Encontro Nacional do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP - 2026

Conversão direta e sustentável de metano em metanol sobre cátions [Cu^{2+}-oxo] em zeólitas: Investigação de sua estrutura por análises de UV-Vis *in situ* e cálculos DFT

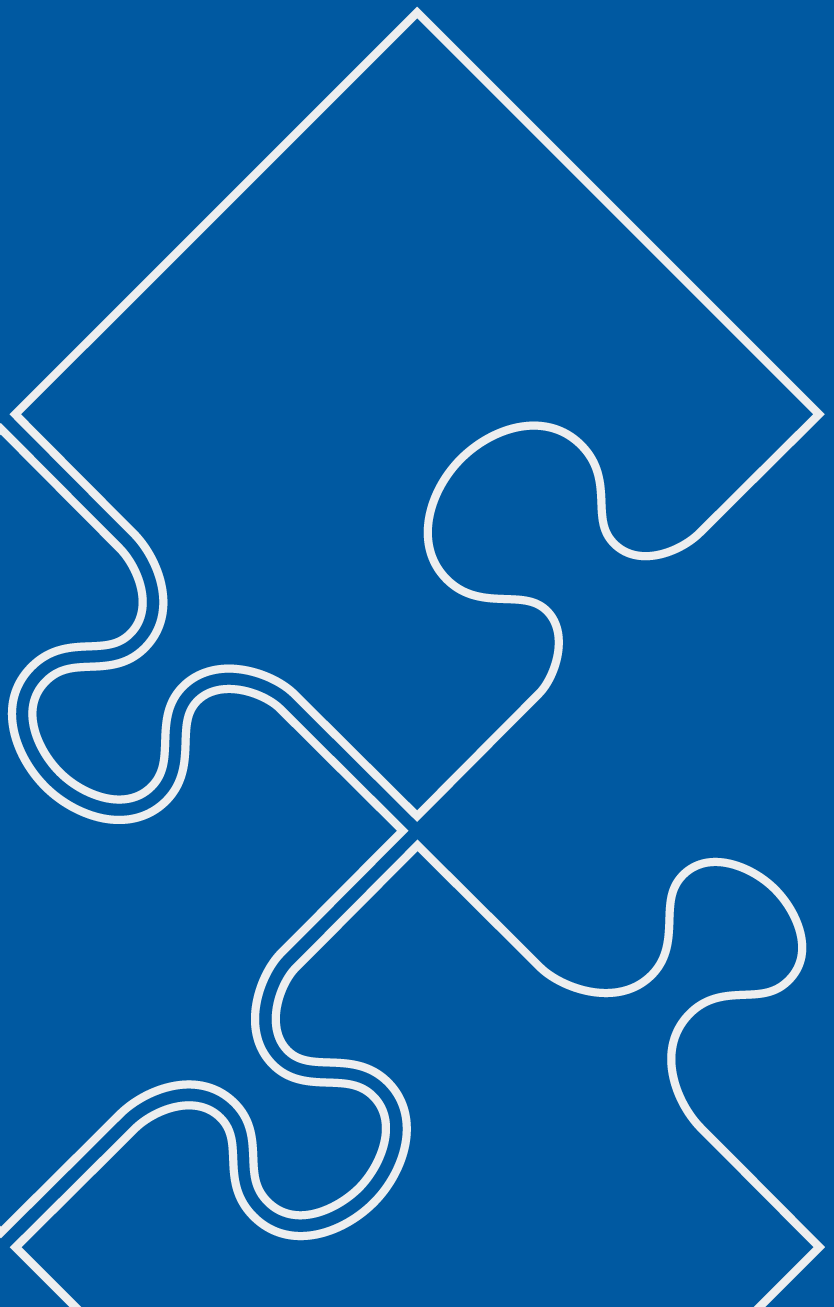
Eliane Soares da Silva, Carlos Henrique Furtado Cunha, José Maria Corrêa Bueno, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez

PRH 39/UFSCar

Tipo de bolsa: Doutorado

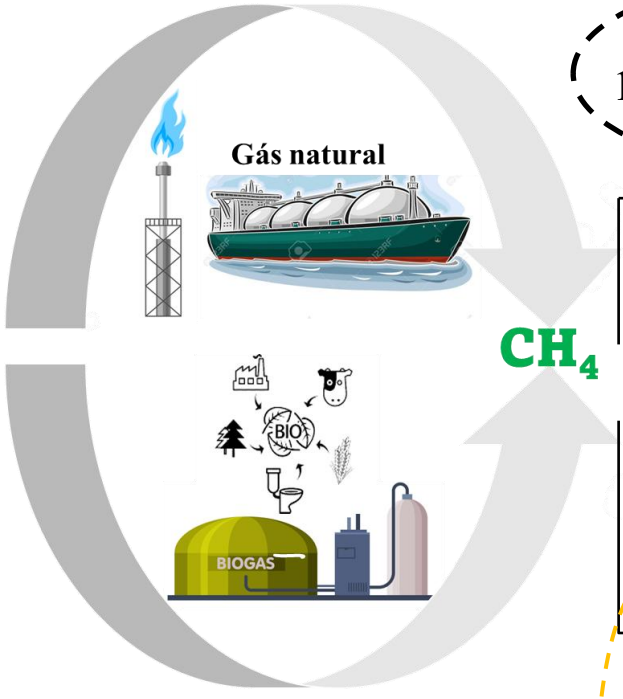
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar/DEQ)

Gestão:



Introdução

INTRODUÇÃO



- **Redução de emissões**
- **Valorização do CH_4**

CH_4

Rota indireta

Ni/Al_2O_3
15-30 bar, 700-1000 °C

Gás de síntese
$(CO + H_2)$

$Cu/ZnO/Al_2O_3$
50-100 bar, 240-300°C

CH_3OH

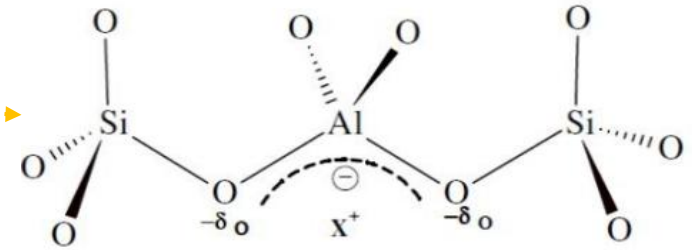
- Combustível
- Diesel
- Células combustíveis
- Trans-esterificação
- Solvente
- Anticongelante
- Tratamento de água
- ⋮

