resultados de reação e UV-vis já apresentados, acredita-se que a banda em 1940 cm^{-1} quando a ativação é realizada em CO_2 sugere uma espécie diferente que não é formada com ativação em oxigênio, espécie tal que é atribuída ao trímero conforme os dados de UV-vis. Após o tratamento em metano por 30 minutos em 400 °C , os espectros mostram a região de Cu^{2+} demonstrando que parte do cobre não é reduzido durante a reação. Esse resultado já é esperado, pois apenas uma fração do cobre participar da reação.

A adsorção de NO em cobre com estado de oxidação +1 pode ocorrer de duas formas, uma ou duas moléculas de NO em um único cobre, conhecido como mononitrosilo $\text{Cu}(\text{NO})$ ou dinitrosilo $\text{Cu}(\text{NO})_2$. As bandas relatadas para a espécie $\text{Cu}(\text{NO})$ têm centros em 1810 e 1797 cm^{-1} e para $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$ em 1825 e 1730 cm^{-1} (KHARCHENKO *et al.*, 2018). A região de 1785

cm⁻¹ foi atribuído ao NO liquefeito em -160 ° C (WANG *et al.*, 2022). As bandas referentes as espécies de Cu⁺ se tornam mais expressivas após o tratamento em metano, e na amostra ativada em oxigênio surgem mais bandas que não haviam antes da etapa de reação, comportamento diferente da ativação em dióxido de carbono.

As bandas localizadas em 1815 cm⁻¹ e 1792 cm⁻¹ demonstram que são referentes a dois adutos diferentes de Cu⁺(NO), cuja localização seria nos sítios de troca II (localizado na face do anel de seis membros da unidade sodalita ao lado da super cavidade) e II' (ao lado contrário do sítio II, também em um anel de 6 membros), respectivamente (PALOMINO *et al.*, 2000).

5.2. Zeólita Cu-CHA

5.2.1. Espectrômetria Ótica de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial)

A Tabela 6 apresenta o teor de cobre na zeólita Cu-CHA, conforme determinado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A análise mostra uma concentração de cobre de 1,7%, com relação Cu/Al de 0,1 indicando um nível moderado de incorporação de cobre em relação ao alumínio na estrutura da zeólita. Essa estequiometria é crítica, pois afeta a formação e distribuição de sítios ativos. Além disso, a relação Si/Al de 4,7 aponta para uma estrutura rica em alumínio, favorável para uma alta capacidade de troca catiônica e provavelmente melhorando as interações entre os íons de cobre e a rede zeólita (KUHL, 1999; BEYER, 2002).

Tabela 6. Composição química das zeólitas Cobre-Chabazita.

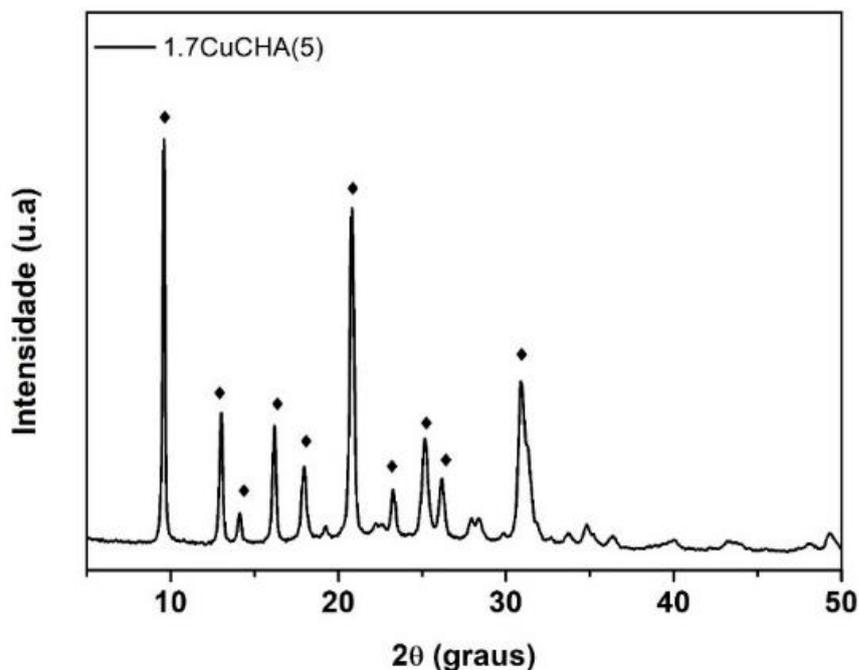
Composição química			
Amostra	%Cu	Cu/Al	Si/Al
1,7CuCHA(5)	1,7	0,1	4,7

5.2.2. Difração de raios X

O padrão de difração de raios X (XRD) na Figura 27 confirma a estrutura característica da zeólita Cu-CHA (5) Chabazita (CHA), com picos de difração primária correspondentes aos dados de referência padrão da Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólita (IZA- SC), verificando assim a fase cristalina do material. Além disso, a ausência de picos

distintos para o óxido de cobre sugere uma alta dispersão de íons de cobre em toda a estrutura da zeólita (MILANESIO, 2008; ANDERSEN, 2014).

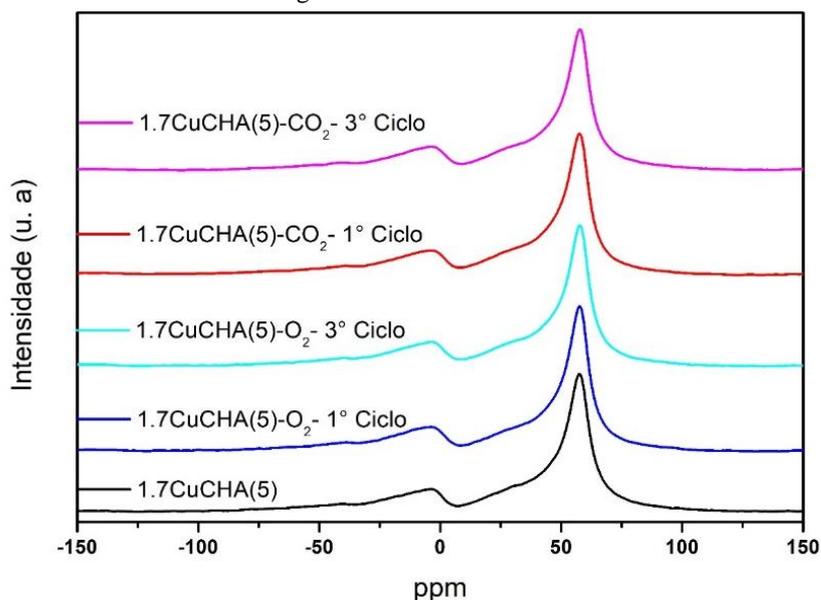
Figura 27. Difratoograma do material 1,7CuCHA(5). Sendo o símbolo ♦ referentes aos principais picos de acordo com o padrão fornecido pela IZA-SC.



5.2.3. Ressonância Magnética Nuclear ^{27}Al MAS RMN

A Figura 28 apresenta o espectro de RMN da amostra 1,7CuCHA(5) e após os primeiros e terceiros ciclos de reação em que oxigênio ou dióxido de carbono foi utilizado como oxidante. O espectro de RMN apresenta picos próximos a 0 ppm e 56-60 ppm, o que indica a presença de alumínio fora da rede (JIAO *et al.*, 2005). No entanto, mesmo após os ciclos de reação a estrutura permanece a mesma, com a razão entre os picos semelhantes. Portanto, não sugerem que há desaluminização provocada pela aplicação na reação.

Figura 28. Espectros de ressonância magnética nuclear referente ao catalisado inicialmente e após os primeiros e terceiros ciclos com oxigênio ou dióxido de carbono como oxidante.



5.2.4. Testes de atividade

A Tabela 7 apresenta os testes de atividades não isotérmicos com ativação em oxigênio em 450 °C por 60 minutos, a reação em gás metano durou 30 minutos e os ensaios foram realizados em diferentes temperaturas (200, 250, 300 e 350 ° C).

Os resultados indicam que o catalisador aumentou a produção de metanol à medida que a temperatura da reação aumentou. A base para calcular o rendimento de metanol é estequiométrica, ou seja, moles de metanol por mol de cobre. É reconhecido que o maior rendimento de metanol alcançável em um ciclo de reação é 0,5 (NEWTON, 2020). Na temperatura de 350°C, o rendimento foi de 0,42 mol MeOH/mol Cu.

Tabela 7. Teste de atividade em procedimento não isotérmico, a ativação foi realizada com oxigênio por 60 minutos em 450 °C. A temperatura de reação variou conforme mostrado na tabela, o tratamento em metano durou 30 minutos.

