

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OXIDAÇÃO PARCIAL DE CH₄ PARA PRODUÇÃO DE
OLEFINAS UTILIZANDO CATALISADORES DE
La/DOLOMITA E Li/Nb₂O₅**

Dissertação de Mestrado

Bruno Melo da Luz

Porto Alegre

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OXIDAÇÃO PARCIAL DE CH₄ PARA PRODUÇÃO DE
OLEFINAS UTILIZANDO CATALISADORES DE
La/DOLOMITA E Li/Nb₂O₅**

Bruno Melo da Luz

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez

Porto Alegre

2024

ATA N° 407

Ata da Reunião da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de

BRUNO MELO DA LUZ **Graduado em Engenharia Química**

Data: 17/04/2024

TÍTULO: “OXIDAÇÃO PARCIAL DE CH₄ PARA PRODUÇÃO DE OLEFINAS UTILIZANDO CATALISADORES DE La/DOLOMITA E Li/Nb₂O₅”

Orientador: Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez – DEQUI/UFRGS

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Rosa Costa Muniz - UNIPAMPA

Profa. Dra. Camila Ottonelli Calgareo - IFSul

Prof. Dr. Fabiano Bernardi - IF/UFRGS

Julgamento:

	Assinatura Documento assinado digitalmente	Parecer (*)
	ANA ROSA COSTA MUNIZ Data: 18/04/2024 10:35:42-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br	__Aprovado__
	CAMILA OTTONELLI CALGARO Data: 17/04/2024 16:54:52-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br	__Aprovado__
	FABIANO BERNARDI Data: 17/04/2024 21:56:58-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br	__Aprovado__

Parecer Final: Aprovado

Alterações sugeridas: de acordo com as sugestões da banca.

Data da entrega da versão final: 17/06/24

OBSERVAÇÃO: (*) *Aprovado ou Reprovado - ART 39 do Regimento do PPGEQ.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente de agradecer aos meus pais, Clarisse e Gladimir, por todo o suporte, incentivo e companheirismo em minhas decisões desde o início de minha jornada, todas as minhas conquistas são suas também.

Agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul por fornecer um ensino de qualidade e gratuito. Juntamente com o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e todos os professores, funcionários e técnicos, que possibilitaram a realização de grande parte do presente trabalho.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Yan, Isabelle, Cíntia, Cristine e Naílma, que me auxiliaram e forneceram um incrível ambiente de trabalho durante todos os problemas e momentos adversos do cotidiano no laboratório. Assim como agradeço ao professor e orientador Oscar W. Perez-Lopez por todos os ensinamentos e instrução durante o programa.

Agradeço aos meus amigos que promoveram diversos momentos de descontração e companheirismo.

Agradeço aos membros da banca que disponibilizaram seu tempo e dedicação para avaliar e fornecer valiosas contribuições para o trabalho.

Agradeço a Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro durante o programa pela minha dedicação integral.

Por fim, agradeço a todos os demais que de alguma forma agregaram valor para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

RESUMO

A reação de acoplamento oxidativo de metano (AOM) surge como uma alternativa promissora para a produção de etileno. A dolomita, uma rocha sedimentar disponível e de baixo custo, e o nióbio, um material de importante valor para o mercado brasileiro, apresentam características potenciais para realizar o AOM. Neste trabalho, visando melhorar as propriedades catalíticas, o La (0, 2,5, 5, 7,5 e 10% em peso) foi impregnado em dolomita, e o Li (1, 2, 3, 4, 5 e 10% em peso) foi impregnado em óxido de nióbio comercial. Testes de atividade com biogás sintético foram conduzidos em um reator de leito fixo com análise cromatográfica em linha dentro da faixa de temperatura de 600 a 850°C com presença de O₂ para os catalisadores com La e entre 600-800°C com somente CH₄ e O₂ para os catalisadores com Li. A caracterização das amostras envolveu medidas de área superficial, DRX, TPD-CO₂, TPD-O₂, TGA/DTA e FTIR. Para as amostras com La, o padrão de difração de raios-X da dolomita permaneceu inalterado após a impregnação de lantânio. Os resultados de TPD indicaram uma influência significativa de La na capacidade de adsorção de CO₂ e O₂. Entre as amostras impregnadas com La, a amostra com o menor teor de La (2,5% em peso) foi a que apresentou os melhores resultados a 750°C, com uma conversão de CH₄ de 33% e uma razão C₂/CO₂ de 32,3 em comparação com a dolomita pura, que apresentou uma conversão de CH₄ de 75% e uma razão C₂/CO₂ de 3,7, demonstrando que La inibe a produção de CO₂. Para as amostras com Li, o difratograma revelou a presença de duas fases distintas, LiNbO₃ e LiNb₃O₈, em diferentes proporções, de acordo com a quantidade de Li. O ensaio de TPD-O₂ revelou uma dessorção contínua de O₂ a partir de 300°C, sendo maior nas amostras Li5 e Li10, que apresentaram maior concentração da fase LiNbO₃. O ensaio de TGA/DTA revelou que a formação das diferentes fases ocorre entre 450-600°C, sendo estas corroboradas pelo ensaio de FTIR. As amostras com menor teor de Li produziram seletividade para C₂ próxima de 85% e conversão de CH₄ em 24%, enquanto as com maiores teores mantiveram na faixa de 75% de seletividade e 30% de conversão, demonstrando que a fase LiNb₃O₈ é mais seletiva e a LiNbO₃ é mais ativa. Esses resultados indicam a atividade e seletividade destes materiais economicamente acessíveis e de importância nacional, sendo candidatos promissores para investigações futuras do AOM.

Palavras-chave: Dolomita; Nióbio; Biogás; AOM; captura e conversão de CO₂.

ABSTRACT

The oxidative coupling of methane reaction (OCM) emerges as a promising alternative for ethylene production. Dolomite, a readily available and economical sedimentary rock, and niobium, a material of high value for the Brazilian market, exhibit the necessary characteristics to carry out OCM. In this work, aiming to improve catalytic properties, loads of La (0, 2.5, 5, 7.5 and 10% by weight) were impregnated onto dolomite, and Li (1, 2, 3, 4, 5, and 10% by weight) were impregnated over commercial niobium oxide. Activity tests were conducted in a fixed-bed reactor with online GC analysis, within the temperature range of 600 to 850°C with the presence of CO₂ for the La catalysts and at 600-800°C without CO₂ for the Li catalysts. Characterization of the samples involved BET surface area, XRD, CO₂-TPD, O₂-TPD, TGA/DTA and FTIR. For samples with La, the XRD pattern of dolomite remained unchanged after lanthanum impregnation, showing characteristic reflections of the La₂O₃ phase. TPD results indicated a significant influence of La on CO₂ and O₂ adsorption capacity. Among the samples impregnated with La, the sample with the lowest La content (2.5% by weight) showed the best results at 750°C, with a CH₄ conversion of 33% and a C₂/CO₂ ratio of 32.3 compared to pure dolomite, which exhibited a CH₄ conversion of 75% and a C₂/CO₂ ratio of 3.7, demonstrating that La inhibits CO₂ production in OCM. All samples maintained their activity for 10 hours at 850°C. For samples containing Li, XRD analysis revealed the presence of two distinct phases, LiNbO₃ and LiNb₃O₈, in different proportions according to the amount of Li. TPD-O₂ analysis reveal a continuous desorption from 300°C, being higher in the Li5 and Li10 samples, which have a higher concentration of the LiNbO₃ phase. TGA/DTA analysis revealed that the formation of different phases occurs between 450-600°C, which was corroborated by FTIR analysis. Samples with lower Li content produced selectivity close to 85% and CH₄ conversion of 24%, while those with higher contents remained in the range of 75% selectivity and 30% conversion, demonstrating that the LiNb₃O₈ phase is more selective and LiNbO₃ is more active. Possibly, the phases act synergistically to improve sample performance. These results indicate the feasibility of employing these economically accessible and nationally important materials as promising candidates for further investigations into OCM.

Keywords: Dolomite; Niobium; Biogas; OCM; CO₂ conversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas de integração e ativação do oxigênio na superfície do catalisador.....	18
Figura 2 – Produção do biogás.....	21
Figura 3 – Esquemática do módulo de testes de atividade.....	26
Figura 4 – Isotermas de adsorção de N ₂ para as amostras de La/Dol.....	30
Figura 5 – Curvas de TPD-CO ₂ para todos os catalisadores de La/Dol, 0,1g de amostra e faixa de temperatura entre 100-850°C.....	32
Figura 6 – Curvas de TPD-O ₂ para catalisadores La/Dol na faixa de 30-850°C utilizando 0.1g de amostra.....	34
Figura 7 – Padrões de DRX para todas as amostras de La/Dol.....	36
Figura 8 – Conversão de a) CH ₄ , b) O ₂ e c) CO ₂ em diferentes temperaturas.....	37
Figura 9 – Seletividade para C ₂ a) e razão Etileno/Etano b) em função da temperatura para todas as amostras.....	40
Figura 10 – Rendimento para a) C ₂ e b) CO ₂	42
Figura 11 – Comparação da seletividade dos produtos entre a) La ₂ e b) La ₀	43
Figura 12 – Conversão e seletividade para La ₀ a), La ₁ b), La ₂ c), La ₃ d) e La ₄ e) durante o teste de estabilidade à 850°C por 10h e utilizando 0,2g de catalisador.....	44
Figura 13 – Padrões de DRX para todas as amostras de La/Dol após teste de estabilidade.....	45
Figura 14 – Resultados da DTA/TGA apresentando a variação de massa a), diferencial de massa b) e diferencial de temperatura c) para todas as amostras de Li/Nb ₂ O ₅	47
Figura 15 – Fases cristalinas observadas na difração de raios-x para todas as amostras de Li/ Nb ₂ O ₅	49
Figura 16 – Resultados da TPD-O ₂ para todas as amostras de Li/ Nb ₂ O ₅ na faixa de 30-850°C e 0,1g de catalisador.....	50
Figura 17 – Espectro de transmitância FTIR para todas as amostras de Li/Nb ₂ O ₅	52

Figura 18 – Conversão de CH ₄ a) e O ₂ b) obtidos no teste de atividade em degrau na faixa de 600-800°C e 0,2g de catalisador para as amostras de Li/ Nb ₂ O ₅	53
Figura 19 – Seletividade para C ₂ a) e CO ₂ b).....	55
Figura 20 – Razão C ₂ /CO ₂ a) e rendimento de C ₂ b) e CO ₂ c) para todas as amostras na faixa de temperatura de 600-800°C e 0,2g de catalisador.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações que ocorrem no processo de AOM por Stansch, Mleczko e Baerns.....	15
Tabela 2 – Modelo das etapas reacionais do AOM por Kechagiopoulos, Thybaut e Marin.....	16
Tabela 3 – Comparação de atividade de diferentes catalisadores para AOM.....	24
Tabela 4 – Nomenclatura, área superficial e volume de poros.....	30
Tabela 5 – Temperaturas de dessorção e áreas correspondentes, juntamente com o total de CO ₂ adsorvido para todas as amostras de La/Dol.....	33
Tabela 6 – Quantidades e temperatura de dessorção de O ₂ para todas as amostras de La/Dol.....	35
Tabela 7 – Comparação do diâmetro médio de cristalito do CaO antes e após estabilidade.....	46
Tabela 8 – Valores de dessorção de O ₂ para todas as amostras de Li/Nb na faixa de 200-850°C.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOM – Acoplamento Oxidativo do Metano

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

C₂ – Etileno e Etano

DRX – Difração de Raios-X

DTA – Análise de Diferencial de Temperatura

FTIR – Espectroscopia de Absorção de Infravermelho

PROCAT – Laboratório de Processos Catalíticos

S – Seletividade

SAMP – Equipamento Multipropósito

TGA – Análise Termogravimétrica

TPD – Dessorção à Temperatura Programada

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

X – Conversão

Yd – Rendimento

Sumário

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS.....	12
2.1. Objetivo Geral	12
2.2. Objetivos Específicos	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1. Acoplamento Oxidativo do Metano (AOM)	13
3.1.1. AOM com Oxigênio	14
3.1.2. AOM com CO ₂	19
3.2. Matérias-Primas.....	20
3.2.1. Biogás	20
3.2.2. Dolomita e Nióbio	21
3.2.3. Catalisadores para AOM.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Catalisadores.....	25
4.2. Testes de Atividade	26
4.3. Caracterização dos Catalisadores	27
4.3.1. Adsorção-dessorção de N ₂	27
4.3.2. Difração de Raios-x – DRX.....	28
4.3.3. Dessorção à Temperatura Programada de CO ₂ – TPD-CO ₂	28
4.3.4. Dessorção à Temperatura Programada de O ₂ – TPD-O ₂	28
4.3.5. Análise Termogravimétrica – TGA/DTA.....	29
4.3.6. Espectroscopia de Infravermelho – FTIR.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Lantânio suportado em Dolomita	29
5.1.1. Caracterização dos Catalisadores.....	30

5.1.2.	Ensaio de Atividade	37
5.1.2.1.	Ensaio de atividade com temperatura variável	37
5.1.2.2.	Teste de Estabilidade em temperatura constante.....	43
5.2.	Lítio suportado em Nb ₂ O ₅	47
5.2.1.	Caracterização dos Catalisadores.....	47
5.2.2.	Ensaio de Atividade	53
6.	Conclusão e Considerações Finais	58
7.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	59
8.	REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis, tais como o petróleo, carvão e gás natural, possuem grande impacto econômico e ambiental na sociedade atual. Dentro das matrizes energéticas, estes combustíveis ocupam grande parcela da produção de energia global, sendo que, apenas no ano de 2022, foram consumidos mais de 137000 TWh (terawatt-hora) de energia produzida por meio de combustíveis fósseis (Ritchie; Rosado, 2023), representando uma parcela de 70% de todo o mercado energético global (Ritchie; Roser; Rosado, 2022). Esta grande parcela de influência não apenas limita a produção de energia a estas fontes como também se atrela a sua disponibilidade, uma vez que são combustíveis de caráter não renovável, possuindo estoques limitados. Diversos países estão se mobilizando e criando políticas para encontrar alternativas e diversificar suas matrizes energéticas dos combustíveis fósseis, investindo tanto em pesquisas de novos processos como também na ampliação de processos já estabelecidos, como a produção eólica e solar. O Brasil se apresenta como um dos maiores diversificadores em energia renovável, apresentado cerca de 50% da sua matriz energética sendo proveniente de fontes renováveis (EPE, 2022). Apesar da importância dos combustíveis fósseis para a produção energética, sua utilidade não se resume apenas a este mercado.

A indústria química possui grande demanda por produtos provenientes destes recursos, como para a produção de insumos químicos para outros processos. Um dos produtos mais utilizados é o etileno (C_2H_4), uma olefina leve amplamente utilizada pela indústria química. Apesar de possuir elevado valor agregado, sua produção está fortemente atrelada aos combustíveis fósseis, principalmente o petróleo, sendo este uma das únicas fontes viáveis de obtenção deste produto atualmente. Deste modo, novas maneiras de produzir o etileno de forma economicamente viável, sustentável e renovável é extremamente importante. Um dos processos que podem suprir esta demanda é o acoplamento oxidativo do metano (AOM). Neste processo, duas moléculas de metano (CH_4) podem ser acopladas mediante um agente oxidante para produzir etano (C_2H_6) e etileno (C_2H_4) na presença de um catalisador (Santos Lima; Perez-Lopez, 2021), o processo em detalhes será explorado adiante. Apesar de promissor, este processo apresenta grandes desafios para sua viabilidade comercial, dentre alguns se encontram o baixo rendimento de etileno, a conversão de CH_4 limitada termodinamicamente e as reações de oxidação secundárias, que podem gerar monóxido

de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), todos provocadores do efeito estufa, incentivando a captura e utilização de CH₄ e CO₂. Desta maneira, a eficiência do AOM depende de diversos fatores, sendo um dos principais as características do catalisador utilizado.

Metais alcalinos de terras raras possuem características para realizar o AOM, catalisadores de óxidos de cálcio e magnésio possuem grande atividade devido sua alcalinidade e potencial de integrar oxigênio na rede superficial, como reportado em alguns estudos (Ishikawa; Tateyama, 2020; Philipp *et al.*, 1992). Além dos catalisadores puros, promotores são adicionados para aprimorar suas propriedades. Lantanídeos, como lantânio e cério, e lítio são largamente utilizados como promotores devido seus teores alcalinos que possuem capacidade de integrar as moléculas ácidas de CO₂, promovendo a formação dos produtos desejados, no caso etileno e etano, e dificultando a formação de compostos de óxido de carbono (CO_x) (Litawa; Michorczyk; Ogonowski, 2013; Özdemir; Çiftçioglu; Faruk Öksüzömer, 2023; Xu *et al.*, 1995). De forma geral, grande parte da comunidade científica utiliza materiais puros para sintetizar os catalisadores, entretanto uma alternativa economicamente mais viável seria a obtenção dos elementos ativos, Ca e Mg, por meio de matérias primas naturais, tais como rochas sedimentares de calcário como a dolomita, por exemplo. A dolomita apresenta uma estrutura característica formada por carbonatos de Ca e Mg, na forma de CaMg(CO₃)₂, esta estrutura além de fornecer a fase ativa necessária, também possui um caráter estrutural específico pouco explorado. Outro material que possui propriedades favoráveis é o Nióbio, possuindo grande mobilidade para óxidos, sendo amplamente produzido no Brasil e possuindo importante valor nacional.

Além dos catalisadores, a obtenção dos reagentes, CH₄, também deve ser considerada. Atualmente as principais fontes de obtenção desse composto são o gás natural e o petróleo, recursos não renováveis. Outras formas de produção deste recurso estão sendo amplamente estudadas, sendo uma das mais promissoras o biogás, formado pela decomposição de biomassas por microrganismos, normalmente produzindo CH₄ e CO₂. O AOM pode ser também realizado com CO₂ como agente oxidante ativo, no entanto, como é uma molécula mais estável que o oxigênio, esta rota acaba imputando em novos desafios para o processo. Apesar disso, ao utilizar uma fonte de CH₄ como o biogás, seria necessário apenas um pré-tratamento desta matéria prima para a remoção

de possíveis contaminantes para utilização no processo, sendo uma opção para alimentar um processo de AOM.

Partindo das premissas apresentadas, este trabalho surge com o intuito de avaliar a possibilidade da aplicação de um catalisador economicamente viável, a dolomita promovida por lantânio, e um de grande valor para o mercado brasileiro, utilizando nióbio promovido por lítio, para realizar o AOM, com uma carga que pode ter origem renovável, o biogás, sendo no caso deste trabalho, biogás sintético.

O trabalho será dividido em 7 seções. Na primeira seção foi abordada uma breve introdução aos conceitos principais que envolvem o assunto geral e os motivadores para a elaboração do trabalho. Na seção dois será introduzido os objetivos gerais e específicos que irão reger a finalidade do trabalho. A terceira seção está dedicada em abranger a teoria e os conceitos que envolvem o trabalho para sustentar os resultados obtidos. A quarta seção irá destacar a metodologia abordada para obtenção dos resultados, estes que serão apresentados e discutidos na seção cinco. A sexta seção irá apresentar a conclusão do trabalho e as considerações finais. Por fim, a seção sete colocará sugestões para possíveis avanços e trabalhos futuros relacionados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Analisar o processo do AOM utilizando catalisadores de lítio em nióbio com O₂ e lantânio suportados em dolomita com O₂ e CO₂, simulando biogás sintético.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar e analisar a atividade dos catalisadores em diferentes temperaturas.
- Verificar a influência de diferentes teores de impregnação de lantânio e lítio no desempenho dos catalisadores.
- Analisar o comportamento do CH₄, CO₂ e O₂, relacionando conversão e seletividade, dentro do processo e verificar sua atuação em conjunto ao AOM.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguinte seção apresentará a sustentação teórica que será utilizada para a interpretação e discussão dos resultados obtidos e empregados no trabalho. A seção está dividida nos seguintes tópicos principais: Acoplamento Oxidativo do Metano; Matérias-Primas.

3.1. Acoplamento Oxidativo do Metano (AOM)

O mercado atual de hidrocarbonetos é amplamente dependente de matérias-primas fósseis, sendo o petróleo a maior fonte destes compostos desde seu descobrimento em 1859. A grande vantagem deste recurso é sua ampla disponibilidade, com uma reserva global de aproximadamente 236.294.749.680 toneladas (OWD, 2020), o que reduz drasticamente o custo para a produção dos seus derivados. Apesar disso, o petróleo é um recurso não renovável, e com a sua crescente demanda, seu fornecimento pode ser comprometido em um futuro próximo. Além disso, o mercado do petróleo é um dos maiores emissores de CO₂, sendo um grande impactante ambiental. Desta maneira, novos métodos para a produção dos produtos oriundos do petróleo são extremamente desejáveis, principalmente se estes métodos forem de caráter sustentável e renovável. Um destes produtos que ocupa grande parcela no mercado petroquímico atual é o etileno (C₂H₄). O etileno é utilizado como matéria-prima de diversos produtos, como o polietileno, um termoplástico amplamente utilizado para produção de embalagens, e o óxido de etileno, amplamente utilizado para a produção do polietileno glicol, importante material para a indústria farmacêutica. Com suas aplicações em grandes setores industriais, o mercado do etileno movimentou mais 160 bilhões de dólares no ano de 2019, demonstrando seu forte impacto na economia global (Fortune Business Insights, 2020).