Rota direta

Cu-zeólitas
1 bar, 150-400°C

O_2, N_2O, H_2O_2, H_2O, ar

$$CH_{4(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow CH_3OH_{(g)} \quad \Delta H° = -126{,}2 \text{ kJ/mol}$$

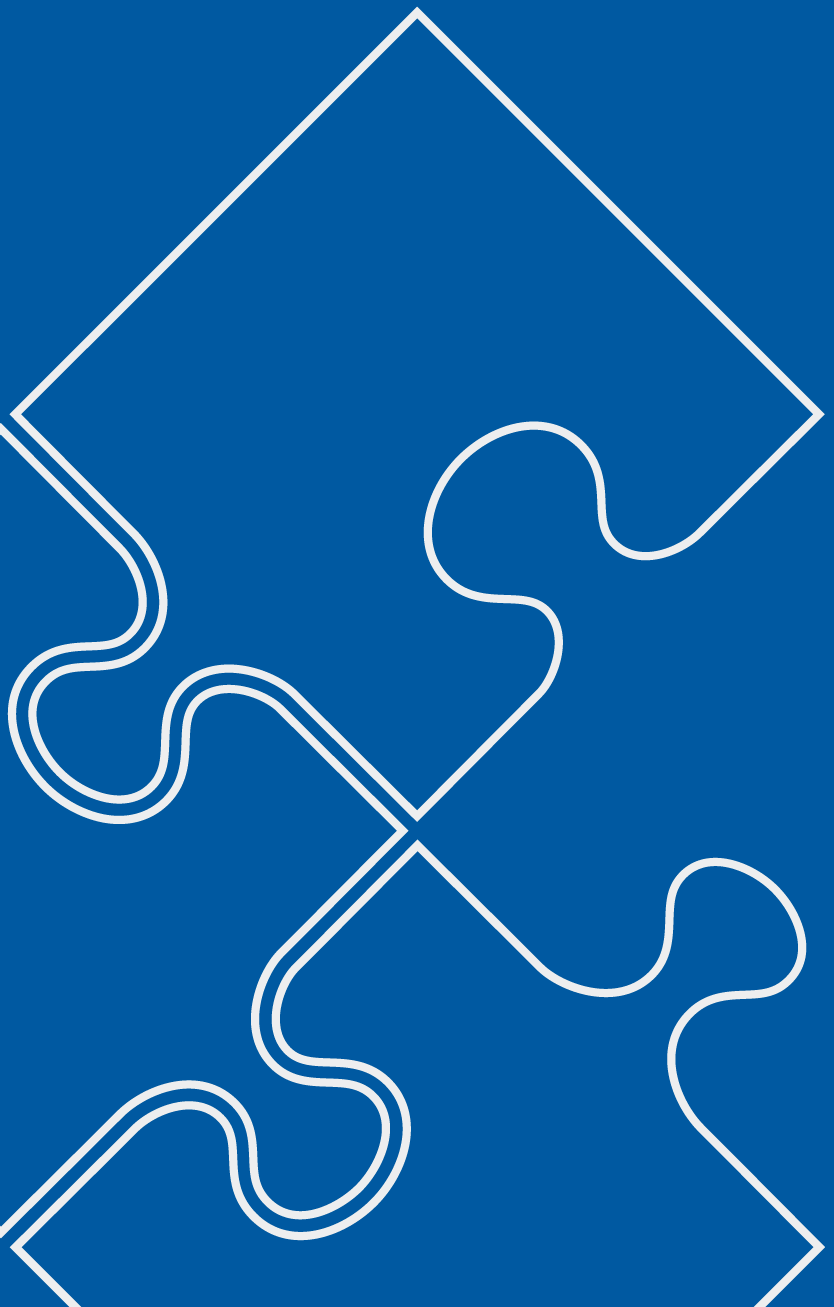


Cu-Zeólita

Ativação
ar, CO_2, O_2 ou He

[Cu^{2+}-oxo]-Z

Qual a natureza dos oxo-cátions de cobre formados?

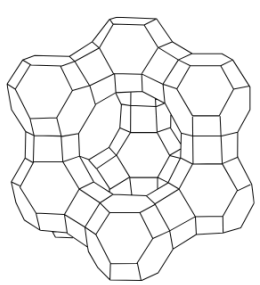


Materiais e Métodos

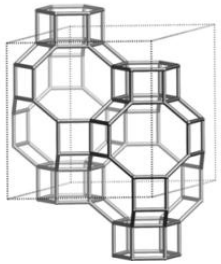
MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 1. Troca iônica das zeólitas com Cu^{2+}.

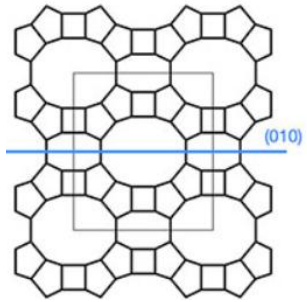
Cu-HMOR(6,5) Cu-HCHA(5) Cu-HY(5) Cu-HY(2,5) Cu-NaY(2,5)	$Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ 24h, 60 °C



