

Conversão de metano a metanol sobre zeólitas oxo-Cu²⁺-Y geradas por ativação com He ou ar. Análise da natureza e atividade dos oxo-cátions por análises DRS-UV-Vis *in situ* e cálculos DFT

Eliane S. da Silva^{1,2*}, Carlos Henrique F. da Cunha¹, José M. C. Bueno¹, Luiz G. Possato³, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez^{1,2}

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, CEP 13565-905, São Carlos (SP), Brasil

²Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia, UFSCar, CEP 13565-905, São Carlos (SP), Brasil

³Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, CEP 17033-360, Bauru (SP), Brasil

*eliane.soares@estudante.ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A conversão direta do metano a metanol (MTM) ocorre sobre zeólitas trocadas com cátions oxo-Cu²⁺, que são gerados utilizando normalmente O₂ como oxidante. Na expectativa de identificar outros potenciais agentes ativadores, neste estudo a zeólita Cu-HY(5) foi ativada com He ou ar, onde gerou-se oxo-Cu²⁺ cátions ativos na conversão MTM. A natureza dos oxo-cátions formados foi analisada por DRS-UV-Vis *in situ* e por cálculos de DFT. Essas análises permitiram a identificação de bandas de absorção referentes à espécie de monohidróxido de cobre pareado (2[CuOH]⁺) na Cu-HY(5) ativada com gás inerte, a qual não se auto-reduziu devido à sua alta estabilidade, enquanto a ativação com ar levou à formação de uma maior variedade de espécies, como [Cu₃O₃]²⁺ e 2[CuOH]⁺, demonstrando sua habilidade de conduzir à formação de diferentes oxo-Cu²⁺ cátions ativos, além do seu uso ser mais sustentável que o uso de O₂. Por outro lado, em aplicações industriais, o uso de um gás inerte como agente ativante, elimina a necessidade de purga de oxigênio entre as etapas de ativação e reação, minimizando tempo e custos operacionais.

Palavras-chave: Metano a Metanol, Cobre-Y, Ativação, DRS UV-Vis *In situ*, DFT.

ABSTRACT - Direct conversion of methane to methanol (MTM) occurs on zeolites exchanged with oxo-Cu²⁺ cations, which are commonly generated using O₂ as oxidant. With the aim to identify other potential activating agents, in this study a Cu-HY(5) zeolite was activated with He or air, with the generated oxo-Cu²⁺ cations being active in the MTM conversion. The nature of the oxo-cations formed was analyzed by *in situ* DRS-UV-Vis and DFT calculations. These analyses allowed identifying absorption bands related to a paired copper monohydroxide species (2[CuOH]⁺) in the Cu-HY(5) activated with the inert gas, which did not self-reduced due to its high stability, while activation with air led to the formation of a greater variety of species, such as [Cu₃O₃]²⁺ and 2[CuOH]⁺, demonstrating its capability to generate different active oxo-Cu²⁺ cations, in addition of its use be more sustainable than the use of O₂. On the other hand, in industrial applications, the use of an inert gas as an activating agent eliminates the need for oxygen purging between the activation and reaction steps, minimizing time and operational costs.

Keywords: Methane to Methanol, Copper-Y, Activation, *In situ* DRS UV-Vis, DFT.

Introdução

O metano, uma das fontes mais baratas e abundantes de hidrocarbonetos, apresenta grande potencial para conversão em produtos líquidos oxigenados, como o metanol. Entretanto, devido à sua maior reatividade química em comparação ao metano, o metanol está sujeito à superoxidação, resultando na formação de CO e CO₂. Isso torna a oxidação direta do metano uma reação desafiadora, a qual requer catalisadores seletivos com alta atividade sob condições moderadas de temperatura e pressão (1,2). O processo de oxidação seletiva do metano em metanol envolve a exposição do material que possui propriedades redox a um oxidante e ao metano, em diferentes temperaturas seguida da extração do metanol. Entre os

materiais utilizados, as zeólitas destacam-se devido à sua cristalinidade, microporosidade e carga estrutural negativa, características estas que proporcionam um ambiente adequado para hospedar os oxo-cátions de cobre [Cu_xO_y]²⁺ ativos na conversão MTM (3). A troca iônica da zeólita com Cu²⁺ com subsequente ativação com oxidantes como O₂^{1,2,3,4,5}, determina a natureza dos sítios ativos gerados em uma estrutura zeolítica específica. Dada a relevância de identificar a natureza desses oxo-cátions, o presente estudo teve como objetivo investigar pela análise Espectroscopia de reflectância difusa (DRS UV-Vis) *in situ* e de cálculos baseados na Teoria Funcional da Densidade (do inglês, DFT), o efeito do He e ar como agentes ativantes na

formação de espécies ativas $[Cu_xO_y]^{2+}$ na zeólita Cu-HY(5) aplicada à conversão direta de metano a metanol.