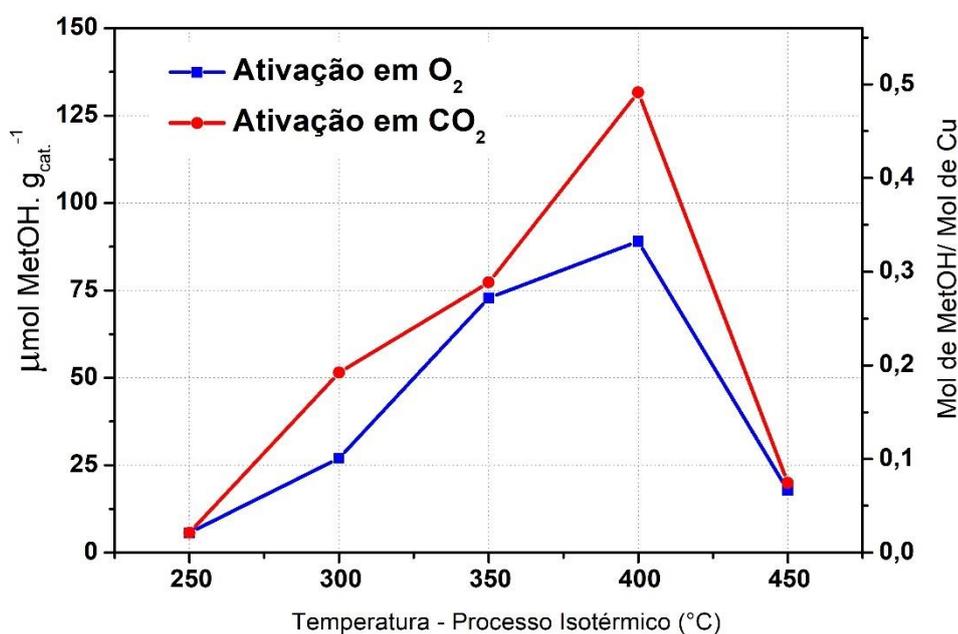
Temperatura de Reação (°C)	μmol MeOH/gcat.	Mol MeOH/mol Cu
200	0	0
250	10	0,04
300	70	0,26
350	112	0,42

A semelhança entre as temperaturas de reação e ativação é consistente com as descobertas para a zeólita Cu-FAU relatadas por Sushkevich e Bokhoven em 2019. Uma

varredura de temperatura isotérmica, representada na Figura 29, foi realizada para entender melhor esse comportamento e a investigação do uso do CO₂ como oxidante. A curva vermelha significa ativação com CO₂ e a azul com O₂, demonstrando uma notável diferença de desempenho entre os dois oxidantes. Esses resultados, especialmente a maior atividade observada com o uso de CO₂, sugerem que nessas condições específicas, o cobre não sofre auto-redução até 400 °C, mantendo as espécies ativas necessárias para a produção de metanol (PEREIRA, 2023).

O uso de dióxido de carbono a 400 °C resultou na produção de 132 μmol de MeOH/g_{cat} e 0,49 mol de MeOH/mol Cu para o ciclo inicial da reação. Sob condições idênticas, mas com oxigênio como oxidante, o rendimento foi menor com 79 μmol de MeOH/g_{cat} e 0,33 mol de MeOH/mol Cu. Estudos infravermelhos in situ com Cu-FAU indicaram que temperaturas de reação acima de 360 °C levaram à oxidação completa do metanol (SUSHKEVICH e BOKHOVEN em 2019).

Figura 29. Resultados das reações em processo isotérmico em diferentes temperaturas com catalisador 1,7CuCHA(5).



A Tabela 8 apresenta os resultados da produção de metanol de três ciclos consecutivos em condição isotérmica de 400 °C, abrangendo 60 min de ativação em um oxidante, 30 min de reação com metano e 60 min de extração de metanol com vapor de água. A ativação do oxigênio

parece aumentar progressivamente a produção de metanol ao longo dos ciclos, atingindo um pico de 0,46 mol MeOH/mol Cu.

A estrutura Cu-CHA demonstra um comportamento único em ambientes de oxigênio e CO₂ quando comparada ao nosso trabalho anterior com zeólitas Cu-MAZ (PEREIRA *et al.* 2023). Embora as zeólitas Cu-MAZ mantivessem desempenho consistente em diferentes cargas de cobre e oxidantes, a estrutura Cu-CHA não suportam altos rendimentos com CO₂ em ciclos subsequentes, sugerindo uma dependência da estrutura do zeólito. No entanto, estes resultados permanecem significativos, pois sugerem que o CO₂ pode servir para a modulação dinâmica entre as etapas do processo, o que se alinha com as tendências observadas na pesquisa de zeólitos para a oxidação seletiva do metano em metanol, onde diferentes oxidantes impactam a atividade e a estabilidade dos catalisadores (SUSHKEVICH *et al.* 2017).

Tabela 8. Resultado da produção de metanol em 3 ciclos consecutivos utilizando o catalisador 1,7CuCHA(5) em procedimento isotérmico (400 °C).

Ciclos	Oxidante	μmol MeOH/gcat.	Mol MeOH/mol Cu
1	CO ₂	132	0,49
2		41	0,15
3		43	0,16
1	O ₂	89	0,33
2		120	0,45
3		124	0,46

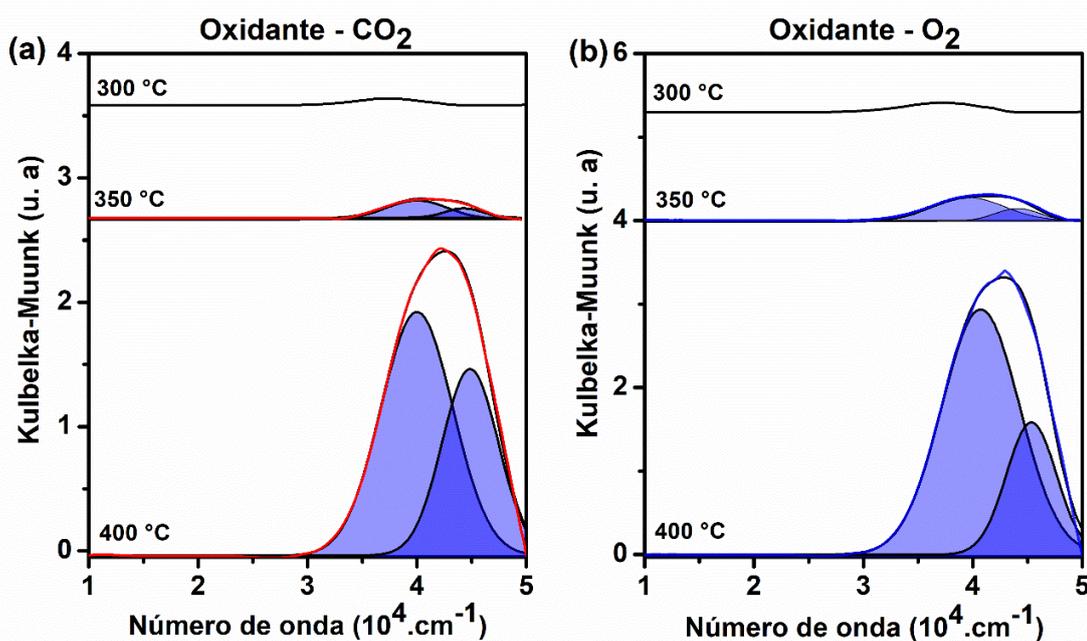
5.2.5. Análise *in situ* DRS UV-vis

Os sítios ativos consumidos durante a reação em diferentes temperaturas foram revelados através da análise *in situ* DRS UV-vis, e os resultados são ilustrados na Figura 30. A análise espectral representada fornece uma visão abrangente dos mecanismos de reação sob diferentes condições de ativação. Especificamente, a Figura 30 (a) apresenta os espectros obtidos após ativação com dióxido de carbono, revelando bandas na faixa de 40.000 a 44.270 cm⁻¹ a uma temperatura de 350 °C, e entre 40.000 e 44.863 cm⁻¹ a 400 °C. Esta variação destaca a resposta dos sítios ativos às condições térmicas durante o processo de ativação com dióxido de carbono. Por outro lado, a Figura 30 (b), que ilustra os espectros para amostras ativadas com oxigênio, mostra as bandas localizadas em 39.500 a 44.000 cm⁻¹ a 350 °C, e um deslocamento para 40.700 a 45.350 cm⁻¹ a 400 °C. Estes resultados ressaltam a influência do tipo de oxidante nas propriedades espectrais, indicando que o mesmo tipo de sítios ativos está envolvido na reação tanto para os processos de ativação de dióxido de carbono quanto de oxigênio. A

observação detalhada da localização das bandas e suas mudanças com as variações de temperatura fornecem informações essenciais sobre o comportamento do material sob diferentes ambientes oxidativos, confirmando a consistência no envolvimento dos sítios ativos em ambos os métodos de ativação.