FAU



CHA



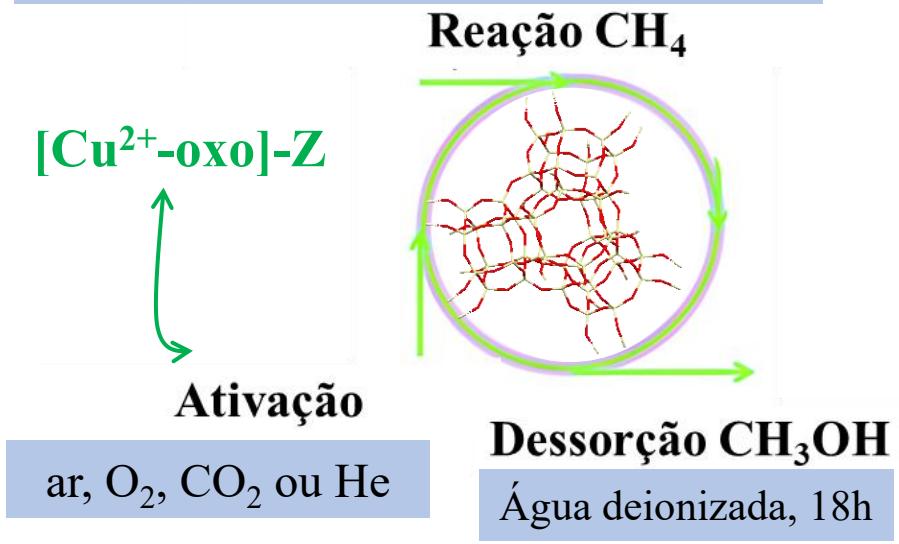
MOR

Caracterizações

DRX
FRX
Fisissorção de N_2
H_2 -TPR
FTIR *in situ* de piridina

REAÇÃO *STEPWISE* MTM

400 °C, 1h, 1bar, 100 mL min^{-1}



ar, O_2, CO_2 ou He

$[Cu^{2+}$-oxo]-Z

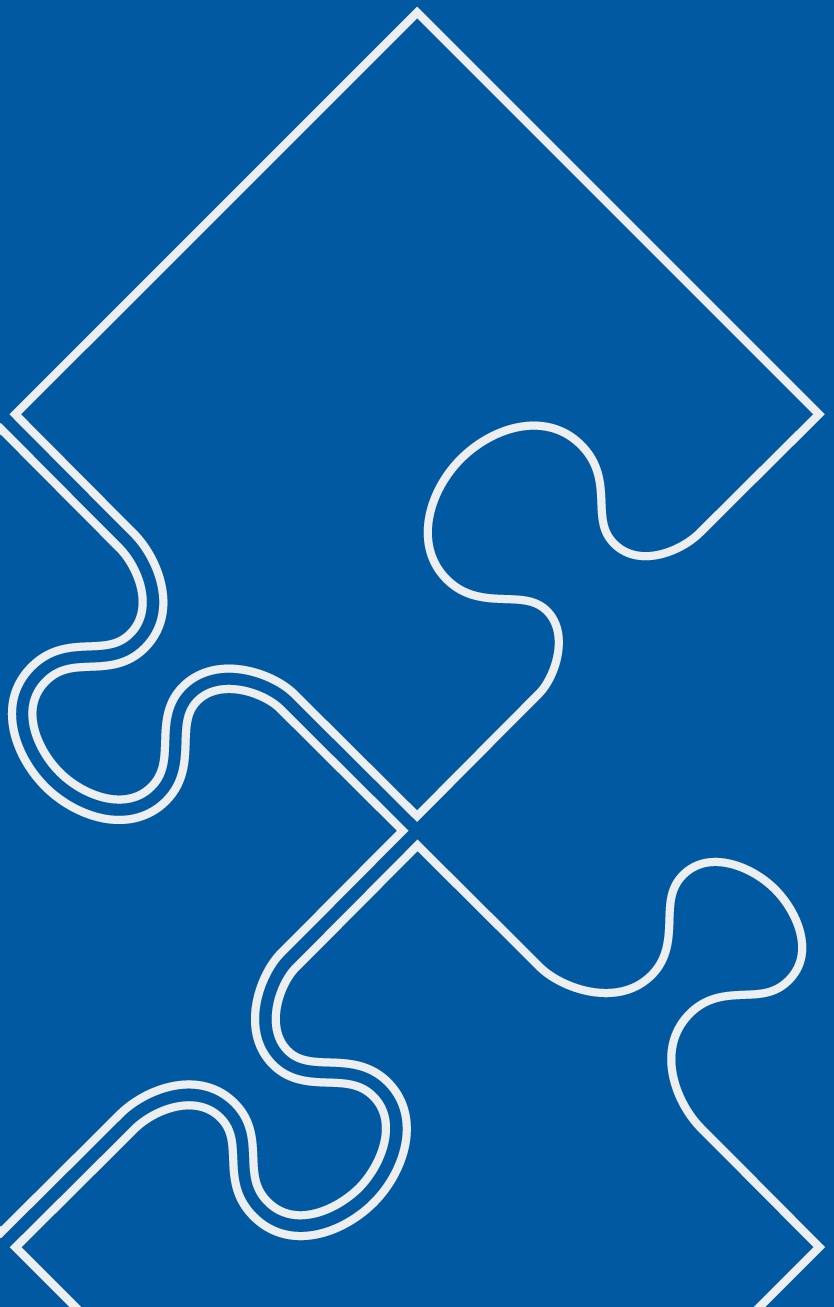
DRS UV-Vis *in situ*



Condições análogas às de reação

Referência: $BaSO_4$, T_{amb}

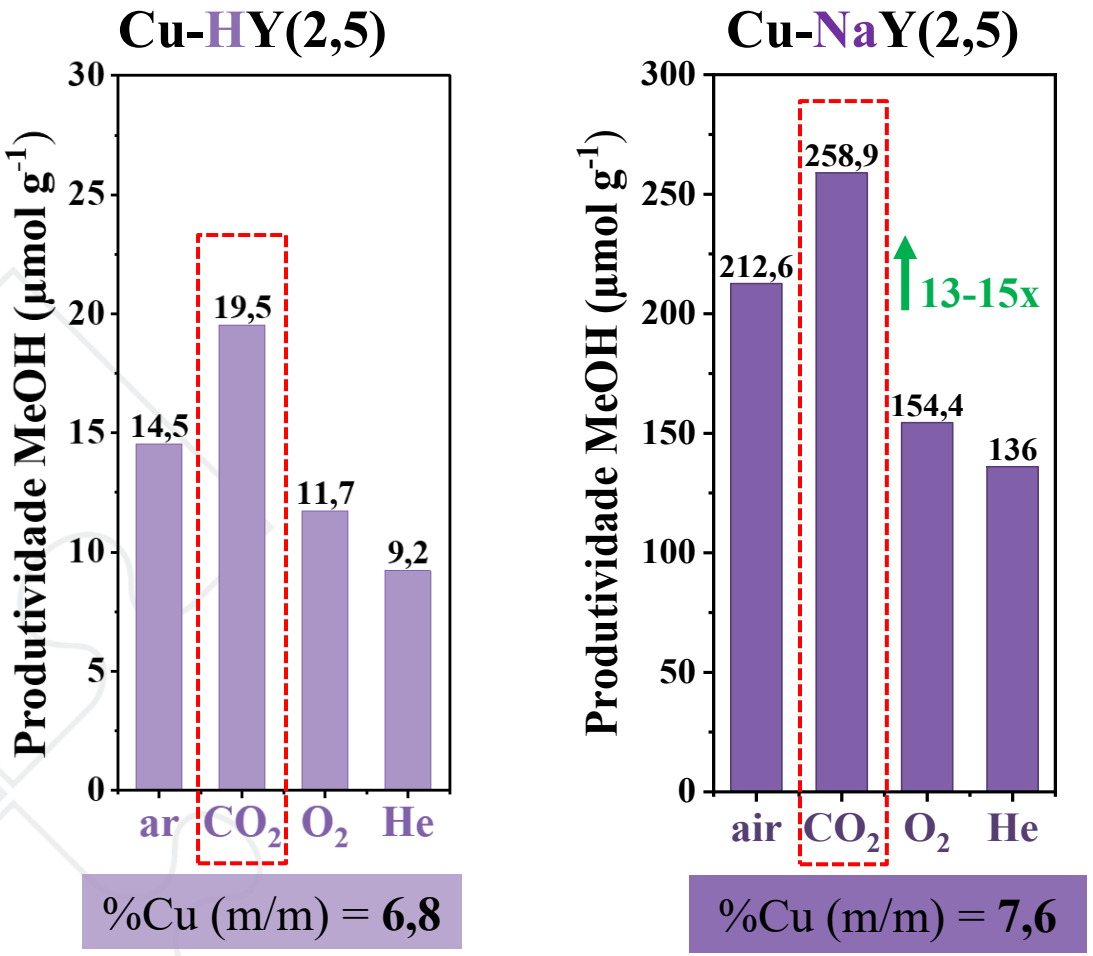
IZA. International Zeólite Association, 2025; W. Lutz, Adv. Mater. Sci. Eng. 2014, 2014, 724248.