O etano também pode ser utilizado para síntese de etileno, através de processos de desidrogenação, sendo também um recurso de elevado valor agregado. Como citado, apesar dos seus fortes impactos na economia global, todos os recursos citados são atualmente obtidos por meio de recursos não renováveis, petróleo e gás natural. Deste modo, processos que os obtenham de forma renovável e mantendo a sustentabilidade ambiental estão sendo amplamente requisitados. Nesta problemática, caso o biogás se

torne uma matéria-prima viável, o acoplamento oxidativo do metano (AOM) se apresenta como um forte candidato.

3.1.1. AOM com Oxigênio

O metano é o principal reagente no AOM, a partir dele serão obtidos hidrocarbonetos mais pesados, incluindo etileno e etano. De forma geral, o AOM é um processo de oxidação parcial do CH₄, onde radicais metilas são formados na presença de um agente oxidante, que então se acoplam para formar o etileno e o etano como produtos e água como subproduto (Arinaga; Ziegelski; Marks, 2021; Gambo *et al.*, 2018)(MAY, 2023), conforme apresentado nas equações 1-2:



Este processo ocorre em presença de catalisadores em elevadas temperaturas, apresentando complexas etapas de reação na fase gasosa e na superfície do catalisador, sendo que seus mecanismos de reação ainda estão sendo estudados e debatidos. Apesar de promissor, este processo apresenta diversos desafios que precisam ser superados para uma possível aplicação em grande escala, sendo o principal a competição do AOM com as reações de oxidação total e parcial do metano (combustão), apresentadas nas equações 3-4:



O AOM foi inicialmente proposto no começo dos anos 80, entretanto, devido aos grandes desafios envolvendo as reações secundárias de combustão, combinado com os baixos custos de produção das olefinas a partir do petróleo e gás natural, os estudos foram deixados de lado. Atualmente, com a necessidade de mudança da matriz energética para substituição dos combustíveis fósseis, o AOM voltou a ser amplamente estudado, agora com o enfoque de aumentar a conversão de CH₄, e principalmente, deslocar a seletividade para os produtos desejados, produzindo quantidades mínimas de compostos de CO_x. Para tentar entender como estas reações ocorrem e quais são as prioritárias, alguns modelos cinéticos foram propostos para demonstrar as etapas

determinantes do AOM. Um destes modelos é o proposto por Stansch, Mleczko e Baerns em 1997, no qual são estabelecidas as possíveis reações que ocorrem no AOM, com foco principal na disputa entre essas reações ao invés dos mecanismos de ativação. Essas reações e suas respectivas etapas de preferência podem ser encontradas na Tabela 1.

Tabela 1: Reações que ocorrem no processo de AOM por Stansch, Mleczko e Baerns.

Etapa	Reação	Equação
1	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	(3)
2	$2\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	(1)
3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	(5)
4	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	(6)
5	$\text{C}_2\text{H}_6 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(7)
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	(8)
7	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	(9)
8	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	(10)
9	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(11)
10	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(12)

Adaptado de: Stansch; Mleczko M; Baerns, 1997.

A partir do modelo apresentado na Tabela 1 é possível observar as reações do AOM, sendo que, a reação de combustão total do CH_4 , eq. (3), aparece como a mais suscetível a ocorrer primeiro, já evidenciando a dificuldade do processo. Além disso, uma vez que o C_2H_4 e o C_2H_6 são moléculas menos estáveis, portanto mais reativas que o CH_4 , produzir estes compostos e extrai-los antes que reajam novamente é outro desafio. Diversos estudos buscam aperfeiçoar o processo de AOM utilizando diferentes formatos e modelos de reatores, apesar dos estudos envolvendo diferentes catalisadores possuírem preferência devido ao baixo custo logístico e estrutural. O modelo de etapas de reação de Stansch, Mleczko e Baerns ainda demonstra um efeito muito importante, a desidrogenação do etano para etileno, eq. (9), que facilmente ocorre no AOM devido

às elevadas temperaturas de processo requeridas, normalmente acima de 600°C. Apesar de informar as principais reações do AOM, devido ao caráter complexo deste processo outras reações podem ocorrer, tal como as reações de reforma de CH₄ com CO₂.

Um modelo adicional concebido para elucidar as etapas e mecanismos reacionais do AOM é o proposto por Kechagiopoulos, Thybaut e Marin em 2014, com o objetivo não apenas de expor as etapas propícias do processo, mas também conduzir uma análise abrangente dos mecanismos intrínsecos de ativação, principalmente nas reações na superfície do catalisador. O modelo cinético encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2: Modelo das etapas reacionais do AOM por Kechagiopoulos, Thybaut e Marin.

Nº	Reação Catalítica	Nº	Reação Catalítica
1	$O_2 + 2* \leftrightarrow 2O*$	14	$C_2H_4 + O* \leftrightarrow C_2H_4O*$
2	$CH_4 + O* \leftrightarrow CH_3\cdot + OH*$	15	$C_2H_4O* + O* \leftrightarrow C_2H_3O* + OH*$
3	$C_2H_6 + O* \leftrightarrow C_2H_5\cdot + OH*$	16	$C_2H_3O* + O* \leftrightarrow CH_2O* + HCO*$
4	$C_2H_4 + O* \leftrightarrow C_2H_3\cdot + OH*$	17	$C_2H_5\cdot + O* \leftrightarrow C_2H_4 + OH*$
5	$H_2O* \leftrightarrow H_2O + *$	18	$CH_3O\cdot + O* \leftrightarrow CH_2O + OH*$
6	$2OH* \leftrightarrow H_2O* + O*$	19	$CH_2O + O* \leftrightarrow CHO\cdot + OH*$
7	$CH_3\cdot + O* \leftrightarrow CH_3O*$	20	$CHO\cdot + O* \leftrightarrow CO + OH*$
8	$CH_3O* + O* \leftrightarrow CH_2O* + OH*$	21	$H_2 + O* \leftrightarrow H\cdot + OH*$
9	$CH_2O* + O* \leftrightarrow HCO* + OH*$	22	$H_2O_2 + O* \leftrightarrow HO_2\cdot + OH*$
10	$HCO* + O* \leftrightarrow CO* + OH*$	23	$HO\cdot + O* \leftrightarrow O\cdot + OH*$
11	$CO* + O* \rightarrow CO_2* + *$	24	$H_2O + O* \leftrightarrow HO\cdot + OH*$
12	$CO + * \rightarrow CO*$	25	$HO_2\cdot + O* \leftrightarrow O_2 + OH*$
13	$CO_2 + * \leftrightarrow CO_2*$	26	$HO_2\cdot + * \leftrightarrow OH\cdot + O*$

Adaptado de: Kechagiopoulos; Thybaut; Marin, 2014.

A análise do modelo proposto por Kechagiopoulos et al. proporciona uma visão abrangente do AOM, desde a adsorção e ativação do oxigênio, desempenhando papel na ativação do metano, até compreender as fases de formação dos radicais metóxi e

peroxila, que são responsáveis pela geração dos compostos CO_x e água, respectivamente.

Embora todas as etapas desempenhem um papel essencial na compreensão do AOM, algumas se destacam como principais. A etapa inicial (1), representa a adsorção e ativação das moléculas de oxigênio nos sítios ativos "*", situados nos poros do catalisador. A medida que as moléculas de O₂ são adsorvidas e agregadas, elas assumem duas espécies distintas, oxigênio monovalente (O⁻) e bivalente (O²⁻). Embora ambas as espécies sejam capazes de ativar o metano, há consenso de que as moléculas de oxigênio integradas na rede superficial de oxigênio, predominantemente como oxigênio monovalente de caráter eletrofílico, representam a fase ativa principal responsável pela ativação do CH₄ e pela captura de seu próton. (Arinaga; Ziegelski; Marks, 2021; Hou *et al.*, 2015; Kechagiopoulos; Thybaut; Marin, 2014; MAY, 2023). A partir da integração do oxigênio, as moléculas de metano são atacadas pela forte interação do oxigênio com hidrogênio, ocorrendo à captura de um próton formando dois importantes compostos: o radical metila (CH₃•) e um grupo hidroxila (OH⁻), este último que permanece adsorvido no sítio ativo. Esta reação é representada na etapa 2. Os radicais metila são posteriormente liberados da adsorção e em seguida interagem na fase gasosa, acoplando para gerar o composto etano (C₂H₆).

Apesar da formação dos compostos CO_x ocorrer na superfície do catalisador, demonstrado pelas etapas 7-13, as reações de combustão acontecem majoritariamente na fase gasosa e na presença de oxigênio diatômico adsorvido (O₂), ou seja, não integrados nas lacunas cristalinas. Outro fator importante, que estabelece um desafio para este processo, é o fato de o etileno e o etano serem moléculas mais reativas que o metano, este que por sua estável estrutura tetraédrica exige mais energia para sua ativação, deste modo, promover a dessorção rápida dos produtos C₂ antes que reajam novamente é necessário para a viabilidade do processo.

Para entender melhor o comportamento da ativação do metano, é necessário ressaltar a maneira a qual o oxigênio interage na superfície do catalisador. Como citado anteriormente, ao ser adsorvido, o oxigênio pode não ser agregado à superfície, estando presente na sua forma diatômica (O₂), e pode ser agregado, assumindo caráter monovalente (O⁻) e bivalente (O²⁻). Para que ocorra esta agregação, as características do catalisador, principalmente a mobilidade eletrônica que suas moléculas providenciam,

são fundamentais. A Figura 1 exemplifica a forma como o oxigênio transiciona da fase gasosa até integrar as lacunas da rede superficial cristalina.

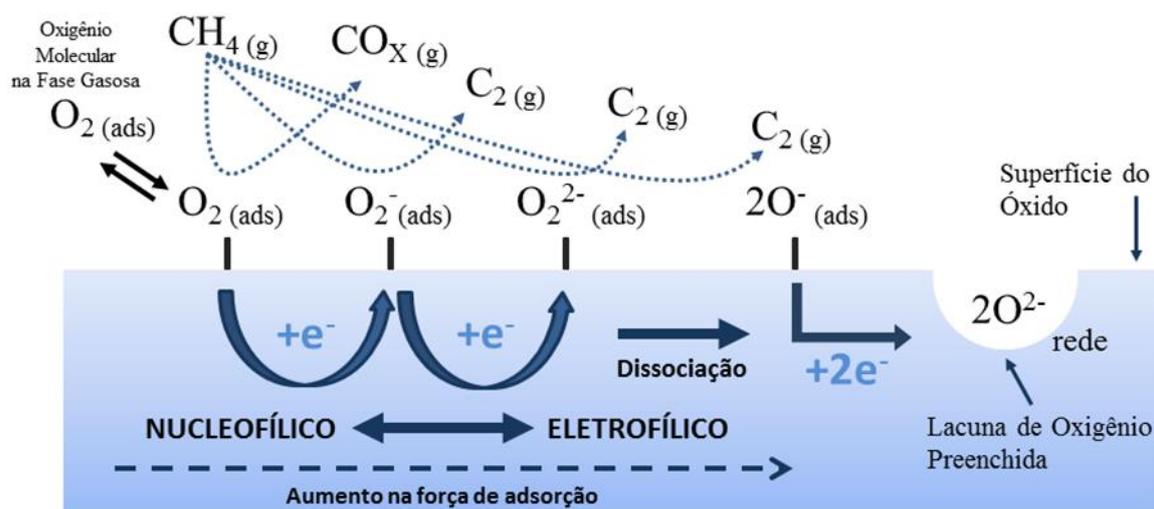


Figura 1: Etapas de integração e ativação do oxigênio na superfície do catalisador. Adaptado de: Ortiz-Bravo; Chagas; Toniolo, 2021.

Ao ser adsorvido, o oxigênio diatômico pode ser reduzido de acordo com as características dos átomos na superfície do catalisador, que podem possuir caráter nucleofílico ou eletrofílico. Caso o catalisador apresente fortes lacunas eletrônicas, o O_2 adsorvido irá formar uma região de rede O^{2-} ou O^- . Dependendo desta característica, o O_2 adsorvido pode ser reduzido em diferentes oxianions. Estes oxianions estão fortemente associados com a seletividade do AOM. Espécies nucleofílicas, como O_2 bulk adsorvido, tendem a doar seus elétrons, favorecendo as reações de oxidação completa (CO_x), já as espécies eletrofílicas, como O^- e O^{2-} distribuídos nas lacunas da rede de oxigênio, possuem a capacidade de aceitar um próton, deste modo, favorecendo a formação dos radicais metila e seus posteriores produtos (C_2).

Uma das propostas analisadas por Ortiz-Bravo; Chagas; Toniolo, 2021, sobre diversos estudos dos mecanismos de ativação do AOM, infere que o metano precisa ser dissociado em duas fases iônicas distintas, um carbânion (CH_3^-) e um próton (H^+), sendo este o principal papel do catalisador. Essa dissociação ocorre por meio de reações ácido-base, sendo o próton integrado pela rede superficial de oxigênio (O^{2-}) para formar um íon hidroxila (OH^-) e o carbânion sendo integrado nos cátions do catalisador. O carbânion, por fim, deve perder um elétron para formar o radical metila e posteriormente acoplar, e um agente oxidante, como O_2 , tem capacidade de receber este

elétron. Catalisadores que se apresentam como óxidos irredutíveis necessitam de uma alimentação com um oxidante no reator, usualmente O_2 , para conseguir realizar esta etapa, já no caso de óxidos redutíveis, como o CaO e MgO e $LiNb_3O_8$, o mecanismo é possível sem oxigênio adicional, desde que o catalisador possua oxigênio livre para reduzir e ser liberado no processo, entretanto o mecanismo de transferência de elétrons entre o suporte-metal-oxigênio ainda está em debate. (Ortiz-Bravo; Chagas; Toniolo, 2021).

3.1.2. AOM com CO_2

Além do O_2 , outros oxidantes podem realizar a captura do próton e formar o radical metila para o acoplamento. Dependendo do tipo de oxidante utilizado, novos desafios e incógnitas podem aparecer no processo, facilitando alguns aspectos e dificultando outros. Alguns dos oxidantes alternativos já estudados incluem: dióxido de nitrogênio (NO_2), enxofre (S_2) e o dióxido de carbono (CO_2). Neste tópico será discutido apenas o CO_2 , uma vez que este está presente no estudo realizado.

Ao utilizar o CO_2 como oxidante principal da reação algumas mudanças ocorrem, de modo geral, o AOM pode ser alterado e interpretado a partir das novas reações do processo, apresentadas nas Equações (13-15).



Diferente das reações utilizando O_2 , no AOM com CO_2 suas principais etapas reacionais são endotérmicas, sendo favorecidas em altas temperaturas, entretanto, devido à alta estabilidade da molécula de CO_2 , sua ativação é mais complicada. Em temperaturas elevadas, as reações apresentam constantes cinéticas relativamente baixas, sendo que, em $900^\circ C$, as reações 13 e 14 apresentam valores cinéticos próximos a $9,1 \cdot 10^{-4}$ e $2,5 \cdot 10^{-3}$ (Nikoo; Amin, 2011), respectivamente, o que dificulta obter uma maior velocidade cinética reacional mesmo com a presença dos catalisadores, limitando a conversão de CH_4 e conseqüentemente a produção de C_2 , sendo este o principal desafio desta variação do AOM. Apesar do CO_2 possivelmente atuar como reagente, sua disputa

pelos sítios ativos com o O_2 limita a ativação do CH_4 , provocando a diminuição na conversão mencionada. A partir de estudos termodinâmicos fica estabelecido que a presença do CO_2 na co-alimentação do AOM padrão tem baixo impacto na natureza do processo, de modo que, possíveis melhorias na performance do AOM estariam diretamente ligadas as características do catalisador utilizado (Da Ros *et al.*, 2021). Apesar disso, o material disponível avaliando diferentes condições para essa variante do AOM ainda é escasso. Além disso, diferentes reações podem ocorrer nas elevadas temperaturas do AOM com CO_2 , como a reforma à seco e a metanação do CO_2 com o H_2 liberado. Desta forma, validar a influência do CO_2 para a produção de etileno e etano pode ser um desafio quando utilizado os dois oxidantes simultaneamente.

3.2. Matérias-Primas

3.2.1. Biogás

O biogás é uma matéria prima de origem orgânica produzida a partir da fermentação anaeróbica de material vegetal ou animal, sendo amplamente utilizada para reutilização de resíduos, como na indústria agrícola. Na última década, a capacidade de plantas instaladas para geração de biogás, em escala mundial, praticamente dobrou, saindo de uma geração de 9GW em 2010 para 18GW em 2018 (IEA, 2020), demonstrando o interesse de investimento nesta tecnologia. Sua principal característica é a sua composição, formada por CH_4 e CO_2 , que pode chegar a uma razão de 50/50 entre ambos, apesar de o CH_4 ser normalmente mais predominante na composição (Li, Yin *et al.*, 2019). O CO_2 é um grande problema atual, ocupando cerca de 75% das emissões globais que possuem grande impacto no aquecimento global (IPCC *et al.*, 2014) (Man *et al.*, 2014), assim como o CH_4 , que apesar de ser emitido em menores quantidades é mais agressivo. Desta forma, reduzir o impacto ambiental e possivelmente agregar valor a estes compostos é algo extremamente desejado. A Figura 2 apresenta uma esquematização de como o biogás é normalmente produzido.

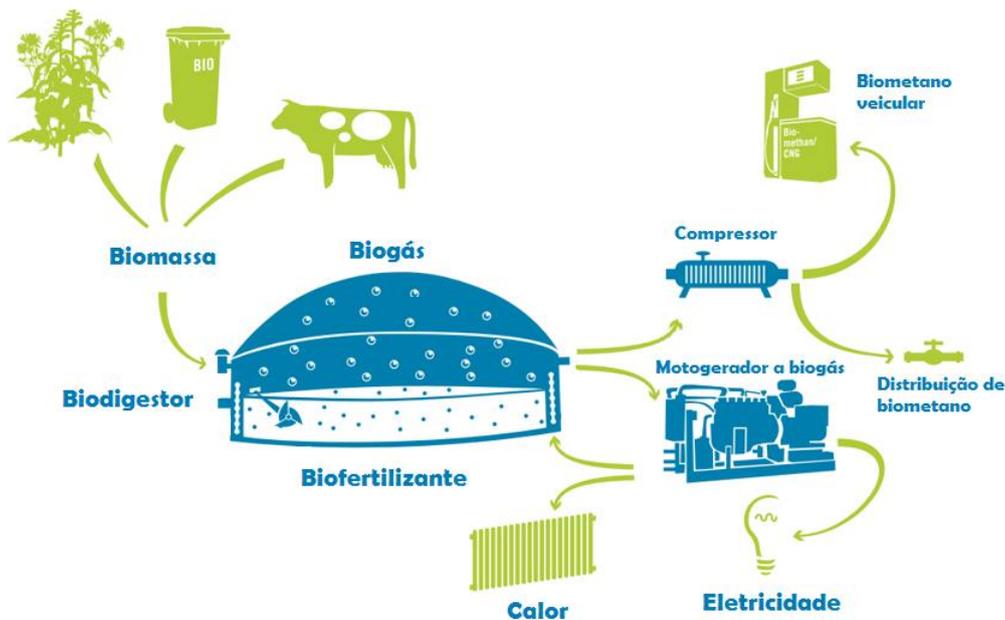


Figura 2: Produção de biogás. Adaptado de: (Biometano Energia 2017)

Apesar de sua composição característica, um problema para a aplicação direta desta matéria prima em processos catalíticos é a presença de contaminantes, estes que podem envenenar e desativar os catalisadores rapidamente, inviabilizando comercialmente estes processos. Dentre os contaminantes mais comuns estão compostos sulfurados (contendo enxofre), halogênios e aromáticos (Li, Yin *et al.*, 2019). Desta forma, para que o biogás seja implementado em um processo é necessário um pré-tratamento da carga para diminuição dos teores de contaminantes. Para evitar este problema, muitos pesquisadores optam por utilizar biogás sintético, na qual a composição de CH_4 e CO_2 é escolhida de forma compatível com um biogás real, entretanto, sem a presença de contaminantes. Desta forma, é possível observar a viabilidade de determinado catalisador ou processo em uma situação ideal e controlada.