O aumento acentuado na intensidade da banda a 400 °C, observado em ambos os espectros, indica uma utilização significativa dos sítios ativos. Isto é atribuído a temperaturas mais altas que promovem reações químicas mais dinâmicas entre os reagentes e o catalisador. Abaixo de 300 °C, a ausência de novas bandas após a aplicação do método de subtração de espectro sugere uma taxa de reação insignificante nessas temperaturas mais baixas. Isto é ainda corroborado pela ausência de alterações espectrais normalmente associadas ao envolvimento do sítio ativo.

Figura 30. Resultados da análise *in situ* de DRS UV-vis com catalisador 1,7CuCHA(5) em diferentes temperaturas. Em (a) o oxidante utilizado foi o dióxido de carbono e em (b) oxigênio. Os espectros são resultados da subtração da etapa de ativação e reação, e foram deconvoluídos utilizando ajuste gaussiano.

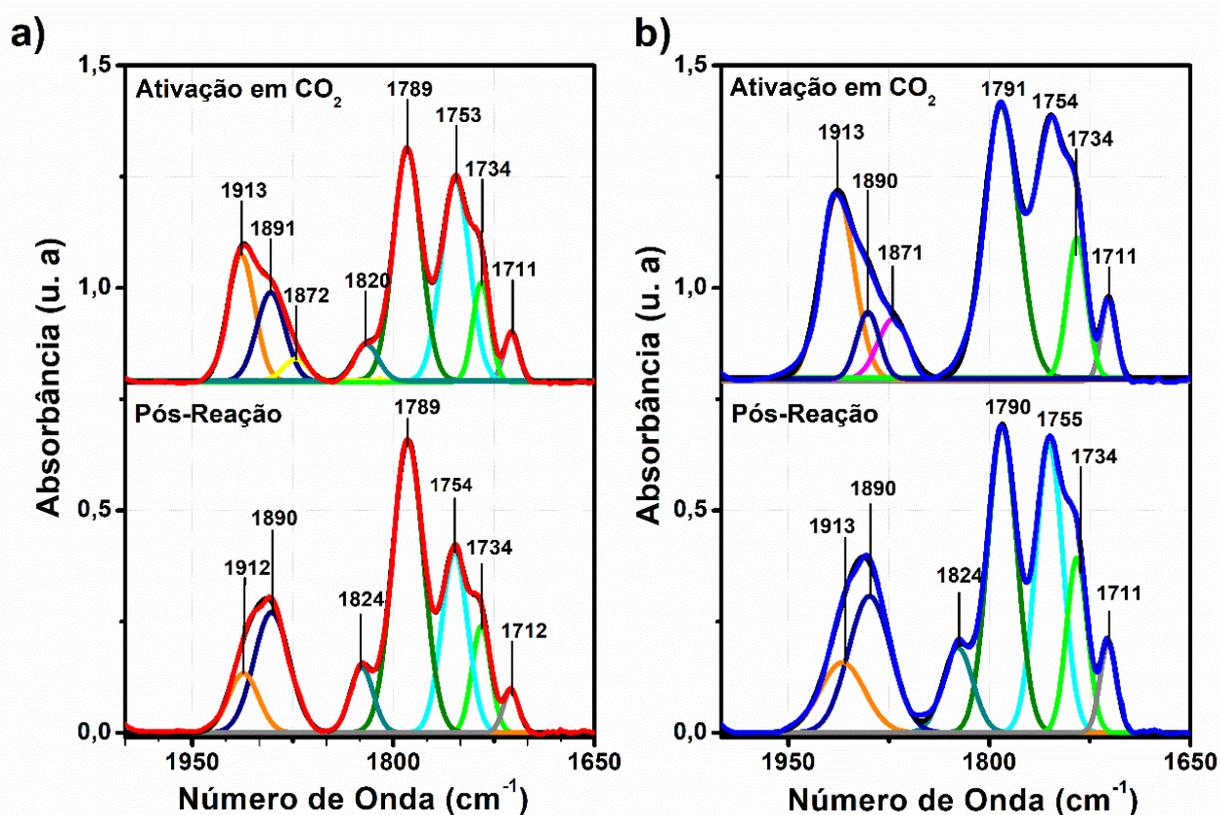


A atribuição das bandas corresponde a espécie ativa $[\text{CuOH}]^+$, conforme os resultados de simulação dinâmica teórica (DFT) apresentados no anexo IV e V. A figura 39 do anexo V representa duas espécies próximas de $[\text{CuOH}]^+$ no anel de 8 membros da Cu-CHA, semelhante aos espectros experimentais. Além disso, em uma zeólita Cu-CHA contendo predominantemente espécies do tipo $[\text{CuOH}]^+$ os espectros de DRS UV-vis apresentou uma banda na região de 42000 cm^{-1} muito semelhante a esses resultados (Li *et al.*, 2019).

5.2.6. Análise DRIFTS com Molécula sonda NO

A Figura 31 apresenta espectros DRIFTS-NO *in situ* com (a) CO₂ e (b) oxigênio como oxidantes. Ambos os espectros compartilham características comuns, no entanto, uma banda proeminente em 1820 cm⁻¹ no espectro de CO₂ (a) associada a espécies de Cu(NO)₂, ausente no espectro de oxigênio (b), significa formações de diferentes espécies de cobre provavelmente devido a interações variadas com os respectivos oxidantes. Esta observação é consistente com estudos anteriores sobre a auto-redução do cobre em atmosferas oxidantes (SUSHKEVICH; SMIRNOV; BOKHOVEN, 2019).

Figura 31. Espectros DRIFTS-NO *in situ* da amostra CuCHA(5). Em (a), o experimento foi realizado com CO₂, e em (b), com oxigênio como oxidante. Os materiais foram tratados a 400 °C com o oxidante por 60 min, resfriados a -150 °C e a adsorção de NO foi conduzida por 60 min; em seguida, o material foi aquecido novamente e tratado com metano por 30 min a 400 °C, depois resfriado novamente a -150 °C, e a adsorção de NO foi realizada por 60 min. Os espectros representam um tempo de coleta de 5 min.



A região IR em torno de 1887-1915 cm⁻¹ alinha-se com complexos Cu²⁺(NO) interagindo com [CuOH]⁺ (Wang, 2022), corroborado por resultados UV-vis. O desaparecimento pós-reação da banda ~1870 cm⁻¹ em ambos os espectros e o surgimento da

banda indicativa de Cu^+ em 1824 cm^{-1} , especialmente intensificada no espectro de CO_2 , sugerem um estado de oxidação dinâmica do cobre, que é fundamental para a atividade catalítica. Estas mudanças refletem mecanismos potenciais que são críticos para a conversão de metano em metanol, enfatizando a influência da seleção do oxidante na eficácia e seletividade do processo.

6. Conclusões

Este estudo detalha a eficácia dos catalisadores Cu-CHA e Cu-FAU na conversão de metano em metanol, focando no papel das condições de ativação e na escolha do agente oxidante. A difração de raios X confirmando as estruturas Chabazita e Faujasita propostas com alta dispersão de cobre. Através da análise UV-vis DRS, DRIFTS-NO e DFT, as investigações sobre a natureza e a estabilidade das espécies ativas de cobre forneceram insights sobre os mecanismos de reação e as interações entre o cobre e os oxidantes.

Os sítios ativos demonstraram alta estabilidade térmica na presença de metano, o que foi crucial para garantir o processo isotérmico. A temperatura ideal para os catalisadores na metodologia apresentada em ambos os oxidantes e estruturas (FAU e CHA) foi em $400\text{ }^\circ\text{C}$. A Cu-FAU alcançou os 140 e 139 μmol de MeOH por grama de catalisador em oxigênio e CO_2 , respectivamente.

Os estudos *in situ* de DRS UV-vis indicam que a utilização de dióxido de carbono permite uma rota alternativa para a formação das espécies $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ em zeólita Cu-FAU, conforme avaliado por DRIFTS-NO a ativação em CO_2 não inibe totalmente a auto-redução do cobre. Assim, a hipótese é que as espécies Cu^+ estão disponíveis para se moverem pela estrutura da zeólita e podem se recombinarem para formação de espécies de trímeros, que são responsáveis por maiores produção de metanol. Além disso, supostamente, o CO_2 pode ser capaz de extrair o metanol, não comprovado aqui, e ao mesmo tempo reativar o catalisador. Esta hipótese seria grande passo para futuros estudos de modulação do processo, permitindo ciclos mais eficientes.

A Cu-CHA demonstrou melhores rendimentos com uso de dióxido de carbono no processo isotérmico em $400\text{ }^\circ\text{C}$ no primeiro ciclo, alcançando um rendimento de 132 μmol de MeOH por grama de catalisador. Enquanto que nas mesmas condições com oxigênio o

rendimento foi de 89 μmol de MeOH por grama de catalisador. Contudo, a reativação em oxigênio se mostrou mais eficiente e aumentou a produção de metanol.