Resultados e Discussão

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Reação de oxidação direta do metano em metanol sobre zeólitas Cu-Y(2,5)



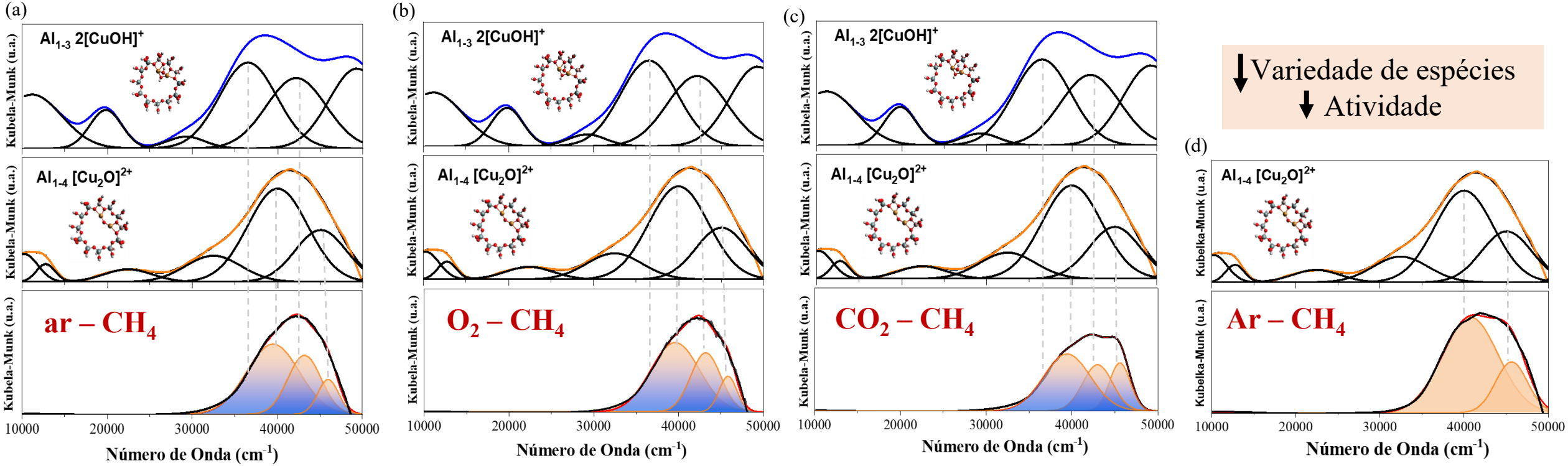
Ativação com CO_2 promoveu os maiores rendimentos de MeOH.

Espécies [Cu^{2+}-oxo]: diferentes naturezas e/ou diferentes densidades.

Ikuno et al., J.Phys.Chem.C., v. 123, p. 8759-8769 (2019);
Sushkevich et al., J. Phys. Chem. C., v. 123, p. 9926-9934, (2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cu-HY(2,5) - Espectros teórico e experimental de DRS UV-Vis

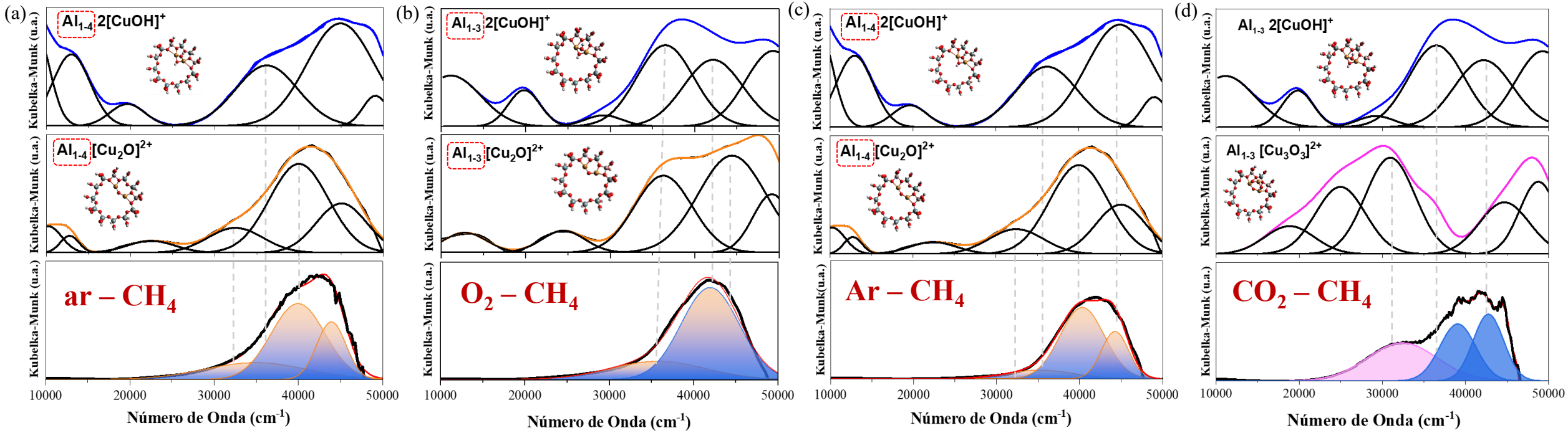


Variedade de espécies
Atividade

- Predominância das espécies $[CuOH]^+$ e $[Cu_2O]^{2+}$
- Mesma natureza e coordenação Al-Al