Experimental

Preparação da zeólita Cu-HY(5)

Realizou-se a troca iônica da zeólita comercial HY (Engelhard Corporation) com razão Si/Al = 5 com acetato de cobre (II) monohidratado ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (Sigma- Aldrich, 99%) para obtenção da zeólita Cu-HY(5). No processo de troca iônica, 1g de zeólita foi adicionado em 0,05 L de uma solução de acetato de cobre 0,05 M a 60 °C durante 24h (2). Posteriormente, a amostra foi filtrada, lavada com água deionizada, seca a 120 °C por 24h e calcinada a 500 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹) por 4h em atmosfera de ar estático. A amostra precursora foi nomeada como HY(5) e Cu-HY(5) após troca iônica com cobre e ativação com Ar ou He ou ar.

Caracterização das zeólitas

Para determinação da composição elementar das zeólitas HY(5) e Cu- HY(5), um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), modelo Arcos foi usado. Antes das medições as amostras foram digeridas em uma mistura 1:12 de ácido fluorídrico (HF) e solução 4% de ácido bórico e aquecimento a 70°C, em bloco digestor.

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para determinar a estrutura dos materiais. As análises de DRX empregaram um difratômetro *Rigaku (MultiFlex)* operando sob radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm). A velocidade no goniômetro foi de 10° (2θ) min⁻¹ com variação do ângulo na faixa de 5 a 80° (2θ) e passo de 0,02°.

A adsorção-dessorção em baixa temperatura do nitrogênio molecular foi medida usando o equipamento *Micromeritics ASAP 2420*. O método *t-plot* foi usado para calcular o volume de microporos. Antes das medições, as amostras foram tratadas sob vácuo a 300 °C por 4 h.

Na análise de Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (H_2 -TPR), utilizou-se o equipamento *Micromeritics AutoChem II 2920*. As amostras foram pré- tratadas a 350 °C por 30 min sob fluxo de hélio (30 mL min⁻¹), resfriado até 50 °C e aquecido novamente até 950 °C sob fluxo de 20 mL min⁻¹ de uma mistura redutora 10% H_2/N_2 (V/V).

A presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis nas zeólitas foi investigada por FTIR *in situ* com piridina adsorvida, usando uma célula de transmissão com janelas de fluoreto de cálcio (CaF_2) e um Espectrômetro *Bruker Vertex 70*. A metodologia experimental adotada nesta análise baseia-se no trabalho de Picinini et al (16). A concentração dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted foram determinados de acordo com as equações descritas na literatura (6).

Estudo DRIFT de adsorção de CO *in situ* em Cu-HY(5)

As análises foram realizadas em um espectrômetro Bruker (modelo *Vertex 70*) equipado com detector de Mércurio-Cádmio-Telúrio (MCT) e acessório *Harrick Praying Mantis* com câmara de reação de alta temperatura *Harrick* (HVC-DRP-5). As condições experimentais seguiram o método de análise descrito no trabalho de Passini et al. (17).

Teste de reatividade da Cu-HY(5)

Visando investigar o efeito da temperatura de ativação na presença dos agentes ativantes He ou ar (4) a reação de MTM foi realizada com 0,3g de Cu- HY(5) em um micro- reator tubular de leito fixo à pressão de 1 atm de acordo com as seguintes etapas: (I) ativação do catalisador com He ou ar nas temperaturas de 250, 350, 450 e 550 °C (10 °C min⁻¹, 60 mL min⁻¹, 1 h) para geração dos cátions oxo- Cu^{2+} -Y; (II) reação de oxidação do CH_4 puro (360 °C, 30 mL min⁻¹, 4 h) e (III) extração *offline* do metanol em vial com 2 mL de H_2O com agitação magnética por 18 h. Entre as etapas de ativação com oxidante e reação, realizou-se a limpeza da linha com He (30 mL min⁻¹) até atingir a temperatura de reação. Posteriormente, a solução contendo o metanol extraído foi analisada no Cromatógrafo a Gás, modelo *Clarus Perkin Elmer 680*, o qual é equipado com uma coluna capilar *Elite-Q PLOT* e detector de condutividade térmica (TCD) (7).

Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis *in situ* (DRS UV-Vis)

Análises DRS UV-Vis *in situ* foram utilizadas para identificar as espécies oxo- Cu^{2+} -Y nas amostras Cu-HY(5) após ativação e seu consumo durante a conversão MTM. Um espectrômetro *Evolution 300 (Thermo Scientific)*, equipado com uma célula acessórios *Harrick- Praying Mantis* e câmara de reação de alta temperatura (HVC-DRP- 5), foi operado com varredura do comprimento de onda na faixa de 190 a 1.100 nm, a uma taxa de escaneamento de 600 nm min⁻¹. Os espectros foram coletados antes e depois da ativação da Cu-HY(5) e durante a etapa de reação com metano. As amostras foram primeiramente ativadas nas temperaturas entre 250 e 550 °C (intervalo de 50 °C) por 1h em Ar ou ar (fluxo 60 mL min⁻¹). Após o resfriamento até 360 °C da Cu-HY(5) ativada, ocorreu a reação com metano (fluxo 30 mL min⁻¹) por 1h. A intensidade dos espectros UV-vis de refletância difusa foi apresentada na forma da função *Kubelka-Munk*, definida como $F(R) = (1 - R)^2 / (2 \times R)$ com $R = R_s / R_r$, sendo R_s - a refletância da amostra e R_r - a refletância do material $BaSO_4$ usado como referência (15).

Modelos e métodos computacionais

Cálculos da teoria funcional da densidade (DFT), realizados com o *software* ORCA 5.0.3, foram usados para

investigar as propriedades estruturais e eletrônicas das espécies ativas $[Cu_xO_y]^{2+}$ na zeólita Cu-HY(5) ativada. A otimização da geometria e os cálculos de propriedades estruturais e eletrônicas foram realizados usando o conjunto de funções base def2-SVP. Espectros UV-Vis foram calculados utilizando o funcional CAM-B3LYP D3BJ e o mesmo conjunto de funções base, para identificar os sítios ativos efetivos em Cu-HY, para comparação com os espectros experimental de UV-Vis *in situ*. Nessa estrutura, os átomos de Al que substituíram átomos de Si foram posicionados de diversas maneiras para a comparação com os dados experimentais. Dessa forma, as seguintes combinações foram consideradas para as substituições do Al: 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7. Sendo as espécies ativas simuladas: $[Cu_2O]^{2+}$, $[Cu_3O_3]^{2+}$ e $2[CuOH]^+$, conforme Figura 1.

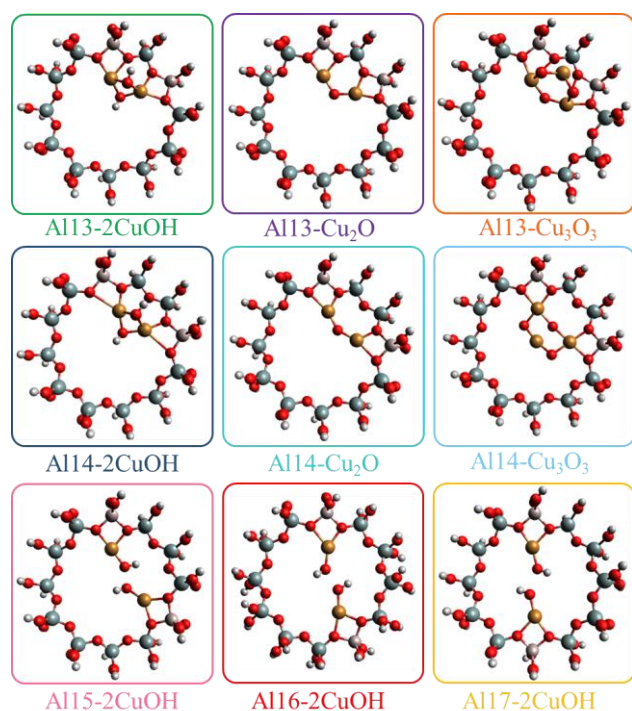


Figura 1. Estruturas otimizadas das espécies ativas no anel de doze membros da zeólita Y (18).