A estrutura CHA não havia sido relatada na literatura com bom desempenho para o processo isotérmico em elevada temperatura. Além disso, não há relatos de eficiência de metanol por mol de cobre maiores que a obtidas neste trabalho para estrutura Chabazita. Os ensaios de UV-vis identificaram apenas espécies $[\text{CuOH}]^+$ nas condições da reação para a Cu-CHA independente do oxidante utilizado. Os resultados de DRIFTS-NO demonstram os mesmos sítios de espécies de Cu^{2+} e Cu^+ , independente do oxidante utilizado na ativação, o que corrobora com os dados de UV-vis.

A viabilidade de substituir inteiramente o O_2 por CO_2 neste processo isotérmico marca um avanço significativo em direção à eficiência operacional, alta segurança e sustentabilidade.

Sugestões para Trabalhos Futuros

- Investigar e comprovar a hipótese de dessorção de metanol na presença de dióxido de carbono;
- Avaliar o processo por meio de modulação (metano/dióxido de carbono) com catalisador;
- Avaliar a seletividade da reação;
- Investigar o comportamento do reciclo na Cu-CHA quando dióxido de carbono é utilizado como oxidante;
- Avaliar os materiais em elevadas pressões de metano;

Referências

- BATES, Shane A.; VERMA, Anuj A.; PAOLUCCI, Christopher; PAREKH, Atish A.; ANGGARA, Trunojoyo; YEZERETS, Aleksey; SCHNEIDER, William F.; MILLER, Jeffrey T.; DELGASS, W. Nicholas; RIBEIRO, Fabio H. Identification of the active Cu site in standard selective catalytic reduction with ammonia on Cu-SSZ-13. *Journal of Catalysis*, vol. 312, p. 87–97, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.004>.
- BERTHOMIEU, Dorothée; DELAHAY, Gérard. Recent Advances in Cu^{II}Y: Experiments and Modeling. *Catalysis Reviews*, vol. 48, n.º. 3, p. 269–313, 2006. DOI 10.1080/01614940600796349.
- BEYER, H. K. Dealumination Techniques for Zeolites, in: *Post-Synthesis Modification I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, n.d.: pp. 203–255. https://doi.org/10.1007/3-540-69750-0_3.
- BORFECCHIA, E; LOMACHENKO, K A; GIORDANINO, F; FALSIG, H; BEATO, P; SOLDATOV, A. V; BORDIGA, S; LAMBERTI, C. Revisiting the nature of Cu sites in the activated Cu-SSZ-13 catalyst for SCR reaction. *Chemical Science*, v. 13, p. 548–563, 2015. <https://doi.org/10.1039/c4sc02907k>.
- BREZICKI, Gordon; KAMMERT, James D; GUNNOE, T Brent; PAOLUCCI, Christopher; DAVIS, Robert J. Insights into the Speciation of Cu in the Cu-H-Mordenite Catalyst for the Oxidation of Methane to Methanol. *ACS Catalysis*, v. 9, n.º5, p.5308-5319, 2019. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00852>.
- BROACH, Robert W. Zeolite Types and Structures. *In: KULPRATHIPANJA, Santi. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 27–59. DOI 10.1002/9783527629565.ch2.
- CHAUHAN, Ashish. Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, vol. 5, n.º. 6, 2014. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>.
- CHEN, K.; GAN, Z.; HORSTMEIER, S.; WHITE, J. Distribution of Aluminum Species in Zeolite Catalysts: ²⁷Al NMR of Framework, Partially-Coordinated Framework, and Non-Framework Moieties. *J. Am. Chem. Soc.* V. 143, P. 6669-6680, 2021. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02361>.
- CONCEPCIÓN, P.; BORONAT, M.; MILLÁN, R.; MOLINER, M.; CORMA, A. Identification of Distinct Copper Species in Cu-CHA Samples Using NO as Probe Molecule. A Combined IR Spectroscopic and DFT Study. *Topics in Catalysis*, vol. 60, n.º. 19–20, p. 1653–1663, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0844-7>.
- DALENA, Francesco; SENATORE, Alessandro; MARINO, Alessia; GORDANO, Amalia; BASILE, Marco; BASILE, Angelo. Methanol Production and Applications: An Overview. *Methanol Science and Engineering*. pag.3-28, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7>.

DINH, Kimberly T.; SULLIVAN, Mark M.; SERNA, Pedro; MEYER, Randall J.; DINCĂ, Mircea; ROMÁN-LESHKOV, Yuriy. Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites. *ACS Catalysis*, vol. 8, n° 9, p. 8306–8313, 7 Sep. 2018. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01180>.

DOAN, Hieu A.; LI, Zhanyong; FARHA, Omar K.; HUPP, Joseph T.; SNURR, Randall Q. Theoretical insights into direct methane to methanol conversion over supported dicopper oxo nanoclusters. *Catalysis Today*, vol. 312, n° 15, p. 2–9, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.063>.

FOWKES, A. J.; IBBERSON, R. M.; ROSSEINSKY, M. J. Structural Characterization of the Redox Behavior in Copper-Exchanged Sodium Zeolite Y by High-Resolution Powder Neutron Diffraction. *Chemistry of Materials*, vol. 14, n° 2, p. 590–602, 2002. <https://doi.org/10.1021/cm010504b>.

GROOHTHAERT, Marijke H.; SMEETS, Pieter J.; SELS, Bert F.; JACOBS, Pierre A.; SCHOONHEYDT, Robert A. Selective oxidation of methane by the bis(μ -oxo)dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 5, p. 1394–1395, 2005. <https://doi.org/10.1021/ja047158u>.

GRUNDNER, Sebastian; MARKOVITS, Monica A.C.; LI, Guanna; TROMP, Moniek; PIDKO, Evgeny A.; HENSEN, Emiel J.M.; JENTYS, Andreas; SANCHEZ-SANCHEZ, Maricruz; LERCHER, Johannes A. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol. *Nature Communications*, vol. 6, n° 1, p. 7546, 25, 2015. DOI 10.1038/ncomms8546.

HUANG, Lijuan; WANG, Yu; PEI, Shufeng; CUI, Guodong; ZHANG, Liang; REN, Shaoran; ZHANG, Zhe; WANG, Nianrong. Effect of elevated pressure on the explosion and flammability limits of methane-air mixtures. *Energy*, vol. 186, p. 115840, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.170>.

HUN KWAK, Ja; ZHU, Haiyang; LEE, Jong H.; PEDEN, Charles H. F.; SZANYI, János. Two different cationic positions in Cu-SSZ-13? *Chemical Communications*, vol. 48, n° 39, p. 4758, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cc31184d>.

IKUNO, Takaaki; GRUNDNER, Sebastian; JENTYS, Andreas; LI, Guanna; PIDKO, Evgeny; FULTON, John; SANCHEZ-SANCHEZ, Maricruz; LERCHER, Johannes A. Formation of Active Cu-oxo Clusters for Methane Oxidation in Cu-Exchanged Mordenite. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, n° 14, p. 8759–8769, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10293>.

IPEK, Bahar; WULFERS, Matthew J.; KIM, Hacksung; GÖLTL, Florian; HERMANS, Ive; SMITH, Joseph P.; BOOKSH, Karl S.; BROWN, Craig M.; LOBO, Raul F. Formation of $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ and $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ toward C–H Bond Activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39. *ACS Catalysis*, vol. 7, n° 7, p. 4291–4303, DOI: 10.1021/acscatal.6b03005.

JIAO, Jian; KANELLOPOULOS, Johanna; WANG, Wei; RAY, Siddharth S.; FOERSTER, Hans; FREUDE, Dieter; HUNGER, Michael. Characterization of framework and extra-framework aluminum species in non-hydrated zeolites Y by ^{27}Al spin-echo, high-speed MAS,

and MQMAS NMR spectroscopy at $B_0 = 9.4$ to 17.6 T. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, n°. 17, p. 3221, 2005. <https://doi.org/10.1039/b508358c>.

KHARCHENKO, A.; ZHOLOBENKO, V.; VICENTE, A.; FERNANDEZ, C.; VEZIN, H.; DE WAELE, V.; MINTOVA, S. Formation of copper nanoparticles in LTL nanosized zeolite: spectroscopic characterization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, n°. 4, p. 2880–2889, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7CP07650A>.

KIM, Younhwa; KIM, Tae Yong; LEE, Hyunjoo; YI, Jongheop. Distinct activation of Cu-MOR for direct oxidation of methane to methanol. *Chemical Communications*, vol. 53, n°. 29, p. 4116–4119, 2017. DOI 10.1039/C7CC00467B.