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cu-NaY(2,5) - Espectros teórico e experimental de DRS UV-Vis



- Predominância das espécies **CuOH** e **Cu_2O**
- Mesma natureza, ≠ **coordenação Al-Al**

CO_2 → Al_{1-3} $[Cu_3O_3]$ → 259 µmol g^{-1} MeOH

Fischer et al., Angewandte Chemic – International Edition, v. 62 (2023);
Kim et al., Chem. Commun., v. 53, p.4116-4119 (2017);
Pereira et al., Appl. Catal. B: Environ., v. 342 (2024).

CONCLUSÕES

✓ As Cu-zeólitas são sensíveis à atmosfera de ativação.

Comparação teórico-experimental dos espectros de UV-Vis:

✓ Predominância das espécies **CuOH** e **Cu_2O**

Espécies da mesma natureza

Cu-HY(2,5) → **Diferentes densidades de espécies**

Cu-NaY(2,5) → **Diferentes geometrias entre pares de Al**

CO_2 como oxidante: ⟶ **$Al_{1\text{-}3}$ [Cu_3O_3]** ⟶ **259 µmol g^{-1} de MeOH**

prh anp 39/UFSCAR

Eliane Soares da Silva

elianesoares@estudante.ufscar.br

https://www.linkedin.com/in/eliane-soares-da-silva-490367193/?isSelfProfile=true

AGRADECIMENTOS

Gestão:

Processo 2025/03311-4

PRH-39 DEQ/UFSCAR



https://sites.google.com/ufscar.br/prhdeq

Rodovia Washington Luís, km 235 SP-310
São Carlos - São Paulo

elianesoares@estudante.ufscar.br

Instagram
@prh39_ufscar

Encontro Nacional do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP - 2026

Conversão direta e sustentável de metano em metanol sobre cátions [Cu^{2+}-oxo] em zeólitas: Investigação de sua estrutura por análises de UV-Vis *in situ* e cálculos DFT

Eliane Soares da Silva; Carlos Henrique Furtado Cunha, José Maria Corrêa Bueno, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez

PRH 39/UFSCar

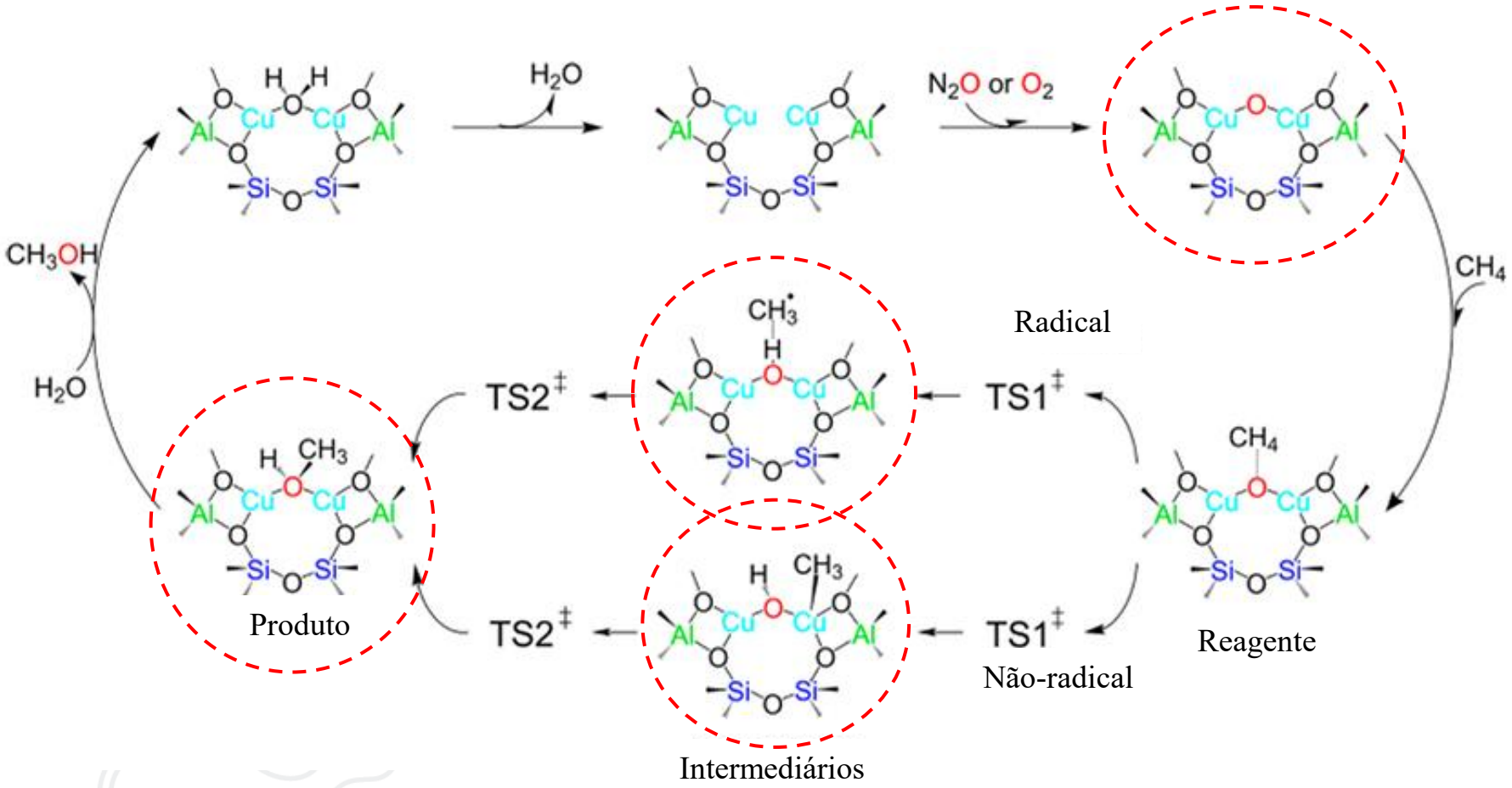
Tipo de bolsa: Doutorado

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar/DEQ)

Gestão:

INTRODUÇÃO

❑ **Possíveis vias de reação para hidroxilação de CH_4 sobre o sítio ativo Cu_2O em zeólitas.**



NATUREZA

- Razão Si/Al
- Estrutura da zeólita
- Localização do Cu^{2+} - trocado e concentração
- Condições de ativação
  Agente ativante
  Temperatura

Oxo-cátions

Mahyuddin, M. H.; Shiota, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2382–2390.