3.2.2. Dolomita e Nióbio

A dolomita é uma rocha sedimentar extremamente abundante na natureza, possuindo reservas inestimáveis. Sua composição é formada principalmente por cálcio e magnésio, na estrutura característica de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em sua forma ideal, o que diferencia este material de compostos simples sintetizados, como CaO e MgO , amplamente avaliados para o AOM. Semelhante ao calcário, a dolomita se distingue pela presença do magnésio, sendo esta rocha uma das principais fontes deste elemento.

A presença de magnésio altera diversas propriedades químicas deste material, tais como a basicidade, estrutura cristalina e a mobilidade eletrônica superficial, sendo então, um possível material para ser utilizado no AOM.

O nióbio é um promissor recurso para o mercado brasileiro, uma vez que, o Brasil é o maior produtor de nióbio mundial, produzindo cerca de 10 vezes mais que o Canadá, o segundo colocado, totalizando 40.000 toneladas métricas anuais (AMBONI, 2022). Este metal é amplamente utilizado em pesquisas envolvendo suas propriedades óticas e como promotor em ligas metálicas, promovendo resistência mecânica e contra corrosão, sendo este seu principal uso. Apesar disso, o nióbio não gera grandes receitas para o Brasil, uma vez que outros metais promotores conseguem executar performance semelhante ao nióbio com menor custo. Deste modo, aplicar o nióbio como protagonista em diferentes processos é de grande interesse nacional. Uma característica que se destaca é que o nióbio possui uma estrutura redutível e móvel, apresentando 5 diferentes estados de oxidação, o que pode permitir grande maleabilidade para processos que utilizam oxigênio, como o AOM.

3.2.3. Catalisadores para AOM

Diversos catalisadores foram estudados para o AOM. Avaliar a eficácia de diferentes catalisadores foi o principal tema da maioria dos artigos publicados na última década, ocupando cerca de 50% do foco de todas as pesquisas sobre o assunto (Da Ros *et al.*, 2021). Xu *et al.*, 1995, observaram o processo de AOM na presença de CO₂ sobre catalisadores de La₂O₃ suportados em CaO, na proporção mássica de 20% e 80%, respectivamente, reportando uma boa seletividade para C₂ (60%), mas com baixa conversão de CH₄ (12%) em 700°C. Como mencionado anteriormente, os metais alcalinos de terras raras são amplamente estudados para AOM devido sua basicidade e capacidade de ativação dos reagentes, dentre estes, o cério também foi avaliado para o AOM. Litawa, Michorczyk e Ogonowski, 2013, observaram o AOM com catalisadores de CeO₂ puro e com adição de La₂O₃ na presença de CO₂ em 800°C. Foi notado que a adição do La elevou drasticamente a seletividade do processo, saltando de 4% para CeO₂ puro para 31% com La₂O₃, obtendo também um acréscimo de 5% na conversão de CH₄. Outro estudo que incorpora o La₂O₃ é o de Chen *et al.*, 1996, no qual analisaram o efeito da impregnação do lantânio em ZnO no AOM com CO₂ como

oxidante. Neste estudo foi evidenciada a possibilidade de realizar o AOM com CO_2 , obtendo uma seletividade alta de 91% de C_2 ao utilizar este oxidante, entretanto, é notável a baixa eficiência de ativação do CO_2 para o AOM, uma vez que a conversão de CH_4 se manteve na faixa de 3% em 850°C . Estes estudos demonstram a eficácia do La_2O_3 em aprimorar catalisadores para AOM, além de evidenciar a possibilidade de se utilizar CO_2 no processo.

O laboratório de processos catalíticos da UFRGS (PROCAT) realizou alguns trabalhos observando o processo sobre diferentes catalisadores e condições de processo. Lima e Perez-Lopez, 2021, analisaram o processo de AOM através de CaO obtidos a partir da casca de ovo, um resíduo. Neste estudo foram obtidos promissores resultados, com o catalisador atingindo conversão de CH_4 na faixa de 30% com uma seletividade para C_2 de 60%, evidenciando o poder ativo do cálcio para este processo, além da possibilidade de utilizar um resíduo para tal. Outro estudo de Lima e Perez-Lopez, 2020, utilizando casca de ovo para AOM, avaliou a influência de diferentes métodos de calcinação no desempenho das amostras, realizando em N_2 , ar estático e sobre fluxo de ar. A amostra mais ativa foi a realizada em fluxo de ar, atingindo 25% de conversão de CH_4 e obtendo 53% de seletividade para C_2 em 800°C . Outro estudo do laboratório foi o realizado por May e Perez-Lopez, 2023. Neste estudo foi avaliado o desempenho de CaO comercial no processo de AOM com testes coalimentando CO_2 . A presença do CO_2 junto ao O_2 melhorou o desempenho do processo, sem muitas variações na conversão de CH_4 , mantendo em torno de 22%, mas com um decréscimo na seletividade de CO_2 , caindo de 55% sem a presença de CO_2 para 20% no maior fluxo de CO_2 de $15\text{mL}/\text{min}$.

Estudos envolvendo cálcio e magnésio também receberam bastante atenção por parte da comunidade acadêmica, sendo seus respectivos óxidos os materiais mais avaliados para AOM. Philipp *et al.*, 1992, analisaram um catalisador de CaO e MgO , composição semelhante a dolomita, mas com proporções diferentes, na razão mássica de 15% e 85%, respectivamente. Foi observado que frações maiores de Mg não auxiliam no processo de AOM, uma vez que este composto é menos ativo que o Ca , sendo este comportamento notado a partir da conversão inferior de 16%, entretanto a seletividade para C_2 se manteve elevada, em torno de 70%, demonstrando um efeito de sinergia entre os compostos. Além da efetividade em utilizar O_2 como material ativo, estudos com CO_2 presente no processo também foram avaliados para catalisadores de

Ca. May, 2023, observou catalisadores de CaO obtidos através da calcita, uma rocha sedimentar semelhante a dolomita, mas com teores elevados de cálcio. Sendo observado que à 800°C o CO₂ auxiliou o processo mantendo a seletividade alta para C₂, obtendo 75%, com um leve sacrifício na conversão de metano, que se manteve em 23%.

Poucos estudos referentes ao AOM foram realizados observando o desempenho dos catalisadores de nióbio. Um destes é o realizado por Erarslanoglu *et al.*, 1996, que observaram o AOM em diferentes óxidos de nióbio, NbO e Nb₂O₅. Apesar de serem ativos para seletividade de C₂, obtendo valores acima de 95%, foi observado baixa conversão, abaixo de 8%.

A partir destes estudos ficou evidenciado a atividade do La, Ca e Mg e seletividade do Nb para realizar o AOM, além do significativo impacto da presença do CO₂ no processo, sendo observado também, que as temperaturas mais eficientes para o AOM se encontram na faixa de 700-800°C, portanto, esta faixa se encontra presente neste estudo. A Tabela 3 apresenta os catalisadores semelhantes aos empregados neste estudo e suas respectivas performances e condições de processo.

Tabela 3: Comparação de atividade de diferentes catalisadores para AOM.

Catalisador	W _{cat} (g)	Razão CH ₄ :O ₂ :CO ₂ Fluxo Total	T (°C)	XCH ₄ (%)	SC ₂ (%)	Yd C ₂ (%)	Referência
La ₂ O ₃ /CaO	0,1	90:10:20 120mL/min	700	12,5	59,7	7,5	(Xu <i>et al.</i> , 1995)
Casca de Ovo- CaO	0,1	1:0.4:0 120mL/min	600- 800	29,2	59,8	17,5	(Lima; Perez- Lopez, 2021)
La ₂ O ₃ /CeO ₂ e CeO ₂	0,4	3.7:1:0 P _{CO2} = 39kPa 156mL/min	800	18,2 13,7	31,4 3,7	5,7 0,5	(Litawa; Michorczyk; Ogonowski, 2013)
85MgO/15CaO	0,3	P _{CH4} = 13.1kPa P _{O2} = 1.4kPa	750	16,5	67,1	11,1	(Philipp <i>et al.</i> , 1992)

80ZnO/20 La ₂ O ₃	0,5	2:0:1 30mL/min	850	3,1	90,6	2,8	(Chen <i>et al.</i> , 1996)
CaO	0,1	1/2/1 40mL/min	800	23	75	17,3	(May, 2023)
NbO Nb ₂ O ₅	0,5	P _{CH₄} = 70kPa P _{O₂} = 0.7-25kPa	750	2,3	66,3 27,6	1,52 0,63	(Erarslanoglu <i>et al.</i> , 1996)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Catalisadores

Para os catalisadores de lantânio/dolomita, foi utilizado como suporte Dolomita fornecida pela companhia Itaplana Minérios LTDA, sobre o código de produto “mocalciumD325 SPP25”, e nitrato de lantânio hexahidratado (La(NO₃)₃)*6H₂O) P.A. (Sigma-Aldrich). Para os catalisadores de lítio/nióbio, foi utilizado pentóxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅xH₂O), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), e nitrato de lítio (LiNO₃) P.A. (Sigma-Aldrich).

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida de uma solução de nitrato de lantânio sobre dolomita comercial e nitrato de lítio sobre pentóxido de nióbio. A carga de lantânio (La) ficou entre 0 e 10% em peso em relação a dolomita, variando em 2,5% entre as amostras. Para o lítio (Li), foi variada em 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10% de razão mássica com o suporte. As misturas foram submetidas a uma agitação por 4 horas à temperatura ambiente, seguida de secagem em estufa durante à noite. Para garantir a padronização das partículas, as amostras foram peneiradas e foi utilizada a fração entre 32 e 42 mesh para os testes de atividade. Após, os catalisadores foram calcinados a 850°C por 2 horas sob um fluxo de ar de 50 mL/min. As amostras foram denominadas de acordo com a carga de La, representadas por La0, La1, La2, La3 e La4, correspondendo a concentrações de 0, 2,5, 5, 7,5 e 10% em peso de La, respectivamente. As amostras de Li foram denominadas Li1, Li2, Li3, Li4, Li5 e Li10, correspondendo às razões mássicas de 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 10%, respectivamente. A escolha dos promotores, juntamente com a definição dos teores, foi definido a partir de

testes preliminares do padrão de 5%, sendo posteriormente variados conforme os resultados obtidos.

4.2. Testes de Atividade

Os testes de atividade foram realizados em um módulo de testes, representado na Figura 3, onde foi utilizado como reator um tubo de quartzo de 33 cm de comprimento, 2,5 cm de diâmetro externo e 0,2 cm de espessura. Para sustentar o catalisador, foi utilizado lã de quartzo, fixada na parte central do reator. Os reagentes e produtos dos testes foram analisados via cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo Varian Star 3600 CX.

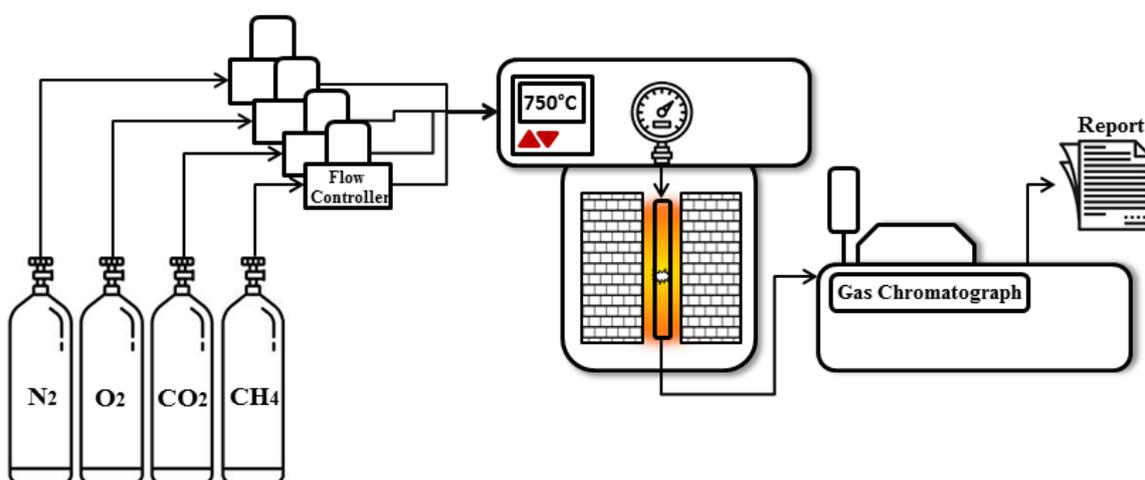


Figura 3– Esquematização do módulo de testes de atividade.

A atividade dos catalisadores foi avaliada com 0,2 g de amostra. As taxas de fluxo de gás para o ensaio com os catalisadores de La/Dolomita foram: CH₄ 10 mL/min, O₂ 4 mL/min, CO₂ 10 mL/min e N₂ 76 mL/min. Estas que foram definidas a partir da uma composição de biogás com uma razão igual de CH₄ e CO₂ para verificar a possível influência do CO₂ como reagente. Para os catalisadores de Li foi removida a presença de CO₂ e ajustada na de N₂, sendo: CH₄ 10 mL/min, O₂ 4 mL/min e N₂ 86mL/min. Os testes de atividade foram realizados na faixa de 650-850°C para La/Dolomita, 600-800° para Li/Nióbio, com incrementos de 50°C, sendo realizadas 5 coletas de dados em cada temperatura. Os testes de estabilidade foram conduzidos a 850°C para La/Dolomita ao longo de 10 horas. Em ambos os testes catalíticos, o reator foi aquecido sob fluxo de N₂ até a temperatura de reação, e somente então os reagentes foram alimentados.

As equações (16-18) foram utilizadas para calcular a conversão (X_i), seletividade (S_i) e rendimento (Yd_i). “F” representa o fluxo e os termos “a,b e c” são os produtos do AOM.

Conversão “X” da espécie “n”, sendo calculada para as espécies CH₄, O₂ e CO₂:

$$X_n = \frac{Fn_{entra} - Fn_{sai}}{Fn_{entra}} \quad \text{Eq. (16)}$$

Seletividade “S” da espécie “n”, calculada para as espécies C₂ e CO₂:

$$S_n = \frac{Fn_{sai}}{Fn_{sai} + Fa_{sai} + Fb_{sai} + Fc_{sai} + \dots} \quad \text{Eq. (17)}$$

Rendimento “Yd” da espécie “n”, calculada para as espécies C₂ e CO₂:

$$Yd_n = X_{CH_4} * S_n \quad \text{Eq.(18)}$$

4.3. Caracterização dos Catalisadores

A caracterização das amostras envolveu técnicas como adsorção-dessorção de N₂, difração de raios-X (XRD), dessorção à temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂) e O₂ (TPD-O₂), análise termogravimétrica (TGA-DTA) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

4.3.1. Adsorção-dessorção de N₂

As características físicas de superfície foram determinadas por meio de adsorção de N₂ utilizando o analisador Quantachrome NOVA 4200e, com cálculos realizados pelos métodos BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) e BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*) para a área superficial e volume de poros, respectivamente. Sendo a metodologia aplicada para a realização da análise já estabelecida em outros trabalhos do PROCAT (Rosset *et al.*, 2019).

4.3.2. Difração de Raios-x – DRX

O ensaio de DRX foi realizado para verificar as propriedades estruturais de cristalinidade dos catalisadores, sendo essencial para verificar as fases formadas durante o processo de preparação e se ocorre alguma mudança estrutural após os testes de atividade. Para a análise foi empregado o equipamento XRD Bruker D2 Phaser na faixa de ângulo de 5 a 70°. O diâmetro médio dos cristalitos (D_{XRD}) foi estimado pela equação de Scherrer (19).

$$D_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Eq. (19)}$$

K – Fator de forma, usualmente adotado 0,9;

λ – Comprimento de onda do Raio-X;

β - Largura a meia altura;

θ – Ângulo de Bragg.

4.3.3. Dessorção à Temperatura Programada de CO₂ – TPD-CO₂

As propriedades de superfície por termodesorção de CO₂ foram realizadas para verificar a presença e intensidade dos sítios alcalinos presentes no catalisador. A análise foi realizada em um sistema de análise multipropósito (SAMP), utilizando 0,1 g de amostra. As amostras foram carregadas em um tubo de quartzo e purgadas com hélio (30 mL/min) à 100°C por 30 minutos, em seguida, um fluxo de 30 mL/min de CO₂ e He, com 10% de CO₂, foi mantido por 1 hora a 100°C. Posteriormente, outra purga com hélio (He) (30 mL/min) foi realizada. Foi estabelecida uma rampa de temperatura de 10°C/min, e as amostras foram aquecidas até 850°C enquanto o sinal era medido por um detector de condutividade térmica.

4.3.4. Dessorção à Temperatura Programada de O₂ – TPD-O₂

As propriedades de superfície por termodesorção de O₂ foram realizadas para verificar como o oxigênio interage com a superfície do catalisador, definindo quais tipos de oxigênios são integrados na amostra, deste modo, sendo possível observar as

diferentes espécies de O₂. A análise foi realizada no módulo SAMP, na qual as amostras foram purgadas com nitrogênio a 100°C por 30 minutos e, em seguida, resfriadas à temperatura ambiente. A adsorção foi realizada com uma mistura de 5% de O₂ e 95% de N₂ (30 mL/min) por 1 hora à temperatura ambiente. Após a purga com N₂, foi estabelecida uma rampa de temperatura de 10°C/min, e as amostras foram aquecidas até 850°C para análise.

4.3.5. Análise Termogravimétrica – TGA/DTA

O ensaio de TGA e DTA avalia a variação de massa e temperatura da amostra quando submetida ao aquecimento, sendo útil para avaliar as temperaturas de perda de massa, mudança de fase e reestruturação cristalina das amostras. Para realizar os ensaios foi utilizado um analisador termogravimétrico TA instruments SDT Q600. Foi realizado o ensaio na faixa de temperatura de 30-900°C em atmosfera de ar sintético e 10mg de amostra.

4.3.6. Espectroscopia de Infravermelho – FTIR

A análise de FTIR avalia as bandas das ligações químicas presentes na amostra, enaltecendo diferentes grupos funcionais da estrutura. Para a análise foi utilizado o equipamento Frontier da empresa Perkin Elmer. As análises foram realizadas no campo médio de infravermelho (MIR), faixa de 4000-400cm⁻¹, sendo avaliado os perfis de transmitância. As amostras passaram por secagem a 105°C durante 12h antes da realização das análises.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Lantânio suportado em Dolomita

A seguinte seção abordará os resultados obtidos para as amostras de Lantânio suportadas em Dolomita.

5.1.1. Caracterização dos Catalisadores

As isotermas de adsorção de N_2 podem ser encontradas na Figura 4, e seus respectivos resultados quantitativos na Tabela 4.

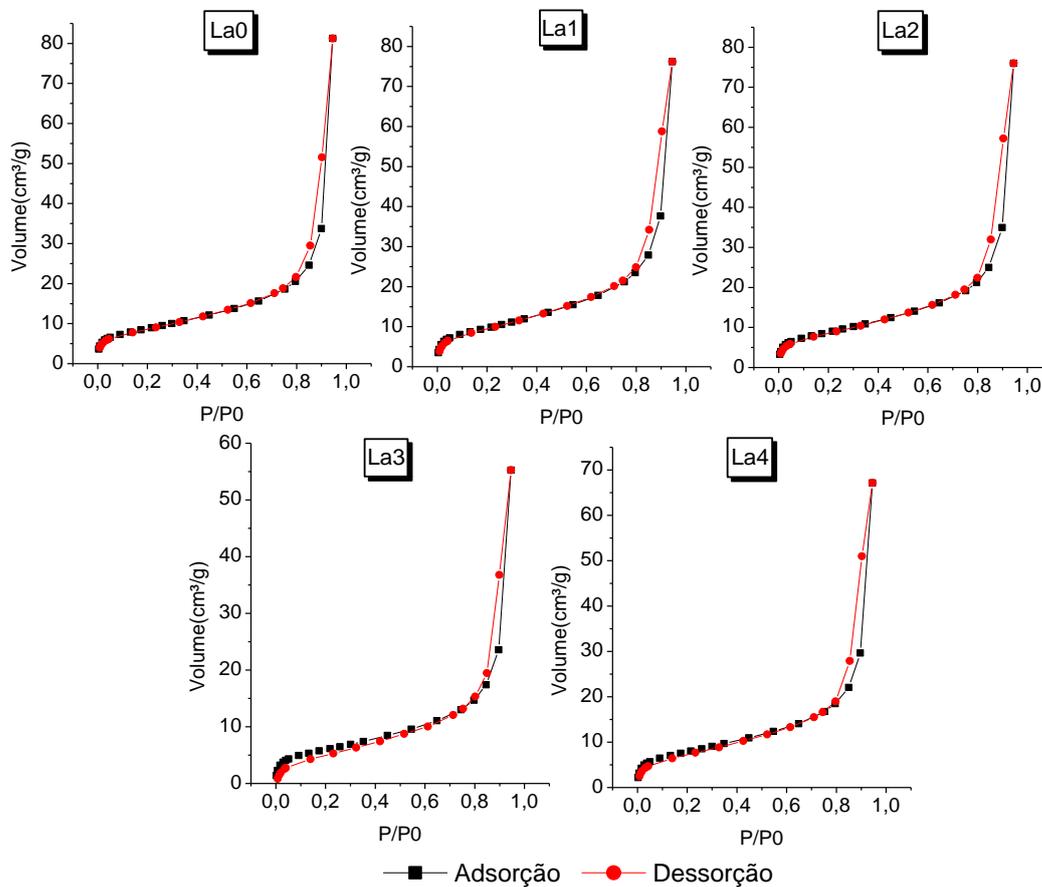


Figura 4: Isotermação de adsorção de N_2 para as amostras de La/Dol.