KNORPP, Amy J.; PINAR, Ana B.; NEWTON, Mark A.; SUSHKEVICH, Vitaly L.; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Copper-Exchanged Omega (MAZ) Zeolite: Copper-concentration Dependent Active Sites and its Unprecedented Methane to Methanol Conversion. *ChemCatChem*, vol. 10, n°. 24, p. 5593–5596, 2018. DOI: 10.1002/cctc.201801809.

KOLGANOV, Alexander A.; GABRIENKO, Anton A.; YASHNIK, Svetlana A.; PIDKO, Evgeny A.; STEPANOV, Alexander G. Nature of the Surface Intermediates Formed from Methane on Cu-ZSM-5 Zeolite: A Combined Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, n°. 11, pag. 6242-6252, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00311>.

KUHL, Gunter H. Modification of Zeolites, in: *Catalysis and Zeolites*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999: pp. 81–197. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03764-5_3.

KULKARNI, Ambarish R.; ZHAO, Zhi Jian; SIAHROSTAMI, Samira; NØRSKOV, Jens K.; STUDDT, Felix. Cation-exchanged zeolites for the selective oxidation of methane to methanol. *Catalysis Science and Technology*, vol. 8, n°. 1, p. 114–123, 2018. <https://doi.org/10.1039/c7cy01229b>.

KULKARNI, Ambarish R.; ZHAO, Zhi-jian; SIAHROSTAMI, Samira; NØRSKOV, Jens K.; STUDDT, Felix. Monocopper Active Site for Partial Methane Oxidation in Cu- Exchanged 8MR Zeolites. *ACS Catalysis*, vol. 6, n°10, pag. 6531-6536, 2016. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01895>.

LANGE, Jean Paul; SUSHKEVICH, Vitaly L.; KNORPP, Amy J.; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 58, p. 8674–8680, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01407>.

LI, Guanna; VASSILEV, Peter; SANCHEZ-SANCHEZ, Maricruz; LERCHER, Johannes A.; HENSEN, Emiel J.M.; PIDKO, Evgeny A. Stability and reactivity of copper oxo-clusters in ZSM-5 zeolite for selective methane oxidation to methanol. *Journal of Catalysis*, vol. 338, p. 305–312, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.014>.

LI, Hui; PAOLUCCI, Christopher; KHURANA, Ishant; WILCOX, Laura N.; GÖLTL, Florian; ALBARRACIN-CABALLERO, Jonatan D.; SHIH, Arthur J.; RIBEIRO, Fabio H.; GOUNDER, Rajamani; SCHNEIDER, William F. Consequences of exchange-site

heterogeneity and dynamics on the UV-visible spectrum of Cu-exchanged SSZ-13. *Chemical Science*, vol. 10, n.º. 8, p. 2373–2384, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8sc05056b>.

LIMA, P. M. *Isomeração do n-Hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita HBEA nanocristalina*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/3874/2167.pdf?sequence=1>>

LLABRÉS I XAMENA, F. X.; FISICARO, P.; BERLIER, G.; ZECCHINA, A.; PALOMINO, G. Turnes; PRESTIPINO, C.; BORDIGA, S.; GIAMELLO, E.; LAMBERTI, C. Thermal Reduction of Cu²⁺-Mordenite and Re-oxidation upon Interaction with H₂O, O₂, and NO. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n.º. 29, p. 7036–7044, 2003. <https://doi.org/10.1021/jp0275847>.

LUZ, Adão Benvindo. *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. Rio de Janeiro: [s. n.], 1995. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br:8080/bitstream/cetem/132/1/stm-68.pdf>>. Acesso em 02 fev. 2022.

MAHYUDDIN, M. Haris; TANAKA, Takahiro; SHIOTA, Yoshihito; STAYKOV, Aleksandar; YOSHIZAWA, Kazunari. Methane Partial Oxidation over [Cu₂(μ-O)]²⁺ and [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ Active Species in Large-Pore Zeolites. *ACS Catalysis*, vol. 8, n.º. 2, p. 1500–1509, 2018. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03389>.

MARKOVITS, Monica A C; JENTYS, Andreas; TROMP, Moniek. Effect of Location and Distribution of Al Sites in ZSM-5 on the Formation of Cu-oxo Clusters Active for Direct Conversion of Methane to Methanol. *Topics in Catalysis*, vol. 59, n.º. 17, p. 1554–1563, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0676-x>.

METHANOL INSTITUTE. 2020. Disponível em: <<https://www.methanol.org/methanolprice-supply-demand/>> Acesso em 15 de agosto 2022.

MILANESIO, Marco; CROCE, Gianluca; VITERBO, Davide; PASTORE, Heloisa O.; MASCARENHAS, Artur J. S.; MUNSIGNATTI, Erica C. O.; MEDA, Laura. A Combined High-Resolution X-ray Powder Diffraction, Computational, and XPS Study of the Local Structure of Extra-Framework Copper Ions in Over-Exchanged Cu-MCM22 Zeolite, *J Phys Chem A* 112 (2008) 8403–8410. <https://doi.org/10.1021/jp803619r>.

MIZUNO, Stefanie C.M.; DULNEE, Siriwan.; PEREIRA, Tássia C.P.; PASSINI, Ricardo J.; URQUIETAGONZALEZ, Ernesto A.; GALLO, Jean M. R.; SANTOS, João B. O.; BUENO, José M. C. Stepwise methane to methanol conversion: Effect of copper loading on the formation of active species in copper-exchanged mordenite. *Catalysis Today*. vol.381, n.º. 1, p. 13-25, 2021. DOI:10.1016/j.cattod.2020.11.027.

Mohammadreza; VARMA, Rajender S.; SAEB, Mohammad Reza. Adsorption onto zeolites: molecular perspective. *Chemical Papers*, vol. 75, n.º. 12, p. 6217–6239, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01817-2>.

NARSIMHAN, K.; IYOKI, K.; DINH, K.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Catalytic oxidation of methane into methanol over copper-exchanged zeolites with oxygen at low temperature. *ACS Central Science*, vol. 2, n. 6, p. 424–429, 2016. DOI: 10.1021/acscentsci.6b00139.

NEWTON, Mark A.; KNORPP, Amy J.; SUSHKEVICH, Vitaly L.; PALAGIN, Dennis; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: A critical examination. *Chemical Society Reviews*, vol. 49, n. 5, p. 1449–1486, 2020. <https://doi.org/10.1039/c7cs00709d>.

NOVIELLO, Mirella; GATTULLO, Concetta Eliana; FACCIA, Michele; PARADISO, Vito Michele; GAMBACORTA, Giuseppe. Application of natural and synthetic zeolites in the oenological field. *Food Research International*, vol. 150, p. 110737, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110737>.

PALAGIN, Dennis; KNORPP, Amy J.; PINAR, Ana B.; RANOCCHIARI, Marco; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Assessing the relative stability of copper oxide clusters as active sites of a CuMOR zeolite for methane to methanol conversion: Size matters?. *Nanoscale*, vol. 9, n. 3, p. 1144–1153, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6nr07723d>.

PALAGIN, Dennis; SUSHKEVICH, Vitaly L.; KNORPP, Amy J.; RANOCCHIARI, Marco; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Mapping Vibrational Spectra to the Structures of Copper Species in Zeolites Based on Calculated Stretching Frequencies of Adsorbed Nitrogen and Carbon Monoxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, n. 22, p. 12094–12106, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01649>.

PALOMINO, G. Turnes; BORDIGA, S.; ZECCHINA, A.; MARRA, G. L.; LAMBERTI, C. XRD, XAS, and IR Characterization of Copper-Exchanged Y Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, n. 36, p. 8641–8651, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp000584r>.

PANNOV, G. I.; SOBOLEV, V. I.; KHARITONOV, A. S. The role of iron in N₂O decomposition on ZSM-5 zeolite and reactivity of the surface oxygen formed. *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 61, n. 1, p. 85–97, 1990. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85197-P](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85197-P).

PAPPAS, Dimitrios K; BORFECCHIA, Elisa; DYBALLA, Michael; PANKIN, Iliia A; LOMACHENKO, Kirill A; MARTINI, Andrea; SIGNORILE, Matteo; TEKETEL, Shewangizaw; ARSTAD, Bjørnar; BERLIER, Gloria; LAMBERTI, Carlo; BORDIGA, Silvia; OLSBYE, Unni; LILLERUD, Karl Petter; SVELLE, Stian; BEATO, Pablo. Methane to Methanol: Structure-Activity Relationships for Cu-CHA. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, n. 42, pag. 14961–14975, 2017. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06472>.

PARK, Min Bum; AHN, Sang Hyun; MANSOURI, Ali; RANOCCHIARI, Marco; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Comparative Study of Diverse Copper Zeolites for the Conversion of Methane into Methanol. *ChemCatChem*, vol. 9, n. 19, p. 3705–3713, 2017. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700768>.