Primeiramente, os átomos de H foram fixados e a geometria sem o Al e sem os sítios ativos foi otimizada. No processo de otimização das estruturas gerais, os átomos de oxigênio e as orientações das ligações O–H fora do anel foram restringidos. Com base nas geometrias otimizadas, foram realizadas simulações de dinâmica molecular (MD) de 10 ns, sob o conjunto NVT. As equações de movimento foram integradas com um passo de tempo de 0,3 fs, resultando na extração de 400 *snapshots*. Esses *snapshots* foram empregados como entrada para cálculos de energia de excitação de química quântica, visando a

obtenção dos espectros médios de UV-Vis das espécies ativas da zeólita Cu-Y, por meio da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) (18).

Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais

O teor de cobre da zeólita Cu-HY(5) foi determinado pela análise de ICP-OES, conforme apresentado na Tabela 1. Os resultados mostram que a Cu-HY(5) apresentou uma razão Si/Al de 4,7, teor de cobre de 3,4% e razão Cu/Al de 2,1 (razão Cu/Al máx = 0,5). Essa estequiometria indica um nível moderado de cobre trocado, além de exercer influência sobre a formação e distribuição dos sítios ativos de Cu^{2+} na zeólita.

Tabela 1. Características químicas e estrutural das zeólitas HY(5) e Cu-HY(5).

Amostras	Cu % (m/m)	Si/Al	Cu/Al	Volume microporos ($cm^3 g^{-1}$)	C _L /C _B ($\mu mol g^{-1}$)
HY(5)	-	4,7	-	0,254	0,07
Cu-HY(5)	3,4	4,7	0,21	0,223	1,13

Os difratogramas de raios X das zeólitas HY(5) e Cu-HY(5) (não mostrados) apresentaram alta cristalinidade e exibiram picos referentes à estrutura padrão da zeólita Y, uma vez que sua estrutura cristalina não foi alterada após a troca iônica com cobre. Além disso, a ausência de picos correspondentes à fase CuO sugere que os íons de cobre estão altamente dispersos por toda estrutura da zeólita (8).

A análise de H_2 -TPR permitiu verificar a redução do Cu^{2+} pelo H_2 em distintas temperaturas, de acordo com a estrutura e acessibilidade aos sítios da zeólita. As reações de Cu^{2+} trocados na Cu-HY(5) envolvem redução em um processo de duas etapas (9). Para temperaturas de até 500 °C ocorreu a redução de Cu^{2+} para Cu^+ por H_2 . Em temperaturas entre 600 e 850°C, houve redução de Cu^+ para Cu^0 . A dificuldade de redução do Cu^{2+} na estrutura da zeólita Cu-HY(5) depende da localização dos cátions na seguinte ordem: prisma hexagonal > cavidade sodalita > supercavidade (10). A presença de dois picos de redução na Cu-HY(5), indica que o cobre está efetivamente em posições de troca iônica compensando a carga da zeólita.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas HY(5) e Cu-HY(5) apresentaram combinação das isotermas do tipo I e do tipo IV, o que indica a coexistência de microporos e mesoporos (11). A histerese presente é do tipo H4, onde se observa que a adsorção/dessorção é irreversível, resultante da adsorção de N_2 e condensação capilar nos mesoporos (12). (não mostrado). Conforme a Tabela 1, após troca iônica com cobre, houve uma tendência de redução do volume de microporos, devido à ocupação dos poros pelo cátion de compensação Cu^{2+} de maior peso molecular o que dificulta a acessibilidade do N_2 nos poros da zeólita (13).

Os sítios ácidos de Lewis e Brønsted das zeólitas HY(5) e Cu-HY(5) foram quantificados pelo grau de adsorção de piridina com FTIR. Foram observadas bandas de absorção em ~ 1450 , 1488 e 1540 cm^{-1} , as quais correspondem a sítios ácidos de Lewis, somatório Lewis/Brønsted e sítios ácidos de Brønsted, respectivamente (12).

O aumento em 16 vezes da razão da concentração de sítios Lewis/Brønsted (C_L/C_B) para a zeólita HY(5) trocada com cobre (Tabela 1) é devido ao efeito de troca iônica do cátion H^+ (sítio de Brønsted) da zeólita precursora pelo cátion de cobre Cu^{2+} (sítio de Lewis). Ambos os sítios ácidos são importantes na conversão de metano a metanol, uma vez que promovem a estabilização das espécies metóxi nos anéis zeolíticos, impedindo sua migração para outro oxo-cátion e consequentemente evita a superoxidação em CO e CO_2 .