Tabela 4: Nomenclatura, área superficial e volume de poros.

Amostra	Teor de La (%peso)	Área Superficial (m^2/g)	Volume de Poros (cm^3/g)
La0	0	31,1	0,132
La1	2,5	34,6	0,128
La2	5,0	31,6	0,126
La3	7,5	21,4	0,096
La4	10	28,2	0,113

Todas as amostras produziram uma isoterma do tipo IV, apresentando histerese. A histerese é um fenômeno característico de algumas isotermas de adsorção e está relacionado com a condensação capilar do N₂ nos poros do catalisador devido ao seu formato, que acarreta em um diferente comportamento entre a adsorção e dessorção, sendo diretamente proporcional a pressão relativa e temperatura. A condensação capilar ocorreu próxima pressão de saturação, de modo que, o volume tende aos valores máximos próximos a $P/P_0 = 0,9$, característico de materiais macroporos (Leofanti *et al.*, 1998; Thommes *et al.*, 2015).

A impregnação de La não apresentou alterações significativas quando comparada com o suporte (La0) nos parâmetros de superfície. Todas as amostras exibem uma área superficial de aproximadamente 30 m²/g, em concordância com a literatura (Ávila *et al.*, 2012; Kiren; Ayas, 2022), exceto para La3, que apresentou uma leve diminuição. O volume de poros apresentou um comportamento distinto. As amostras impregnadas resultaram em volumes de poros inferiores em comparação com La0, diminuindo à medida que a proporção de La aumenta devido à ocupação do volume de poros da dolomita pelas espécies de La.

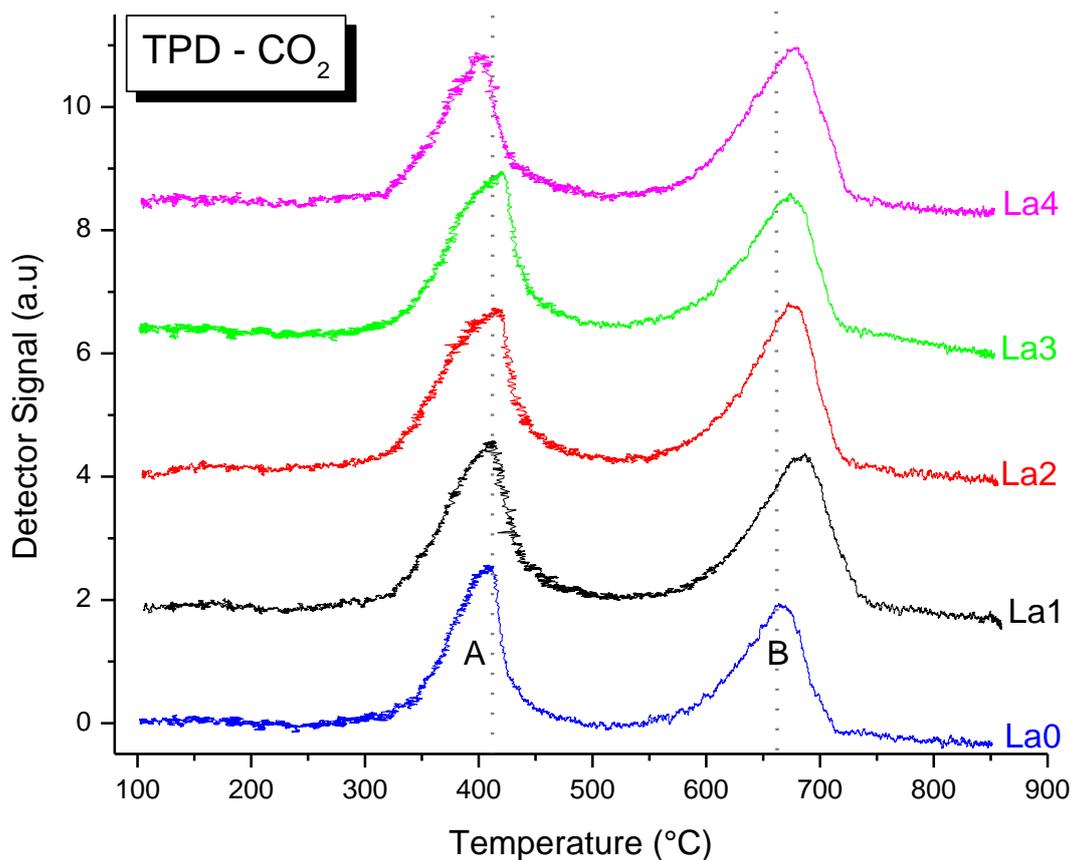


Figure 5: Curvas de TPD-CO₂ para todos os catalisadores de La/Dol, 0.1g de amostra e faixa de temperatura entre 100-850°C.

Os perfis de adsorção de CO₂, Figura 5, apresentaram dois picos principais, estabelecidos nas regiões A (300-500°C) e B (550-750°C). Na Região A, são estabelecidos sítios básicos mais fracos, indicando ligações com menor energia entre CO₂ e a superfície do catalisador. Alguns autores relatam essas ligações como interações entre OH⁻ e CO₂, que ocasionam a formação de bicarbonatos (González-García *et al.*, 2021). Também pode se referir à degradação térmica de carbonatos de Mg presentes na amostra (Correia *et al.*, 2015). No entanto, essa explicação não se aplicaria ao caso presente devido às condições de calcinação adotadas. A região B estabelece sítios básicos de médio a forte comumente observado na literatura para diferentes tipos de dolomita (González-García *et al.*, 2021; Hervy *et al.*, 2021). Essa região está associada à degradação térmica de carbonatos de Ca e interações com CaO (Santos Lima; Perez-Lopez, 2021), apresentando o CO₂ ativado e mais apto para o AOM. O aumento de La₂O₃ é relatado como responsável por aumentar a rede de oxigênio na superfície do catalisador, implicando uma maior ativação de moléculas ácidas,

conforme relatado por Hou *et al.*, 2015 que observaram sítios fortes de dessorção de CO₂ sobre La₂O₃ em temperaturas acima de 600°C. A impregnação de La desloca a adsorção da Região B para temperaturas mais elevadas, indicando sítios básicos mais fortes, e conseqüentemente, espécies mais ativas de CO₂ ligadas à superfície, aumentando a atividade de CO₂ no processo que pode interagir no AOM. A Tabela 5 apresenta uma comparação entre as amostras.

Tabela 5: Temperaturas de dessorção e áreas correspondentes, juntamente com o total de CO₂ adsorvido para todas as amostras de La/Dol.

Amostra	Área do Pico		Σ Áreas	T (°C)		CO ₂ Adsorvido (μ mol/g)
	A	B		A	B	
La0	177	170	347	408	663	429
La1	208	232	440	412	683	529
La2	226	235	461	412	675	546
La3	206	216	422	418	676	511
La4	177	235	412	401	678	502

Todas as amostras contendo La apresentaram valores de adsorção mais elevados em comparação com o suporte puro (La0), evidenciando o efeito positivo do La na adsorção de CO₂ e, conseqüentemente, nas propriedades básicas do catalisador. Essa influência também é observada ao examinar o CO₂ adsorvido, onde mesmo a amostra com teor mínimo de La apresentou um aumento deste valor. Apesar de esse aumento ocorrer em todas as amostras de La, é relevante destacar que a adição de La acima de 5% resulta em uma diminuição na quantidade de CO₂ adsorvido. Por exemplo, La2 adsorveu 27% a mais de CO₂ do que La0, enquanto La4 adsorveu 17% a mais que La00, indicando que o La e o suporte estão agindo em sinergia para adsorver e integrar o CO₂ e possivelmente ativá-lo. A adsorção de CO₂ é necessária para a ativação desse gás, promovendo seu uso como reagente e não apenas para deslocar o equilíbrio da reação (Da Ros *et al.*, 2021; Nishiyama; Aika, 1990). A maior quantidade de CO₂ adsorvido na amostra com teor intermediário de La indica que as espécies de La₂O₃

aderiram à configuração da superfície de forma mais eficiente para a ativação do CO_2 . Nishiyama e Aika, 1990 relataram a ativação de CH_4 facilitada pela reação reversa de deslocamento de CO_2 (*reverse water gas shift*), que acoplava o metano com oxigênio ativo da superfície de um catalisador PbO/MgO . Os benefícios da adição de CO_2 têm um impacto reduzido considerando fatores termodinâmicos (Da Ros *et al.*, 2021). Portanto, melhorias potenciais no desempenho do CO_2 estão diretamente relacionadas às propriedades do catalisador.

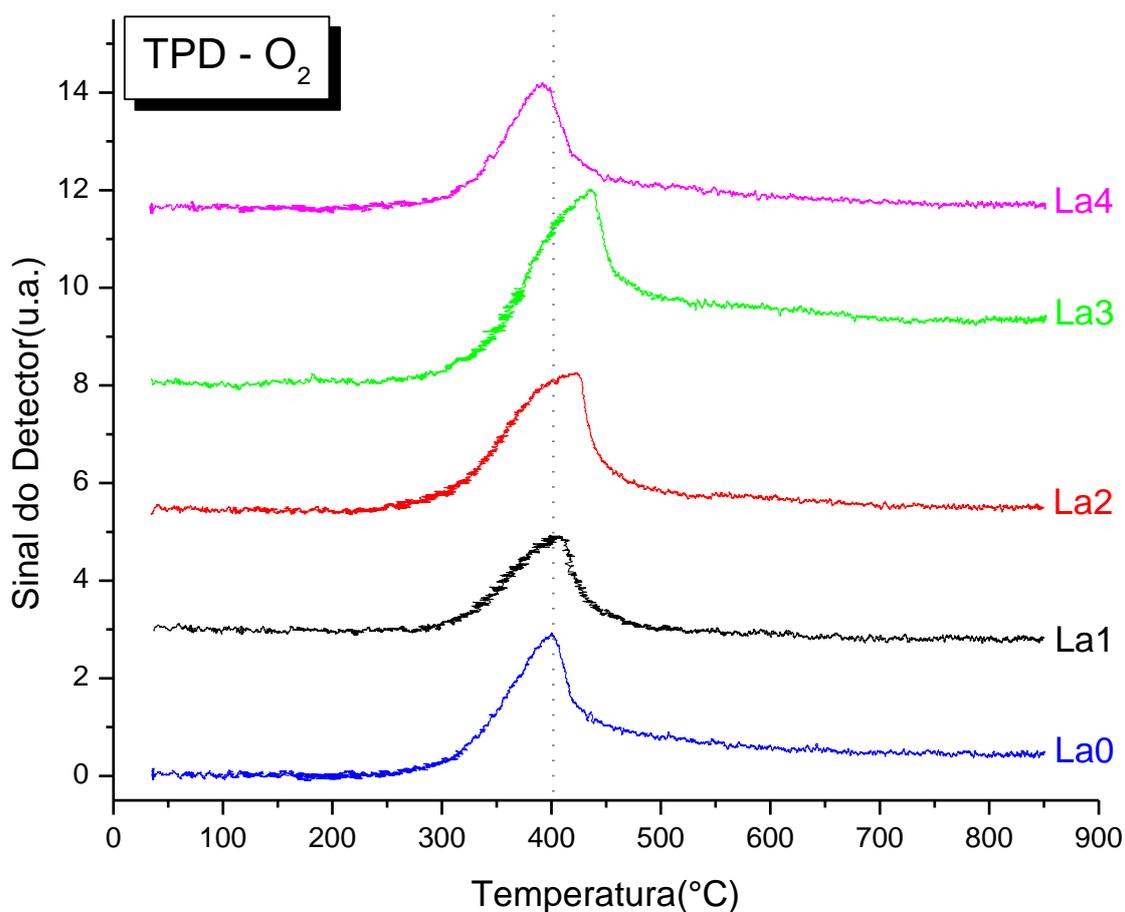


Figure 6: Curvas de TPD- O_2 para catalisadores La/Dol na faixa de 30-850°C utilizando 0.1g de amostra.

Os perfis de dessorção de oxigênio, apresentados na Figura 6, apresentaram um pico amplo para todas as amostras entre 300°C e 500°C. É relatado que o oxigênio dessorvido nessa faixa se refere a duas principais espécies de oxigênio, O^- monoatômico de 200°C a 400°C e oxigênio da rede superficial O^{2-} de 400°C a 600°C. A dessorção de oxigênio *bulk* ocorre acima de 700°C, sendo este o O_2 que integrou completamente na estrutura, proveniente da amostra original ou do O_2 adsorvido, ocasionando em

dessorção continua e ocasionando o sinal a não ter retornado à linha de base. Esse efeito foi mais notável em La0 e La3 e também foi relatado em diferentes estudos (Busser; Hinrichsen; Muhler, 2002; Santos Lima; Perez-Lopez, 2021; Gambo *et al.*, 2018; Saychu *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022; Zheng *et al.*, 2015).

A rede superficial de oxigênio é relatada como sendo o principal precursor para o AOM (Nishiyama; Aika, 1990; Tang *et al.*, 2011), sua atividade, apresentada principalmente pelas espécies eletrofílicas de O^{-2} na superfície do catalisador, podem ativar as moléculas de metano, promovendo a formação de produtos C_2 em vez de CO_x . (Arinaga; Ziegelski; Marks, 2021; Da Ros *et al.*, 2021; Hou *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2017; Nishiyama; Aika, 1990; Tang *et al.*, 2011).

A Tabela 6 apresenta que La0 possui uma forte capacidade de adsorção para espécies de oxigênio. Apesar de La0 ter alcançado esse desempenho elevado, destacadamente, o pico de dessorção ocorreu a $400^{\circ}C$, no limite da faixa de diferentes espécies de oxigênio, indicando que a maior parte do oxigênio adsorvido é, possivelmente, oxigênio monoatômico (O^{\cdot}), o qual tem um impacto menor sobre o AOM. (Busser; Hinrichsen; Muhler, 2002; Santos Lima; Perez-Lopez, 2021; Hou *et al.*, 2015; Zheng *et al.*, 2015). Com pouca quantidade de La adicionada, como em La1, ocorreu uma redução de adsorção de oxigênio em cerca de 50% em comparação com a amostra sem La (La0). Entretanto, a adição de La deslocou os sítios de adsorção em direção ao oxigênio de rede (O^{-2}), como observado a partir do sinal acima de $400^{\circ}C$. Este comportamento foi mantido nas amostras La2 e La3, onde ambas apresentaram aumentos de área e deslocamentos de temperatura. La2 obteve valores de dessorção semelhantes aos de La0. La3 alcançou um incremento de 75% na dessorção de oxigênio, o mais elevado entre todas as amostras, em comparação com La0. O aumento adicional na impregnação de La revelou uma diminuição nos valores e na temperatura de dessorção, como notado para La4. Esse comportamento é semelhante ao observado na CO_2 -TPD, indicando um excesso na quantidade de La, reduzindo o volume de poros e conseqüentemente a disponibilidade dos sítios ativos.

Tabela 6: Quantidades e temperatura de dessorção de O_2 para todas as amostras de La/Dol.

Amostra	Temperatura (°C)	O ₂ Dessorvido (mmol/g)
La0	400	5,69
La1	402	2,92
La2	423	5,06
La3	437	9,96
La4	391	4,19

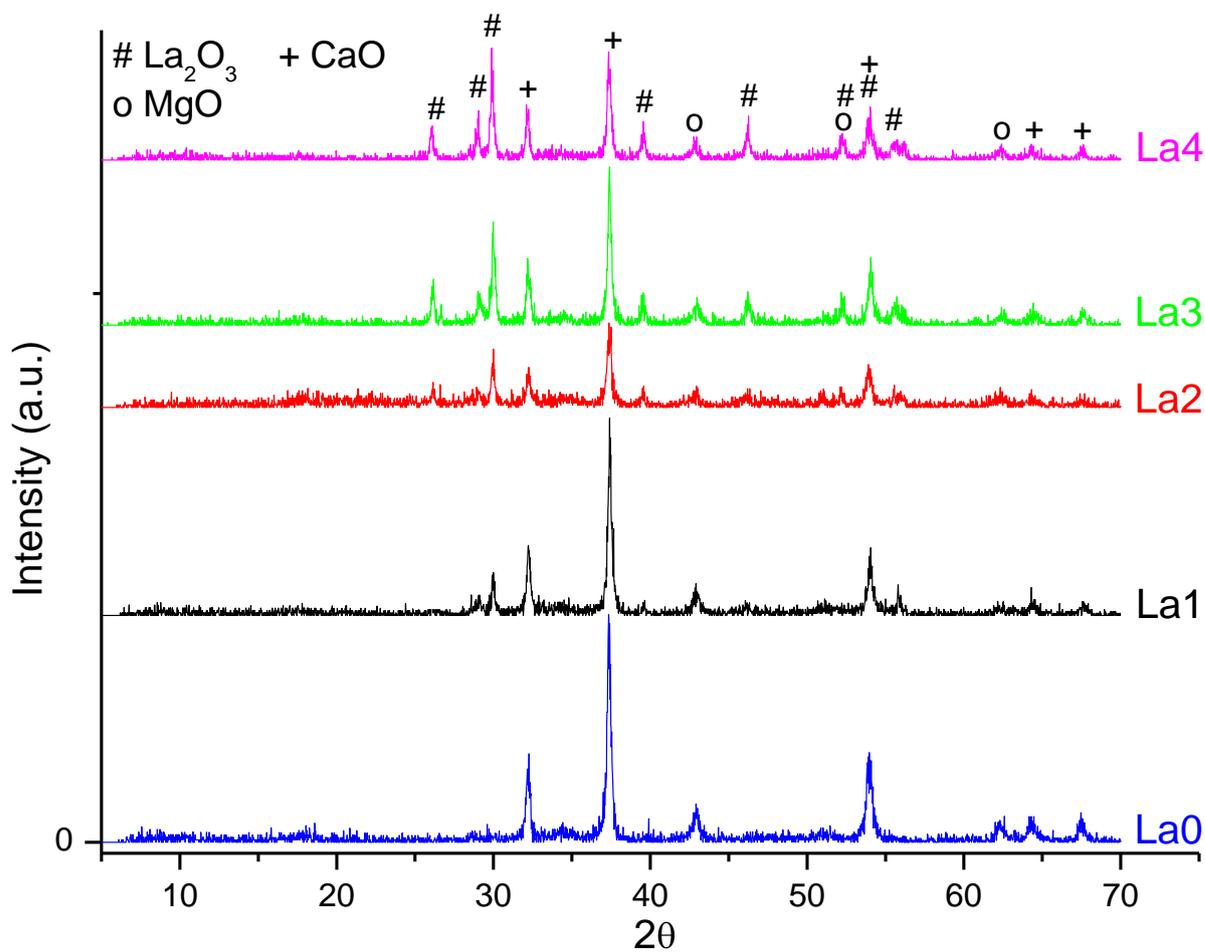


Figura 7: Padrões de DRX para todas as amostras de La/Dol

A Figura 7 mostra que o padrão de difração de raios-X (XRD) do suporte (La0) apresentou reflexões relacionadas às fases de CaO e MgO, com picos característicos em torno de 32°, 37° e 54°, concordando com a literatura para dolomita calcinada. (Mohammed *et al.*, 2013; Rodriguez-Navarro; Kudlacz; Ruiz-Agudo, 2012). A adição de La diminuiu a presença do sinal de CaO e MgO, intensificando o efeito com maior teor de La. A reflexão em 37° demonstra esse comportamento de forma mais clara. As reflexões de La₂O₃ ocorrem em uma região específica, sendo as mais características em 26°, 29°, 30° e 39° (Adi; Wardiyati; Dewi, 2017; Gan; Zhu; Huang, 2017; Kabir *et al.*, 2018; Khalaf; Al-Mashhadani, 2022; Mcgregor, 2019). Todas as amostras apresentaram alta cristalinidade. Não foi detectada a presença de reflexões características de carbonato, indicando que o processo de calcinação foi em condições satisfatórias. A amostra La2 apresentou uma redução mais intensa das reflexões de CaO em 32° e 37°. Ao mesmo tempo, La1 e La3 mantiveram alta cristalinidade para a fase de CaO.