PEREIRA, Tássia C. P.; Vieira, Jussara V. R.; Cunha, Carlos H. F.; Mizuno, Stefanie C. M.; CARVALHO, Yasmin O.; FAHEINA, Thiago.; PICININI, Monize; M. Picinini, A.L. Blanco, Asdrúbal L.; TELLO, Ana C. M.; URQUIETA-GONZALEZ, Ernesto A.; LOPEZ-

CASTILLO, Alejandro; LIMA, Alice M.; SANTOS, João B. O.; BUENO, José M. C. Conversion of methane to methanol over Cu-MAZ (zeolite omega): An oxygen-free process using H₂O and CO₂ as oxidants, *Appl Catal B* 342 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123370>.

SALMANKHANI, Azam; MOUSAVI KHADEM, Seyed Soroush; SEIDI, Farzad; HAMED MASHHADZADEH, Amin; ZARRINTAJ, Payam; HABIBZADEH, Sajjad; MOHADDESPOUR, Ahmad; RABIEE, Navid; LIMA, Eder C.; SHOKOUHIMEHR,

SMEETS, Pieter J; GROOETHAERT, Marijke H; SCHOONHEYDT, Robert A. Cu based zeolites: A UV-vis study of the active site in the selective methane oxidation at low temperatures. *Catalysis Today*. vol. 110, p. 303–309, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.028>.

SNYDER, Benjamin E.R.; BOLS, Max L.; SCHOONHEYDT, Robert A.; SELS, Bert F.; SOLOMON, Edward I. Iron and Copper Active Sites in Zeolites and Their Correlation to Metalloenzymes. *Chemical Reviews*, vol. 118, n^o. 5, p. 2718–2768, 2018.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00344>.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; PALAGIN, Dennis; RANOCCHIARI, Marco; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. *Science*, vol. 356, no. 6337, p. 523–527, 5, 2017.
<https://www.science.org/doi/10.1126/science>.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; SAFONOVA, Olga v.; PALAGIN, Dennis; NEWTON, Mark A.; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Structure of copper sites in zeolites examined by Fourier and wavelet transform analysis of EXAFS. *Chemical Science*, vol. 11, n^o. 20, p. 5299–5312, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0sc01472a>.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; SMIRNOV, Andrei v; BOKHOVEN, Jeroen A van. Autoreduction of Copper in Zeolites: Role of Topology, Si / Al Ratio, and Copper Loading. 2019.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00986>.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Effect of Brønsted acid sites on the direct conversion of methane into methanol over copper-exchanged mordenite. *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, n^o. 16, p. 4141–4150, 2018.
<https://doi.org/10.1039/C8CY01055B>.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Kinetic study and effect of water on methane oxidation to methanol over copper-exchanged mordenite. *Catalysis Science and Technology*, vol. 10, n^o. 2, p. 382–390, 2020. <https://doi.org/10.1039/c9cy01711a>.

SUSHKEVICH, Vitaly L.; VAN BOKHOVEN, Jeroen A. Methane-to-Methanol: Activity Descriptors in Copper-Exchanged Zeolites for the Rational Design of Materials. *ACS Catalysis*, vol. 9, n^o. 7, p. 6293–6304, 2019. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01534>.

TOMKINS, Patrick; RANOCCHIARI, Marco; BOKHOVEN, Jeroen A van. Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond. *Accounts of Chemical Research*, vol. 50, n^o2, p. 418-425, 2017.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00534>.

VALDÉS, M. Granda; PÉREZ-CORDOVES, A.I.; DÍAZ-GARCÍA, M.E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 25, n°. 1, p. 24–30, 2006. DOI 10.1016/j.trac.2005.04.016.

WANG, Shao-Chun; ABDULGHANI, Abdullah al; LEBRÓN-RODRÍGUEZ, Edgard A.; LO, Wei-Shang; ZHU, Haiyang; MOINI, Ahmad; PETROVIC, Ivan; PRASAD, Subramanian; HERMANS, Ive. Quantification of Exchanged Copper Species in Cu-Chabazite Zeolite using Cryogenic Probe Infrared Spectroscopy. *ChemCatChem*, vol. 14, n°. 23, 2022. <https://doi.org/10.1002/cctc.202200725>.

WANG, Vincent C.-C; MAJI, Suman; CHEN, Peter P.-Y; LEE, Hung Kay; YU, Steve S.-F; CHAN, Sunney I. Alkane Oxidation: Methane Monooxygenases, Related Enzymes, and Their Biomimetics. *Chemical Reviews*, vol. 117, pag. 8574-8621, 2017. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00624>.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, vol. 131, p. 175–188, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9).

WOERTINK, Julia S; , SMEETS, Pieter J; GROOETHAERT, Marijke H. A $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to metanol. *PNAS*, vol. 106, n° 45, p.18908-18913, 2009. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910461106>

XU, B; ROTUNNO, F; BORDIGA, S; PRINS, R; VANBOKHOVEN, J. Reversibility of structural collapse in zeolite Y: Alkane cracking and characterization. *Journal of Catalysis*, vol. 241, n°. 1, p. 66–73, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.009>.

XUETING WANG. Partial Oxidation of Methane over Functionalised Zeolites and Zeotypes. 2018. 1–62 f. CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Gothenburg, 2018.

YOUSEFZADEH, Hamed; BOZBAG, Selmi E.; SUSHKEVICH, Vitaly; VAN BOKHOVEN, Jeroen A.; ERKEY, Can. Stepwise conversion of methane to methanol over Cu-mordenite prepared by supercritical and aqueous ion exchange routes and quantification of active Cu species by H_2 -TPR. *Catalysis Communications*, vol. 174, p. 106574, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106574>.

YUNIAR, Gita; SAPUTERA, Wibawa Hendra; SASONGKO, Dwiwahju; MUKTI, Rino R.; RIZKIANA, Jenny; DEVIANTO, Hary. Recent Advances in Photocatalytic Oxidation of Methane to Methanol. *Molecules*, vol. 27, n°. 17, p. 5496, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27175496>.

ANEXO I

Metodologia para obtenção dos espectros teóricos de UV-vis, proposto por Carlos Henrique Furtado da Cunha.

Para a realização da etapa de otimização das estruturas das espécies ativas em Cu-MAZ, dois computadores com 32Gb de memória RAM e processador de quatro núcleos Intel® Core™ i7-7700 de 3,60 GHz foram utilizados. As estruturas propostas foram pré-otimizadas por meio de cálculos de campo de força, com o software Avogadro V1.2.0. As finalizações das otimizações foram desenvolvidas nos softwares Turbomole V16 e ORCA 4.2.1, que se baseiam na teoria do funcional da densidade. Utilizou-se o conjunto de bases def2-SVP juntamente com o funcional de troca e correlação B3LYP com correção de dispersão D3BJ, utilizando um critério de convergência de 10^{-8} eV.

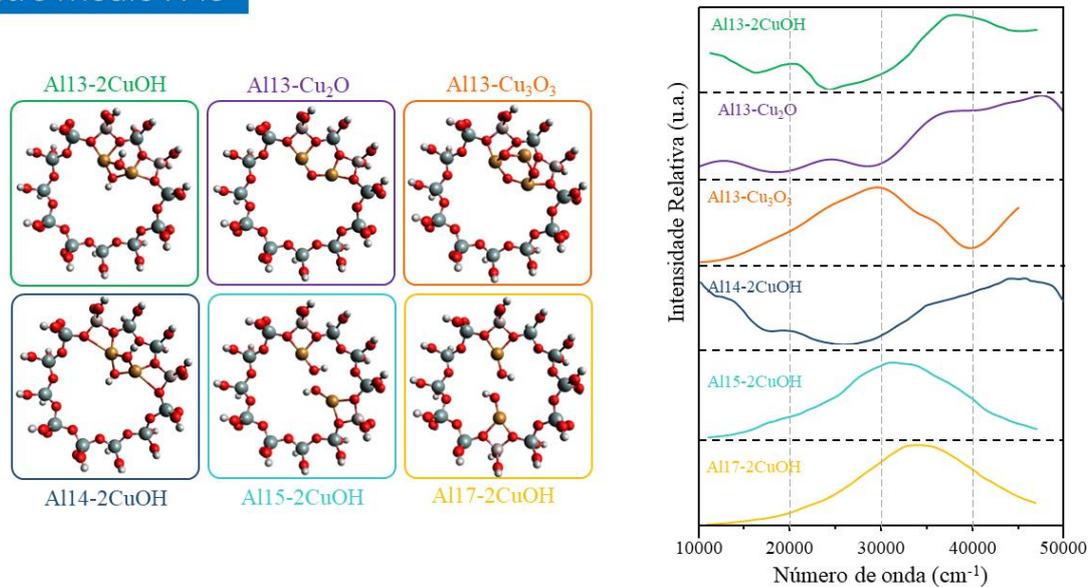
Para os espectros teóricos de UV-vis de maior confiabilidade, realizou-se simulações de dinâmica molecular a partir das estruturas otimizadas, a fim de se obter espectros médios para cada espécie. Nessa etapa, utilizou-se o software ORCA 5.0.3 em um computador com 64Gb de memória RAM e processador de 8 núcleos Intel® Core™ i7-7700 de 3,60 GHz. Para cada espécie de cobre otimizada, foram realizados os cálculos de dinâmica molecular para geração de 400 estruturas com intervalo de 0,3 femtosegundos (fs) em um ambiente de 300 K. Em seguida, foram calculados os espectros de cada estrutura e, a partir desses resultados, foram gerados espectros médios para cada espécie de cobre. Tanto para a simulação dinâmica quanto para os cálculos de UV-Vis, foram utilizados os mesmos conjuntos de base e funcionais da etapa de otimização.