Estudo DRIFT de adsorção de CO in situ em Cu-HY(5)

Os espectros DRIFT para CO adsorvido pela zeólita HY(5) trocada com cobre são mostrados na Figura 2. A adsorção de CO em temperatura ambiente nas amostras Cu-HY(5) ativada em Ar (Figura 2a) e ativada em ar (Figura 2b) resulta no aparecimento de bandas de infravermelho de baixa e alta intensidade. A principal banda de infravermelho de CO em $\sim 2.143\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a espécies carbonílicas de Cu^{2+} (CO), enquanto o ombro ou banda em $\sim 2.061\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao CO adsorvido em sítios de Cu^+ localizados em diferentes posições catiônicas da estrutura da zeólita (14).

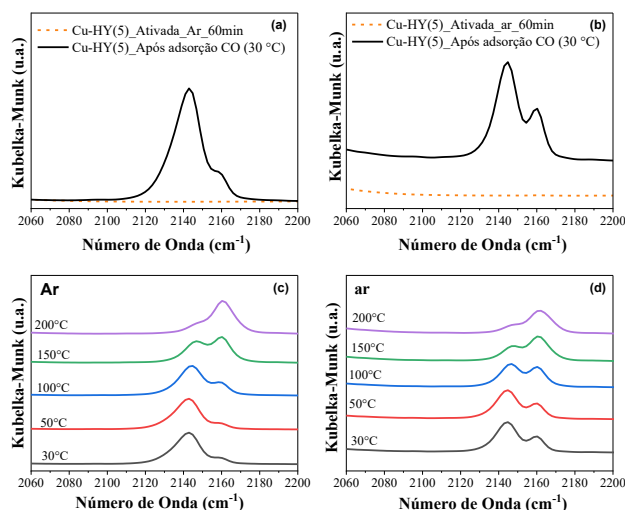


Figura 2. Espectros DRIFTS de CO coletados a 30°C para a amostra Cu-HY(5) ativada a 450 °C com Ar (a,c) ou ar (b, d).

Durante o processo de troca iônica com cobre, além da espécie estável $2[CuOH]^+$ também são formados *clusters* dinucleares, como $[Cu_2O]^{2+}$ e $[Cu_3O_3]^{2+}$, que podem ser auto-reduzidos em alta temperatura na presença de um gás inerte (3). Essa auto-redução das espécies dinucleares de

Cu^{2+} pode ser observada quando a zeólita Cu-HY(5) foi ativada com Ar, por meio da formação da banda de absorção em 2.160 cm^{-1} , a qual é atribuída a complexos carbonílicos formados sobre Cu^+ . Por outro lado, a ativação da Cu-HY(5) com ar mantém o cobre oxidado em Cu^{2+} (banda $\sim 2.143\text{ cm}^{-1}$), no entanto, a própria quimissorção do CO reduz o Cu^{2+} em Cu^+ em zeólitas (banda $\sim 2.160\text{ cm}^{-1}$). Isso justifica a adsorção de CO em espécies Cu^+ em ambos os ativantes. Além disso, o aumento da temperatura (30 a 200 °C) de dessorção de CO (Figura 2 c,d), leva ao desaparecimento da banda 2.143 cm^{-1} atribuída à espécie monocarbonil Cu^{2+} (CO) e ao aumento da banda em 2160 cm^{-1} atribuída a presença de complexos lineares Cu^+ (CO) (14).

Impacto da temperatura de ativação e do oxidante na atividade da Cu-HY(5)

Para estudar o impacto da temperatura na atividade de oxidação direta do metano a metanol, foram utilizadas diferentes temperaturas junto aos ativantes He ou ar sobre a amostra Cu-HY(5) (Figura 3). Ambos os ativantes apresentaram maior produtividade de metanol quando a Cu-HY(5) foi ativada a 450 °C, sendo esta condição de ativação a que se obteve o máximo de espécies ativas, enquanto, o número dessas espécies diminuiu em temperaturas inferiores ou superiores a 450 °C (4).

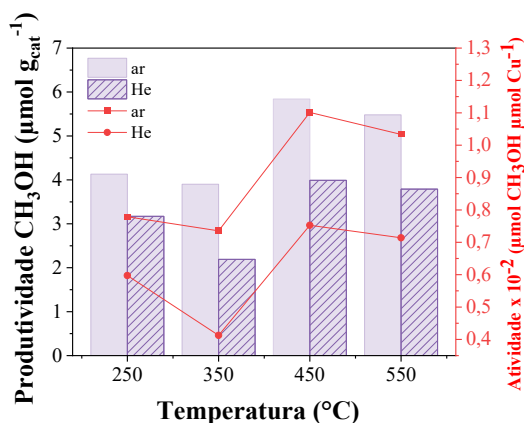


Figura 3. Produtividade de metanol sobre Cu-HY(5), ativada com He e ar nas temperaturas de 250 a 550 °C.