5.1.2. Ensaios de Atividade

5.1.2.1. Ensaios de atividade com temperatura variável

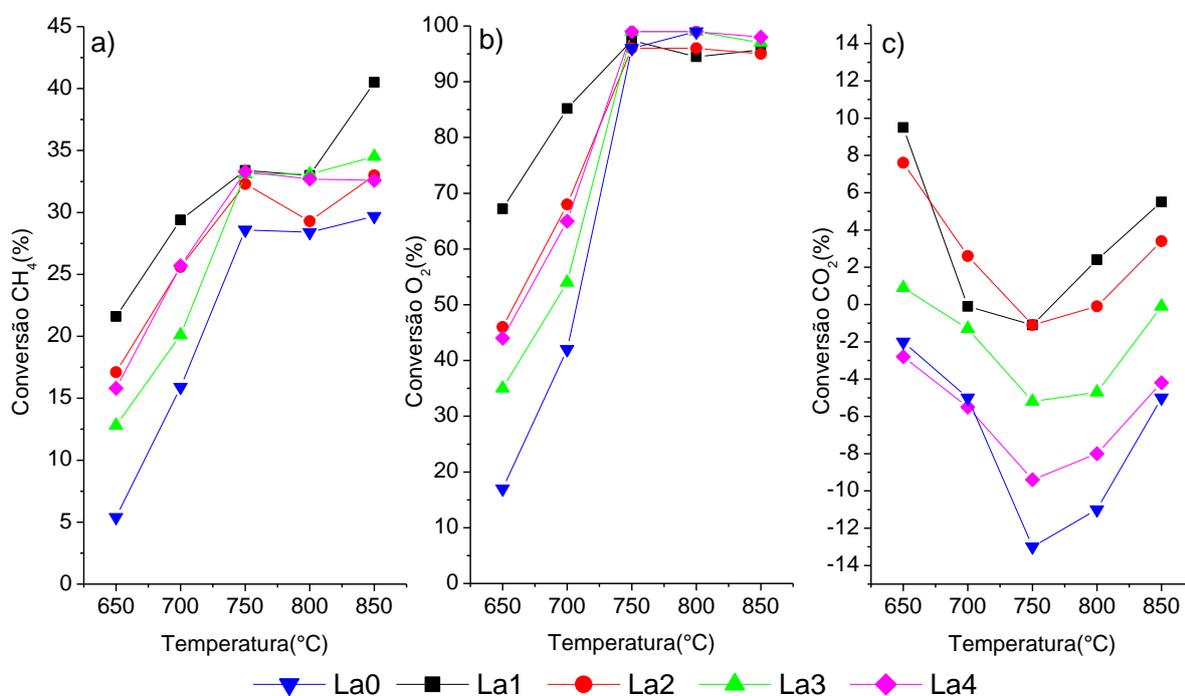


Figure 8: Conversão de a) CH₄, b) O₂ e c) CO₂ em diferentes temperaturas.

A conversão de metano, Figura 8a), indica dois comportamentos distintos de acordo com a faixa de temperatura da reação. Na primeira faixa, até 750°C, a conversão de metano aumenta quase linearmente, indicando que temperaturas mais elevadas ativam mais facilmente as moléculas de metano e oxigênio. Por outro lado, acima de 750°C o comportamento da reação muda, uma vez que a conversão de metano permanece aproximadamente em torno de 30%, exceto para La1. Esse comportamento pode ser correlacionado com a conversão completa de oxigênio a partir de 750°C em diante, como mostrado na Figura 8b). Em temperaturas mais elevadas, a ativação do metano aumenta significativamente, mais especificamente para La1. Essa alta atividade melhora a conversão e estabelece uma disputa entre as reações de AOM e de oxidação parcial/completa.

A razão CH_4/O_2 utilizada nos testes de atividade, 5 para 2, foi inferior à razão estequiométrica de 6 para 2, possuindo mais O_2 na carga, demonstrando que, a conversão total de oxigênio com uma conversão máxima de metano em torno de 34% confirma a competição entre as duas reações principais (Eq. 1 e Eq. 3). A diferença de atividade pode ser relacionada aos resultados de TPD- O_2 . Apesar de La0 adsorver grandes quantidades de oxigênio na superfície, a maior parte é uma espécie pouco ativa para AOM, a baixa conversão de CH_4 em temperaturas mais baixas sustenta essa afirmação. Em contraste, La1 adsorveu praticamente a metade da quantidade de oxigênio que La0, no entanto, uma maior parte estava na região da rede superficial, implicando em espécies de oxigênio mais ativas para AOM, e a melhoria de 15% na conversão de CH_4 de La0 em temperaturas mais baixas demonstra o impacto destas diferentes espécies de oxigênio.

Observando por temperatura, La1 converteu 15% a mais de metano do que La0 até 650°C. Isso indica que La também interfere positivamente na ativação do metano. Na temperatura mais alta da reação, 850°C, a conversão de metano aumentou para até 40% para a amostra La1. Como esse aumento não necessariamente está relacionado ao consumo de O_2 , uma possível causa é à decomposição de CH_4 formando H_2 e carbono. Essa suposição pode ser sustentada pela leve coloração escura observada neste catalisador após a reação, indicando deposição de carbono, causada pela alta atividade dessa amostra e que não esteve presente nas outras amostras.

A conversão de oxigênio (XO_2) também foi influenciada pela adição de La, principalmente em temperaturas mais baixas. A amostra sem La (La0) apresentou a menor conversão de O_2 na faixa de até 750°C , sendo que, La1 converteu 50% a mais de oxigênio em comparação com La0 a 600°C . Apesar da subsequente adição de La diminuir a conversão de oxigênio, principalmente em temperaturas mais baixas, todas as amostras impregnadas com La apresentaram maior desempenho em relação à dolomita pura (La0).

A conversão de CO_2 também apresentou dois comportamentos distintos. Até 750°C , a conversão diminuiu, alcançando valores negativos e indicando que o CO_2 está sendo gerado nessas condições. Acima de 750°C , o comportamento da conversão se inverte, aumentando com o aumento da temperatura, alcançando valores positivos para amostras com menores teor de La impregnado e indicando o consumo de CO_2 em temperaturas mais elevadas. A diferença de comportamento também pode estar relacionada ao consumo de oxigênio. Abaixo de 750°C , o oxigênio ainda está disponível na mistura reacional, acima de 750°C , o oxigênio é completamente consumido rapidamente e o CO_2 pode ser ativado como reagente. Esse efeito está de acordo com a análise de CO_2 -TPD, onde as amostras com menos La (La1 e La2) apresentaram mais espécies ativas de CO_2 adsorvidas na superfície.

As amostras com maiores proporções de La também apresentaram um desempenho superior para espécies mais ativas de CO_2 do que La0, obtendo comportamento semelhante ao de La1 e La2, mas de maneira menos eficaz. Uma possibilidade é que o La_2O_3 possa reagir com CO_2 para formar o composto $La_2O_2CO_3$. Este carbonato é ativo e alguns relatos na literatura afirmam que o $La_2O_2CO_3$ pode melhorar o desempenho para o AOM (Hou *et al.*, 2015; Taylor; Schrader, 1991). Mesmo assim, em temperaturas acima de 800°C a composição predominante do catalisador é baseada em La_2O_3 , conforme mencionado no trabalho de Taylor, R. e Schrader, G. (1991), no qual avaliaram o desempenho de diferentes óxidos e carbonatos de lantânio no AOM. (Taylor; Schrader, 1991). Além disso, é notável que a subsequente adição de La diminuiu a ativação do CO_2 , com La4 alcançando o desempenho mais baixo entre as amostras. Isso reforça a sugestão de que o La_2O_3 está em coordenação com o CaO e o MgO do suporte, trabalhando juntos na ativação das moléculas de CO_2 , e que

notavelmente uma carga de La superior a 5% reduz essa coordenação, provavelmente devido à saturação da superfície do suporte por espécies de lantânio.

A seletividade representa um grande desafio para o AOM. A alta formação de compostos CO_x impede que o processo se torne viável. A Figura 9 mostra a comparação de seletividade de C_2 com CO_2 .

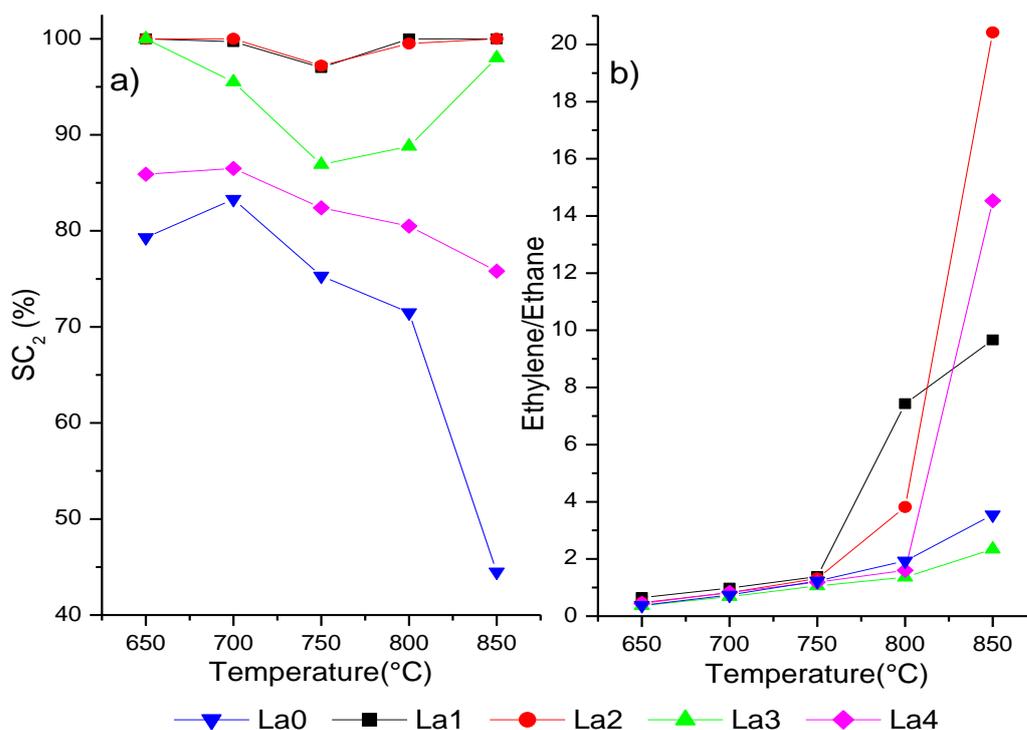


Figura 9: Seletividade para C_2 a) e razão Etileno/Etano b) em função da temperatura para todas as amostras.

La0 apresentou a menor seletividade para C_2 ao produzir a menor quantidade destes produtos. A estrutura muito ativa de oxigênio da rede promovida por CaO e MgO resultou em uma alta ativação de espécies de oxigênio e metano, o que promove a ativação do metano para produzir hidrocarbonetos mais elevados, mas também aumenta a produção de CO_2 .

As amostras com menor teor de La, La1 e La2, obtiveram maior seletividade para C_2 e, conseqüentemente, menor seletividade para CO_2 . Notavelmente, abaixo de 700°C e acima de 800°C , essas duas amostras consumiram parte do CO_2 alimentado. Na faixa de $600\text{-}700^\circ\text{C}$, isso pode ser explicado pelos sítios básicos mais fortes, confirmados pelos resultados de $\text{CO}_2\text{-TPD}$, que podem ativar as moléculas de CO_2 e

usá-las como oxidante para a OCM. Em temperaturas mais elevadas, outras reações podem ocorrer, como a reforma seca do metano e a desidrogenação do etano, o que pode ser explicado pela maior quantidade de H_2 produzida nessas temperaturas, apontado e discutido posteriormente na Figura 11 (Correia *et al.*, 2015b; Da Ros *et al.*, 2021; Nishiyama; Aika, 1990). A adição de espécies de La na superfície reduz a atividade do oxigênio, promovendo a formação de radicais de metano para acoplamento antes da oxidação completa. Essa propriedade observada é evidente para a proporção de massa de La de até 5%, e uma quantidade além parece diminuir essa promoção de desempenho.

O efeito da desidrogenação do etano é mostrado na Figura 9b). A razão etileno/etano apresenta a produção de cada produto ao longo das temperaturas. Até $750^\circ C$, todas as amostras mantêm a razão etileno/etano em torno de 1. Em temperaturas mais elevadas, a formação de etileno aumenta devido à desidrogenação do etano para etileno, com La2 produzindo mais de 20 vezes mais etileno do que etano à $850^\circ C$. La0 manteve a razão em cerca de 3, isso ocorre devido à menor formação de ambos os produtos C_2 na temperatura mais alta. O incremento de La promoveu maior seletividade para o etileno em temperaturas mais altas, com La2 alcançando o melhor desempenho. O desempenho de La0 foi inferior ao de todas as amostras contendo La, exceto La3.

Outra análise para observar o desempenho é o rendimento de C_2 e CO_2 , conforme apresentado na Figura 10. Os rendimentos de C_2 e CO_2 estão relacionados, uma vez que ambos dependem das propriedades do catalisador e das condições de reação. Em relação ao rendimento de C_2 , todas as amostras impregnadas apresentaram resultados superiores ao suporte puro. La1 obteve o melhor rendimento em todas as temperaturas. La0 produziu 5% a menos de C_2 em comparação com La4, que ficou em quarto lugar em desempenho, e 10% a menos do que La1, a $750^\circ C$. Correlacionando as amostras, observa-se comportamento semelhante ao de conversão de CH_4 . Abaixo de $750^\circ C$, o rendimento aumenta linearmente. Acima de $750^\circ C$, estabiliza-se em torno de 30%, exceto para La0, que reduz seu rendimento de C_2 para 17% devido a reações de oxidação completa.

O rendimento de CO_2 na Figura 10b) destaca o processo de oxidação. Em temperaturas mais baixas, todas as amostras geraram baixas quantidades de CO_2 . No entanto, a $750^\circ C$, ocorre um grande aumento na formação desse produto, com La4

produzindo o dobro de CO_2 em relação a La3 à 700°C , com um pequeno incremento no rendimento de C_2 , indicando uma maior inclinação para a reação de oxidação completa e afastamento da OCM. Além disso, La0 produziu o dobro de CO_2 à 850°C em comparação com 750°C , evidenciando a alta reatividade para oxidação completa dessa amostra. As amostras impregnadas mais baixas, La1, La2 e La3, diminuíram a produção de CO_2 em temperaturas mais elevadas. Este comportamento pode estar relacionado a outras reações, como reforma seca, carbonatação e decomposição do metano, conforme mencionado durante a discussão da conversão de CH_4 .

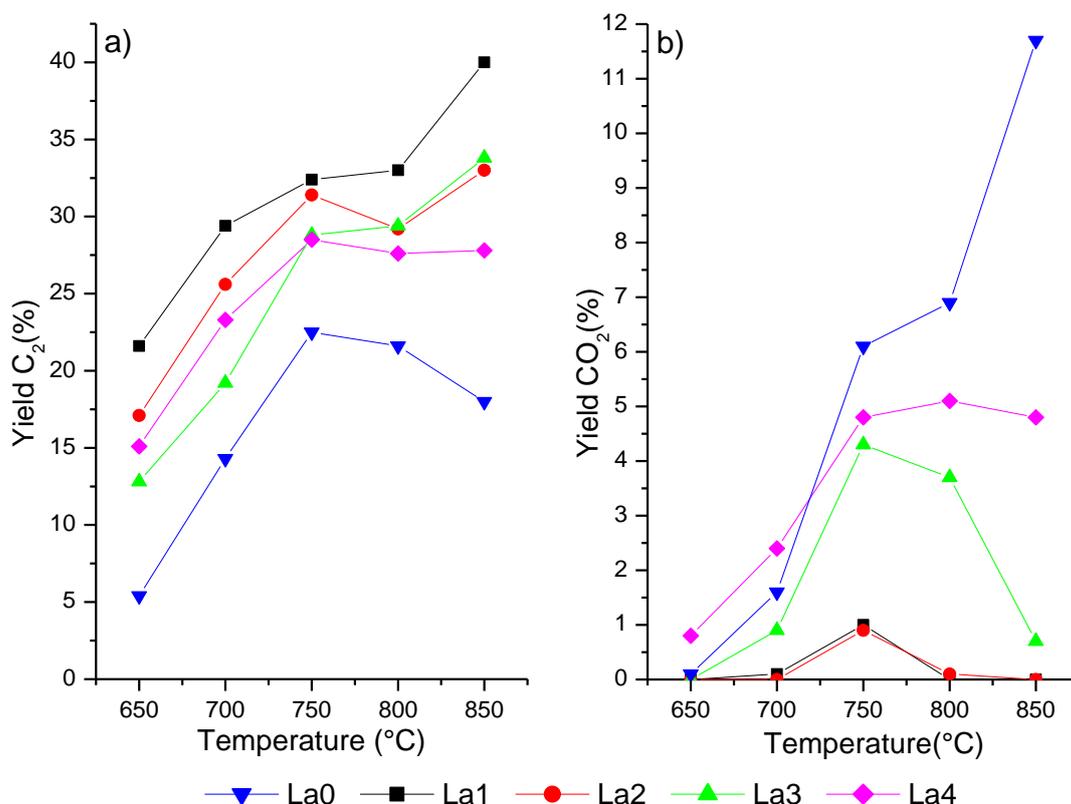


Figura 10: Rendimento para a) C_2 e b) CO_2

Para uma análise mais aprofundada do comportamento da proporção de produtos em relação à temperatura, foi realizada uma comparação entre La0 e La2, conforme apresentado na Figura 11. Embora apresentem comportamento semelhante, essas duas amostras adquirem proporções diferentes de produtos. A produção de H_2 diminui até 750°C para ambas as amostras. La2 atingiu uma produção mínima de 40%, enquanto La0 atingiu cerca de 32%. Essa produção pode estar associada à desidrogenação do metano. A 850°C , ambas as amostras atingiram uma seletividade em torno de 90% para H_2 . Os hidrocarbonetos também apresentaram comportamento semelhante. Em

temperaturas abaixo de 750°C, a seletividade ao etano prevalece devido a reações favorecidas ao etano (Da Ros *et al.*, 2021; Karakaya *et al.*, 2017). Acima de 750°C, a desidrogenação do etano aumenta, reduzindo a quantidade de etano e aumentando o rendimento de etileno. A 850°C, ocorre uma maior decomposição de hidrocarbonetos para formar H₂, e a seletividade para C₂ atinge abaixo de 5% para ambas as amostras.

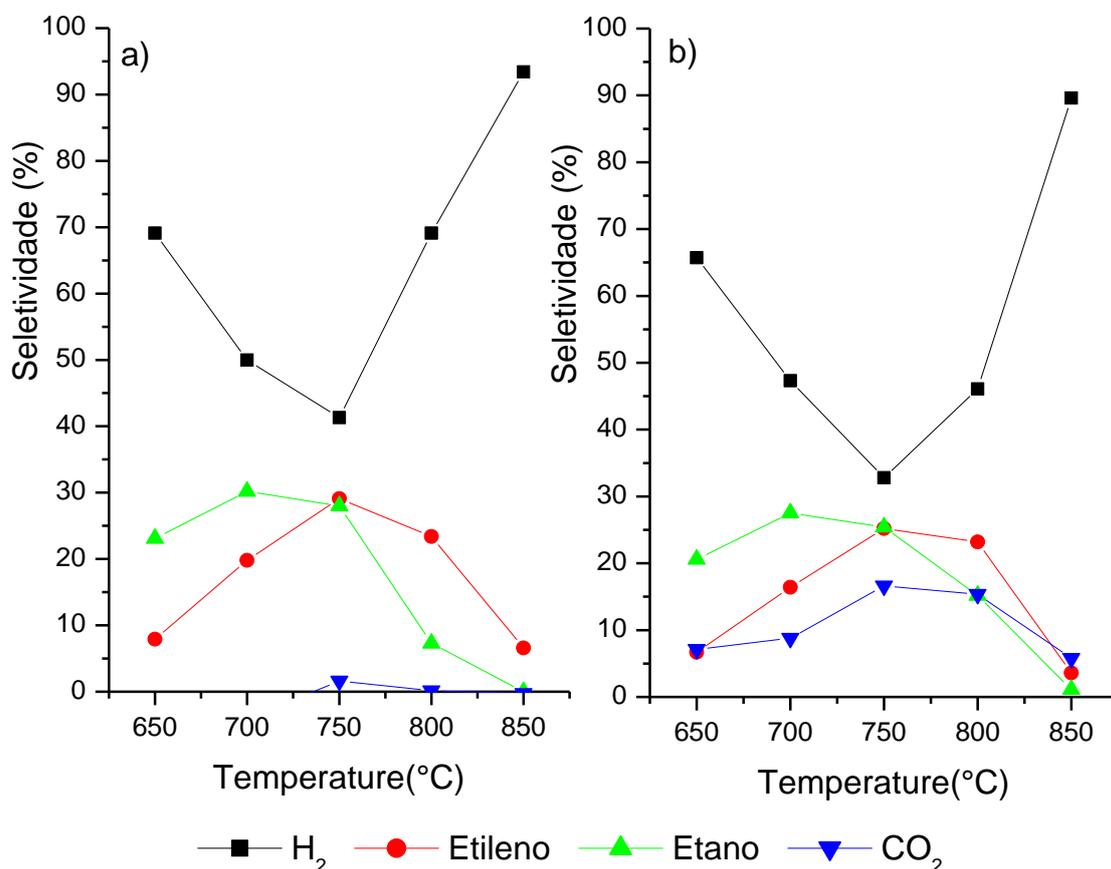


Figura 11: Comparação da seletividade dos produtos entre a) La2 e b) La0.