Oxidação das espécies de Cu^{2+}

Reações elementares para a formação de oxo-cátions $[Cu_xO_y]$ em Cu-MOR.

$$(Z^-)_2[Cu^{II}(H_2O)_n]^{2+} \rightleftharpoons Z^-[Cu^{II}(H_2O)_{n-1}OH]^+ + Z^-H^+$$

$$Z^-[Cu(H_2O)_{n-1}OH]^+ \rightleftharpoons Z^-[Cu^{II}OH]^+_{AlF} + (n-1)\,H_2O$$

$$2Z^-[Cu\text{-}OH]^+_{AlF} \longrightarrow (Z^-)_2[Cu^{II}\text{-}O\text{-}Cu^{II}]^{2+}_{2AlF} + H_2O$$

$$(Z^-)_2[Cu^{II}\text{-}O\text{-}Cu^{II}]^{2+}_{2AlF} \rightleftharpoons 2(Z^-Cu^+_{AlF}) + 1/2\,O_2$$

$$Z^-[Cu^{II}OH]_{AlF} \rightleftharpoons Z^-Cu^+_{AlF} + \bullet OH$$

$$2(Z^-Cu^+_{AlF}) + Z^-Cu^+_{mig} + O_2 + \bullet OH \longrightarrow (Z^-)_2[Cu^{II}_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}_{2AlF} + Z^-H^+$$

$$(Z^-)_2[Cu^{II}\text{-}O\text{-}Cu^{II}]^{2+}_{2AlF} + Z^-Cu^+_{mig} + 1/2\,O_2 + \bullet OH \longrightarrow (Z^-)_2[Cu^{II}_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}_{2AlF} + Z^-H^+$$

*AlF: Alumínio na estrutura

Ikuno et al., Journal of Physical Chemistry, v. 123, p. 8759-8769, (2019).

INTRODUÇÃO

Formação das espécies ativas de Cu^{2+}

Troca iônica → **Cu^{2+}-Z**

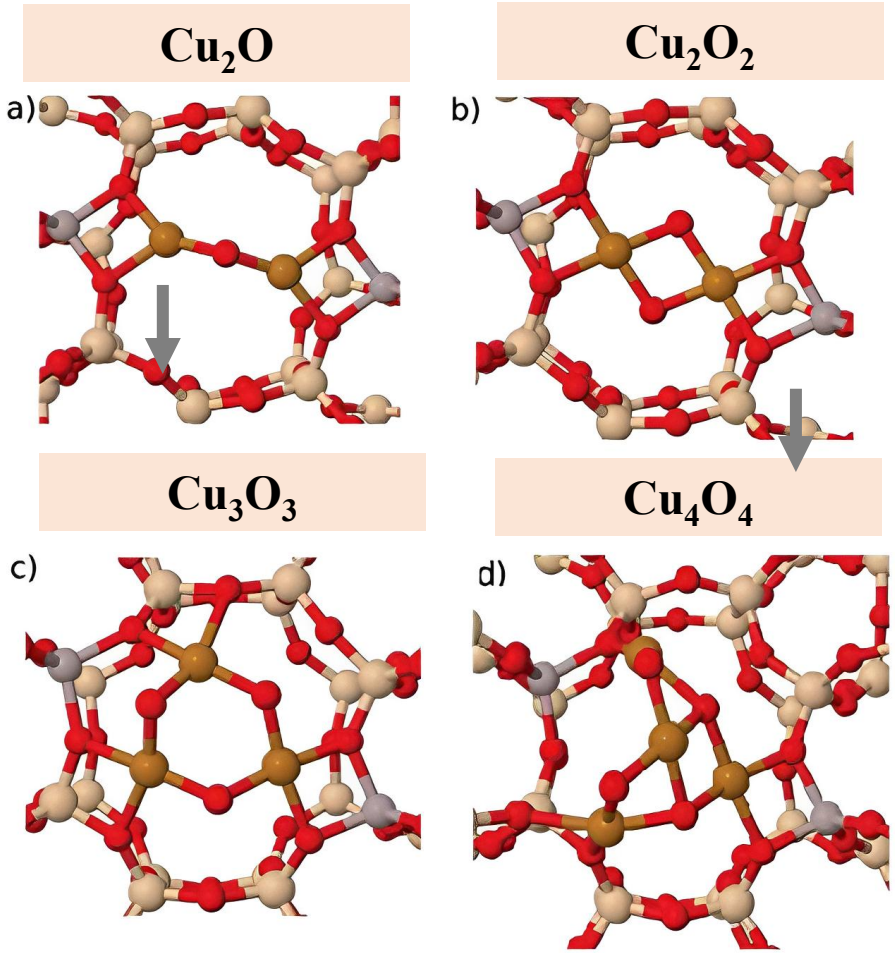
Ativação → **[Oxo-Cu^{2+}-Z]**

Oxo-cátions

NATUREZA

- Razão Si/Al
- Estrutura da zeólita
- Localização do **Cu^{2+}** - trocado e concentração
- Condições de ativação
  - Agente ativante
  - Temperatura

Figura 1. Estruturas otimizadas localmente de espécies ativas no canal de anéis de 8 membros da Cu-MOR.



Ikuno et al., Journal of Physical Chemistry, v. 123, p. 8759-8769, (2019).