Os autores Ikuno et al. (3), pela análise de FTIR da Cu-MOR e ativação com O_2 em diferentes temperaturas, identificaram uma banda em 3610 cm^{-1} atribuída aos sítios ácidos de Brønsted da zeólita a 200 °C. Sugerindo que, embora a desidratação da zeólita não seja completa, a concentração local de H_2O em certas regiões é suficientemente baixa para permitir a formação de espécies $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$. Isso indica que a formação de sítios ativos é limitada cinética ou termodinamicamente em temperaturas inferiores 450 °C, e apenas uma fração de Cu atinge configuração capaz de ativar o metano a partir de Cu^{2+} estáveis em água. Quando a amostra é ativada com um

inerte, inicialmente a molécula de H_2O de duas espécies vizinhas é eliminada, formando *clusters* dinucleares $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ (15,19). Em temperaturas elevadas, esses *clusters* se decompõem em Cu^+ e oxigênio molecular. A troca iônica da zeólita com cobre, leva à formação da espécie $2[\text{CuOH}]^+$, que apresenta alta estabilidade e não sofre auto-redução. Essas observações justificam a atividade da Cu-HY(5) ativada com He. Por outro lado, na presença de um gás oxidante, outras espécies ativas podem ser geradas, sendo possível caracterizá-las de forma mais detalhada pela análise de DRS UV-Vis *in situ*.

Impacto da temperatura de ativação da Cu-HY(5) por DRS UV-Vis *in situ*

A análise de DRS UV-Vis *in situ* foi aplicada para a identificação dos Cu^{2+} -oxo-cátions e avaliar o efeito dos ativantes Ar ou ar nas amostras Cu-HY(5), durante o processo de ativação em temperaturas entre 250 e 550 °C, conforme apresentado na Figura 4.

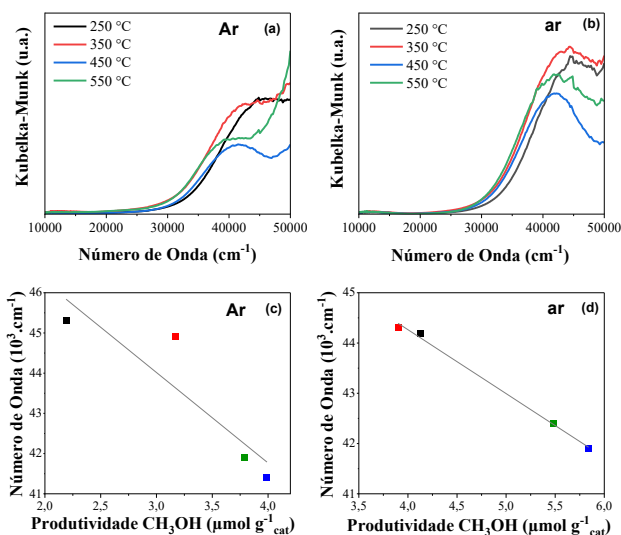


Figura 4. Espectros de DRS UV-Vis *in situ* da Cu-HY(5) ativada entre 250- 550 °C com (a) Ar e (b) ar. Relação entre número de onda de absorção UV-Vis *versus* produtividade de metanol da Cu- HY(5) ativada com (c) Ar e (d) ar. Preto: 250 °C, vermelho: 350 °C, azul: 450 °C e verde: 550 °C.

Os espectros de ativação da zeólita Cu-HY(5) apresentam um deslocamento das bandas para menores números de onda ($\sim 40.000 - 42.000 \text{ cm}^{-1}$) quando ativados em altas temperaturas (450 e 550 °C). Além disso, observa-se que os espectros para estas temperaturas possuem bandas mais bem resolvidas em seu ponto máximo, quando comparados aos espectros a 250 e 350 °C (Figura 4 a,b). Esta característica pode ser atribuída à transição das espécies de cobre durante a ativação para formação dos sítios ativos, considerando que a maior produtividade de metanol ocorreu a 450 °C (Figura 3) (4). Foi estabelecida uma correlação entre a produtividade de metanol e número de onda correspondente

à absorção máxima (Figura 4 c,d), evidenciando uma tendência de aumento da produtividade à medida que as bandas de absorção se deslocam para menores números de onda.