5.1.2.2. Teste de Estabilidade em temperatura constante

O teste de estabilidade revela a resistência dos catalisadores quando expostos a temperaturas extremas durante um longo período de exposição. A Figura 12 apresenta o comportamento de todas as amostras durante o teste de estabilidade realizado a 850°C.

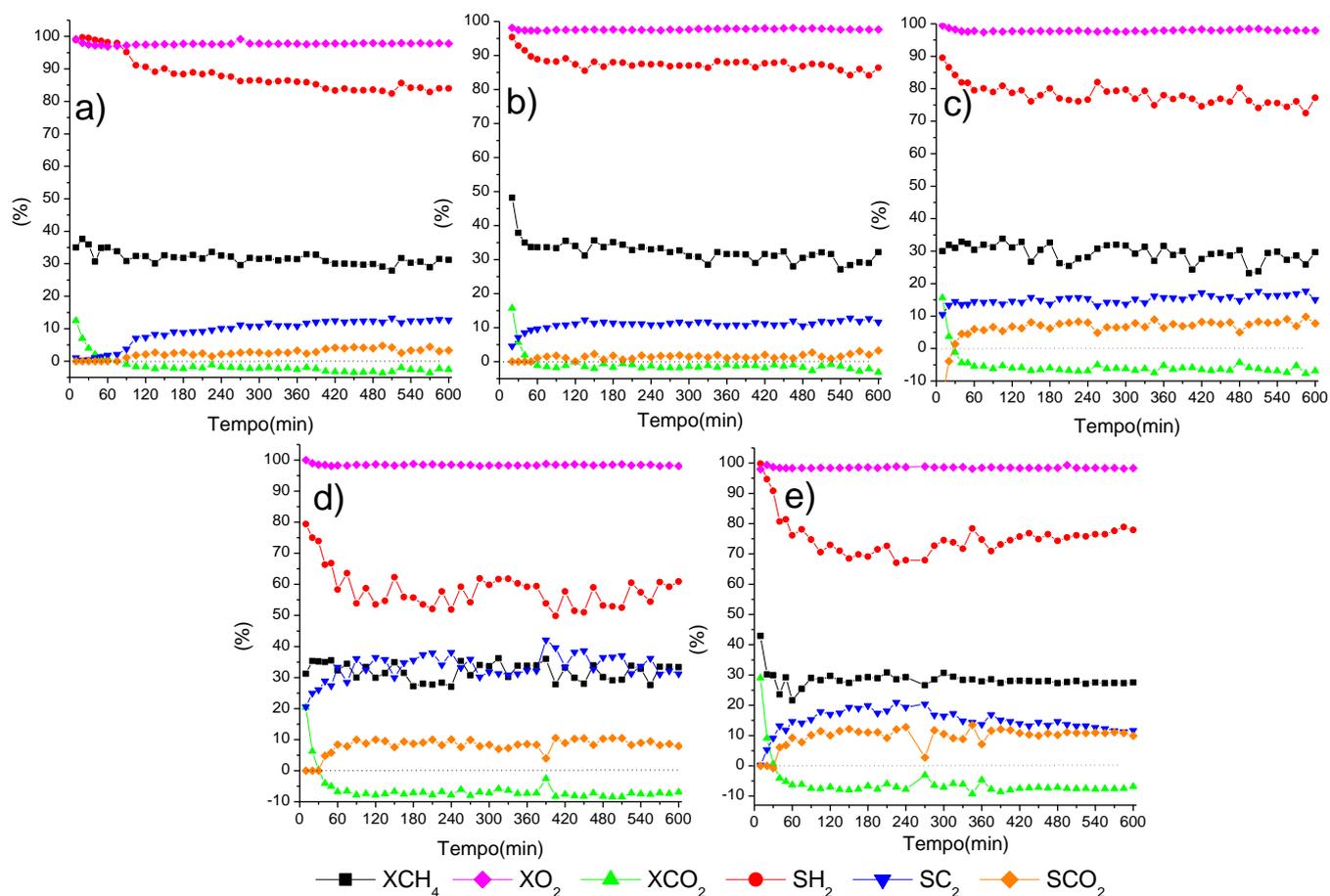


Figura 12: Conversão e seletividade para La0 a), La1 b), La2 c), La3 d) e La4 e) durante o teste de estabilidade à 850°C por 10h e utilizando 0,2g de catalisador.

Todas as amostras permaneceram ativas durante as 10 horas de reação, mantendo valores relativamente próximos para conversão e seletividade. A reação permaneceu estável durante a maior parte dos testes, no entanto, houve alguma instabilidade inicial, provavelmente causada por uma alimentação inicial transiente de reagentes.

As amostras com menores teores de La, La1 e La2, apresentaram menor seletividade para CO₂, mantendo-a em torno de 3%. La2 apresentou maior conversão do que a La0 e menores rendimentos de C₂. Esse efeito pode estar relacionado à decomposição térmica do metano, corroborado pela alta produção de H₂ e pela coloração ligeiramente escura do catalisador após a reação, indicando deposição de carbono. A amostra La0 apresentou maior seletividade para C₂ e CO₂ devido à maior atividade do catalisador. O mesmo comportamento foi observado para La3, que alcançou seletividade para CO₂ e C₂ em torno de 10% e 30%, respectivamente. A alta

seletividade para C_2 pode estar relacionada à maior adsorção de O_2 dessa amostra e à presença de quantidades significativas de oxigênio de rede e *bulk*, reveladas no tópico de O_2 -TPD, podendo explicar o comportamento mais instável e promovendo a alta atividade dessa amostra em temperaturas mais elevadas. La4 apresentou o resultado menos eficaz, com seletividade para C_2 e CO_2 se aproximando de cerca de 10%, novamente indicando que a impregnação de La possui um limite de eficiência. Todas as amostras atingiram conversões para CH_4 e O_2 em torno de 30% e 98%, respectivamente, semelhante aos testes em rampa.

A Figura 13 exibe os padrões de difração de raios X (XRD) para todas as amostras após o teste de estabilidade. Além disso, a Tabela 7 apresenta os diâmetros de cristalitos de CaO antes e após a estabilidade.

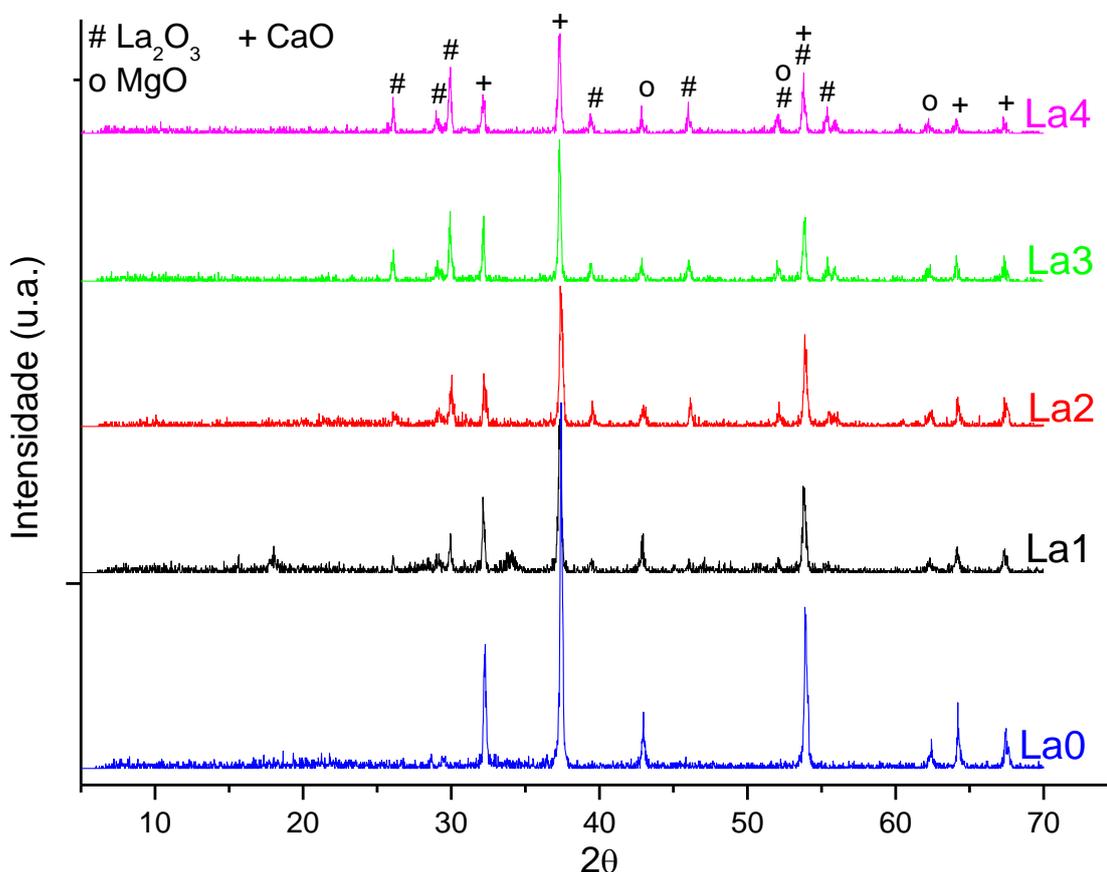


Figura 13: Padrões de DRX para todas as amostras de La/Dol após teste de estabilidade.

Tabela 7: Comparação do diâmetro médio de cristalito do CaO antes e após estabilidade.

Diâmetro Médio de Cristalito para CaO(nm)		
Amostra	Antes Estabilidade	Após Estabilidade
La0	25,1	41,6
La1	25,6	33,6
La2	22,7	29,9
La3	27,7	40,3
La4	24,6	41,6

A Figura 13 revela que as amostras não apresentaram diferenças significativas em termos de cristalinidade. O padrão de difração de raios-x antes (Figura 7) e depois dos testes de estabilidade exibe reflexões semelhantes, embora a intensidade de algumas reflexões tenha diminuído ligeiramente em algumas amostras, como observado em La0 e sua característica reflexão de CaO a 37° . É reportado que La_2O_3 , quando exposto a CO_2 acima de 600°C , pode assumir uma forma de carbonato de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. O XRD após a estabilidade não apresentou reflexões significativas para $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, normalmente observadas em 22° , 32° e seu padrão comum entre 40° e 60° (Hou *et al.*, 2015; Taylor; Schrader, 1991). A Tabela 7 apresenta o tamanho médio de cristalito de CaO, calculado com a reflexão característica a 37° . Observa-se um aumento claro no tamanho do cristalito de todas as amostras, de cerca de 25 nm para 40 nm após os ensaios de estabilidade, exceto para amostras com baixa carga de La (La1 e La2), que apresentaram cristalitos de cerca de 30 nm, demonstrando alta resistência térmica para esses catalisadores e que a exposição a altas temperaturas durante o período do teste de estabilidade apenas elevou a intensidade do sinal da amostra, podendo implicar em uma melhor estruturação das fases presentes, uma vez que as amostras possuem mais tempo para se organizar estruturalmente com esta longa exposição.

5.2. Lítio suportado em Nb_2O_5

5.2.1. Caracterização dos Catalisadores

A seguinte seção abordará os resultados obtidos para as amostras de Lítio suportadas em pentóxido de nióbio.

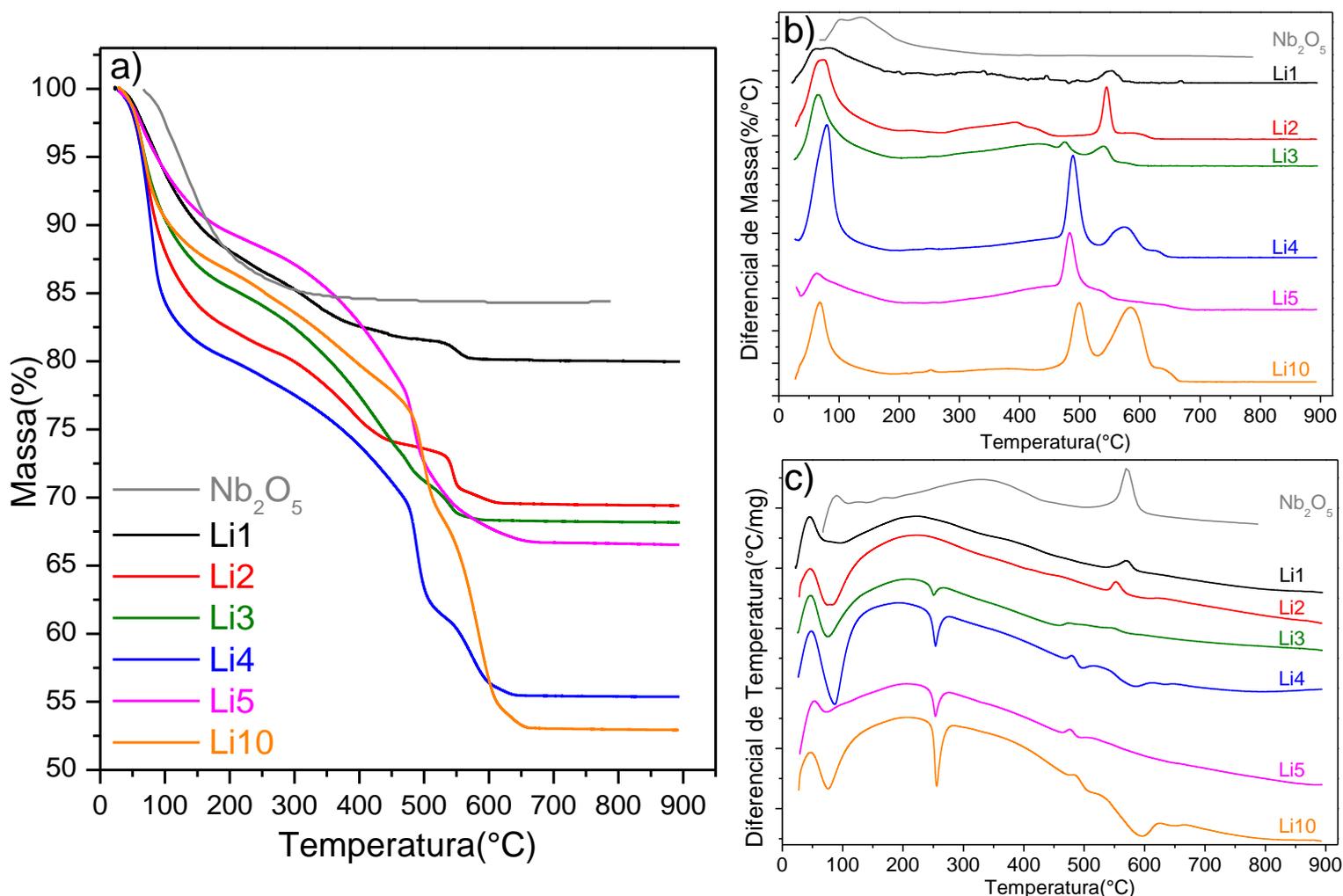


Figura 14: Resultados da DTA/TGA apresentando a variação de massa a), diferencial de massa b) e diferencial de temperatura c) para todas as amostras de Li/Nb₂O₅.

O ensaio de TGA, Figura 14, apresenta o comportamento da variação de massa da amostra conforme o aumento da temperatura. O gráfico de diferencial de massa apresenta as regiões em que ocorreu maior taxa de variação mássica, sendo complementar ao ensaio de TGA. A primeira região ocorre na faixa de 80-130°C, sendo referente à perda de água presente na amostra. O comportamento não padronizado nessa

região ocorre devido o nitrato de lítio ser altamente higroscópico e as amostras serem submetidas a presença de umidade durante diferentes períodos de tempo. Em 500-600°C ocorre a característica decomposição do LiNO_3 , usualmente produzindo a fase Li_2O (Chen *et al.*, 2019; Li, Y. *et al.*, 2019).

O gráfico de diferencial de temperatura revela regiões na qual uma variação na temperatura foi observada. Na primeira região, abaixo de 100°C, ocorre um pico negativo referente à mudança de fase endotérmica da evaporação da água. Em 250°C, ocorre outro pico endotérmico, sendo este referente ao ponto de fusão do LiNO_3 , corroborado pelo sinal acrescido conforme o aumento do teor de Li na amostra (Li, Y. *et al.*, 2019). Entre 550-600°C ocorre decomposição térmica do LiNO_3 , liberando NO_2 e O_2 , e Li_2CO_3 liberando CO_2 , esta fase sendo formada pela interação da possível presença de hidróxido de lítio na superfície com CO_2 atmosférico, provocando o pico endotérmico observado nessa faixa, sendo este efeito mais predominante nas amostras com maior teor de Li. A formação e decomposição do carbonato pode ser sustentada pela ausência dessa região na amostra Li5, esta que foi a amostra com menor tempo de exposição ao ar atmosférico. Nesta mesma faixa de temperatura, ocorre também o começo da formação das fases cristalinas de óxido de LiNb , sendo menos visível nas amostras Li1 e Li2 devido a baixa quantidade de Li. Este efeito foi observado no trabalho de Zhai *et al.*, 2017, que verificou diferentes temperatura de calcinação para a formação das fases. Os picos presentes em 600°C demonstram o arranjo da fase cristalina, alterando a estrutura morfológica da amostra. Nas amostras com menor teor de Li, Li1 e Li2, foi observado um pico exotérmico em 570°C, referente ao arranjo da estrutura amorfa do precursor Nb_2O_5 hidratado para sua forma cristalina, sendo este mais claramente observado no padrão do Nb_2O_5 puro. Já nas amostras com maior teor de Li foi observado um pico endotérmico, possivelmente caracterizando a formação e reestruturação das fases de LiNb_3O_8 para LiNbO_3 (Zhai *et al.*, 2017).

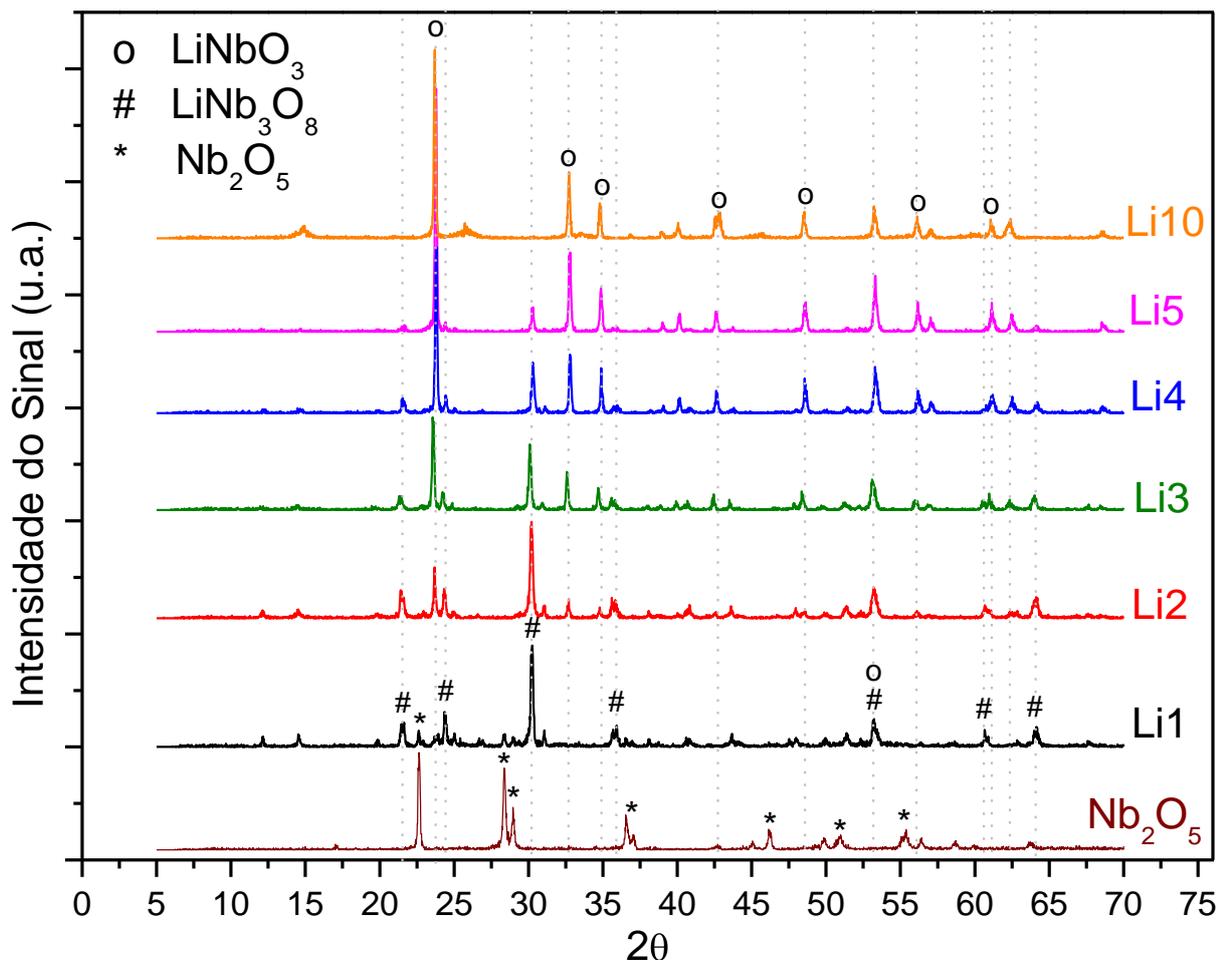


Figura 15: Fases cristalinas observadas na difração de raios-x para todas as amostras de Li/Nb₂O₅.