MATERIAIS E MÉTODOS

NESTE TRABALHO

Zeólitas NaY e HY: Si/Al: 2,5

Geração de **[Oxo-Cu^{2+}-Z]**

Por ativação: ar, O_2, CO_2 ou (He/Ar)

Avaliação dos materiais zeolíticos: Oxidação Direta MTM

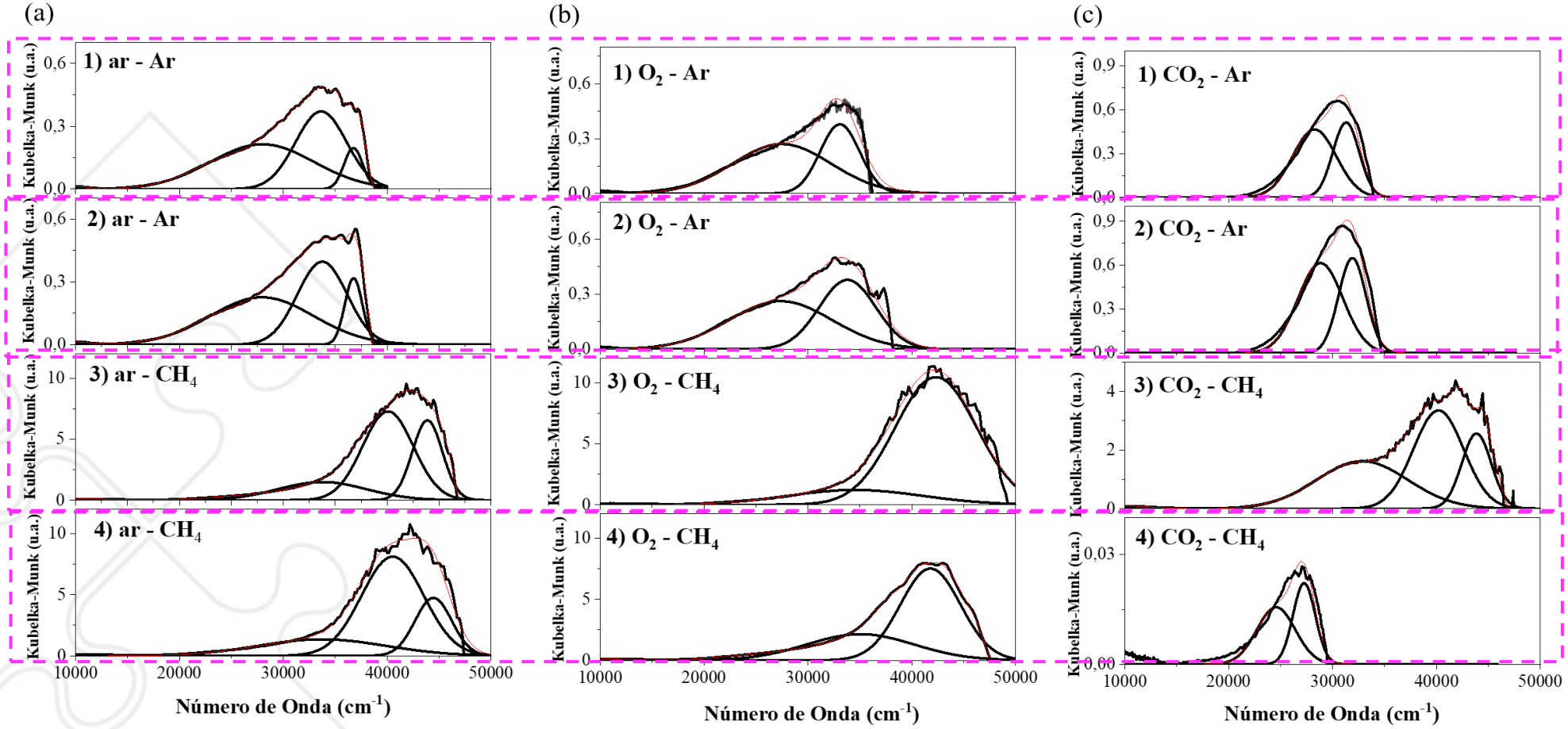
DRS-UV-Vis *in situ* + DFT: estudar a geração das espécies **Oxo-Cu^{2+}**

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estabilidade dos oxo-cations-Cu^{2+} em Cu-NaY(2,5)

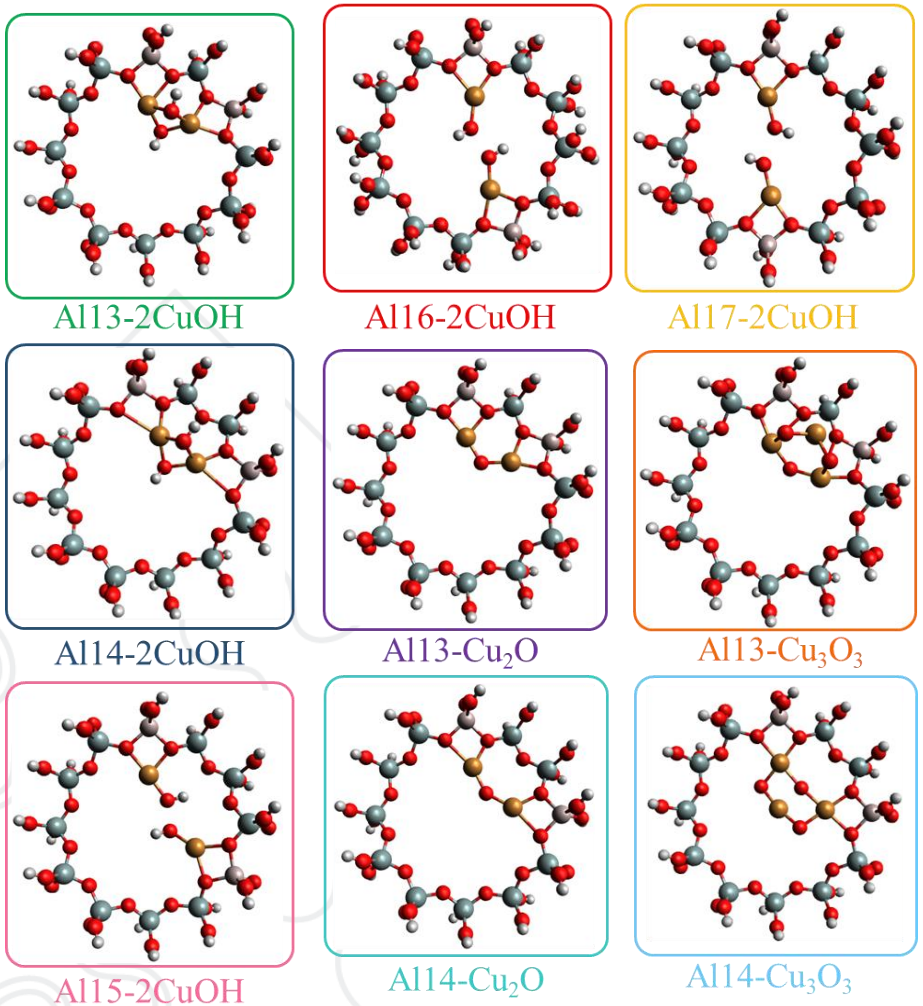
$$\text{Oxidante a}^{I} \xrightarrow[1]{} \text{Ar} \xrightarrow[2]{} \text{Oxidante a}^{II} \xrightarrow[3]{} CH_4 \xrightarrow[4]{} \text{Oxidante a}^{III}$$