DRS UV-Vis *in situ* e espectros teóricos de UV-Vis via DFT

Apesar dos muitos estudos sobre a conversão direta do metano a metanol, ainda não existe uma correlação esclarecedora sobre a natureza das espécies ativas formadas em uma estrutura zeolítica particular e/ou das condições de ativação usadas. A diferença do espectro de ativação pelo de reação resulta em uma banda alargada e a existência de diversidade estrutural de espécies de cobre dentro da Cu- HY(5) dificulta a identificação dos sítios ativos. Dessa forma, as espécies consumidas durante a reação foram investigadas a partir da diferença dos espectros de UV-Vis *in situ* durante ativação com Ar ou ar (60 min) e reação com CH_4 (60min), conforme Figura 5 (c,d). As regiões entre 10.000 e 20.000 cm^{-1} são referentes as transições d-d do Cu^{2+} e a região acima de 20.000 cm^{-1} corresponde as transições de transferência de carga do ligante para o metal (LMTC, a sigla no inglês).

Para aplicação no trabalho, utilizou-se os espectros simulados de UV- Vis ($\text{Al13-2}[\text{CuOH}]^+$ e $\text{Al1-3}[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$) (Figuras 5 (a,b)), que coincidiram respectivamente com bandas deconvoluídas nos espectros experimentais, mostrados na Figura 5 (c,d). As posições das principais bandas calculadas para as espécies $\text{Al13- 2}[\text{CuOH}]^+$ em 36.000 e 41.000 cm^{-1} (Figura 5b) são correspondentes com as bandas observadas nos espectros experimentais de UV- Vis *in situ* ativados com Ar (Figura 5c) e ar (Figura 5d). A espécie $2[\text{CuOH}]^+$ é gerada a partir da troca iônica com cobre, a qual ocorre pelo mecanismo Hirschler-Plank nos poros da zeólita (3). Essa espécie $2[\text{CuOH}]^+$ é altamente estável e não sofre auto- redução em fluxo de gás inerte em alta temperatura (19,20), o que justifica a atividade da Cu- HY(5) quando ativada com He ou Ar (Figura 3). O espectro teórico da espécie $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ apresentou banda de absorção máxima em aproximadamente 32.000 cm^{-1} (Figura 5a), correspondendo à banda observada nesse número de onda no espectro experimental de UV-Vis *in situ* ativado com ar (Figura 5d). A ativação com ar promoveu a formação de uma maior variedade de sítios ativos, principalmente de $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ e $2[\text{CuOH}]^+$. Isso evidencia que a presença do gás oxidante fornece oxigênio extraestrutural (O_{ef}) à Cu- HY(5), favorecendo a formação de sítios ativos distintos, os quais podem contribuir para o aumento da produtividade de metanol.

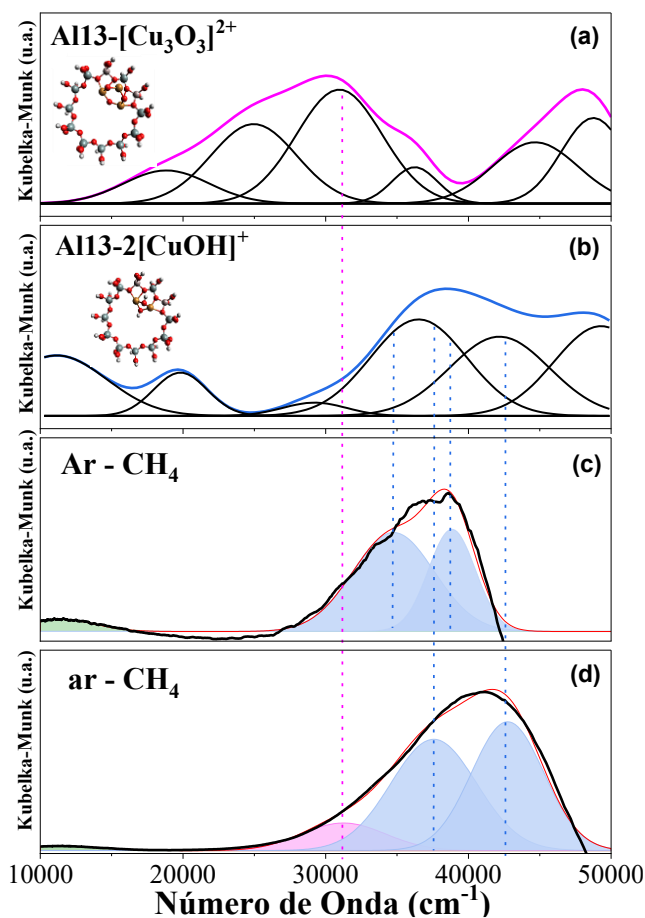


Figura 5. Espectros de DRS UV-Vis calculados por DFT das espécies $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ (a) e $2[\text{CuOH}]^+$ (b) na zeólita Y, e espectros de DRS UV-Vis *in situ* experimental da Cu-HY(5) ativada com Ar (c) e ar (d).