O ensaio de DRX, presente na Figura 15, revelou que a impregnação de Li na superfície do Nb₂O₅ não formou fases de óxido de lítio no óxido de nióbio. Nota-se que, durante o processo de calcinação ambos materiais reagiram, produzindo novas fases cristalinas constituídas por óxidos de lítio e nióbio distintos, evidenciada pela grande mudança no padrão de cristalinidade comparada ao padrão de Nb₂O₅. De modo geral, duas fases foram formadas conforme o teor de lítio presente. No teor mais baixo, Li1, foi observada predominantemente a fase de LiNb₃O₈, sendo identificada pelas características reflexões em 21,5°, 24,4° e 30°. A formação dessa estrutura pouco usual se deve a baixa concentração de Li na superfície, obrigando as moléculas de Nb e Li a se arranjamem de modo mais agregado, sendo observada também em outros estudos com métodos de síntese similares (Zhai *et al.*, 2017). Ao crescer o teor de Li na amostra outra fase começa a ser formada. Nas amostras Li2, Li3, Li4, Li5 e Li10 é possível observar a formação da fase LiNbO₃, usualmente denominada niobato de lítio ou

linobato. Essa nova estrutura, que possui uma ordenação característica conhecida como perovskita, aparece em conjunto com a fase LiNb_3O_8 , sendo identificável pelas reflexões características em $23,7^\circ$, $32,6^\circ$ e $34,8^\circ$. Conforme o teor de Li aumenta nas amostras, a fase de LiNb_3O_8 diminui, dando lugar a uma maior formação da fase LiNbO_3 . Semelhante ao caso do Li1, essa mudança de fases ocorre devido uma maior quantidade de Li distribuído na superfície, facilitando a formação de uma estrutura mais homogênea relacionando Li e Nb. Esse comportamento é fácil de ser observado a partir da amostra Li10, que por apresentar a maior quantidade de Li gerou apenas a estrutura de LiNbO_3 , sendo oposta a Li1. De modo geral, as amostras ficaram distribuídas em 5 grupos: Li1 apresentando majoritariamente a fase LiNb_3O_8 , Li2 e Li3 apresentando ambas fases com uma maior presença de LiNb_3O_8 , Li 4 sendo a amostra com melhor distribuição e relação entre as duas fases, Li5 contendo ambas fases com maior presença de LiNbO_3 e Li10 que apresentou majoritariamente a fase LiNbO_3 .

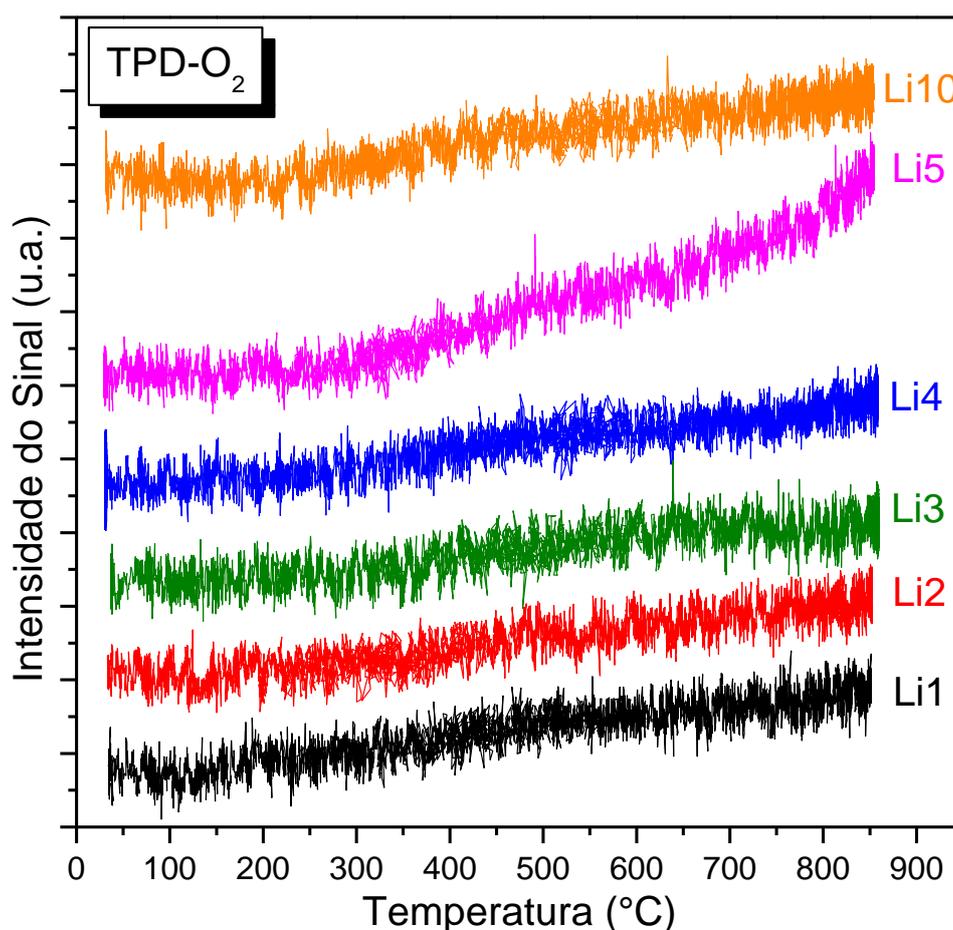


Figura 16: Resultados da TPD-O₂ para todas as amostras de Li/Nb₂O₅ na faixa de 30-850°C e 0,1g de catalisador.

A dessorção de O_2 , presente na Figura 16, não ocorreu em regiões definidas para nenhuma das amostras. De modo geral, as amostras apresentaram uma dessorção constante ao longo do ensaio, tendo seu início na faixa de 200-400°C. As amostras Li1, Li2, Li3 e Li4 obtiveram comportamento semelhante entre si, sendo que, grande parte do oxigênio dessorvido pertence à rede superficial (400-600°C) e região bulk (>600°C). As amostras Li5 e Li10 apresentaram um maior teor de dessorção, principalmente acima de 500°C demonstrando o potencial de ativação do oxigênio para a rede e também da região *bulk* dessas amostras. Fica em evidência que estas amostras apresentam um maior teor da fase $LiNbO_3$, indicando que esta pode ser mais eficiente para ativação do oxigênio, entretanto a alta carga de oxigênio bulk dessorvido pode impactar nas reações subsequentes em fase gasosa. A Tabela 8 demonstra quantitativamente os resultados discutidos sobre a Figura 16.

Tabela 8: Valores de dessorção de O_2 para todas as amostras de Li/Nb_2O_5 na faixa de 200-850°C.

Amostra	Área	O_2 Dessorvido (mmol/g)
Li1	473	3,5
Li2	409	3,1
Li3	345	2,6
Li4	449	3,4
Li5	754	11,2
Li10	520	7,7

A Tabela 8 revela que as amostras Li1, Li2, Li3 e Li4 dessorveram quantidade similares de O_2 na faixa de 200-850°C, obtendo valores de dessorção de aproximadamente 3 mmol/g. A amostra Li5 dessorveu 11,2 mmol/g, cerca de 4 vezes a mais que as amostras Li1-4, sendo a amostra com o maior resultado. A amostra Li10 veio em seguida com 7,7 mmol/g. Evidenciando a capacidade da fase $LiNbO_3$ em ativar o O_2 , ao mesmo tempo que a fase $LiNb_3O_8$ também auxilia esse fator, uma vez que a amostra Li5 foi a mais eficiente, demonstrando um possível efeito sinérgico entre as duas fases cristalinas, onde os átomos atuariam organizados para integrar o O_2 .

Os resultados de FTIR para as amostras podem ser encontrados na Figura 17.

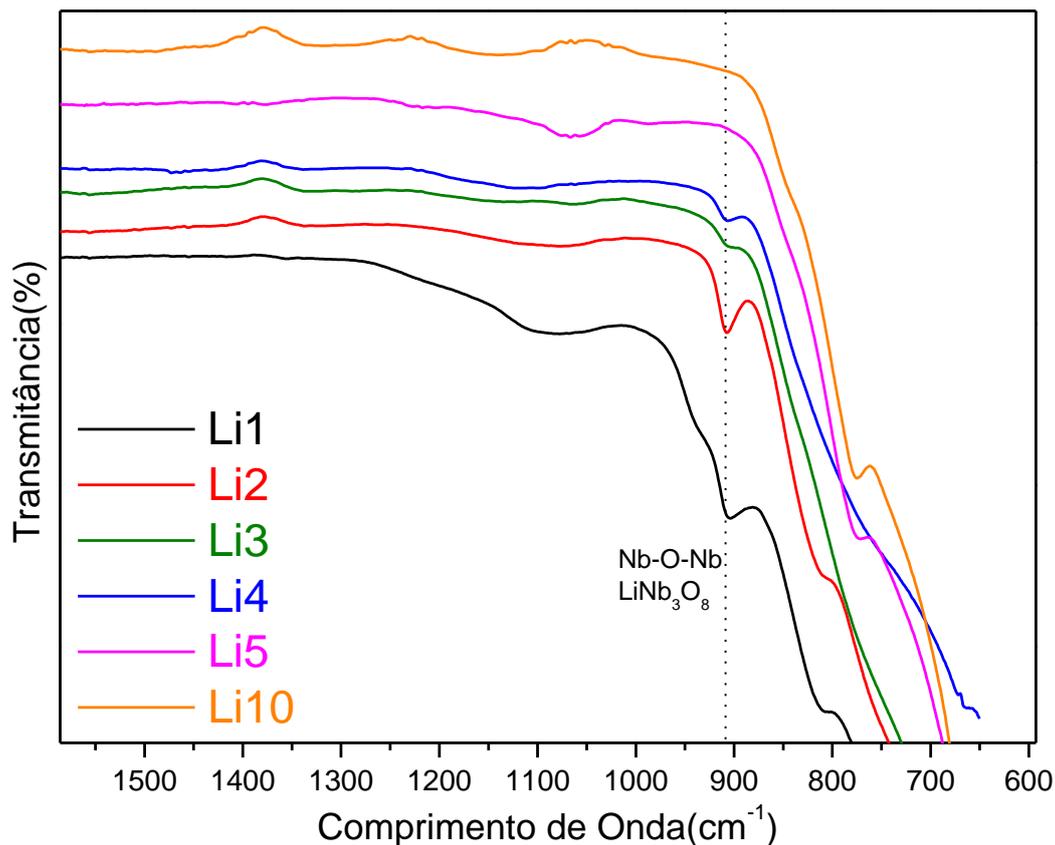


Figura 17: Espectro de transmitância FTIR para todas as amostras de Li/Nb₂O₅.

A análise de FTIR demonstra o espectro de transmitância obtido pela interação dos grupos funcionais da amostra com uma emissão de infravermelho. Foi detectada apenas uma região característica e correlacionável, ocorrendo em 908cm^{-1} , podendo ser associado a ligações entre Nb-O-Nb, desta forma, essa maior ocorrência de ligações Nb-O demonstra a maior intensidade de presença da fase LiNb_3O_8 , sendo corroborada pela maior intensidade do sinal dessa região em amostras com menor teor de Lítio, indo de acordo com os resultados obtidos na análise de DRX (Zhai *et al.*, 2017). As outras bandas presentes não apresentaram uma correlação entre as amostras e podem estar relacionadas a diferentes estiramentos de ligações Nb=O e Nb-O, normalmente relacionadas a fase de Nb_2O_5 , sendo plausível devido a presença das fases Li/Nb apenas na camada superficial das amostras (Braga *et al.*, 2008; Zhai *et al.*, 2017).

5.2.2. Ensaio de Atividade

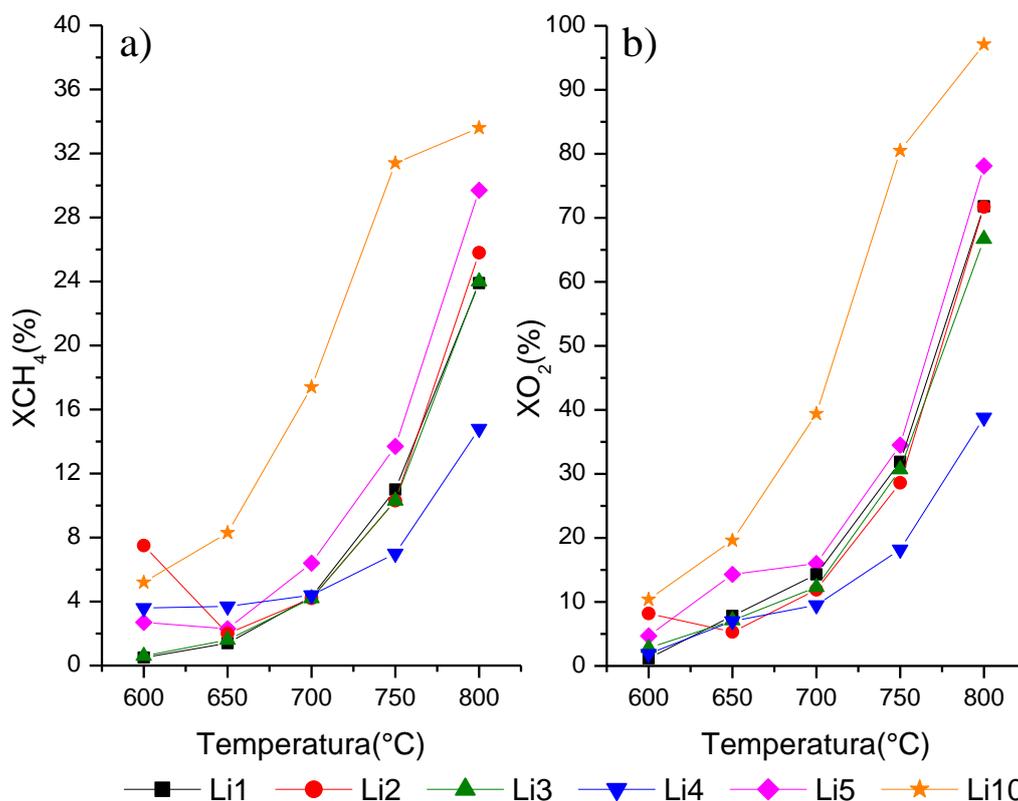


Figura 18: Conversão de CH₄ a) e O₂ b) obtidos no teste de atividade em degrau na faixa de 600-800°C e 0,2g de catalisador para as amostras de Li/ Nb₂O₅.

A conversão de CH₄, Figura 18 a), apresentou comportamento semelhante para todas as amostras, obtendo um perfil crescente praticamente exponencial. Nas temperaturas inferiores, até 700°C, todas as amostras apresentaram conversão baixa para CH₄, produzindo resultados inferiores a 8%, exceto Li10 que se destacou convertendo 17% de CH₄ em 700°C e atingindo 34% em 800°C. A alta atividade desta amostra pode ser associada com a O₂-TPD, uma vez que amostra apresentou alta dessorção de O₂, principalmente na região *bulk*, assim como Li5, que também obteve resultado superior. Além disso, conforme o ensaio de DRX, a alta concentração de fases LiNbO₃ pode ter influenciado no caráter redutivo da amostra, possibilitando a realização do AOM utilizando o oxigênio da própria estrutura cristalina, como explicado anteriormente na revisão bibliográfica. A partir de 700°C, as amostras são efetivamente ativadas e o consumo de CH₄ aumenta. As amostras contendo maior concentração de fases LiNbO₃, Li5 e Li10, obtiveram maior atividade e consequentemente maiores conversões de CH₄. Seguidos das amostras Li1, Li2 e Li3, que apresentam maior

quantidade da fase LiNb_3O_8 e obtiveram comportamentos semelhantes entre si, convertendo praticamente iguais quantidades de CH_4 em todas as temperaturas. A amostra que apresentou o menor desempenho foi a Li4, que contém ambas as fases cristalinas mais equilibradas, obtendo um máximo de 15% de conversão de CH_4 . Estes resultados demonstram que os catalisadores apresentam maior eficiência de conversão quando apresentam uma das fases em maior quantidade, sendo que, a fase LiNbO_3 aparenta ser mais ativa para ativação e conversão do CH_4 .

A conversão de O_2 , Figura 18 b), apresentou um comportamento similar à conversão de CH_4 . Até 650°C , as amostras apresentaram dificuldade em ativar o O_2 , conseqüentemente, apresentaram conversões baixas, com um máximo de 19% de conversão de O_2 . Em 700°C , a amostra Li10 demonstra sua ativação, saltando para 40% de conversão de O_2 , que reflete nos resultados de conversão de CH_4 . As amostras atingiram a maior conversão observada em 800°C , obtendo uma distribuição de desempenho igual ao descrito no parágrafo anterior, com as amostras obtendo cerca de 70% de conversão de O_2 . A amostra Li10 apresentou um menor aumento de conversão de O_2 entre 750°C e 800°C , atingindo um máximo de 96% de conversão. O que explica o comportamento de redução na conversão de CH_4 nesta mesma faixa de temperatura, uma vez que, praticamente todo o oxigênio foi consumido nesta temperatura para esta amostra.

A conversão é só um dos fatores necessários para a viabilidade deste processo, a seletividade desempenha um papel crucial no AOM. A seletividade obtida para os principais produtos pode ser observada na Figura 19.

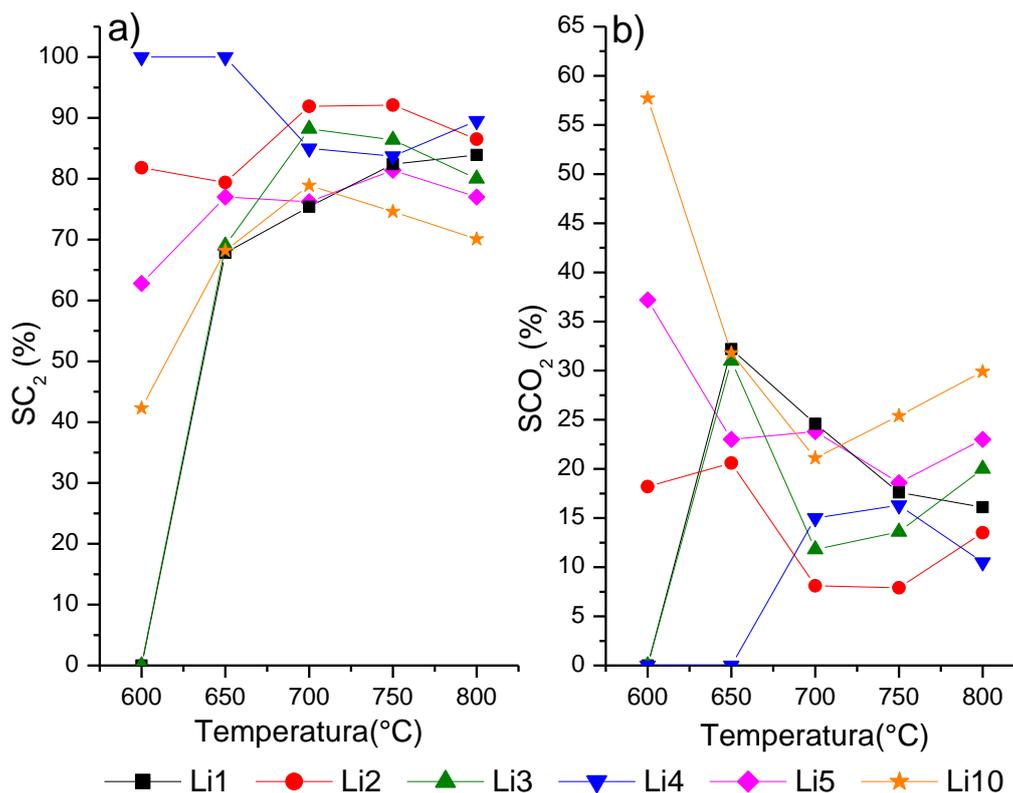


Figura 19: Seletividade para C₂ a) e CO₂ b) obtidos no teste de atividade em degrau na faixa de 600-800°C e 0,2g de catalisador.