ANEXO II

Resultados dos espectros teóricos de UV-vis calculados para a zeólita Cu-Faujasita, proposto por Carlos Henrique Furtado da Cunha.

Figura 32. Espectro teóricos de UV-vis referente a média da dinâmica molecular calculado para diferentes estruturas de espécie ativa em Cu-FAU.

Espectro médio FAU



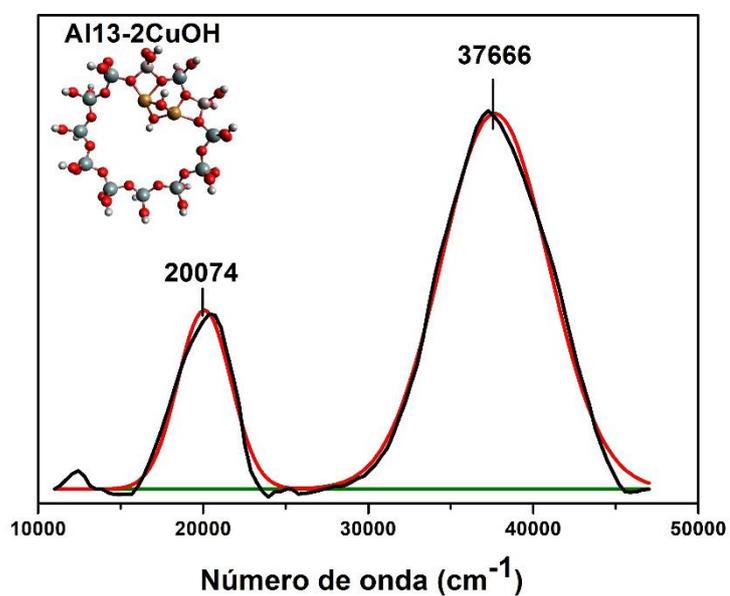
Fonte: Carlos H. F. Cunha (2023), autorizado pelo próprio autor. Resultado não publicado na literatura.

ANEXO III

Por meio dos dados disponibilizados pelo autor Carlos H. F. Cunha, os espectros da Figura 32 foram deconvoluídos usando a função gaussiana e estão representados nas Figuras 33-37. A curva em vermelho representa a soma do ajuste e a curva preta o espectro teórico.

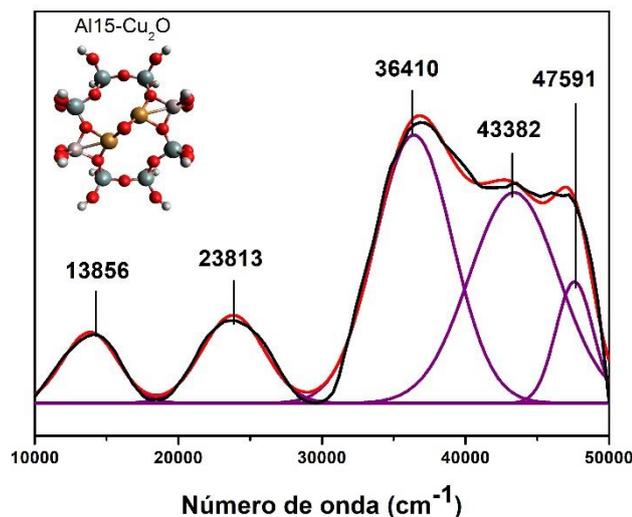
A Figura 33 apresenta o espectro após a deconvolução da espécie 2CuOH no anel de 12 membros da Cu-FAU, os átomos de alumínio foram considerados nas posições 1-3. As bandas formadas possuem centro em 20074 e 37666 cm^{-1} e FWHM de 3771 e 7647 , respectivamente.

Figura 33. Deconvolução do espectro médio teórico de duas estruturas próximas de $2 [\text{CuOH}]^+$ estrutura de dímero O no anel de 12 membros da Cu-FAU, os átomos de alumínio se encontram na posição 1-3.



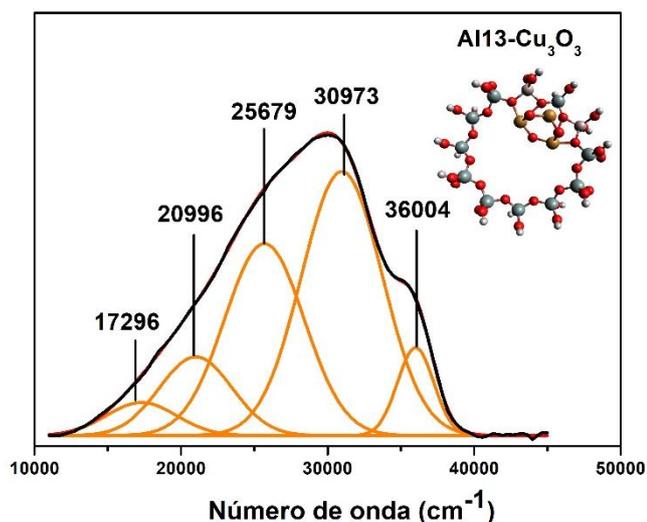
A Figura 34 apresenta o espectro após a deconvolução da espécie Cu_2O no anel de 12 membros da Cu-FAU. As bandas formadas possuem centro em 13856, 23813, 36410, 43382 e 47591 cm^{-1} e FWHM de 4473, 5096, 6337, 7309 e 3041, respectivamente.

Figura 34. Deconvolução do espectro médio teórico da estrutura de dímero Cu_2O no anel de 12 membros da Cu-FAU.



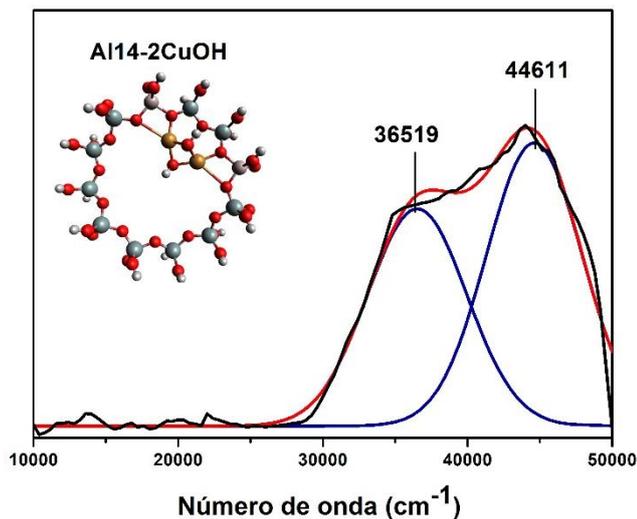
A Figura 35 apresenta o espectro após a deconvolução da espécie Cu_3O_3 no anel de 12 membros da Cu-FAU. As bandas formadas possuem centro em 17296, 20996, 25679, 30973 e 36004 cm^{-1} e FWHM de 5639, 5837, 6405, 6497 e 2910, respectivamente.

Figura 35. Deconvolução do espectro médio teórico da estrutura de trímero Cu_3O_3 no anel de 12 membros da Cu-FAU.



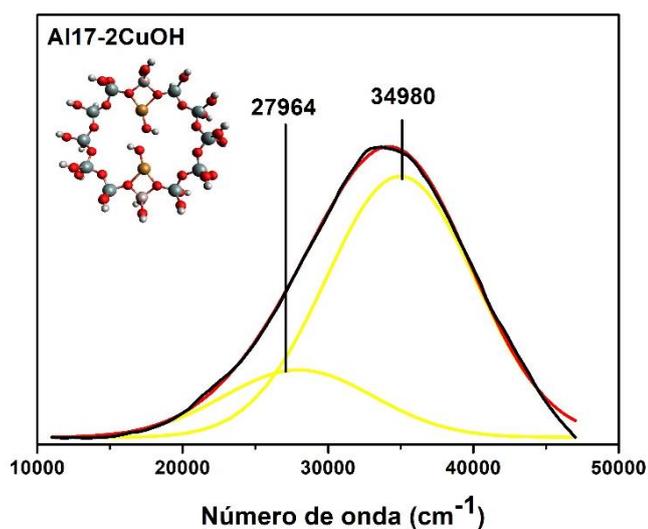
A Figura 36 apresenta o espectro após a deconvolução da espécie 2CuOH no anel de 12 membros da Cu-FAU, os átomos de alumínio foram considerados nas posições 1-4. As bandas formadas possuem centro em 36519 e 44611 cm^{-1} e FWHM de 8060 e 7761 , respectivamente.