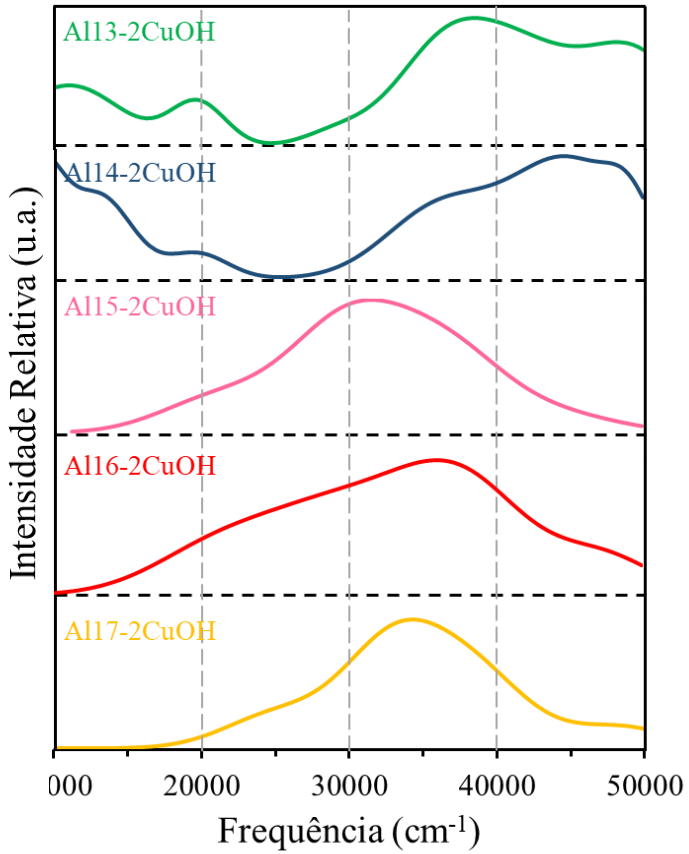
Figura 24- Espectros de DRS UV-Vis *in situ* da zeólita Cu-NaY(2,5) ativada com ar (a), O_2 (b) ou CO_2 (c).

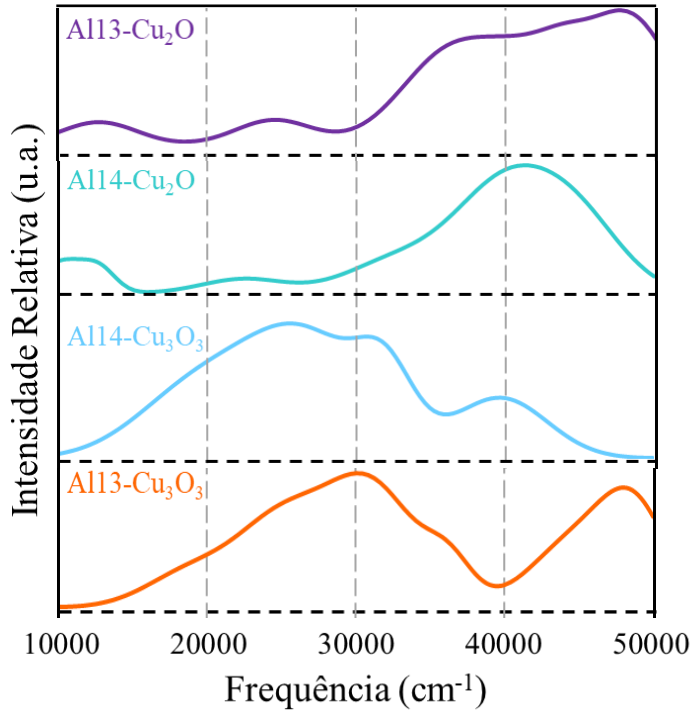


ESPECTROS TEÓRICOS DE DFT

Figura 3. Estruturas otimizadas das espécies ativas no anel de doze membros da zeólita Y (a) Espectros teóricos médios de UV-Vis das respectivas espécies apresentadas (b).







REFERÊNCIAS

- ANP- Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Coordenação de Aprendizagem Organizacional-Biblioteca., 2023.

- IZA. **International Zeólite Association**. Disponível em: https://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Mordenite/mordenite.htm. Acesso em: 05 fev. 2024.

- MAHYUDDIN, M. H. et al. Conditions to meet for the $[CuOH]^+$ site to be favorable and reactive toward the conversion of methane to methanol over Cu-MOR zeolite. **Catalysis Science and Technology**, v. 13, n. 19, p. 5767–5775, 29 ago. 2023.

- NARSIMHAN, K. et al. Catalytic oxidation of methane into methanol over copper-exchanged zeolites with oxygen at low temperature. **ACS Central Science**, v. 2, n. 6, p. 424–429, 22 jun. 2016.

- NEWTON, M. A. et al. Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: A critical examination. **Chemical Society Reviews** Royal Society of Chemistry, 7 mar. 2020.

- PEREIRA, T. C. P. et al. Conversion of methane to methanol over Cu-MAZ (zeolite omega): An oxygen-free process using H2O and CO2 as oxidants. **Applied Catalysis B:Environmental.** v. 342, 123370, 6 out. 2023.

- SMEETS, P. J.; GROOTHAERT, M. H.; SCHOONHEYDT, R. A. **Cu based zeolites: A UV-vis study of the active site in the selective methane oxidation at low temperatures**. Catalysis Today. **Anais**.30 dez. 2005.

- SUSHKEVICH, V. L.; SMIRNOV, A. V.; VAN BOKHOVEN, J. A. Autoreduction of Copper in Zeolites: Role of Topology, Si/Al Ratio, and Copper Loading. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 15, p. 9926–9934, 18 abr. 2019.

- WOERTINK, Julia S. *et al*. A $[Cu_2O]^{2+}$ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, v. 106, n. 45, p. 18908-18913, 10 nov. 2009.