A seletividade de C₂ e CO₂ demonstrou fatores importantes para correlacionar o desempenho das amostras. A seletividade de C₂ foi aumentando com a temperatura, uma vez que temperaturas maiores facilitam a ativação do O₂ e CH₄. Esse acréscimo ocorreu até 700°C para a maioria das amostras. A partir de 700°C a seletividade de C₂ decai levemente e consequentemente a de CO₂ aumenta devido o favorecimento das reações de oxidação total em temperaturas elevadas. Apesar da amostra Li10 ter apresentado a maior conversão de CH₄, devido sua alta atividade, ela foi a que obteve a menor seletividade para produzir os produtos C₂ desejados, atingindo seletividade de C₂ máxima de 79% em 700°C. A amostra Li5 apareceu seguinte em desempenho. As amostras que obtiveram os melhores desempenhos foram a Li2, Li3 e L4, amostras que continham ambas as fases predominantes na sua estrutura, com Li2 se destacando, obtendo seletividade para C₂ próxima a 90% em 700°C e 750°C. Destacando que, apesar de não ser a fase mais ativa, a estrutura de LiNb₃O₈ atua de maneira mais eficiente para produzir os produtos C₂, produzindo menores quantidade de CO₂ em conjunto.

Outra maneira de evidenciar e diferenciar quantitativamente os produtos formados é através da razão C_2/CO_2 e o rendimento de C_2 e CO_2 , estes resultados podem ser encontrados na Figura 20.

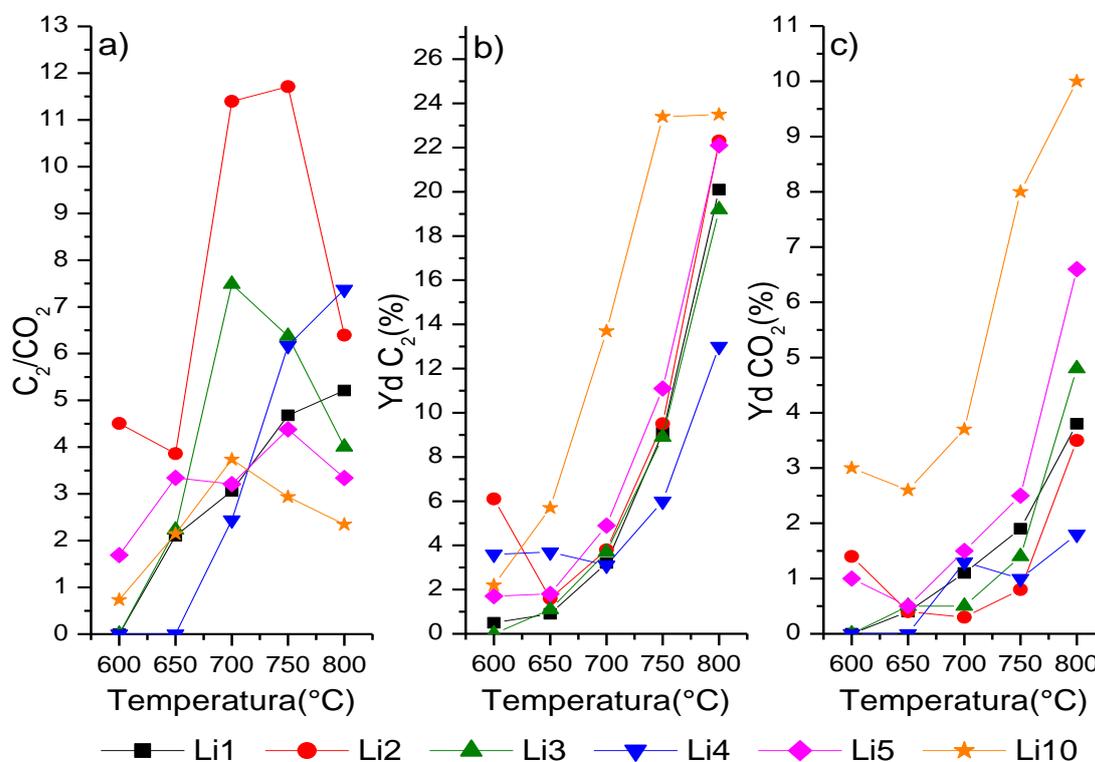


Figura 20: Razão C_2/CO_2 a) e rendimento de C_2 b) e CO_2 c) para todas as amostras na faixa de temperatura de 600-800°C e 0,2g de catalisador.

Até 650°C todas as amostras produziram baixas quantidades de C_2 em relação ao CO_2 , mantendo a razão abaixo de 5 devido à baixa conversão de CH_4 nessa região. A partir de 700°C, um grande salto na produção de C_2 acontece, principalmente na amostra Li2, que produziu cerca de 11,5 vezes mais C_2 do que CO_2 em 700°C e 750°C, reforçando o caráter seletivo da fase $LiNb_3O_8$. A amostra Li3 produziu 7,5 vezes mais C_2 do que CO_2 em 700°C, entretanto, a conversão de CH_4 nessa temperatura foi de apenas 4%, demonstrando que a conversão e seletividade precisam trabalhar em conjunto para o desempenho da amostra. Considerando a conversão de CH_4 , a amostra Li10, que obteve os melhores valores para esse parâmetro, manteve uma razão C_2/CO_2 máxima de aproximadamente 4, em 700°C, reduzindo para 2,5 em temperaturas mais elevadas, evidenciando a baixa seletividade desta amostra. Em 800°C foi obtida a maior ativação das amostras, todavia, essa atividade ocorre ao custo da competição das reações de AOM com as de oxidação total, provocando um acréscimo maior na

formação de compostos CO_x do que C_2 . Nesta temperatura elevada, a desidrogenação dos hidrocarbonetos mais pesados é mais presente, auxiliando na diminuição da geração dos produtos C_2 . Este comportamento foi evidenciado pela diminuição da razão em praticamente todas as amostras, exceto Li4, esta amostra, apesar não ter reduzido sua razão, foi a amostra menos ativa, convertendo apenas 15% de CH_4 em 800°C , desta forma, apesar da alta seletividade seu desempenho ficou comprometido.

O rendimento de um produto demonstra a correlação entre seletividade e conversão. A amostra Li10 foi a mais ativa para a conversão de CH_4 , entretanto, o rendimento de CO_2 foi praticamente o triplo de amostras que atingiram semelhante seletividade de C_2 e conversão de CH_4 em 800°C , como a amostra Li2. A amostra Li5 também gerou altas quantidades de CO_2 , produzindo cerca de duas vezes mais que as amostras Li1, Li2 e Li3, amostras essas que obtiveram o melhor desempenho considerando a relação rendimento de C_2 e CO_2 . A amostra Li4, apesar de produzir a menor quantidade de CO_2 , também foi a menos eficiente para a produção de C_2 , impactando negativamente o desempenho geral da amostra. De modo geral, todas as amostras apresentaram um rendimento de CO_2 menor que de C_2 , evidenciando que estes materiais possuem capacidade de deslocar a competição entre as reações em favor do AOM. A Tabela 9 evidencia os resultados obtidos para todas as amostras em 800°C .

6. Conclusão e Considerações Finais

A adição de La aumentou a adsorção de CO_2 em todas as amostras e de O_2 na maioria delas, promovendo uma melhor ativação dos reagentes e uma maior seletividade para C_2 . A adição de La teve um impacto reduzido na área superficial da dolomita, observando-se apenas uma ligeira redução no volume de poros. As amostras La1 e La2 obtiveram os melhores resultados em termos de rendimento de C_2 e baixo rendimento de CO_2 . Mesmo que essas amostras não tenham produzido a maior quantidade do produto desejável, o rendimento para o produto indesejado (CO_2) foi muito baixo, com um rendimento máximo de C_2 de 34% e 37% e um rendimento de CO_2 em torno de 0,5% para ambas as amostras. Em relação à seletividade, as amostras La0, La3 e La4 obtiveram a maior seletividade para CO_2 e a menor para C_2 , na ordem estabelecida. A impregnação de lantânio (La) nas superfícies da dolomita demonstrou uma melhoria significativa da dolomita para o AOM. Especificamente, as amostras com concentrações mais baixas de lantânio, La1 e La2, apresentaram um desempenho superior, indicando um possível limite para a eficiência da impregnação.

A adição de Li, junto ao processo de calcinação, formou 2 fases distintas principais, corroboradas pelos ensaios de TGA/DTA, FTIR e DRX, sendo, LiNbO_3 , formada em maiores teores de Li, e LiNb_3O_8 , formada em menores teores de Li, sendo também observado mistura entre as fases em algumas amostras. Ambas fases apresentaram desempenhos distintos. As amostras Li5 e Li10, com maior presença da fase LiNbO_3 , apresentou grande dessorção de oxigênio fortemente integrado, apresentando alta atividade catalítica para a conversão de CH_4 , entretanto essa atividade impactou na seletividade de C_2 , que se manteve próxima a 75%. As amostras Li1 e Li2, com maior presença da fase LiNb_3O_8 , apresentou semelhante atividade que Li10 em 800°C , com a diferença de uma alta seletividade para C_2 , cerca de 90% para Li2, sendo a amostra que apresentou melhor rendimento.

Os resultados obtidos destacam o potencial uso desses materiais economicamente disponíveis e de elevado valor nacional como opções promissoras para estudos futuros sobre AOM.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Observar o desempenho de catalisadores de Lantânio/Dolomita para AOM somente com CO₂.
- Verificar o possível efeito sinérgico da composição com menores teores de La.
- Verificar o desempenho de catalisadores de Lítio/Nióbio para AOM com coalimentação de CO₂ e com este como único agente oxidante.
- Determinar as propriedades das diferentes fases formadas de óxidos de LiNb e suas possíveis aplicabilidades.

8. REFERÊNCIAS

ADI, W. A.; WARDIYATI, S.; DEWI, S. H. Nanoneedles of Lanthanum Oxide (La₂O₃): A Novel Functional Material for Microwave Absorber Material. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 202, n. 1, 2017.

AMBONI, Elisson. **Os 6 países que mais produzem nióbio**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://socientifica.com.br/paises-que-mais-produzem-niobio/>. Acesso em: 4 mar. 2024.

ARINAGA, Allison M.; ZIEGELSKI, Morgan C.; MARKS, Tobin J. Alternative Oxidants for the Catalytic Oxidative Coupling of Methane. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 60, n. 19, p. 10502–10515, 2021.

ÁVILA, Ivonete *et al.* Investigation of the pore blockage of a Brazilian dolomite during the sulfation reaction. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 258, n. 8, p. 3532–3539, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.108>.

BIOMETANO ENERGIA. **SOBRE A BIOMETANO**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://biometanoenergia.com.br/>. Acesso em: 18 mar. 2023.

BRAGA, V. S. *et al.* Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 92, n. 3, p. 851–855, 2008.

BUSSER, G. W.; HINRICHSSEN, O.; MUHLER, M. The temperature-programmed desorption of oxygen from an alumina-supported silver catalyst. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 79, n. 1–4, p. 49–54, 2002.

CHEN, Ruichong *et al.* Low-temperature fabrication of Li₂O porous ceramic pebbles by two-stage support decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 44, n. 36, p. 20249–20256, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.009>.

CHEN, Changlin *et al.* Oxidative coupling of methane by carbon dioxide: A highly C₂ selective La₂O₃/ZnO catalyst. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 42, n. 3–4, p. 149–153, 1996.

CORREIA, Leandro Marques *et al.* Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 269, p. 35–43, 2015a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.097>.

CORREIA, Leandro Marques *et al.* Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 269, p. 35–43, 2015b.

DA ROS, Simoní *et al.* Oxidative coupling of methane for ethylene production: Reviewing kinetic modelling approaches, thermodynamics and catalysts. **Processes**, [s. l.], v. 9, n. 12, 2021.

DOS SANTOS LIMA, Dirléia; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Light olefins by methane partial oxidation using hydrated waste eggshell as catalyst. **Fuel**, [s. l.], v. 300, n. May, 2021a.

DOS SANTOS LIMA, Dirléia; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Light olefins by methane partial oxidation using hydrated waste eggshell as catalyst. **Fuel**, [s. l.], v. 300, n. January, 2021b.

EPE. **Matriz Energética e Elétrica**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. .

ERARSLANOGLU, Yesim *et al.* Oxidative coupling of methane over NbO (p-type) and Nb₂O₅ (n-type) semiconductor materials. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 38, n. 3–4, p. 215–218, 1996.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Ethylene Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Application (High-Density Polyethylene, Low-Density Polyethylene, Ethylene Oxide, Ethyl Benzene, and Others), and Regional Forecast, 2020-2027**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/ethylene-market-104532>. .

GAMBO, Y. *et al.* Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 59, p. 218–229, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.027>.

GAN, Xiayun; ZHU, Ling; HUANG, Wenzhi. Effects on Phase Evolution of - La₂O₃ – ZrO₂ Mixed Oxides Prepared Via Sol – Gel Process and its Crystal Growth Behavior. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 0, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10904-017-0736-0>.

GONZÁLEZ-GARCÍA, Julio *et al.* Modified natural dolomite and its influence on the production of glycerol carbonate: Effects of structural and basicity properties. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 9, 2021.

HERVY, Maxime *et al.* Evolution of dolomite composition and reactivity during biomass gasification To cite this version : HAL Id : hal-01969516. [s. l.], 2021.

HOU, Yu Hui *et al.* Structure sensitivity of La₂O₂CO₃ catalysts in the oxidative coupling of methane. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 1663–1674, 2015.

IEA. **Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth**. Paris: [s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth>. .

IPCC *et al.* **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change**. United Kingdom: [s. n.], 2014. Disponível em: [www.cambridge.org / 9781107654815](http://www.cambridge.org/9781107654815). .

ISHIKAWA, Atsushi; TATEYAMA, Yoshitaka. What Is the Active Site for the Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by MgO? A Metadynamics-Biased Ab Initio Molecular Dynamics Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 124, n. 11, p. 6054–6062, 2020.

KABIR, Humayun *et al.* Influence of calcination on the sol–gel synthesis of lanthanum oxide nanoparticles. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [s. l.], v. 124, n. 12, p. 0, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-018-2246-5>.

KARAKAYA, Canan *et al.* Detailed reaction mechanisms for oxidative coupling of methane (OCM) over La₂O₃ / CeO₂ nanofiber fabric catalysts. [*s. l.*], 2017.

KECHAGIOPOULOS, Panagiotis N.; THYBAUT, Joris W.; MARIN, Guy B. Oxidative coupling of methane: A microkinetic model accounting for intraparticle surface-intermediates concentration profiles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [*s. l.*], v. 53, n. 5, p. 1825–1840, 2014.

KHALAF, Waleed Madhloom; AL-MASHHADANI, Mohammed H. Synthesis and characterization of lanthanum oxide la₂o₃ net-like nanoparticles by new combustion method. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, [*s. l.*], v. 12, n. 3, p. 3066–3075, 2022.

KIM, Ilho *et al.* Selective oxygen species for the oxidative coupling of methane. **Molecular Catalysis**, [*s. l.*], v. 435, p. 13–23, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.012>.

KIREN, Burcu; AYAS, Nezihe. Nickel modified dolomite in the hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 47, n. 45, p. 19702–19717, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.159>.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, [*s. l.*], v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LI, Yin *et al.* Composition and Toxicity of Biogas Produced from Different Feedstocks in California. **Environmental Science and Technology**, [*s. l.*], 2019.

LI, Y. *et al.* Thermal Property Characterization of a Low Supercooling Degree Binary Mixed Molten Salt for Thermal Energy Storage System. **International Journal of Thermophysics**, [*s. l.*], v. 40, n. 4, 2019.

LIMA, Dirléia S.; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Oxidative coupling of methane to light olefins using waste eggshell as catalyst. **Inorganic Chemistry Communications**, [*s. l.*], v. 116, n. October 2019, p. 107928, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107928>.

LITAWA, Barbara; MICHORCZYK, Piotr; OGONOWSKI, Jan. Influence of CO₂ on the catalytic performance of La₂O₃/CeO₂ and CaO/CeO₂ catalysts in the oxidative coupling of methane. **Polish Journal of Chemical Technology**, [*s. l.*], v. 15, n. 1, p. 22–26, 2013.

MAN, Yi *et al.* Environmental impact and techno-economic analysis of the coal gasification process with/without CO₂ capture. **Journal of Cleaner Production**, [*s. l.*], v. 71, p. 59–66, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.086>.

MAY, Izabelly. **Produção de eteno a partir do acoplamento oxidativo do metano utilizando biogás sintético e catalisadores de baixo custo**. 2023. 1–62 f. - [dissertation]. Federal University of Rio Grande do Sul, [*s. l.*], 2023.

MAY, Izabelly Cassia; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Ethylene production by partial oxidation of biogas using lime as catalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [*s. l.*], v. 98, n. 12, p. 2868–2875, 2023.

MCGREGOR, N A Razali M Conte J. The role of impurities in the - La₂O₃ catalysed carboxylation of crude glycerol. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 149, n. 5, p. 1403–1414, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-019-02679-w>.

MOHAMMED, M. A. A. *et al.* Preparation and Characterization of Malaysian Dolomites as a Tar Cracking Catalyst in Biomass Gasification Process. **Journal of Energy**, [s. l.], v. 2013, p. 1–8, 2013.

NIKOO, M. Khoshtinat; AMIN, N. A.S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 92, n. 3, p. 678–691, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>.

NISHIYAMA, Takahito; AIKA, Ken Ichi. Mechanism of the oxidative coupling of methane using CO₂ as an oxidant over PbO/MgO. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 122, n. 2, p. 346–351, 1990.

ORTIZ-BRAVO, Carlos A.; CHAGAS, Carlos Alberto; TONIOLO, Fabio Souza. Oxidative coupling of methane (OCM): An overview of the challenges and opportunities for developing new technologies. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 96, n. June, p. 104254, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104254>.

OWD. **Oil reserves, 1980 to 2020**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/oil-proved-reserves?tab=table>. Acesso em: 20 nov. 2023.

ÖZDEMİR, Hasan; ÇİFTÇİOĞLU, Ecem; FARUK ÖKSÜZÖMER, M. A. Lanthanum based catalysts for oxidative coupling of methane: Effect of morphology and structure. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 270, 2023.

PHILIPP, R. *et al.* On the active site of MgO/CaO mixed oxide for oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 134, n. 2, p. 422–433, 1992.

RITCHIE, Hannah; ROSADO, Pablo. **Fossil Fuels**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>.

RITCHIE, Hannah; ROSER, Max; ROSADO, Pablo. **Energy**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://ourworldindata.org/energy>.

RODRIGUEZ-NAVARRO, Carlos; KUDLACZ, Krzysztof; RUIZ-AGUDO, Encarnacion. The mechanism of thermal decomposition of dolomite: New insights from 2D-XRD and TEM analyses. **American Mineralogist**, [s. l.], v. 97, n. 1, p. 38–51, 2012.

ROSSET, Morgana *et al.* Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 175, n. April, p. 150–158, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>.

SAYCHU, P. *et al.* Catalytic performance of Na-Mn₂O₃-based catalysts towards oxidative coupling of methane. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 375, n. December 2020, p. 225–233, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.12.024>.

STANSCH, Z.; MLECZKO M, L.; BAERNS. Comprehensive Kinetics of Oxidative Coupling of Methane over the La₂O₃/CaO Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 36, n. 7, p. 2568–2579, 1997.

TANG, Lianguang *et al.* **The promoting effect of ceria on Li/MgO catalysts for the oxidative coupling of methane.** [S. l.: s. n.], 2011-. ISSN 09205861.v. 178

TAYLOR, R. Paul; SCHRADER, Glenn L. Lanthanum Catalysts for CH₄ Oxidative Coupling: A Comparison of the Reactivity of Phases. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1016–1023, 1991.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

WANG, Yue *et al.* Elucidating the effect of barium halide promoters on La₂O₃/CaO catalyst for oxidative coupling of methane. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 73, p. 49–59, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.05.013>.

XU, Yide *et al.* A study of the oxidative coupling of methane over SrO-La₂O₃/CaO catalysts by using CO₂ as a probe. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 35, n. 3–4, p. 215–231, 1995.

ZHAI, Haifa *et al.* The Effects of Li/Nb Ratio on the Preparation and Photocatalytic Performance of Li-Nb-O Compounds. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 12, p. 3–9, 2017.

ZHENG, Yali *et al.* Ultrathin mesoporous Co₃O₄ nanosheets with excellent photo-/thermo-catalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 105–112, 2015.