Figura 36. Deconvolução do espectro médio teórico de duas estruturas próximas de $2 [\text{CuOH}]^+$ estrutura de dímero O no anel de 12 membros da Cu-FAU, os átomos de alumínio se encontram na posição 1-4.



A Figura 37 apresenta o espectro após a deconvolução da espécie 2CuOH no anel de 12 membros da Cu-FAU, os átomos de alumínio foram considerados nas posições 1-7. As bandas formadas possuem centro em 27967 e 34980 cm^{-1} e FWHM de 2484 e 9438 , respectivamente.

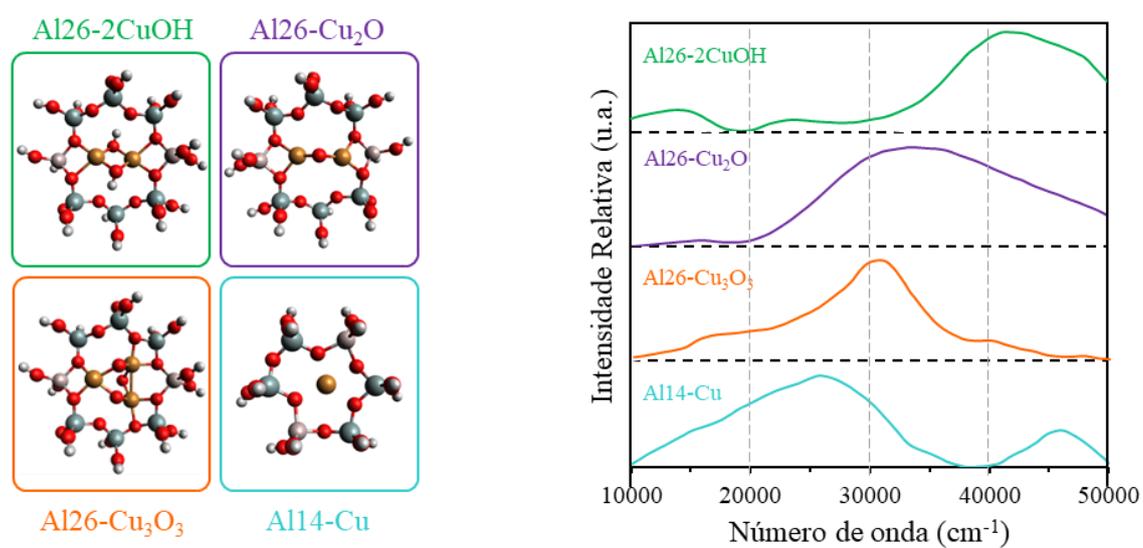
Figura 37. Deconvolução do espectro médio teórico de duas estruturas próximas de $2 [\text{CuOH}]^+$ estrutura de dímero O no anel de 12 membros da Cu-FAU, os átomos de alumínio se encontram na posição 1-7.



ANEXO IV

Resultados dos espectros teóricos de UV-vis calculados para a zeólita Cu-Chabazita, proposto por Carlos Henrique Furtado da Cunha.

Figura 38. Espectros teóricos de UV-vis referente a média da dinâmica molecular calculado para diferentes estruturas de espécie ativa em Cu-CHA.



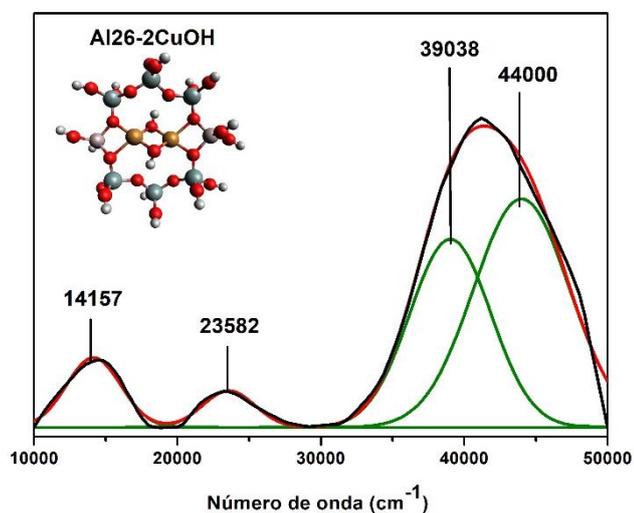
Fonte: Carlos H. F. Cunha (2022), autorizado pelo próprio autor. Resultado não publicado na literatura.

ANEXO V

Por meio dos dados disponibilizados pelo autor Carlos H. F. Cunha, os espectros da Figura 40 foram deconvoluídos usando a função gaussiana e estão representados nas Figuras 39-42. A curva em vermelho representa a soma do ajuste e a curva preta o espectro teórico.

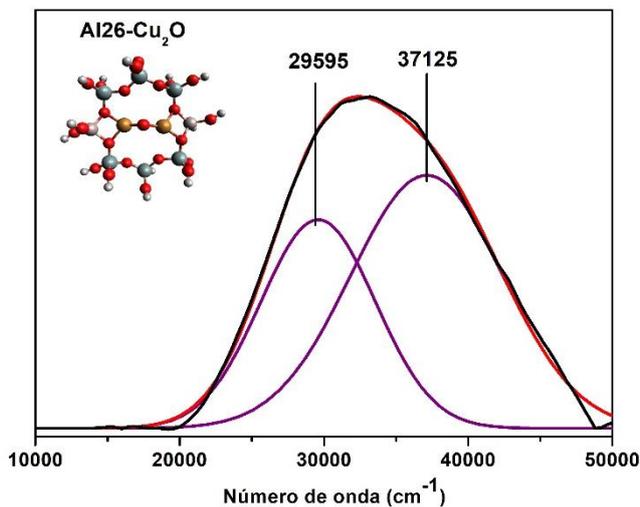
A Figura 42 apresenta o espectro após a deconvolução da espécie 2CuOH no anel de 8 membros da Cu-CHA. As bandas formadas possuem centro em 14154, 23582, 39036 e 44000 cm^{-1} e FWHM de 4453, 4243, 2891 e 4013, respectivamente.

Figura 39. Deconvolução do espectro médio teórico de duas estruturas próximas de $2 [\text{CuOH}]^+$ no anel de 8 membros da Cu-CHA.



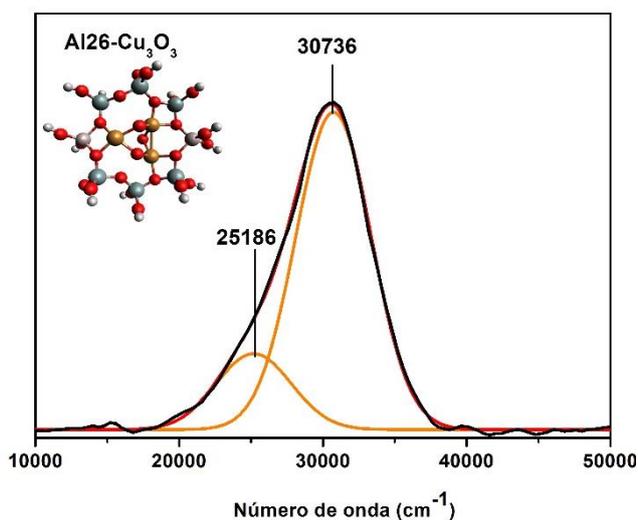
A Figura 40 apresenta o espectro após a deconvolução da espécie Cu_2O no anel de 8 membros da Cu-CHA. As bandas formadas possuem centro em 29595 e 37125 cm^{-1} e FWHM de 9369 e 12385 , respectivamente.

Figura 40. Deconvolução do espectro médio teórico da estrutura Cu_2O no anel de 8 membros da Cu-CHA.



A Figura 41 apresenta o espectro após a deconvolução da espécie Cu_3O_3 no anel de 8 membros da Cu-CHA. As bandas formadas possuem centro em 25186 e 30736 cm^{-1} e FWHM de 6140 e 6201 , respectivamente.

Figura 41. Deconvolução do espectro médio teórico da estrutura de Cu_3O_3 no anel de 8 membros da Cu-CHA.



A Figura 42 apresenta o espectro após a deconvolução da espécie Cu^{2+} isolada no anel de 8 membros da Cu-CHA. As bandas formadas possuem centro em 14096, 19632, 26970 e 45717 cm^{-1} e FWHM de 4230, 8253, 9589 e 5207, respectivamente.

Figura 42. Deconvolução do espectro médio teórico do Cu^{2+} isolado no anel de 6 membros da Cu-CHA.