Conclusões

A zeólita Cu-HY(5) aplicada na conversão de metano em metanol, foi investigada considerando a influência das condições de ativação e do agente ativante empregado no processo. Mudanças nas localizações das bandas entre os dois métodos de ativação refletiram a influência do tipo de oxidante na estabilidade e reatividade das espécies de cobre.

Os resultados de DRS UV-Vis *in situ* e de DFT destacaram a estabilidade térmica da espécie ativa $2[\text{CuOH}]^+$ presente na Cu-HY(5), que mesmo em um ambiente favorável a auto-redução manteve-se estável. Além da espécie $2[\text{CuOH}]^+$, a ativação da Cu-HY(5) com ar resultou na formação dos trímeros $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$, demonstrando que uma atmosfera oxidante na etapa de ativação pode favorecer à formação de diferentes oxo- Cu^{2+} cátions ativos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à ANP (PRH-39), FAPESP (Processo 2024/10494-5), FAPESP (Processo

2018/01258-5) e CAPES (código de financiamento 001) pelo apoio financeiro. A ESS agradece à ANP (PRH-39) pela bolsa de doutorado e ao Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE).

Referências

1. J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt and E. I. Solomon, *PNAS*, **2009**, *106*, 18908–18913.
2. V. L. Sushkevich and J. A. Van Bokhoven, *ACS Catal*, **2019**, *9*, 6293–6304.
3. T. Ikuno, S. Grundner, A. Jentys, G. Li, J. Pidko Fulton, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 8759–8769.
4. Y. Kim; T. Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 4116–4119.
5. X. Wang ; N.a Martin; J. Nilson; S. Carlson, *Catalysts*, **2018**, *8*, 1–10.
6. M. Tamura, K. I. Shimizu and A. Satsuma, *Appl Catal A Gen*, **2012**, *433–434*, 135–145.
7. K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh and Y. Román-Leshkov, *ACS Cent Sci*, **2016**, *2*, 424–429.
8. Y. Boukoberine and B. Hamada, *Arabian Journal of Chemistry*, **2016**, *9*, S522–S527.
9. Kieger, G. ' Erard Delahay, B. Coq and B. Neveu, *J. Catal.*, **1999**, *183*, 267–280.
10. Y. Wang, Z. Liu, C. Tan, H. Sun and Z. Li, *RSC Adv*, **2020**, *10*, 3293–3300.
11. G. Lutzweiler, Y. Zhang, F. Gens, A. Echalar, G. Ladam, J. Hochart, T. Janicot, N. Mofaddel and B. Louis, *Mater Adv*, **2022**, *3*, 8616–8628.
12. D. M. Dal Pozzo, J. A. Azevedo Dos Santos, E. S. Júnior, R. F. Santos, A. Feiden, S. N. Melegari De Souza and I. Burgardt, *RSC Adv*, **2019**, *9*, 4900–4907.
13. M. Álvarez, P. Marín and S. Ordóñez. *Mol. Catal.*, **2020**, *110886*, 2–7.
14. . P. Tkachenko, A. A. Greish, A. V. Kucherov, K. C. Weston, A. M. Tsybulevski and L. M. Kustov, *Appl Catal B*, **2015**, *179*, 521–529.
15. S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, *Nat Commun.*, **2015**, *6*, 7546.
16. M. Picinini, M. G. dos Santos, J. M. C. Bueno and E. A. Urquieta-Gonzalez, *Mol. Catal.*, **2025**, *579*, 115093.
17. R. J. Passini, M. Picinini, J. M. C. Bueno and E. A. Urquieta-Gonzalez, *Mol. Catal.*, **2022**, *530*, 112605.
18. C. H. F. Cunha, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2025.
19. V. L. Sushkevich, A. V. Smirnov and J. A. Van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 9926–9934.
20. T. C. P. Pereira, J. V. R. Vieira, C. H. F. da Cunha, et al., *Appl. Catal. B.*, **2024**, *342*, 123370.